

**UNICAMP**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ÁREA: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**Modelagem e Simulação de Reator Trifásico Aplicado a Óleos  
Pesados com Reações de Hidrocraqueamento Térmico e Catalítico,  
Desmetalização e Deposição de Coque na Mistura e no Catalisador**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
COMO PARTE DOS REQUISITOS EXIGIDOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Autor : Letivan Gonçalves de Mendonça Filho**  
**Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello**

**Janeiro / 1998**  
**Campinas S.P.**

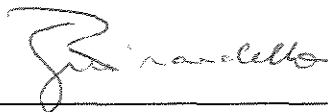
|              |                                     |
|--------------|-------------------------------------|
| UNIDADE      | BC                                  |
| N.º CHAMADA: |                                     |
| T/Unicamp    |                                     |
| M523m        |                                     |
| V            |                                     |
| T 131 B/     | 34491                               |
| POL          | 395/98                              |
| C            | <input type="checkbox"/>            |
| D            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO        | R\$ 11,00                           |
| DATA         | 21/07/98                            |
| N.º CPD      |                                     |

CM-00113306-1

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

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| M523m | <p>Mendonça Filho, Letivan Gonçalves de</p> <p>Modelagem e simulação de reator trifásico aplicado a óleos pesados com reações de hidrocrackeamento térmico e catalítico, desmetalização e deposição de coque na mistura e no catalisador. / Letivan Gonçalves de Mendonça Filho.—Campinas, SP: [s.n.], 1998.</p> <p>Orientador: Reginaldo Guirardello</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química .</p> <p>1. Petróleo - Conversão. 2. Asfalteno. 3. Craqueamento. I. Guirardello, Reginaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p> |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

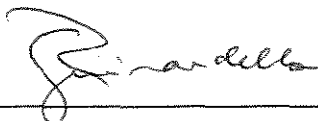
Esta versão corresponde à redação final da dissertação de mestrado defendida pelo Engenheiro Químico Letivan Gonçalves de Mendonça Filho e aprovada pela comissão julgadora em 29 de janeiro de 1998.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Reginaldo Guirardello', is positioned above a horizontal line.

---

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Dissertação de mestrado defendida e aprovada, em 29 de Janeiro de 1998, pela banca  
examinadora constituída pelos professores:



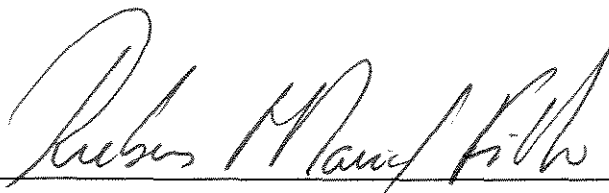
---

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello



---

Prof. Dr. Nei Hansen de Almeida



---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

A minha mãe Oneida,  
que descansa no Senhor Jesus

A meu pai Letivan

A minha esposa Vanessa

A meus irmãos Marcelo e André

## **AGRADECIMENTOS**

A CAPES pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador Reginaldo Guirardello pela amizade, dedicação, orientação e ajuda na busca de soluções para os problemas.

A minha amiga Montserrat Mottas Carbonell, cujo apoio foi fundamental para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Major Alaor Gomes Martho, do Instituto Militar de Engenharia, por ter proporcionado meios para que esta dissertação fosse desenvolvida.

A Rafael Menegassi de Almeida pela amizade, discussões e troca de informações que acompanharam o desenvolvimento de todo trabalho.

Ao Engenheiro José Carlos de Medeiros pelas informações fornecidas.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

**“Todos os mistérios se assemelham as brincadeiras de criança depois de explicados”**  
**Sir Arthur Conan Doyle ( 1859-1930)**

## RESUMO

Mendonça, Letivan Gonçalves Filho. **Modelagem e Simulação de Reator Trifásico Aplicado a Óleos Pesados com Reações de Hidro craqueamento Térmico e Catalítico, Desmetalização e Deposição de Coque na Mistura e no Catalisador.** Campinas: UNICAMP, 1998. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química )

Esta dissertação apresenta a modelagem e simulação de um reator tipo “slurry bubble column” que opera em leito fluidizado trifásico (gás-líquido-sólido) com arraste de sólidos para promover a hidroconversão de resíduo de vácuo em condições severas de temperatura e pressão. Nosso objetivo foi reproduzir os fenômenos responsáveis pelas paradas típicas de reatores de hidroconversão de leito fluidizado trifásico, que são a separação de fases devido a precipitação de asfaltenos, a deposição de coque na mistura reacional e nos mesoporos do catalisador. A fluidodinâmica do leito é descrita pelo modelo desenvolvido por Carbonell (1996). A precipitação se baseia na solubilidade de asfaltenos na mistura constituída por destilados, saturados, aromáticos e resinas. Relacionamos o aparecimento de coque na mistura reacional com a precipitação de asfaltenos. Consideramos que a formação de coque no catalisador se atribui à decomposição dos asfaltenos na superfície do catalisador e ocorre simultaneamente com a reação de desmetalização. A perda de atividade do catalisador é atribuída a formação de coque nos mesoporos do mesmo. Utilizamos método numérico para resolver as equações referentes à perda de atividade. Os resultados mostram que o uso de catalisador diminui a quantidade de precipitados em solução bem como a quantidade de coque produzida no meio reacional.

Palavras chave: Reator Trifásico, Asfaltenos, Precipitação, Mesofase, Sludge, Atividade , Coque, Cinética

## ABSTRACT

This work presents the modeling and simulation of a three-phase catalytic reactor applied to hydrocracking of vacuum residue under severe operational conditions of temperature and pressure. Our purpose was to model the main phenomena responsible for the frequent stops on the hydrocracking reactor, which are the separation of phases due to precipitation of asphaltenes, the coke deposition on the reaction mixture as well as in the mesopores of the catalyst. The fluid dynamics was described by the model developed by Carbonell (1996). The modeling of the precipitation of asphaltenes was related to the solubility of asphaltenes in a mixture composed by light fraction, saturates, aromatics and resins. The production of coke on the mixture was related to the precipitation of asphaltenes. The demetalization was related to the deposition of coke on the surface of the catalyst. The modelling of the loss of the activity of catalyst considers the deposition of coke on the mesopores of the catalyst. The results shown that the use of catalyst decreases the amount of precipitates on the mixture, and the amount of coke in the mixture.

**Keywords:** Three-phase, Asphaltenes, Precipitation, Mesophase, Sludge, Activity, Coke, Kinetic

# Sumário

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 . Introdução                                                                  | 1  |
| 1 . 1 Objetivos                                                                 | 1  |
| 2. Revisão Bibliográfica                                                        | 3  |
| 2.1 Introdução                                                                  | 3  |
| 2.2 Caraterização dos Componentes do Sistema( Os pseudo-componentes)            | 7  |
| 2.3 Formação de Coque no Meio Reacional Devido a Condensação Molecular          | 10 |
| 2.4 Deposição de Asfaltenos                                                     | 14 |
| 2.5 Deposição de Asfaltenos no meio reacional                                   | 19 |
| 2.6 Inibição de Coque                                                           | 20 |
| 2.6.1 Uso de Solventes doadores de Hidrogênio                                   | 21 |
| 2.6.2 Relação entre Pressão de Hidrogênio e temperatura com a formação de Coque | 22 |
| 2.6.3 Catalisadores e Aditivos                                                  | 24 |
| 2.6.4 Formação de Coque no Catalisador e Demetalização                          | 27 |
| 2.6.4.1 O Papel do Catalisador                                                  | 27 |
| 2.7 Modelos da Cinética Reacional                                               | 29 |
| 2.8 Modelos Termodinâmicos de Equilíbrio para Precipitação de Asfaltenos        | 30 |
| 2.9 Reator de Leito Fluidizado Trifásico (Slurry bubble Columns)                | 31 |
| 2.10 Perfil fluidodinâmico                                                      | 32 |
| 2.11 Eficiência do Catalisador                                                  | 33 |
| 3. Modelagem da Precipitação dos Asfaltenos                                     | 39 |
| 3.1 Critério Termodinâmico de Equilíbrio                                        | 39 |
| 3.2 Desenvolvimento dos Termos do equilíbrio                                    | 40 |
| 3.3 Sistema Fundamental de Equações                                             | 42 |
| 3.4 Dados utilizados para definir os parâmetros do Modelo Termodinâmico         | 44 |
| 3.5 Ajuste dos Parâmetros do Modelo Termodinâmico                               | 46 |
| 3.5.1 Ajuste de $\alpha$                                                        | 46 |
| 3.5.2 Ajuste do Volume Molar dos Asfaltenos                                     | 48 |

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.6 Forma Diferencial da Variação da Quantidade de Asfaltenos Precipitados, com a Variação de Cada Pseudo-Componente | 51 |
| 4. Modelos Cinéticos                                                                                                 | 54 |
| 4.1 Modelo Cinético Térmico                                                                                          | 54 |
| 4.1.1 Metodologia de ajuste da Constante Cinética de Formação de Coque                                               | 58 |
| 4.2 Modelo Cinético Catalítico                                                                                       | 59 |
| 4.2.1 O Modelo Cinético Catalítico                                                                                   | 60 |
| 4.2.2 O modelo Cinético, A Partir das Cinéticas Térmica e Catalítica                                                 | 61 |
| 4.4 Modelagem da Formação de Coque no Catalisador                                                                    | 63 |
| 4.5 Difusão de Asfaltenos                                                                                            | 64 |
| 4.6 Aplicação do Modelo Cinético nas Regiões de Fluxo Ascendente e Descendente do Reator de Hidroconversão           | 65 |
| 4.6.1 Balanço de Massa                                                                                               | 65 |
| 5. Modelo da Eficiência do Catalisador                                                                               | 67 |
| 5.1 - Efeito da Geometria                                                                                            | 67 |
| 5.1.1 - Modelo Aproximado para Geometria Genérica                                                                    | 67 |
| 5.1.2 - Modelo Aproximado para Geometria Esférica                                                                    | 68 |
| 5.1.2 - Comparação Entre o Modelo Aproximado para Geometria Genérica e o Modelo Aproximado para Geometria Esférica   | 69 |
| 5.2 - Resolução do Modelo para Geometria Genérica                                                                    | 70 |
| 5.2.1 - Método da Perturbação                                                                                        | 70 |
| 5.2.2 - Resolução Numérica                                                                                           | 70 |
| 5.2.2.1 - Proposta para $u(\zeta)$                                                                                   | 70 |
| 5.2.2.2 - Aplicação da Solução $u(\zeta)$                                                                            | 73 |
| 5.2.2.3 - Cálculo de $u(\zeta)$ quando o Catalisador é Bimodal                                                       | 74 |
| 6. Implementação dos Modelos                                                                                         | 76 |
| 7. Resultados e Discussão                                                                                            | 81 |
| 7.1 Extrapolação do Diagrama de Equilíbrio de 823 K para 493 K                                                       | 81 |
| 7.2 Influência do Peso Molecular no Modelo                                                                           | 82 |

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.3 Comparação do Coque Formado pelo Modelo de Koseoglu e pelo novo Modelo            | 84 |
| 7.4 Comparação do Comportamento da Mesofase no Hidrocraqueamento Térmico e Catalítico | 86 |
| 7.6 Comparação entre as Taxas de Consumo e Formação de Mesofase                       | 87 |
| 7.7 Distribuição das Concentrações no Interior do Reator                              | 89 |
| 7.8 Concentrações nas Entradas e Saídas de Três Reatores em Série                     | 91 |
| 7.9 Variação da Mesofase e Coque na Saída do Reator                                   | 92 |
| 7.10 Eficiência do Catalisador                                                        | 93 |
| 8. Conclusão                                                                          | 95 |
| Bibliografia                                                                          | 98 |

## Lista de Variáveis

BM - Base de massa de asfaltenos

C/H - relação molar carbono hidrogênio do componente ( kgmol/kgmol)

c - fração mássica de organometálicos

co - fração mássica das moléculas de asfaltenos na superfície do catalisador

Ci - fração mássica local do componente i

Coi - fração mássica do componente i na entrada do reator

Cbi - fração mássica do componente i na região de entrada do reator

Cfi(r) - fração mássica do componente i no final da região de fluxo ascendente

Csi - fração mássica do componente i na região de saída do reator

Cei - fração mássica do componente i na região de entrada da região de fluxo descendente

$D_{asf}$  - Difusividade dos Asfaltenos (  $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$D_e$  - difusividade efetiva é proporcional às macroporosidades

$D_{mol}$  - coeficiente de difusividade da molécula de organometálico no meio líquido

$D_k$  = coeficiente de dispersão na fase k

$D_r$ - coeficiente de dispersão radial do líquido

$D_z$ - coeficiente de dispersão axial do líquido

$f(T, P, x_i(j))$  - fugacidade do componente i no meio j à pressão P e temperatura T ,(atm)

$g(c)$  - taxa de demetalização intrínseca por unidade de área superficial do catalisador

i - índice de componente

k -índice de componente diferente de asfaltenos

K - Constante da taxa de hidrocoraqueamento térmico

KK- Constante da taxa de hidrocoraqueamento catalítico

L - comprimento do caminho difusional, definido como a razão entre o volume da partícula e sua área superficial externa

$L_{ij}$  - parâmetro de interação binária dos componentes i e j

$L_c$  - posição no fim da região de escoamento

$l_M$  - Comprimento dos mesoporos

$l_m$  - Comprimento dos microporos

P - Pressão (atm)

PM - Peso molecular

$r_a$  - Raio da molécula ( m )

$r_M$  - raio médio dos macroporos

$r_m$  - raio médio dos microporos

$r_{mol}$  - raio médio das moléculas de organometálico

$r_i$  - valor do raio local

T - Temperatura ( K)

TF -representa os termos de reação e transferência de massa entre as fases.

U - vetor velocidade na fase k.

$V_i$  - volume molar do componente i

wt% - fração mássica de pseudo-componente ( kg de pseudo-componente/ kg de mistura)

$x_{i(j)}$  - fração molar do componente i no meio j ,( kgmol/kgmol)

$x_k$  - fração molar do componente k

$X_k$  - fração mássica do componente k

$X_{dest}$  - fração mássica de destilados ( Kg/ Kg)

$X_{sat}$  - fração mássica de saturados ( Kg/ Kg)

$X_{arom}$  - fração mássica de aromáticos ( Kg/ Kg)

$X_{res}$  - fração mássica de resinas ( Kg/ Kg)

$X_{asf}$  - fração mássica de asfaltenos ( Kg/ Kg)

$X_{coq}$  - fração mássica de coque ( Kg/ Kg)

z - posição ao longo do reator ( m )

M - Fração de metais

C - Fração de metais no coque

## Letras Gregas

$\beta$  - Relação massa do catalisador massa de resíduo de vácuo ( Kg/ Kg)

$\delta_i$  - parâmetro de solubilidade do componente i, (1000Kcal/m<sup>3</sup>)

$\delta_m$  - parâmetro de solubilidade da mistura

$\epsilon_M$  - fração volumétrica da macroporosidade

$\epsilon_m$  - fração volumétrica da microporosidade

$\epsilon_g$  - perfil de fração volumétrica de gás (m<sup>3</sup>/ m<sup>3</sup>)

$\epsilon_{sl}$  - perfil de fração volumétrica de lama , sólido + líquido ( m<sup>3</sup>/ m<sup>3</sup>)

$\phi_i$  - fração volumétrica componente i

$\gamma$  - coeficiente de atividade.

$\eta$  - Eficiência do catalisador

$\mu_{mis}$  - Viscosidade da mistura ( cp)

$\pi$  - 3.1415....

$\rho_{dep}$  - densidade dos depósitos.

$\rho_k$  - densidade do componente k ( kg / m<sup>3</sup> )

$\rho_{asf}$  - densidade dos depósitos.

$\tau$  - tortuosidade

## Lista de Figuras

|                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 Deposição nas paredes do reator, os símbolos + e - indicam maior e menor quantidade de depósitos                                                 | 6  |
| Figura 2 Separação do resíduo de vácuo em pseudos-componentes.                                                                                            | 8  |
| Figura 3 Molécula hipotética de asfaleno                                                                                                                  | 10 |
| Figura 4 Os dois tipos principais de radicais                                                                                                             | 11 |
| Figura 5 Os dois arranjos principais das moléculas asfáltênicas                                                                                           | 12 |
| Figura 6 Formação de destilados a partir de aromáticos                                                                                                    | 12 |
| Figura 7 Formação de coque a partir de aromáticos                                                                                                         | 13 |
| Figura 8 Molécula de asfaleno e asfaleno solvatado com resina                                                                                             | 13 |
| Figura 9 Agregação das moléculas de asfaltenos                                                                                                            | 15 |
| Figura 10 Formação de mistelas, [1] asfaltenos dispersos, [2] formação de mistelas com aromáticos, [3] deposição devido a aumento de saturados em solução | 17 |
| Figura 11 Relação de equilíbrio asfaltenos .vs. resinas a 538c e 100 atm                                                                                  | 17 |
| Figura 12 Ciclo do solvente doador de hidrogênio                                                                                                          | 21 |
| Figura 13 Pressão e temperatura onde se forma 3% de coque após 4h de reação. percentagem em massa (kg coque / kg de mistura)                              | 23 |

|                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 14 Percentagem em massa (kg coque / kg de mistura) de coque formado após 4h de reação sob diversas temperaturas     | 23 |
| Figura 15 Papel de catalisadores e aditivos                                                                                | 25 |
| Figura 16 Conversões alcançadas no reator da VCC para cada temperatura de operação                                         | 26 |
| Figura 17 Decomposição de asfaltenos na superfície do catalisador                                                          | 28 |
| Figura 18 Reator de hidroconversão                                                                                         | 31 |
| Figura 19 Perfil radial de velocidade da lama na coluna                                                                    | 32 |
| Figura 20 Perfil radial das frações volumétricas do gás e da lama no reator                                                | 33 |
| Figura 21 Desenho esquemático da estrutura dos poros                                                                       | 34 |
| Figura 22 Gráfico de $A_{ij} \cdot \phi^2$ no modelo e $A_{ij} \cdot \phi^2$ pelo ajuste .vs. fração mássica de asfaltenos | 48 |
| Figura 23 Conversão dos pseudo-componentes ( exceto asfaltenos ) segundo a cinética térmica                                | 55 |
| Figura 24 As relações entre os pseudo-componentes no modelo de koseoglu e no modelo modificado                             | 56 |
| Figura 25 Relação entre os pseudo-componentes para o modelo catalítico                                                     | 59 |
| Figura 26 Relação entre os pseudo-componentes para o modelo cinético catalítico                                            | 60 |

|                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 27 Variação de $f(i)$ ao longo de $\zeta$ quando $\theta \geq 0$                                                                                                                                             | 74 |
| Figura 28 Variação de $\zeta^*$ com $\theta$ , para $\theta > 1$ temos que $\zeta^* < 1$                                                                                                                            | 75 |
| Figura 29 Desenho esquemático de metade do reator (sem escala) , mostrando as três regiões do reator, $C_{oi}$ , $C_{bi}$ , $C_{fi}(r)$ , $C_{si}$ , $C_{ei}$ , referente as concentrações do pseudo-componente $i$ | 76 |
| Figura 30 Algoritmo para o cálculo iterativo das conversões de saída do reator                                                                                                                                      | 78 |
| Figura 31 Estrutura completa do programa - sequência de chamadas das rotinas                                                                                                                                        | 79 |
| Figura 32 Asfaltenos em equilíbrio com resinas                                                                                                                                                                      | 81 |
| Figura 33 Relação entre a quantidade de resinas necessária para solvatar uma mesma quantidade de asfaltenos a 823 K e 493 K                                                                                         | 82 |
| Figura 34 Influência na quantidade inicial prevista de mesofase com a variação                                                                                                                                      | 83 |
| Figura 35 Comparação do coque produzido                                                                                                                                                                             | 85 |
| Figura 36 Relação entre o coque produzido nos dois modelos                                                                                                                                                          | 85 |
| Figura 37 Dinâmica da mesofase no hidrocraqueamento térmico                                                                                                                                                         | 86 |
| figura 38 Dinâmica da mesofase no hidrocraqueamento catalítico ( 0.1 kg de catalisador/ kg de mistura)                                                                                                              | 87 |

|                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 39 Taxas formação de mesofase e de consumo de mesofase no hidrocraqueamento térmico                                                         | 88 |
| Figura 40 Taxas formação de mesofase e de consumo de mesofase no hidrocraqueamento catalítico                                                      | 89 |
| Figura 41 Perfil de concentrações nas regiões de fluxo ascendente e descendente                                                                    | 90 |
| Figura 42 Concentrações na saída dos reatores no caso de hidrocraqueamento térmico e catalítico                                                    | 91 |
| Figura 43 Quantidade de mesofase e coque produzidos no hidrocraqueamento térmico, catalítico e catalítico com catalisador possuindo poros pequenos | 92 |
| Figura 44 Variação da eficiência do catalisador utilizando a resolução de Abreu (1995) e a resolução numérica desenvolvida nesta dissertação       | 93 |

## Lista de Tabelas

|                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 Condições de operação e produtos dos principais processos aplicados a resíduo de vácuo, dados de Cartlidge (1996).                    | 4  |
| Tabela 2 Tabela de características dos pseudo-componentes do resíduo de destilação. dados coletados de Wiehe (1992), % dada em fração mássica. | 9  |
| Tabela 3 Dados obtidos do diagrama ternário proposto por Komatsu (1986) para temperatura de 811K                                               | 45 |
| Tabela 4 Dados obtidos do diagrama apresentado por Takatsura (1986) para o modelo de Difendorf a temperatura de 811K                           | 45 |
| Tabela 5 Dados retirados de Takatsura (1986)                                                                                                   | 45 |
| Tabela 6 Dados retirados de Wiehe (1992)                                                                                                       | 46 |
| Tabela 7 Comparação entre valores do gráfico $A_{ij} \cdot \phi^2$ e do calculado fazendo $\alpha=0,429738$                                    | 47 |
| Tabela 8 Comparação entre os valores coletados do gráfico com os preditos pelo modelo                                                          | 49 |
| Tabela 9 Comparação de aromáticos em equilíbrio com asfaltenos com dados retirados de Komatsu (1986) e os valores preditos pelo modelo         | 50 |

## **1 . Introdução**

O aumento do consumo de petróleo no Mundo e o desenvolvimento tecnológico do refino estão incentivando o aproveitamento das frações pesadas de óleo para a produção de óleo diesel e gasolina. No Brasil, o alto teor de óleo pesado na bacia de Campos foi responsável pela criação do PROTER ( Programa de Desenvolvimento de Tecnologias de Refino ), gerenciado pela PETROBRAS. Este órgão tem tratado da pesquisa e avaliação das possíveis rotas de refino.

Entre as inúmeras rotas de produção avaliadas, o processamento por meio de hidroconversão tem apresentado uma viabilidade econômica satisfatória. Por isso o PROTER criou um grupo para estudo desta tecnologia e de seus aspectos: modelagem matemática e simulação, determinação da cinética das reações, levantamento de parâmetros fluidodinâmicos e condições operacionais, estudo de catalisadores alternativos e viabilidade econômica. Este trabalho tem se desenvolvido em parceria com a UNICAMP e com a Universidade Federal do Paraná.

Esta dissertação procura dar continuidade ao trabalho de modelagem e simulação de um reator de leito fluidizado com arraste de sólidos, onde ocorre a hidroconversão. O trabalho anterior, desenvolvido por Carbonell (1996), tratou da fluidodinâmica no interior do reator e do hidro craqueamento térmico. No atual trabalho será aprofundado o aspecto da cinética de hidro craqueamento térmico e catalítico, dando ênfase no fenômeno de separação de fases e formação de precipitados durante o progresso da reação. Esta precipitação tem sido a principal responsável por paradas no reator piloto da PETROBRAS e um obstáculo à produção em larga escala.

### **1 . 1 Objetivos**

Esta dissertação tem como objetivo o desenvolvimento de um simulador, que possibilite reproduzir os fenômenos responsáveis pelas paradas típicas de reatores de hidroconversão de leito fluidizado trifásico aplicado ao processamento de óleos pesados .

O programa objetiva, inicialmente, reproduzir os dados experimentais coletados na literatura e futuramente deve servir de ferramenta para a obtenção de parâmetros para ampliação de unidades de hidroconversão ( “scale up” ).

Os objetivos do trabalho podem ser sintetizados nos seguintes tópicos:

- aspecto cinético da formação de coque no catalisador e na mistura reacional.
- levantamento das estratégias adotadas para inibir a formação de coque.
- formação de coque no catalisador e sua relação com a demetalização da fração pesada.
- modelar a perda de atividade do catalisador com a deposição de coque neste.
- separação de fases devido a precipitação de asfaltenos.
- relação entre os asfaltenos precipitados de acordo com a composição do meio reacional, peso molecular dos componentes envolvidos e com a temperatura.
- relação entre o coque na mistura e a fase precipitada.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Introdução

O processo de hidroconversão objetiva converter o resíduo de destilação ( ou resíduo de vácuo) em hidrocarbonetos de baixo peso molecular que sejam utilizados como combustível, como diesel e gasolina. No processo ocorre a quebra das ligações C-C, mediante uso de hidrogênio gasoso a elevadas temperaturas (  $>673\text{K}$  ) e pressão (  $> 10\text{ Mpa}$  ). Durante a reação existe a remoção de heteroátomos como S, N, O, V e Ni ,que são agentes poluidores e inibidores de catalisadores de automóveis. O processo de hidroconversão pode ser térmico ou catalítico, sendo empregado leito confinado ou leito de lama.

O interesse nesta tecnologia surgiu nos anos 70 em função da elevação dos preços do petróleo a nível mundial. Este processo se mostrou mais promissor que o coqueamento retardado, desasfaltação, coqueamento fluido entre outros (Cartlidge, 1996). A desvantagem dos processos baseados no craqueamento térmico ( sem adição de hidrogênio) consiste na baixa produção de destilados ( temperatura de ebulição  $< 623\text{K}$  ), com a conseqüente grande produção de coque que possui baixo valor comercial .

A tabela a seguir resume algumas das conversões obtidas nos processos encontrados na literatura. Nesta apresenta-se o nome do processo, as temperaturas e pressões de operação, as quantidades de coque, gases e óleos produzidos e o CCR da mistura. Este último valor se refere à quantidade de coque produzida no aquecimento do óleo pesado a  $623\text{K}$ , sob pressão atmosférica, sem adição de hidrogênio e representa a maior quantidade possível de formação de coque . Quando o coque formado for de menor valor que este temos inibição por meio de hidrogenação, quando for maior será devido a ação de um agente craqueador de baixa hidrogenação.

**Tabela 1 Condições de operação e produtos dos principais processos aplicados a resíduo de vácuo, dados de Cartlidge (1996).**

| Processo                  | T ( K )  | P ( Mpa ) | Reator                  | C.C. R<br>% peso | Destilado<br>produzido<br>% peso | Óleo<br>prodz.<br>% peso | Coque<br>prodz.<br>% peso |
|---------------------------|----------|-----------|-------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| EUREKA                    | 693-703  | 0,1       | COQUEA<br>MENTO         | 20               | 4,8                              | 65,6                     | 29,6                      |
| FLEXICOKI<br>NG           | 783-810  | 0,1       | LEITO<br>FLUIDIZA<br>DO | 12,7             | 8,7                              | 76,6                     | 14,7                      |
| ART                       | 773-813  | 0,1       | LEITO<br>FLUIDIZA<br>DO | 12,5             | 11,7                             | 78,1                     | 10,2                      |
| KK                        | 973-1073 | 0,1       | LEITO<br>FLUIDIZA<br>DO | 23,6             | 38,9                             | 47,2                     | 13,9                      |
| RCC                       | 810-895  | 0,07-0,25 |                         | 6,9              | 13,2                             | 48,5                     | 38,3                      |
| HOC                       | 797- 802 | 0,1       | LEITO<br>FLUIDIZA<br>DO | 3,8              | 4,1                              | 85,1                     | 10,8                      |
| VISBREAKI<br>NG           | 750-773  | 5,17      | COIL<br>CRAQUER         | 17,5             | 3,5                              | 18,6                     | 77,9                      |
| VISBREAKI<br>NG           | 700-716  | 5,17      | SOAKER<br>DRUM          | 16,5             | 2                                | 34                       | 64                        |
| HYDRO-<br>VISBREAKI<br>NG | 650- 700 | 8-9       | SOAKER<br>DRUM          | 14,5             | 14,7                             | 58                       | 27                        |
| HDDC                      | 720-740  | 2,6-3,1   |                         | 25,3             | 2,2                              | 41,8                     | 56                        |
| HDDV                      | 715-730  | 2,4-2,8   |                         | 22,4             | 2,3                              | 31,6                     | 66,4                      |
| DRB                       | 683-733  | 3,5-5,5   | SOLVEN<br>TE<br>DOADOR  |                  | 5,2                              | 61,7                     | 33,1                      |
| CANMET                    | 708-728  | 13,6      |                         | 22,3             | 8,66                             | 76,6                     | 14,74                     |

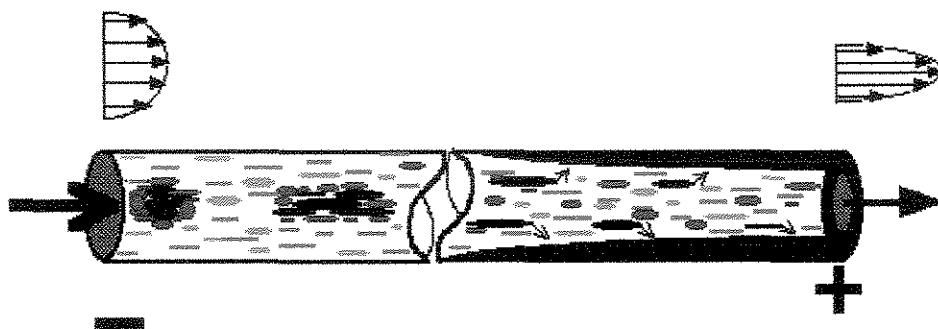
| Processo       | T ( K ) | P ( Mpa ) | Reator                 | C.C. R<br>% peso | Destilado<br>produzido<br>% peso | Óleo<br>prodz.<br>%peso | Coque<br>prodz.<br>%peso                       |
|----------------|---------|-----------|------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------|
| VCC            | 728-737 | 15-26     | VERTI<br>CAL<br>SLURRY | 29,3             | 5,5                              | 89,5                    | 5<br>DESAS<br>FALTADO<br>NA<br>ALIMENTA<br>ÇÃO |
| HDH            | 724     | 13-14     | VERTI<br>CAL<br>SLURRY | 19,6             | 9,82                             | 81,2                    | 9,2                                            |
| LC-<br>FINNING | 705     | 15,5      | LEITO<br>ARRASTE       | 22,15            | 6,4                              | 85,9                    | 7,7                                            |
| H-OIL          | 727     | 15,5      | LEITO<br>ARRASTE       |                  | 9,5                              | 69,2                    | 21,3                                           |
| TERVAHLC       | 683     | 15        | LEITO<br>ARRASTE       | 16,2             |                                  |                         | 36                                             |
| RCB-BOC        | 653-693 |           | LEITO<br>FIXO          | 8,52             | 0,6                              | 80,3                    | 17,9                                           |
| ABC            | 683     | 13,8      | LEITO<br>FIXO          | 23,6             | 2,4                              | 75,8                    | 21,8                                           |

No processo de hidroconversão a presença de hidrogênio tende a diminuir a formação de coque, entretanto isto somente é verificado a pressões elevadas , de modo que os custos operacionais de se trabalhar a elevadas pressões torna proibitiva a operação em condições apropriadas à inibição completa da formação de coque. Assim, alguns recursos como uso de catalisadores, aditivos ou solventes doadores de hidrogênio tendem a compensar a dificuldade de se operar com pressões elevadas.

As principais dificuldades operacionais se concentram em três tópicos principais : formação de coque no meio reacional, separação de fases devido à precipitação da fase asfáltica (denominada de mesofase ou sludge) e formação de coque no catalisador.

Quando ocorre a precipitação de asfaltenos, a fase formada tende a se depositar nas paredes do reator, causando um estreitamento do diâmetro do reator, levando a sua consequente parada. O coque na mistura contribui para o acúmulo de sólidos no interior do reator. Já o coque no catalisador diminui a atividade catalítica, favorece a precipitação de asfaltenos e a formação de coque no meio reacional.

Em outras palavras, durante a hidroconversão tanto a produção de destilados ( fração diesel, gases etc.), como a conversão de agentes solubilizantes da fase asfáltica promovem a precipitação desta, gerando aparecimentos de pequenas gotículas, que podem coalescer na forma de aglomerados. Estes aglomerados tendem a se fixar nas superfícies próximas às regiões de baixa agitação. Dai por diante podem se solidificar com a diminuição de temperatura, ou formar coque se tivermos temperaturas superiores a 623K. Nos dois casos haveria necessidade de parada do reator.



**Figura 1** Deposição nas paredes do reator, os símbolos + e - indicam maior e menor quantidade de depósitos

O problema central da hidroconversão será evitar a deposição de mesofase e a sua consequente conversão a coque.

Nesta revisão bibliográfica nos atemos primeiramente aos aspectos de formação de coque sob a ótica microscópica, em seguida passamos aos aspectos termodinâmicos da formação de mesofase, relacionamos esta com a formação de coque, mostramos os meios utilizados até o momento para minimizar os efeitos da mesofase, revisamos a desativativação do catalisador por formação de coque e reação de desmetalização. A partir disso

apresentamos os modelos de cinética térmica e catalítica, de predição de formação de mesofase e de desativação do catalisador.

A modelagem de formação de mesofase associada à dinâmica do meio reacional não é recente, mas é tratada como segredo industrial, pois é estratégica para construção de reatores, desenvolvimento de catalisadores. Além disso é determinante para que se defina as condições de operação de temperatura e pressão e consequentemente as conversões finais do processo, enfim o conhecimento da dinâmica da precipitação de asfaltenos é fundamental para o progresso do processo de hidroconversão.

## **2.2 Caracterização dos Componentes do Sistema( Os pseudo-componentes)**

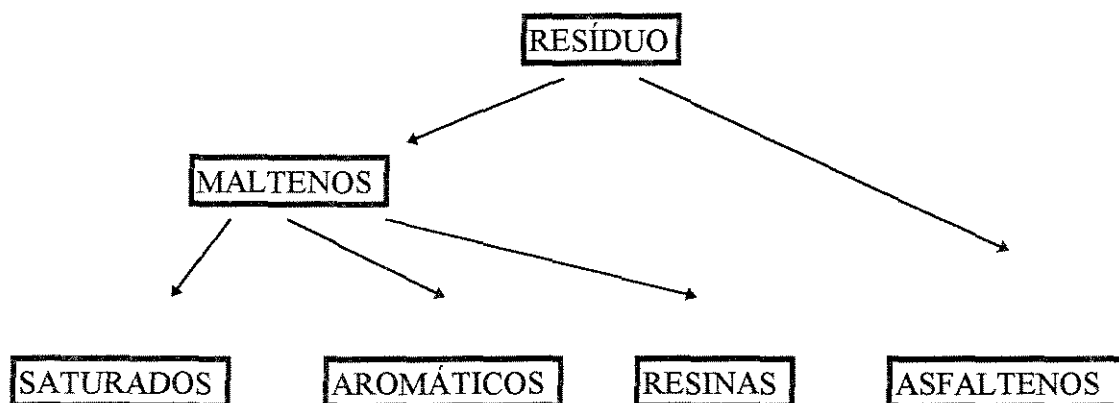
O petróleo é composto por uma diversidade de moléculas, acima de 100.000 tipos, de modo que seria inviável elaborarmos sistemas em que se considerasse cada molécula individualmente. Por isso, se usa dividir o petróleo em frações denominadas de pseudo-componentes, cada uma destas engloba um grupo de moléculas de características semelhantes, que são tratadas como se fossem uma única substância. Desta forma estabelecemos as propriedades em termos de pseudo-componentes para trabalharmos com simulação de destilação, bombeamento de óleos, reações químicas entre outras aplicações.

Para definirmos os pseudo-componentes utilizam-se alguns critérios, no caso de voláteis até 623K são faixas de temperatura de ebulição, acima de 623K tem se utilizado critério de solubilidade. Isto ocorre, porque acima de 623K as moléculas tendem a se craquear , de modo que não se consegue separá-las pela temperatura.

Como estamos tratando com resíduo de vácuo, e portanto com substâncias de alta temperatura de ebulição (>623K), o critério de separação será o de classes de solubilidade. Uma vez que a intenção do trabalho é relacionar a solubilidade de um pseudo-componente nos demais, então a metodologia de agrupamento adotada deve ser aquela que permita representar isso da melhor forma possível. Na literatura a metodologia de separação mais amplamente empregada é a D 2007-80 também conhecida como S.A.R.A..Esta define os compostos em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.

A metodologia de separação consiste primeiramente em adicionarmos uma grande quantidade de solvente alcano ( iso-octano, heptano ou hexano) quente (333 K ) de modo a precipitar os asfaltenos e solubilizar os maltenos (saturados, aromáticos e resinas). Os asfaltenos são então separados da solução por filtração. Adiciona-se sílica na solução de maltenos, de modo a adsorver as resinas. Filtra-se novamente a mistura. Adiciona-se argila Atapulgita na solução contendo saturados e aromáticos, de modo a adsorver os aromáticos. Filtra-se novamente a mistura. Os saturados permanecem em solução.

Atualmente, após a separação dos asfaltenos por filtração, os maltenos diluídos em iso-octano são conduzidos a um cromatógrafo onde são separados por uma coluna cromatográfica em saturados, aromáticos e resinas; a separação depende da coluna e da mistura solvente de eluição (Reynolds, 1996).



- Asfaltenos:** precipitam com iso-octano quente 40:1 por volume
- Maltenos:** se diluem em iso-octano quente 40:1 por volume
- Saturados:** Eluição através de argila atapulgita e sílica
- Aromáticos:** Eluição através de argila atapulgita, mas retido em sílica
- Resinas:** Retido na argila atapulgita

**Figura 2 Separação do resíduo de vácuo em pseudos-componentes**

**Tabela 2** Tabela de características dos pseudo-componentes do resíduo de destilação.  
Dados coletados de Wiehe (1992), % dada em fração mássica

| Pseudo-Componente | Solubilidade            | Relação Hidrogênio/<br>Carbono<br>Peso molecular<br>% Carbon. Arom. | Teor de<br>heteroátomos<br>fração mássica              |
|-------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Saturados         | solúvel<br>em heptano   | 1,75<br>700<br>15%                                                  | 2,74% S<br>0,00% O<br>0,03% N<br>0,0ppm V<br>0,0ppm Ni |
| Aromáticos        | solúvel<br>em heptano   | 1,40<br>300 a 400<br>37%                                            | 5,56% S<br>0,00% O<br>0,12% N<br>0,0ppm V<br>0,0ppm Ni |
| Resinas           | solúvel<br>em heptano   | 1,25 a 1,30<br>900<br>45%                                           | 6,09% S<br>1,72% O<br>0,77% N<br>26ppm V<br>11ppm Ni   |
| Asfaltenos        | Insolúvel<br>em heptano | 1,00<br>1000 a 4000<br>50%                                          | 7,50% S<br>1,55% O<br>1,15% N<br>740ppm V<br>230ppm Ni |
| Coque             | insolúvel em<br>tolueno | 0,80<br>4000+<br>?                                                  | elevado                                                |

## 2.3 Formação de Coque no Meio Reacional Devido a Condensação

### Molecular

Tanto a cinética do hidrocraqueamento como a formação de Coque dependem do tipo das estruturas presentes no meio reacional. Por isso certa ênfase tem sido dada na compreensão destas estruturas e na elaboração de modelos espaciais de resinas, asfaltenos, aromáticos e saturados. Embora cada pseudo-componente represente milhares de tipos de moléculas, a utilização de modelos que representem o pseudo-componente como um só tipo de molécula tem sido promissor para o entendimento da dinâmica reacional.

Os modelos espaciais buscam representar os principais grupos funcionais e posicionar os heteroátomos de S, N, O, V e Ni. Acredita-se que altas temperaturas promovam o rompimento das ligações que envolvem estes heteroátomos com o carbono adjacente gerando radicais.

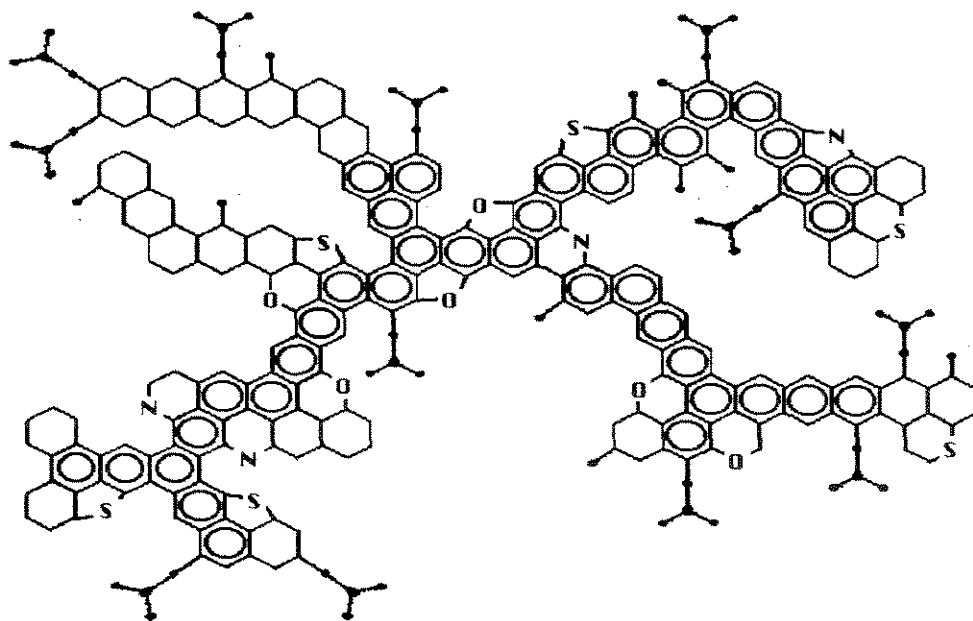
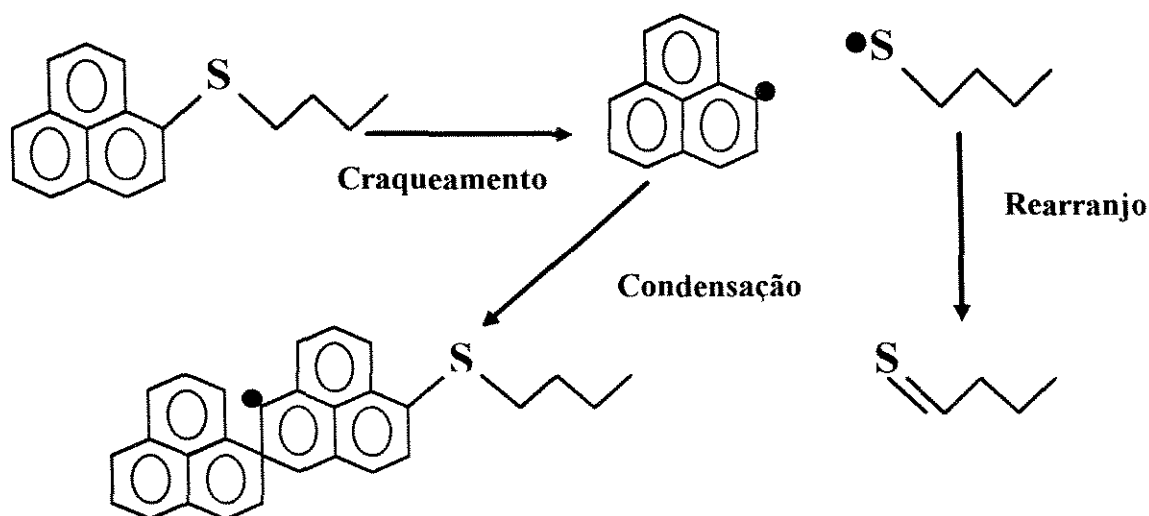


Figura 3 Molécula hipotética de asfaleno

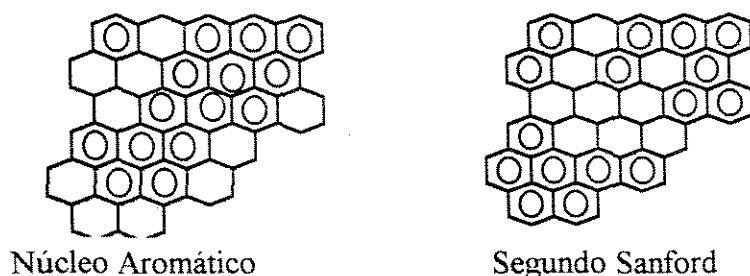
Dependendo da natureza do carbono adjacente podem se formar dois tipos de radicais: um de curta duração e outro de longa duração (Sanford, 1993). O primeiro tipo ocorre quando o carbono adjacente é de característica alifática, o rompimento da ligação gera radical que leva a formação de dupla ligação e liberação de hidrogênio, sem que o radical seja propagado. No segundo caso, o carbono é de natureza aromática e o radical formado se ‘estabiliza’ pela presença do anel aromático, podendo haver propagação sem que haja rearranjo, produzindo a condensação de moléculas.



**Figura 4 Os dois tipos principais de radicais**

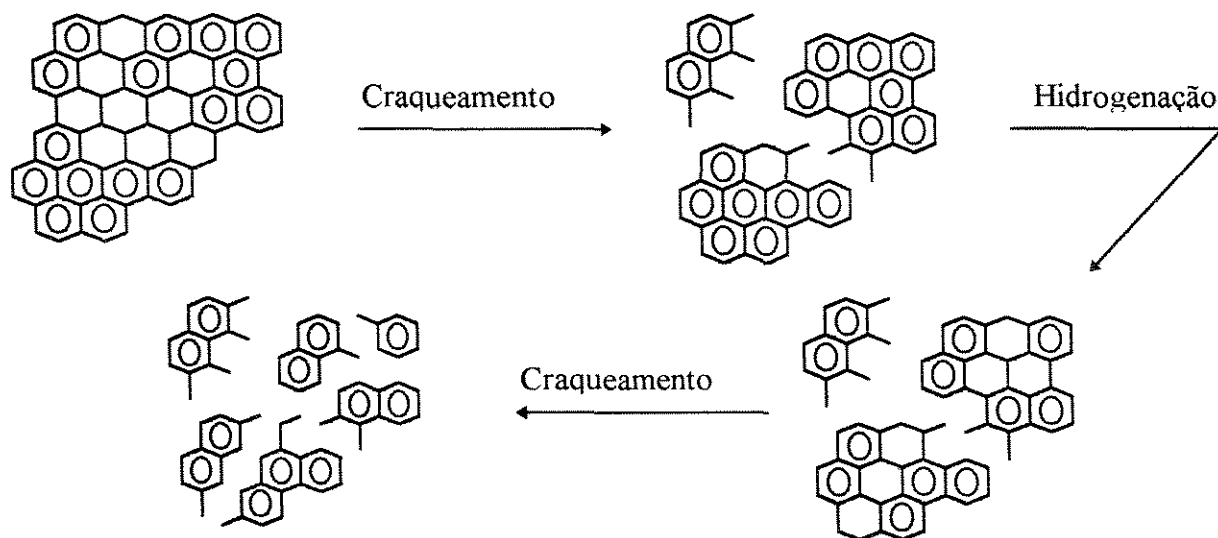
A condensação contínua (polimerização) produz o coque. Mas como veremos adiante pode ser evitada com hidrogenação a altas pressões, que estabiliza o radical aromático, impedindo o aparecimento de coque.

A molécula asfáltênica é representada de duas formas principais: constituída de um núcleo aromático cercado por carbonos relativamente saturados, ou por uma “rede” em que carbonos ‘aromáticos’ e ‘saturados’ se encontram espalhados.



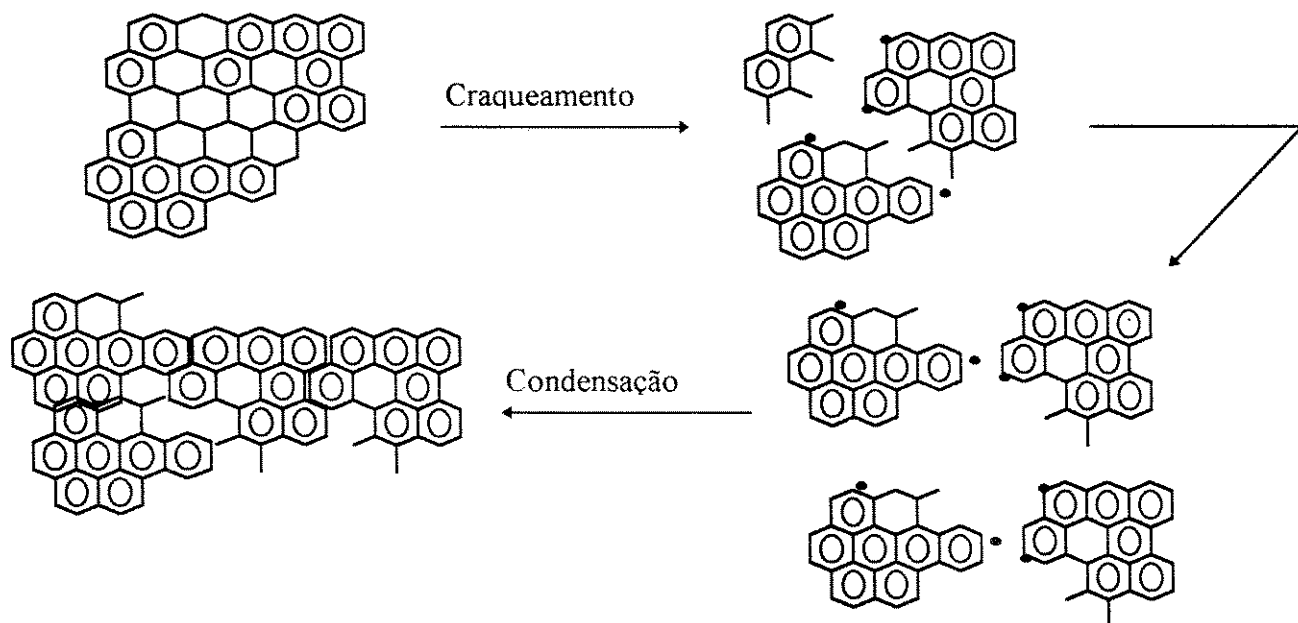
**Figura 5 Os Dois Arranjos Principais das Moléculas Asfálticas**

A estrutura espacial interfere significativamente na dinâmica da reação, uma vez que a formação de destilados ocorre pelo rompimento das ligações alifáticas. Pelo modelo de núcleo aromático os destilados seriam formados pelo rompimento das ramificações laterais ao núcleo aromático, logo nos primeiros minutos de reação. Mas experimentalmente se verifica a produção lenta e contínua de destilados. Sanford ( 1991 ), propôs então que os destilados são produzidos ao longo da reação pela hidrogenação de carbonos aromáticos que se encontram espalhados na molécula, e não juntos constituindo um núcleo aromático. Desta forma, o hidrocraqueamento é um processo contínuo de hidrogenação e rompimento de ligação C-C de modo que moléculas de elevado peso molecular se tornam menores.



**Figura 6 Formação de Destilados a Partir de Aromáticos**

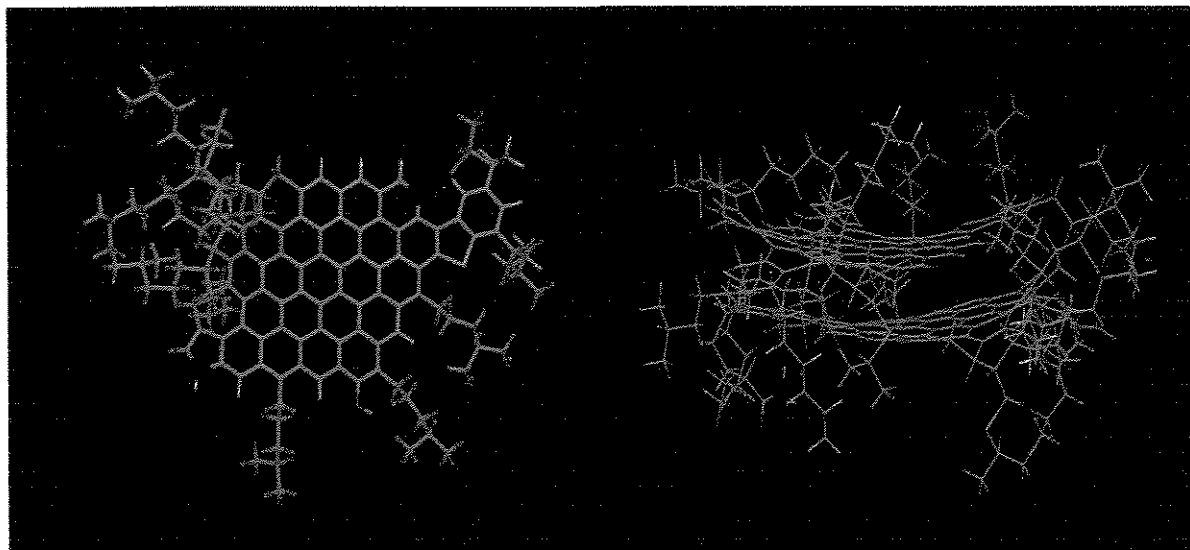
Segundo Sanford (1991), a decomposição molecular sem a presença de hidrogênio, leva a formação de coque com produção de pouco destilado. A presença de hidrogênio além de inibir radicais irá saturar os anéis aromáticos promovendo maior produção de destilados. Esse autor considera que o craqueamento é termicamente dirigido, mas que o hidrogênio irá alterar a rota da reação .



**Figura 7 Formação de Coque a partir de Aromáticos**

## 2.4 Deposição de Asfaltenos

Os asfaltenos possuem uma interação molecular intensa com outra classe de compostos, as resinas. Quando em solução, nota-se a presença de mistelas de resina-Asfaltenos que constituem uma fase dispersa, mas heterogênea, enquanto que os demais hidrocarbonetos compõem a fase contínua. Este colóide Resina-Asfaleno é instável; fatores como temperatura, pressão e composição da mistura influenciam na sua estabilidade termodinâmica. De modo geral podemos dizer que asfaltenos são solúveis em resinas e aromáticos, mas insolúveis nos demais pseudo-componentes. Resinas e aromáticos realizam então a transição entre Asfaltenos e a fase contínua do óleo.



**Figura 8 Molécula de Asfaleno e Asfaleno Solvatado com Resina**

Sabe-se que a estrutura química dos Asfaltenos é extremamente complexa (Asaoka, 1983), e o isolamento e identificação de moléculas isoladas não é possível. Entretanto, independentemente da procedência do petróleo, observam-se propriedades químicas e geométricas comuns. Todos possuem H, C, O, S, N, V e Ni. Os Asfaltenos tem cadeias poliaromáticas de carbono (de 6 a 20 cadeias) possuindo ramificações alquil em suas vizinhanças de 4 a 20 carbonos. Uma das mais fortes similaridades entre as diferentes

amostras de Asfaltenos é a relativa constância da razão entre H e C ( $C=32 \pm 3 \%$ ,  $H=8,1 \pm 0,7\%$ , em peso,  $H/C=1,15 \pm 0,05\%$  molar). Estas características levam à crença de que existe uma aparente uniformidade de composição e estrutura, que possibilita uma descrição melhor desta classe de compostos que o critério de solubilidade (Laux, 1993).

A tendência de formação de aglomerados a partir da destruição da miscela conduz a incertezas na avaliação do peso molecular. Técnicas utilizando ultracentrífuga fornecem um PM de até 300.000, pressão osmótica um PM de até 80.000 e osmometria de vapor d'água, que são os valores mais utilizados, um PM de até 5000. Estas discrepâncias como já dissemos dependem do grau de agregação que ocorre durante o processo de medição de peso molecular (Baltus, 1983). O tamanho da molécula de asfalto solvatada por Resina é de 3 nm, da miscela asfáltica de 8 a 12 nm e dos agregados de centenas de  $\mu m$  (Chaala, 1994). Agregados maiores que  $1 \mu m$  tendem a precipitar (Laux, 1993).

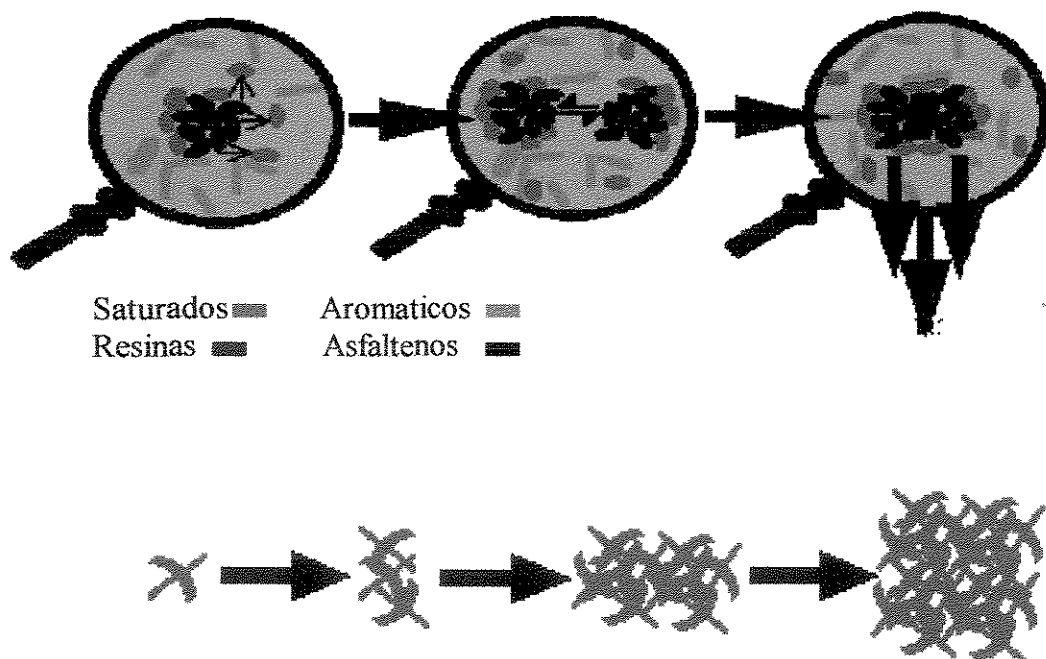


Figura 9 Agregação das moléculas de Asfaltenos

Sobre o aspecto das interações moleculares, a formação dos agregados depende de características de polaridade e apolaridade. Sob o caráter apolar (Wiehe, 1996), constata-se uma incompatibilidade entre as longas cadeias aromáticas dos asfaltenos e as longas cadeias

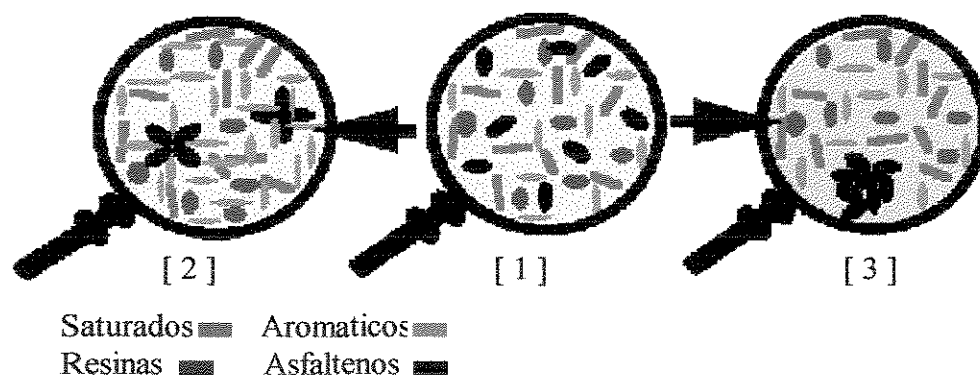
alifáticas dos componentes da fase contínua. Desta forma compostos como resinas e aromáticos, que possuem tanto cadeias aromáticas como alifáticas, tem efeito de solubilizar os asfaltenos, pois atuam como intermediários entre estes e a fase contínua.

O caráter apolar é devido a presença de heteroátomos O, S, N, V e Ni (Sanford, 1989), nos asfaltenos. A intermediação entre fases polares (Asfaltenos) e apolares (fase contínua) seria feita pelas Resinas, pois estas possuem heteroátomos como os Asfaltenos, mas em quantidade muito pequena. Constata-se inclusive a formação de complexos, devido a presença de vanadil ( $V=O_2^+$ ) coordenado por N (Asaoka, 1983).

Embora as interações moleculares dependam de aspectos polares e apolares, a maioria dos autores considera que o caráter apolar é muito mais preponderante que o caráter polar. A própria formação de complexo com vanadil envolveria apenas moléculas de Asfaltenos (Asaoka, 1983). As correlações mais recentes (Komatsu, 1986; Laux, 1993) consideram para solubilidade as razões molares H/C e o número de carbono dos pseudo-componentes; a polaridade é considerada através de um pequeno fator de correção (Laux, 1993).

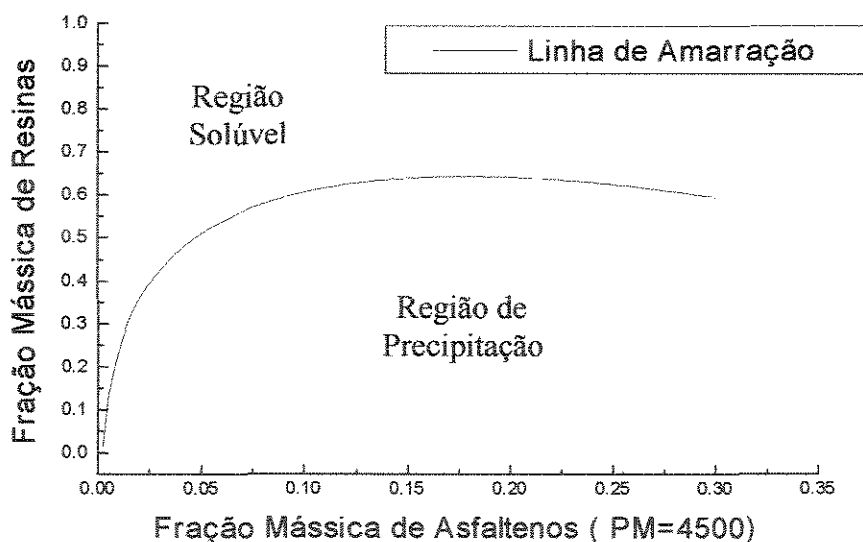
Do ponto de vista macroscópico, os fatores que influenciam a solubilidade de asfaltenos são pressão, temperatura e composição.

A composição é definida a partir da metodologia adotada para separar a fração de petróleo em pseudo-componentes. Para um mesmo pseudo-componente pequenas variações na metodologia de separação são significativas. Por exemplo, os asfaltenos são tipicamente definidos como insolúveis em n-pentano e n-heptano, mas solúveis em aromáticos (como benzeno e tolueno) e solúveis em solventes polares como dissulfeto de carbono e clorofórmio. Contudo o tamanho da parafina adotada influencia a quantidade de resíduo adotado (Chaalal, 1994). Moléculas pequenas como propano promovem deposição de maior quantidade de resíduo que o n-heptano, contudo a natureza do depósito é menos polar que no caso do n-heptano. Esta tendência de aumento de depósito com a diminuição do tamanho da parafina é limitada, pois o metano não promove deposição. Além disso, moléculas maiores que o n-heptano não causam apreciavelmente menos deposição que este último. A diferença de peso do resíduo depositado se deve basicamente à resina que precipita junto com os asfaltenos.



**Figura 10 Formação de Misturas, [1] Asfaltenos Dispersos, [2] Formação de Misturas com Aromáticos, [3] Deposição devido a aumento de Saturados em Solução**

Para estudar a influência da composição na precipitação de asfaltenos vários autores autores tem preferido estabelecer pseudo-componentes segundo a metodologia S.A.R.A., pois separa os pseudo-componentes segundo critérios de solubilidade. Os dados de composição têm sido colhidos para elaboração de modelos termodinâmicos de equilíbrio líquido-líquido entre asfaltenos depositados e asfaltenos dispersos no óleo. O diagrama abaixo foi construído segundo dados de Komatsu (1986).



**Figura 11 Relação de Equilíbrio Asfaltenos .vs. Resinas a 538 °C e 100 atm**

Chaala (1994) estudou a estabilidade coloidal da fração de óleo cru. O método de avaliação se baseou na diferença de densidade ótica das amostras antes e depois de realizar centrifugação na temperatura de interesse. Observou-se que a estabilidade coloidal crescia de 0,83 a 20°C para 0,97 a 60°C, diminuindo então para 0,79 a 120°C. Na primeira faixa de temperatura o poder de solvatação de misturas pelo óleo aumentou, justificando o aumento de estabilidade. A partir de 60°C o óleo passou a dissolver as Resinas que rodeiam as moléculas de Asfaltenos, consequentemente diminuindo a concentração volumétrica da fase dispersa. Acima de 80°C o óleo tornou-se menos viscoso, permitindo ao resto das moléculas de asfaltenos perderem sua camada de solvatação, produzindo misturas Asfálticas e conseqüente floculação. Entre 100°C e 150°C a taxa de redução de estabilidade com a temperatura se reduz (Laux, 1993), em torno de 320°C a solubilidade dos asfaltenos nos demais componentes do óleo voltou a aumentar.

Nielsen (1992), estudou aglomerados formados por adição de n-pentano a fração de óleo pesado na faixa de 0°C a 100 °C e 0,0 a 5,6 MPa. Os aglomerados tinham um diâmetro variável de 259-380µm a 0°C e 143-339µm a 50°C. Para temperatura de 100 °C observou-se que os aglomerados se dissolveram formando uma fase líquida. A coalescência desta fase foi a responsável pelo aparecimento de super aglomerados com a posterior diminuição da temperatura (diâmetros de 5 a 10 mm).

Cardlidge(1996), observou que a temperatura de fusão dos aglomerados foi de 400°C; o mesmo autor encontrou 250 °C para mistura de resíduo de vácuo e n-duodecano. A aparente discrepância dos dados sugere que a fusão dos aglomerados tem estreita ligação com os componentes da fase contínua.

O último aspecto a ser analisado é a relação do peso molecular com a solubilidade. Wiehe, I.A. ( 1995 ) elaborou um diagrama que possibilita determinar a partir do peso molecular e da percentagem mássica de hidrogênio se o composto é solúvel em n-heptano ou tolueno nas condições ambientais (7% de H equivale a relação H/C= 1,00). O diagrama

sugere que a medida que o peso molecular aumenta somente os hidrocarbonetos de maior caráter alifático ( maior percentagem de H ) se solubilizam.

## 2.5 Deposição de Asfaltenos no Meio Reacional

Como já vimos anteriormente, tanto o resíduo de vácuo como o resíduo de destilação são sistemas coloidais, onde moléculas asfálticas se apresentam sob forma de misturas solvatadas por resinas e aromáticos. Quando ocorre um aumento de teor de saturados e/ou diminuição de resinas e aromáticos, parte das misturas se aglutinam formando uma fase asfáltica, que precipita no meio na forma de gotículas. Esta fase comumente é denominada de 'sludge' ou mesofase.

Na literatura a mesofase é considerada a precursora do coque na fase reacional. Provavelmente na mesofase existe um contato mais íntimo das moléculas asfálticas, uma vez que as resinas que as solvavam foram removidas. De certa forma, os radicais formados nas misturas asfálticas, que estavam dispersas na solução, tendem a se estabilizar pela 'remoção' de hidrogênio de resinas e aromáticos próximos. Neste caso o radical abstrai um hidrogênio de carbono saturado da resina ou aromático produzindo uma dupla ligação nestes. Outra possibilidade é a condensação de asfaltenos com resinas e aromáticos produzindo um composto também asfáltico, cujo peso molecular não difere muito do peso inicial dos asfaltenos. Assim, mesmo a condensação na fase dispersa tende a não gerar coque, enquanto que a condensação de duas ou mais moléculas asfálticas, só possível na mesofase, é suficiente para que tenhamos coque.

Savage ( 1988 ) estudou qualitativamente o uso de solventes de asfaltenos, como tolueno e tetralina, para retardar a formação de mesofase e com isso a formação de coque. Whiehe (1992) estudou a pirólise de resinas sem a presença de hidrogênio a 673K, produzindo aromáticos, saturados, voláteis e asfaltenos. O autor sugeriu que a formação de coque era de primeira ordem em relação à mesofase e estimou um parâmetro de solubilidade em termos do total de aromáticos, saturados, voláteis e resinas, (Kg de asfaltenos/Kg de

solúveis em heptano), de uso muito restrito. Kriz (1992) observou microscopicamente o aparecimento de coque no interior da mesofase.

Nos processos H-Oil ( Keating 1988) e CANMET ( hydroprocessing handbook), o problema central da operacionalidade é o aparecimento de mesofase e a conseqüente formação de coque. Takatsuka (1986) foi o primeiro a utilizar um modelo preditivo de formação de mesofase para estabelecer um limite de conversão evitando deposição demasiada de asfaltenos e com isso a parada do reator.

A relação entre a formação de mesofase e conseqüente produção de coque é bem estabelecida na literatura, embora existam muito poucos trabalhos que tratem de sua modelagem. A precipitação é decorrente da solubilidade no meio reacional e dependerá basicamente da temperatura e das composições. A formação de coque dependerá do poder de hidrogenação do meio reacional, de modo que o craqueamento asfáltico poderá seguir duas rotas distintas produzindo destilados ou coque.

## 2.6 Inibição de Coque

Industrialmente existem dois meios principais de minimizar o aparecimento de coque:

- Uso de solvente doadores de hidrogênio

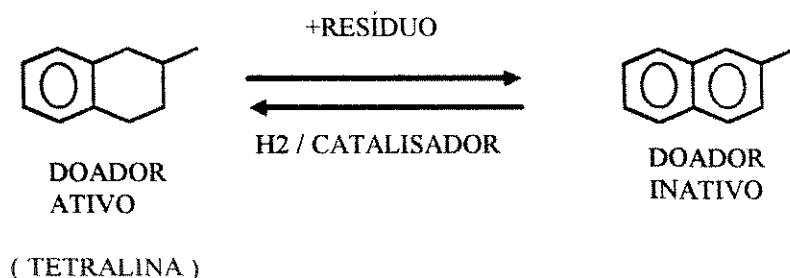
- Uso de Pressão elevada de hidrogênio com catalisador ou com aditivos

Economicamente, como veremos adiante, o uso de pressão elevada com catalisador se mostra mais promissor. O propósito deste item é mostrar as características e bases dos principais meios de hidroprocessamento.

### 2.6.1 Uso de Solventes doadores de Hidrogênio

Esta tecnologia dispensa o uso de hidrogênio, catalisadores e aditivos; foi desenvolvida pela Alberta Oil Sands Technology and Research Authority (AOSTRA), mais precisamente por uma de suas subdivisões a Gulf Canada Donor Refined Bitumen (DRB). A tecnologia de processamento usa pressões de 5,5 Mpa, com conversões de 70% de resíduo, usando um solvente doador de hidrogênio, geralmente tetralina.

O solvente tem a capacidade de solubilizar os asfaltenos retardando o aparecimento da mesofase. Sua ação hydrogenante consiste na perda de hidrogênio dos carbonos saturados para os radicais aromáticos, estabilizando-os e adquirindo insaturação. Diz-se que o doador está ativo quando dispõe de hidrogênio e inativo quando perdeu seu potencial hydrogenante. O doador inativo precisa ser removido na saída do reator para ser hydrogenado cataliticamente e se tornar ativo novamente.



**Figura 12 Ciclo do Solvente Doador de Hidrogênio**

As desvantagens deste processo em relação ao Catalítico consiste no uso de uma relação solvente: resíduo 1:2 requerendo a separação do solvente dos destilados e um reator de leito fixo para tornar o doador ativo novamente. Além disso a conversão de asfaltenos é extremamente baixa, permanecendo praticamente inalterado.

## **2.6.2 Relação entre Pressão de Hidrogênio e temperatura com a formação de Coque**

Uma tecnologia mais promissora que a anterior consiste em utilizar elevada pressão de hidrogênio com catalisador ou aditivo na conversão do resíduo de vácuo. A sua vantagem consiste no custo menor do processo desde a aparelhagem até o uso de hidrogênio que é mais barato que a tetralina de reposição.

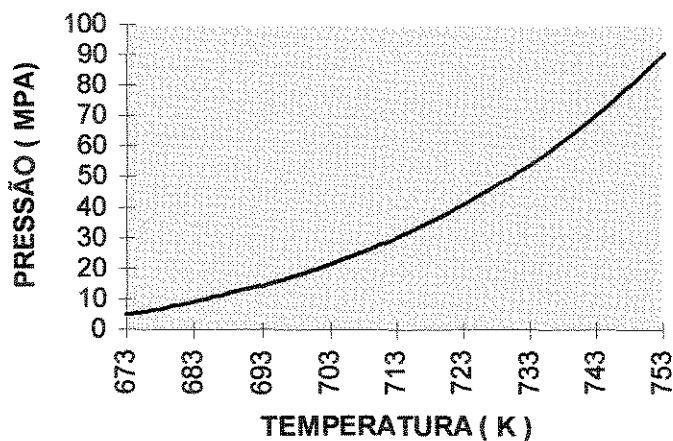
Embora seja mais viável economicamente que a tecnologia anterior, o processo de hidroconversão requer investimentos altos. Isso ocorre pela necessidade de severas condições de operação a alta temperatura e pressão, sendo a pressão um fator muito mais preponderante que a temperatura na constituição do custo dos equipamentos. Por isso as pesquisas nesta área estão voltadas direta ou indiretamente para a redução da pressão de hidrogênio no processamento.

Como veremos adiante, o uso de catalisadores e aditivos visa a redução da pressão e desta forma contribui para redução tanto do investimento inicial como do custo variável.

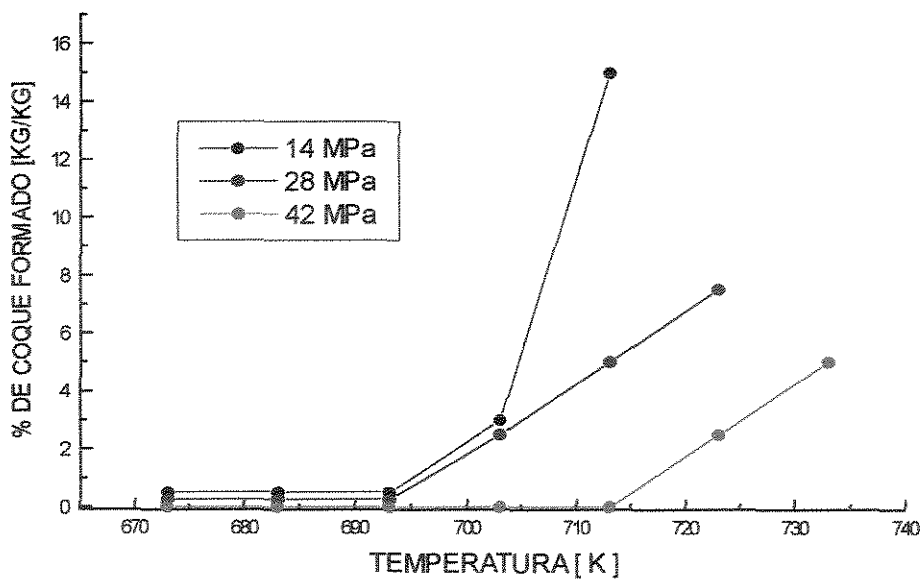
O papel do hidrogênio consiste em estabilizar os radicais formados durante a reação de craqueamento, conforme já vimos. Para que isso ocorra o hidrogênio pode estar dissolvido em solução ou dissociado na superfície do catalisador, sendo que neste último caso a eficiência da hidrogenação é maior. Mais adiante veremos o papel de catalisadores e aditivos.

No intuito de verificar o uso de hidrogênio sem a presença de catalisador ou aditivo Kriz (1991) elaborou um diagrama que representa a relação entre temperatura e pressão para produção de 3,0 % de coque após 4 horas de reação. O autor também apresenta a quantidade de coque formado após 4 horas de reação para três pressões de hidrogênio e diversas temperaturas. O propósito de seu trabalho foi determinar a pressão necessária para minimizar o coque a temperaturas na faixa de 673 a 723 K.

### PRESSÃO DE HIDROGENIO .VS. TEMPERATURA



**Figura 13** Pressão e Temperatura onde se Forma 3% de coque após 4h de reação.  
Percentagem em massa (Kg coque / Kg de mistura)



**Figura 14** Percentagem em massa (Kg coque / Kg de mistura) de Coque Formado após 4h de reação sob diversas Temperaturas

O trabalho de Kriz (1991) demonstrou que a inibição de coque com uso somente de pressão de hidrogênio é possível, mas inviável tecnicamente, pois os valores necessários são elevados e de difícil operacionalização.

Podemos observar que de 693 a 723 K a pressão necessária foi de 14,6 para 40,9 MPa; somente o trecho 693 a 703 K variou de 14,6 para 21,5 Mpa, indicando uma forte tendência do sistema para formar coque, quando a temperatura aumenta apenas 10 K. Desta forma a região 693-703K é uma região de instabilidade, onde a falta de controle de temperatura pode levar a parada do reator. Isto pode ser melhor visualizado na figura 14 apresentada pelo autor, em que com a pressão de 14 MPa , o coque varia de 1,0% para 16%, na faixa referida de temperatura.

Como veremos a seguir o emprego de catalisadores torna possível trabalharmos com condições mais amenas de operação.

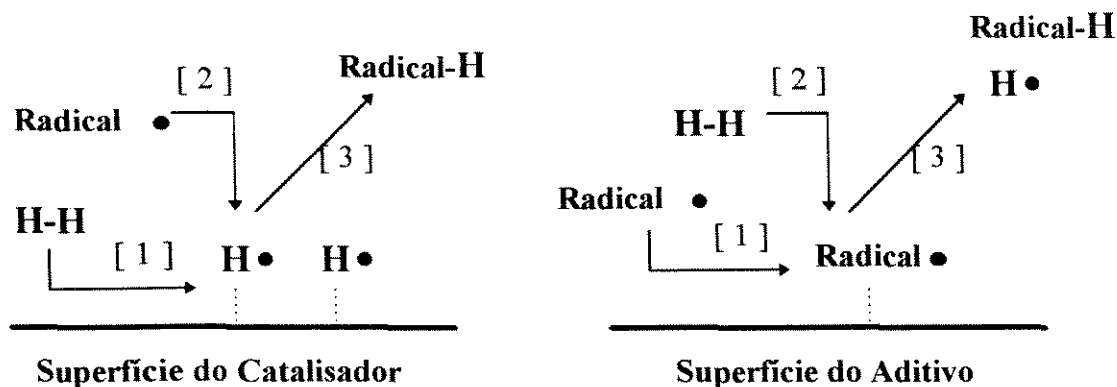
### **2.6.3 Catalisadores e Aditivos**

Com o uso de catalisadores e aditivos a viabilidade comercial do processo de hidroconversão se tornou possível, pois permitem o emprego de menor pressão de hidrogênio na reação, além de proporcionar um produto (destilados) de melhor qualidade e reduzir significativamente o coque formado.

Os processos que empregam catalisadores utilizam resíduos ricos em fração asfáltica e temperaturas inferiores a 703K. Aditivos são empregados em resíduos previamente desasfaltados, a temperatura de processamento em torno de 723K.

Aditivos e catalisadores se diferem pelo seu papel hidrogenante. Considera-se aditivos os catalisadores de baixa atividade cuja função é adsorver os radicais aromáticos produzidos durante a reação de modo a estabiliza-los, pela formação de complexo . A reação deste complexo com o hidrogênio dissolvido no meio reacional produz um composto estável que se desorve para o seio da fase líquida. Já os catalisadores tem a capacidade de

adsorver o hidrogênio dissolvido, causando sua dissociação. Estando dissociado o hidrogênio poderá tanto estabilizar os radicais aromáticos, como hidrogenar os anéis aromáticos. Portanto, com aditivos o meio tem menor poder de hidrogenação do que com catalisadores, pois no primeiro caso o hidrogênio que reage está dissolvido na forma  $H_2$  enquanto que no segundo está dissociado. A figura a seguir ilustra a explicação.



**Figura 15 Papel de Catalisadores e Aditivos**

-Catalisadores:

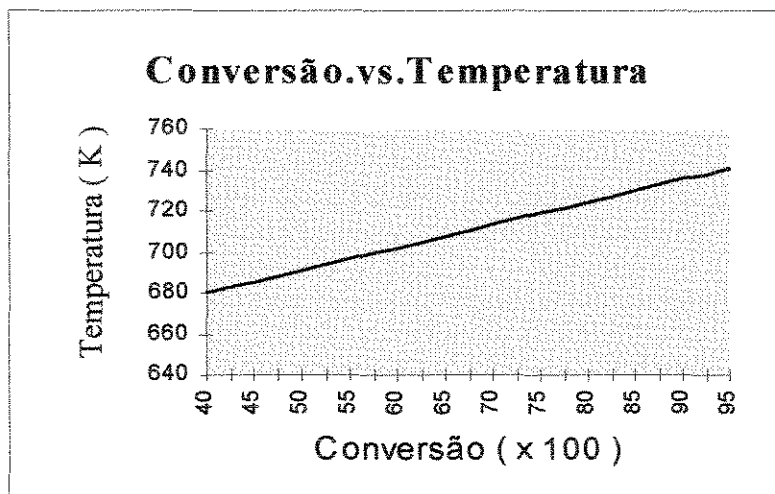
- [1] Adsorção e dissociação do hidrogênio dissolvido na mistura reacional
- [2] Reação do radical com o hidrogênio adsorvido
- [3] Produto estabilizado

-Aditivos

- [1] Adsorção do radical e formação de complexo
- [2] Reação do hidrogênio com o complexo
- [3] Produto estabilizado

São exemplos de Catalisadores os sulfetos de  $Ni / Mo$ ,  $Co / Mo$ , e  $Mo$  suportados em  $\gamma$ -Alumina. O principal aditivo é constituído de sulfeto de  $Fe$  suportado em  $\gamma$ -Alumina.

Segundo Kriz (1992) os aditivos apresentam atividade a pressões mais elevadas que os catalisadores. O processo VCC emprega aditivos, na tabela abaixo temos as conversões alcançadas operando com pressão de 18 MPa e diversas temperaturas.



**Figura 16 Conversões alcançadas no Reator da VCC para cada temperatura de Operação**

Embora os processos que apresentam maiores conversões empreguem aditivos, a literatura mostra que isto é alcançado pelo uso de elevadas pressões de hidrogênio, ~18MPa e prévia desasfaltização do resíduo. Os processos catalíticos que usam cerca de 10MPa não requerem pré-tratamento para desasfaltização, mas apresentam converções menores, cerca de 20% menos. A diferença na conversão se deve à temperatura de reação. Com a remoção de asfaltenos a temperatura pode ser elevada acima de 703K de forma a atingirmos maiores conversões.

Acredita-se que outra finalidade dos aditivos é a adsorção de mesofase de modo a impedir sua coalescência, o volume de mesoporos é calculado de modo a absorver a fase depositada (Kriz, 1992). Esta mesofase se produz a partir dos asfaltenos formados pela condensação de resinas.

## 2.6.4 Formação de Coque no Catalisador e Demetalização

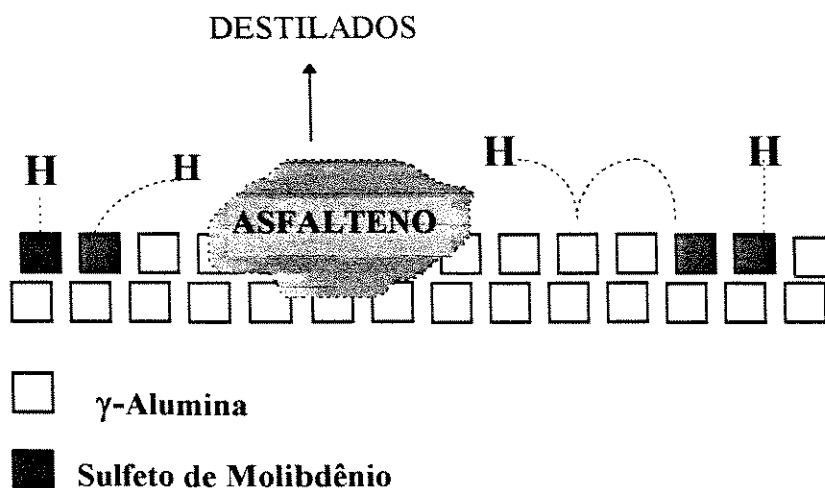
Como vimos a hidroconversão catalítica apresenta vantagens como permitir o processamento a pressões de hidrogênio próximas a 10MPa sem a necessidade de pré-tratamento do resíduo de vácuo, como a desasfaltização. Assim, a hidroconversão catalítica se apresenta como a tecnologia mais promissora para produção de frações combustíveis de forma viável economicamente. Neste item veremos em maior profundidade o papel do catalisador na produção de destilados, na formação de coque e na demetalização.

### 2.6.4.1 O Papel do Catalisador :

Primeiramente devemos descrever o processo típico de hidroconversão como termicamente dirigido, ou seja, o catalisador tem a função de evitar a condensação de radicais e de hidrogenar os anéis aromáticos, sendo a temperatura a responsável pelo craqueamento das moléculas. Além disso, tem sido proposto na literatura que o uso do catalisador influencia basicamente a conversão dos asfaltenos, sendo menos sentido nos demais pseudo-grupos.

Embora não seja bem entendido o efeito seletivo do catalisador na conversão de asfaltenos, tem sido freqüentemente admitido que esta classe é convertida em preferência às demais produzindo destilados. Acredita-se que a presença de heteroátomos na miscela asfáltica promova a adsorção sob sítios ácidos do catalisador, de modo que a superfície do catalisador seja recoberta por asfaltenos. Estas moléculas, uma vez adsorvidas, são hidrogenadas pelos sítios vizinhos produzindo destilados. Assim, os destilados produzidos via catalisador provém diretamente dos asfaltenos, sem que estes se convertam em outros pseudo grupos. Enquanto que no processo térmico são produzidos pela sequência de conversões: asfaltenos  $\Rightarrow$  resinas  $\Rightarrow$  aromáticos  $\Rightarrow$  saturados  $\Rightarrow$  destilados.

Conforme observamos na figura 17 a molécula asfáltica se adsorve sobre um sítio ácido da alumina, enquanto que o hidrogênio se adsorve e dissocia sobre um cristal de sulfeto de molibdênio. A partir disso, o hidrogênio dissociado migra para superfície da alumina, atingindo a molécula asfáltica, ocasionando uma hidrogenação desta. A temperatura causa um craqueamento liberando destilados. O fenômeno da migração de hidrogênio sob a superfície do catalisador é denominados de “hydrogen spill-over”.



**Figura 17 Decomposição de Asfaltenos na Superfície do Catalisador.**

Devido à migração de hidrogênio, a conversão dos asfaltenos na superfície é praticamente completa, restando um composto rico em vanádio e carbono, o coque irreversível de difícil hidrogenação. Este fenômeno é geralmente observado a partir de 663K e 10MPa. A presença de níquel ou cobalto no catalisador intensifica o efeito “spill-over” aumentando a capacidade hidrogenante do catalisador.

## 2.7 Modelos da Cinética Reacional

Os modelos utilizados na descrição da cinética reacional se distinguem fundamentalmente na escolha dos pseudo-componentes e a interrelação cinética destes.

O primeiro tipo de abordagem utilizado para definir os pseudo-componentes foi a temperatura de ebulição ( Grendele, 1985 ). Como os componentes do resíduo de vácuo se decompõem a temperaturas superiores a 623K as temperaturas dos pseudo-componentes são estimadas pela curva de destilação. Contudo o uso de estimativas não fornecia credibilidade ao modelo.

Alguns autores como Turek (1986) e Absi-Halabi (1991) se concentraram nos destilados produzidos pelo resíduo de vácuo, assim sub-dividiram os destilados em pseudo-componentes( geralmente gás, gasolina, querosene e gasóleo) e mantiveram o resíduo de vácuo em um único pseudo-componente.

Mosby (1986) preferiu dividir o resíduo de vácuo em dois pseudo-componentes para então relaciona-los com os destilados. Assim seu se tornou mais representativo da dinâmica da formação de destilados.

Takatsuka (1986), considerou os destilados como um único pseudo-componente e dividiu o resíduo de vácuo em quatro pseudo-componentes de modo semelhante a metodologia S.A.R.A. ( saturados, aromáticos , resinas e asfaltenos). O objetivo do autor era descrever a dinâmica da remoção de enxofre e o aumento do teor de aromáticos.

Koseoglu (1987) e (1988) e Liu (1991) utilizaram a metodologia S.A.R.A. para o resíduo de vácuo. Os autores vizavam descrever a dinâmica da formação de coque e a variação da fração asfáltênica.

A aplicação dos modelos de Koseoglu apresenta duas vantagens. A primeira é se basearem na metodologia S.A.R.A., para estabelecer os pseudo-componentes, a mesma metodologia adotada para definir os pseudo-componentes das equações de equilíbrio termodinâmico para precipitação de asfaltenos. A segunda é que o autor apresenta, para um mesmo tipo de resíduo de vácuo, resultados tanto para o hidrocraqueamento catalítico quanto hidrocraqueamento térmico. Dificilmente um autor publica as cinéticas catalíticas e térmicas para um mesmo resíduo.

## **2.8 Modelos Termodinâmicos de Equilíbrio para Precipitação de Asfaltenos**

Komatsu (1986), apresentou um modelo termodinâmico para descrever a precipitação de asfaltenos utilizando a metodologia S.A.R.A.. O objetivo desse autor era estimar um limite de operação para o hidrocraqueamento baseado na precipitação de asfaltenos na mistura.

Takatsuka (1986) empregou o modelo de Komatsu (1986) para a modelagem e simulação de um reator de hidroconversão. O modelo servia para indicar quando a deposição atingiria um determinado valor. Com isto o autor buscava estimar uma conversão máxima do resíduo sem que houvesse uma parada no reator pelo excesso de deposição de asfaltenos.

Laux (1993) apresentou um modelo semelhante ao de Komatsu, contudo não forneceu os parâmetros do modelo.

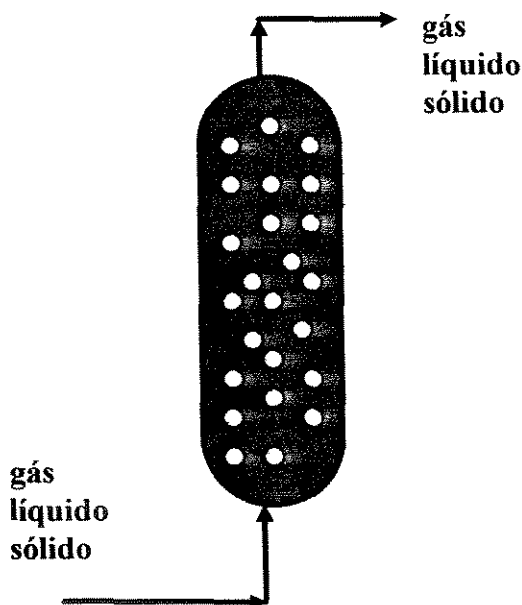
Nesta dissertação utilizaremos o modelo de Komatsu (1986), uma vez que dispomos da maioria de seus parâmetros, por meio do trabalho de Takatsuka (1986).

## 2.9 Reator de Leito Fluidizado Trifásico (Slurry bubble Columns):

“Slurry bubble columns” (coluna de bolhas com sólidos em suspensão, ou colunas de lama com borbulhamento) são sistemas que operam em leito fluidizado trifásico, gás-líquido-sólido, onde as partículas sólidas possuem velocidade terminal em fase líquida entre 0.0003 e 0.07 m/s, devido ao seu reduzido tamanho ou baixa densidade.

Este tipo de reator possui vasta aplicação em reatores químicos para hidroconversão de óleos pesados, oxidação, polimerização, hidrogenação, cloração, bem como em reatores biotecnológicos.

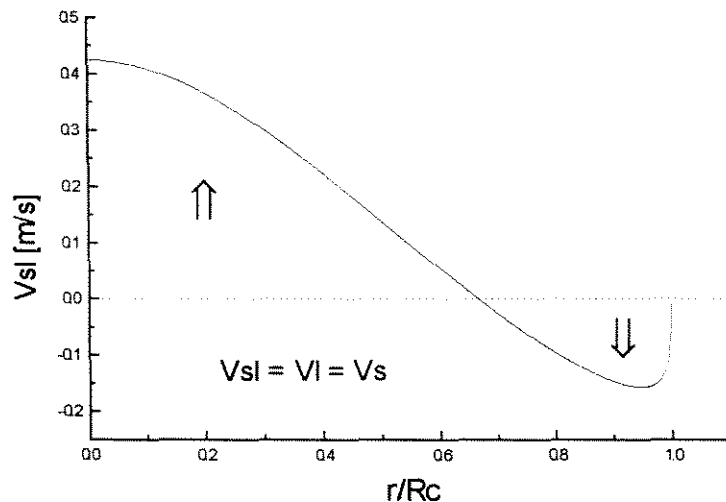
Carbonell (1996) apresenta em sua dissertação de mestrado uma revisão do emprego deste tipo de reator bem como de suas condições operacionais mais usuais .



**Figura 18 Reator de hidroconversão.**

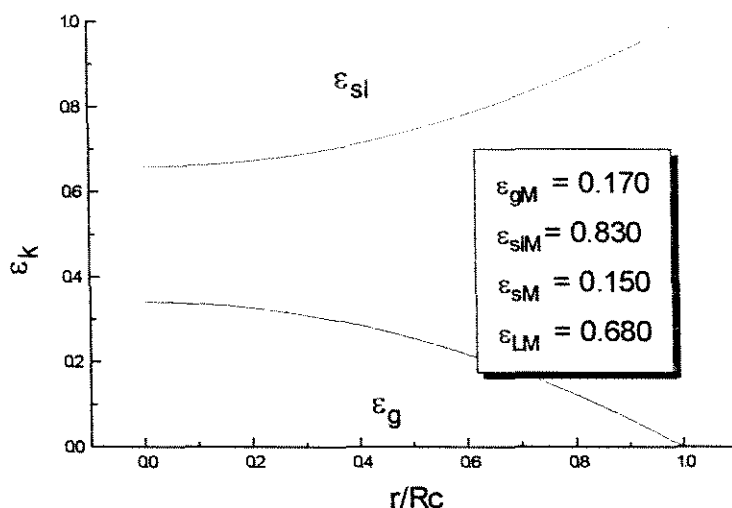
## 2.10 Perfil fluidodinâmico

Carbonell (1996) desenvolveu algoritmo que calcula o perfil de velocidades da mistura sólido-líquido (denominada de lama) no interior do reator. Segundo a autora o perfil radial de velocidades da lama indica a existência do fenômeno da recirculação no interior do reator. A velocidade da lama é positiva na região central do reator, de fluxo ascendente, e negativa próxima à parede onde o fluxo é descendente. Sendo a lama ( fase pseudo-homogênea ) formada pelas fases líquida e sólida, o gráfico mostra o líquido e o sólido recirculando juntos no reator com perfis de velocidade iguais.



**Figura 19 Perfil radial de velocidade da lama na coluna (Carbonell,1996)**

Os perfis de fração volumétrica de gás ( $\epsilon_g$ ) e lama ( $\epsilon_{sl}$ ), representam os dados experimentais apresentados na literatura, que mostram as bolhas de gás se dirigindo ao centro do reator onde esta fase se concentra. Esse movimento é particularmente responsável pela recirculação do leito, uma vez que a lama é deslocada para a parede e desenvolve-se uma considerável diferença de densidade entre as duas regiões. No centro do reator ('mais leve') o sentido do fluxo é ascendente, enquanto que próximo a parede do reator o fluxo é descendente.

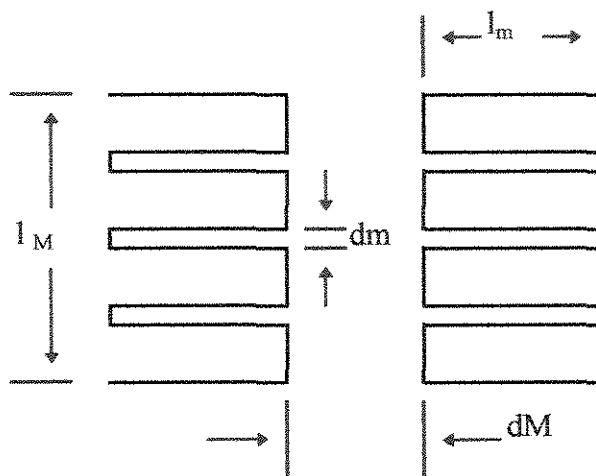


**Figura 20 Perfil radial das frações volumétricas do gás e da lama no reator (Carbonell, 1996)**

## 2.11 Eficiência do Catalisador

A eficiência do catalisador dependerá da quantidade de coque e metal depositados em seus microporos. As equações utilizadas para descrever este fenômeno foram propostas por Pereira (1990). Abreu (1995), resolveu estas equações utilizando o método da perturbação. O mesmo autor realizou um estudo de sensibilidade paramétrica, que pode ser apreciado em sua dissertação de mestrado.

O modelo proposto por Abreu (1995) para a perda de atividade descreve o comportamento tanto de catalisadores monomodais como bimodais, sendo assumido que os macroporos se devem ao vazio existente entre os grãos, que possuem apenas microporos, e estão aleatoriamente distribuídos através do catalisador, sendo seu comprimento ( $l_M$ ) proporcional ao raio das partículas. Os microporos ramificam-se a partir desses e possuem o comprimento ( $l_m$ ) da mesma ordem de grandeza do tamanho dos grãos. Assim as moléculas de asfaltenos podem acessar os microporos através dos macroporos, mesmo após os microporos presentes na superfície do catalisador estarem obstruídos. Um esquema representativo da estrutura dos poros é apresentado a seguir:



**Figura 21 Desenho esquemático da estrutura dos poros**

O perfil dos depósitos de metais no interior das partículas fornece uma impressão dos processos difusionais e reacionais que ocorrem no interior do catalisador, podendo ser usado como informação na determinação do mecanismo da reação. Catalisadores contendo apenas microporos, quando usados no hidrotreatamento de alimentações que contenham altos teores de metais podem desativar rapidamente devido à obstrução de poros. Assim para o processamento deste tipo de carga, os catalisadores devem conter uma estrutura bimodal de poros, possuindo tanto microporos como macroporos.

A taxa global de deposição dos metais é tomada como sendo de primeira ordem com relação a concentração de metais presentes Pereira (1990).

A estrutura inicial dos poros do catalisador é definida pela macroporosidade ( $\epsilon_M$ ), microporosidade ( $\epsilon_m$ ), raio médio dos macroporos ( $r_M$ ) e raio médio dos microporos ( $r_m$ ), sendo a porosidade definida como o volume de vazios (poros) por volume de catalisador. A caracterização dos poros através de propriedades médias representa uma simplificação do sistema real presente nos catalisadores que apresentam não um tamanho único de poros, mas sim uma distribuição de tamanhos. O coeficiente local de difusividade efetiva ( $De$ ) é proporcional às macroporosidades ( $\epsilon_M$ ) e microporosidades ( $\epsilon_m$ ) locais, e é definido como:

$$De = \frac{D_{mol}}{\tau} \{ \varepsilon_M [1 - (r_{mol}/r_M)]^4 + \varepsilon_m [1 - (r_{mol}/r_m)]^4 \}$$

onde  $D_{mol}$  é o coeficiente de difusividade da molécula de organometálico no meio líquido,  $r_{mol}$  é o raio médio das moléculas de organometálico e  $\tau$  é a tortuosidade. Para poros cilíndricos, as macro e microporosidades são dadas por:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^o (r_i / r_i^o)^2 \quad i = m, M$$

onde:  $r_i$  é o valor local do raio local do poro, o sobrescrito “o” indica o valor inicial (sem deposição)

A taxa local de reação por unidade de volume de catalisador depende da área superficial local ativa para reação e da taxa intrínseca de demetalização:

$$R = 2 \left\{ \frac{\varepsilon_M}{r_M} + \frac{\varepsilon_m}{r_m} \right\} g(c), \quad \text{sendo } g(c) = kc$$

onde  $g(c)$  é a taxa de demetalização intrínseca por unidade de área superficial do catalisador,  $k$  é a constante da taxa e “c” é por definição, a concentração mássica em teor de metal.

Como o tempo característico da taxa nos processos de demetalização (tempo de residência no reator) é muito menor que o associado à variação na forma dos poros, a aproximação do estado pseudo estacionário foi usada para descrever a reação. Sendo assim, a equação de balanço de massa isotérmico para a molécula de organometálico na partícula de catalisador é:

$$\frac{d}{dx} [De \frac{dc}{dx}] = R \quad \text{sendo } 0 < x < L$$

com as seguintes condições de contorno:

$$\frac{dc}{dx}(0) = 0$$

$$c(L) = c_o$$

onde  $c_0$  é a concentração em massa de teor de metal na superfície do catalisador e  $L$  é o comprimento do caminho difusional, definido como a razão entre o volume da partícula e sua área superficial externa.

A taxa de deposição de metal é dada por:

$$\frac{d r_i}{dt} = - \frac{g(c)}{\rho_{\text{dep}}} \quad i = m, M$$

com a seguinte condição inicial:

$$r_i(0) = r_i^0, \quad i = m, M$$

onde  $\rho_{\text{dep}}$  é a densidade dos depósitos. A deposição de coque é assumida como ocorrendo paralelamente com o metal, e não é considerada explicitamente no modelo. Assim,  $\rho_{\text{dep}}$  é ajustado de modo a agrupar os depósitos de coque e sulfeto metálico.

Algumas considerações foram feitas na solução do modelo acima proposto. Inicialmente, os microporos são usualmente muito menores que os macroporos;  $r_m$  geralmente varia de 5 a 20 nm, enquanto que  $r_M$  é maior que 100 nm. Assim  $r_M$  não varia consideravelmente quando comparado a  $r_m$  durante o tempo de operação, ou seja,  $r_M / r_M^0 \approx 1$  mesmo quando  $r_m \rightarrow 0$ . Outra consideração é que a área superficial dos macroporos é muito menor que a dos microporos, e assim o termo da equação da taxa que representa a deposição de metais devido aos macroporos pode ser ignorado, isto é:

$$\frac{\varepsilon_M}{r_M} \ll \frac{\varepsilon_m}{r_m}$$

Adimensionalização do modelo:

Definindo as variáveis adimensionais:

$$u = \frac{c}{c_0}, \quad \zeta = \frac{x}{L}, \quad a = \frac{\varepsilon_M^0}{\varepsilon_m^0}, \quad b = \frac{r_{\text{mol}}}{r_m^0}, \quad f = \frac{r_m}{r_m^0}$$

$$p = (1 - b)^4, \quad h(u) = \frac{g(c)}{g(c_0)}, \quad \theta = \frac{g(c_0) t}{r_m^0 \rho_{dep}}, \quad \Phi = \frac{2g(c_0) \tau L^2}{(a+p)c_0 r_m^0 D_{mol}}$$

sendo o tempo adimensional ( $\theta$ ) a razão entre o tempo de uso do catalisador e o tempo necessário para que os microporos expostos à concentração de metais existente na superfície do catalisador,  $c_0$ , fiquem completamente obstruídos. Seus valores variam de 0 a 1 para sistemas monomodais, podendo chegar a 1,5 quando existe também macroporos no catalisador. ( $\Phi$ ) representa o módulo de Thiele.

Substituindo-se as variáveis acima obtém-se

$$\frac{d}{d\zeta} \left\{ \frac{a + f^2}{a+p} \left[ (1 - (b/f))^4 \right] \frac{du}{d\zeta} \right\} = \Phi^2 f h(u)$$

fazendo:

$$\Psi = \frac{a + f^2 \left[ (1 - (b/f))^4 \right]}{a+p}$$

podemos escrever:

$$\frac{d}{d\zeta} \left\{ \Psi \frac{du}{d\zeta} \right\} = \Phi^2 f u$$

$$\frac{df}{d\theta} = -h(u)$$

sujeito as seguintes condições de contorno:

$$\frac{du}{d\zeta}(0) = 0, \quad u(1) = 1, \quad f(0) = 1$$

O fator de efetividade do catalisador , definido como a razão da taxa de reação na partícula pela taxa inicial de reação na ausência de limitações a difusão intraparticular, é dado por:

$$\eta = \frac{1}{\Phi^2} \left\{ \int_0^1 \Phi^2 f u d \zeta \right\} = \int_0^1 f u d \zeta$$

e a taxa de reação por volume de catalisador por:

$$R = \frac{D_{mol}}{\tau L^2} \varepsilon_m^o c_0 (a+p) \Phi^2 \eta$$

O sistema monomodal apresenta uma atividade inicial superior , entretanto sua desativação ao longo do tempo é bastante acentuada, fazendo com que o valor da taxa de reação atinja níveis próximos a zero para um tempo em torno de 180 horas.

Neste trabalho utilizamos os seguintes valores :

$$k = 0,192721/h^{-1}$$

$$D_{mol} = 5,6988 * 10^{-3} m^2/h, \text{ difusividade calculada a partir da eq do m}$$

$$\rho_{dep} = 1.150,0 \text{ kg/m}^3$$

$$r_m^o = 5,6 * 10^{-9} \text{ m}$$

$$r_M^o = 1,0 * 10^{-7} \text{ m}$$

$$\varepsilon_M^o = 0,131$$

$$\varepsilon_m^o = 0,540$$

### 3. Modelagem da Precipitação dos Asfaltenos

A primeira aplicação de um modelo termodinâmico para precipitação de asfaltenos foi realizada por Komatsu (1986). A utilização do modelo consistia em prever a conversão máxima que poderia se obter de uma fração de óleo pesado a partir de seus constituintes, de modo que o coque produzido fosse em pequena quantidade.

Toru Takatsura (1986) empregou o modelo acima para simulação de um reator de hidrocrackeamento comercial conseguindo muito boa aproximação.

O objetivo deste trabalho é elaborar um modelo semelhante ao que os autores utilizaram a partir das correlações e premissas adotadas, uma vez que devido ao sigilo industrial algumas informações não foram reveladas.

#### 3.1 Critério Termodinâmico de Equilíbrio

Pelo critério de equilíbrio termodinâmico temos:

$$f(T, P, x_{i(1)}) = f(T, P, x_{i(2)}) \quad (3.1)$$

Ou seja a fugacidade do componente  $i$  no meio (1) é igual a fugacidade do mesmo componente no meio (2), o que pode ser rescrito como:

$$x_{i(1)} * \gamma (T, P, x_{i(1)}) * f(T, P) = x_{i(2)} * \gamma (T, P, x_{i(2)}) * f(T, P) \quad (3.2)$$

$$\text{ou seja: } x_{i(1)} * \gamma (T, P, x_{i(1)}) = x_{i(2)} * \gamma (T, P, x_{i(2)}) \quad (3.3)$$

Onde,  $x_{i(1)}$  é a fração molar do componente  $i$  no meio (1) e  $\gamma (T, P, x_{i(1)})$  é coeficiente de atividade no meio (1).

Se considerarmos que o meio (2) é constituído na sua totalidade do componente i, teremos que  $x_{i(2)}=1$  e consequentemente  $\gamma (T,P, x_{i(2)}) = 1$

$$x_{i(1)} * \gamma (T,P, x_{i(1)}) = 1 \quad (3.4)$$

Takatsura (1986) e Komatsu (1986) utilizaram a relação (3.4) para estimar a quantidade de asfaltenos solubilizada na mistura reacional. Os autores consideraram que o meio 2 era constituído por asfaltenos, que precipitaram da solução constituindo a mesofase, enquanto que o meio 1 era constituído por asfaltenos solubilizados na mistura. Neste caso o índice i se refere ao pseudo-componente asfalteno.

### 3.2 Desenvolvimento dos Termos do Equilíbrio

A teoria de Hildebrand considera que o coeficiente de atividade pode ser expresso por:

$$\gamma (T,P, x_{i(1)}) = \exp((V_i * A_{ij} * \phi_j^2)/RT) \quad (3.5)$$

onde

$$A_{ij} = ((\delta_i - \delta_j)^2 + 2 * L_{ij} * \delta_i * \delta_j) \quad (3.6)$$

Onde  $V_i$  é o volume molar do componente i,  $\phi_j$  é a fração volumétrica do outro componente, ou dos outros componentes,  $\delta_i$  é o parâmetro de solubilidade do componente i,  $L_{ij}$  é o parâmetro de interação binária dos componentes i e j, sendo que Diefendrof atribuiu todo efeito da temperatura em  $A_{ij}$  ao parâmetro  $L_{ij}$ . O parâmetro  $L_{ij}$  é retirado de gráfico,  $\delta_i$  se refere ao componente asfalteno,  $\delta_j$  se refere a mistura formada pelos outros componentes

Segundo Takatsura (1986) o parâmetro de solubilidade é dado por:

$$(1000)^{0.5} \delta_i = 14,8 - \frac{11,8}{1+C/H} \quad (3.7)$$

sendo  $\delta_i$  dado em (Mcal/m<sup>3</sup>) e C/H é a relação carbono hidrogênio do componente

O parâmetro de solubilidade da mistura é obtido em termos molares por:

$$\delta_m = \frac{\sum_{k=1}^{NC} x_k \cdot V_k \cdot \delta_k}{\sum_{k=1}^{NC} x_k \cdot V_k} \quad k \neq i \quad (3.8)$$

Onde  $x_k$  é a fração molar do componente k e  $V_k$  é o volume molar do componente k. Como informações sobre fração molar e volume molar são difíceis, precisamos propor um meio de se trabalhar com fração mássica e outro termo que seja mais fácil de trabalhar que o volume molar. Se multiplicarmos  $x_k \cdot V_k$  pelo número total de moles da mistura e multiplicarmos e dividirmos pelo peso molecular em gramas/mol podemos trabalhar em termos de massa.

$$x_k \cdot n \text{ moles} \cdot PM \cdot \frac{V_k}{PM_k} = \frac{\text{massa de k}}{\text{densidade de k } (\rho_k)} \quad (3.9)$$

Se dividirmos pela massa total teremos massa de k / massa total =  $X_k$ , assim  $\delta_m$  será dado por:

$$\delta_m = \frac{\sum_{k=1}^{NC} (X_k / \rho_k) \cdot \delta_k}{\sum_{k=1}^{NC} X_k / \rho_k} \quad k \neq i \quad (3.10)$$

Neste somatório consideramos que destilados, saturados, aromáticos e resinas possuem densidades parecidas, deste modo:

$$\delta_m = \frac{\sum_{k=1}^{NC} X_k \cdot \delta_k}{\sum_{k=1}^{NC} X_k} \quad k \neq i \quad (3.11)$$

A fração volumétrica é definida como a fração de volume ocupada pelos outros componentes, que em termos molares é representado por:

$$\phi_j = \frac{\left( \sum_{k=1}^{NC} x_k * V_k \right) - x_j * V_j}{\sum_{k=1}^{NC} x_k * V_k} \quad k = 1, n \quad (3.12)$$

Em termos mássicos temos, como já vimos anteriormente:

$$\phi_j = \frac{\left( \sum_{k=1}^{NC} x_k / \rho_k \right) - x_j / \rho_j}{\sum_{k=1}^{NC} x_k / \rho_k} \quad k = 1, n \quad (3.13)$$

Como a densidade de asfaltenos é diferente dos demais componentes podemos escrever:

$$\phi_j = \frac{X_{sat} + X_{arom} + X_{res}}{X_{sat} + X_{arom} + X_{res} + X_{asf} * \alpha} \quad (3.14)$$

$$\alpha = \frac{\rho_k}{\rho_{asf}} \quad (3.15)$$

Conseguimos assim definir um meio de obter  $A_{ij}$  e  $\phi$ , falta calcular  $x_{i(1)}$  que é a concentração molar de asfaltenos no meio (1), de modo a termos:

$$x_{i(1)} * \gamma(T, P, x_{i(1)}) = 1 \quad (3.4)$$

Sabemos que  $x_i = n_i / \sum_{k=1}^{NC} n_k$ , onde  $n_i$  é o numero de moles do componente  $i$  e como o número de moles de um componente é igual a sua massa dividida pelo seu peso molecular então:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^{NC} n_k} = \frac{\text{massa } i / PM_i}{\sum_{k=1}^{NC} \text{massa } k / PM_k} \quad (3.16)$$

Dividindo pela massa total temos

$$x_i = \frac{X_i / PM_i}{\sum_{k=1}^{NC} X_k / PM_k} \quad (3.17)$$

### 3.3 Sistema Fundamental de Equações

Para construção do diagrama ternário precisamos resolver o seguinte sistema de equações:

$$x_{i(1)} * \gamma(T, P, x_{i(1)}) = 1 \quad (3.4)$$

Sendo:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^{nc} n_k} = \frac{\text{massa } i / PM_i}{\sum_{k=1}^{nc} \text{massa } k / PM_k} \quad (3.16)$$

$$\gamma(T, P, x_{i(1)}) = \exp((V_i * A_{ij} * \phi_j^2) / RT) \quad (3.5)$$

Onde:

$$A_{ij} \phi_j^2 = ((\delta_i - \delta_m)^2 + 2 * L_{ij} * \delta_i * \delta_m) \phi_j^2 \quad (3.6)$$

$$\delta_m = \frac{(\sum_{k=1}^{nc} x_k * V_k * \delta_k)}{(\sum_{k=1}^{nc} x_k * V_k)} \quad k \neq i \quad (3.8)$$

$$\phi_j = \frac{X_{sat} + X_{arom} + X_{res}}{X_{sat} + X_{arom} + X_{res} + X_{asf} * \alpha} \quad (3.14)$$

$$\alpha = \frac{\rho_k}{\rho_{asf}} \quad (3.15)$$

Como veremos a seguir nos dados disponíveis para o ajuste não temos os valores do volume molar de asfaltenos ( $V_i$ ) e a relação entre densidades ( $\alpha$ ). Entretanto, podemos estimar estes valores a partir do diagrama ternário de Komatsu (1986). Para isso, manteremos em aberto somente o PM dos asfaltenos, utilizando os valores experimentais de fração molar, peso molecular, relação C/H e parâmetro  $L_{ij}$ .

Inicialmente utilizaremos o gráfico  $A_{ij} \cdot \Phi_j^2$  pela fração mássica (wt%) de asfaltenos, para ajuste de  $(\alpha)$ , enquanto que o valor do PM dos asfaltenos será obtido pela minimização do erro entre os valores obtidos para o volume molar, o qual é determinado pela equação abaixo:

$$-\frac{\ln[x_{asf}]}{(A_{ij} \cdot \phi_j^2)/RT} = V_{asf} \quad (3.18)$$

Note que as etapas de ajuste devem ser a minimização do erro em relação a  $A_{ij} \cdot \Phi_j^2$ , seguida da minimização do erro em relação ao Volume molar.

### 3.4 Dados utilizados para definir os parâmetros do Modelo Termodinâmico.

**Tabela 3 Dados obtidos do diagrama ternário apresentado por Komatsu (1986) para temperatura de 811K**

| % massica asfaltenos | % mássica resinas | % mássica saturados |
|----------------------|-------------------|---------------------|
| 7,5                  | 55                | 37,5                |
| 10                   | 59                | 31                  |
| 15                   | 63,5              | 21,5                |
| 20                   | 65                | 15                  |
| 25                   | 63,5              | 11,5                |
| 30                   | 61,5              | 8,5                 |

**Tabela 4 Dados obtidos do diagrama apresentado por Takatsura (1986) para o modelo de Difendorf a temperatura de 811K**

| % mássica de asfaltenos | parâmetro $A_{ij} \cdot \Phi_j^2$ |
|-------------------------|-----------------------------------|
| 10                      | 1,75                              |
| 8                       | 1,85                              |
| 6                       | 2,0                               |
| 4                       | 2,2                               |
| 2                       | 2,6                               |
| 1                       | 2,9                               |

**Tabela 5 Dados retirados de Takatsura (1986)**

| componente    | Peso Molecular | Relação H/C  |
|---------------|----------------|--------------|
| aromaticos I  | 350*-550**     | 1,56**-1,65* |
| aromáticos II | 470*- 853**    | 1,22*-1,33** |
| resinas       | 850*- 1074**   | 1,24**-1,26* |
| asfaltenos    | 2030*-4700**   | 0,90*-1,00** |

**Tabela 6 Dados retirados de Wiehe ( 1992)**

| componente | Peso Molecular | Relação H/C |
|------------|----------------|-------------|
| saturados  | ~ 690          | ~1,75       |
| aromáticos | 345- 442       | ~1,35       |
| resinas    | ~ 900          | ~1,21       |
| asfaltenos | 1550 - 2000    | ~0,91       |

Toru Takatsura (1986) não forneceu os dados sobre saturados e Wiehe (1992) não realizou discriminação entre as espécies de aromáticos.

Assumiremos que, a princípio, para asfaltenos H/C é igual a 1,00, conforme tem sido observado. Para resinas o valor de 1,25 que é a média do apresentado por Takatsura (1986). Nos saturados 1,75 que foi o valor obtido por Wiehe (1992). O valor para aromáticos será de 1,35 conforme Wiehe (1992).

O peso molecular para resinas será considerado inicialmente de 900, saturados 700, aromáticos 400. O peso molecular de asfaltenos será obtido durante o ajuste do volume molar de asfaltenos.

### 3.5 Ajuste dos Parâmetros do Modelo Termodinâmico

#### 3.5.1 Ajuste de $\alpha$

O parâmetro  $\alpha$  foi ajustado de modo a minimizar o erro entre  $A_{ij} \phi_j^2$ , dado pelo conjunto de equações abaixo e o valor de  $A_{ij} \phi_j^2$  fornecido por Takatsura (1986)

$$A_{ij} \phi_j^2 = ((\delta_i - \delta_m)^2 + 2 * L_{ij} * \delta_i * \delta_m) \phi_j^2 \quad (3.6)$$

Onde:

$$\delta_m = \frac{(\sum_{k=1}^{NC} X_k * V_k * \delta_k)}{(\sum_{k=1}^{NC} X_k * V_k)} \quad k \neq i \quad (3.8)$$

$$\phi_j = \frac{X_{sat} + X_{arom} + X_{res}}{X_{sat} + X_{arom} + X_{res} + X_{asf} * \alpha} \quad (3.14)$$

$$\alpha = \frac{\rho_k}{\rho_{asf}} \quad (3.15)$$

Com  $\alpha = 0,429738$  obtivemos:

**Tabela 7 Comparação entre valores do gráfico  $A_{ij} \cdot \Phi^2$  e do calculado fazendo  $\alpha = 0,429738$**

| wt% Asfaltenos | $A_{ij} \cdot \Phi^2$ da<br>extrapolação | $A_{ij} \cdot \Phi^2$<br>do modelo | erro relativo<br>% |
|----------------|------------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| 7,5            | 1,8898                                   | 1,9313                             | 2,2                |
| 10             | 1,7428                                   | 1,7842                             | 2,3                |
| 15             | 1,5356                                   | 1,5613                             | 1,7                |
| 20             | 1,3886                                   | 1,3932                             | 0,3                |
| 25             | 1,2745                                   | 1,2711                             | -0,3               |
| 30             | 1,1813                                   | 1,1547                             | -2,2               |

Obs: Erro relativo =  $(A_{ij} \cdot \Phi_j^2 \text{ modelo} - A_{ij} \cdot \Phi_j^2 \text{ extrap}) / A_{ij} \cdot \Phi_j^2 \text{ extrap}$

A seguir temos os gráficos de  $A_{ij} \cdot \Phi_j^2$  no modelo e  $A_{ij} \cdot \Phi_j^2$  pelo ajuste .vs. fração mássica de asfaltenos. O modelo se ajusta bem aos valores provenientes da correlação

Parâmetro  $A_{ij} \cdot \Phi_j^2$

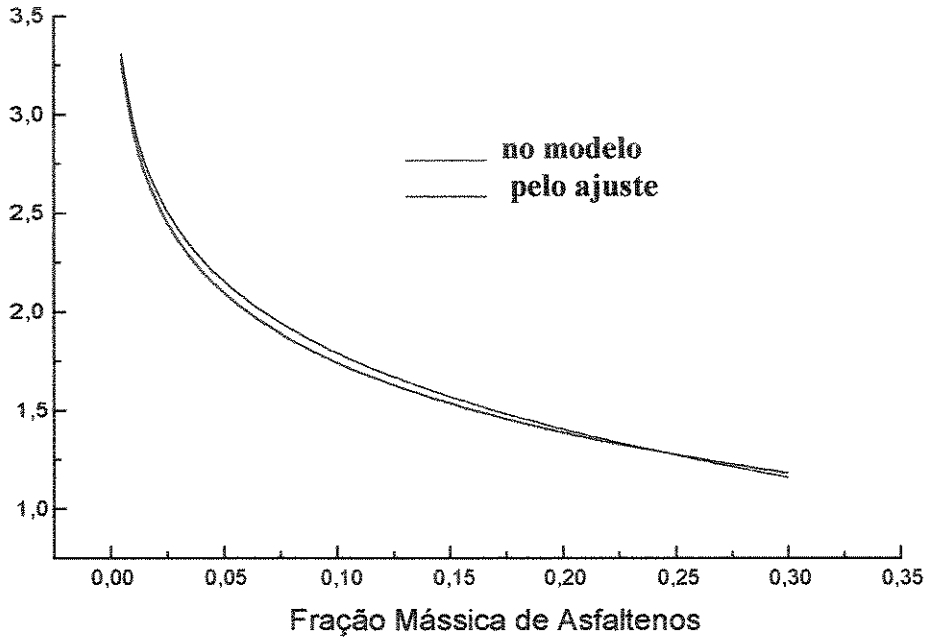


Figura 22 Gráfico de  $A_{ij} \cdot \Phi_j^2$  no modelo e  $A_{ij} \cdot \Phi_j^2$  pelo ajuste .vs. fração mássica de asfaltenos.

### 3.5.2 Ajuste do Volume Molar dos Asfaltenos

Uma vez ajustado  $\alpha$  e de posse das concentrações no equilíbrio de saturados, resinas e asfaltenos, em seis pontos da linha de amarração, podemos obter o volume molar dos asfaltenos variando o peso molecular dos asfaltenos, segundo a equação (3.19), de modo a minimizar o erro relativo entre os volumes encontrados .

$$\ln(x_{asf}) / (A_{ij} \cdot \phi_j^2) / RT = V_{asf} \quad (3.19)$$

onde:

$$x_{asf} = \frac{X_{asf}}{\sum_{k=1}^{nc} X_k / PM_k} \quad (3.16)$$

Variamos PM de 3000 a 5000 com incrementos de 100 .Com PM= 4500 o erro relativo médio apresentou o menor valor.

**Tabela 8** Comparação entre os valores coletados do Gráfico com os preditos pelo modelo

| wt% Asfaltenos | Volume molar<br>calculado<br>cm <sup>3</sup> /mol | erro relativo |
|----------------|---------------------------------------------------|---------------|
| 7,5            | 3546,59407                                        | 0,0020        |
| 10,0           | 3547,02415                                        | -0,0006       |
| 15,0           | 3566,99452                                        | 0,0001        |
| 20,0           | 3593,74241                                        | 0,0030        |
| 25,0           | 3585,48091                                        | -0,0037       |
| 30,0           | 3585,48091                                        | -0,0008       |
|                | média<br>3575,26532                               |               |

Obs: Erro relativo= ( Vol calc- Vol médio)/ Vol médio

Volume molar médio=3575.26532

Peso Molecular= 4500

Densidade dos asfaltenos=1,2586479 g/cm<sup>3</sup> a 538C

Densidade dos demais componentes=0,54121857 g/cm<sup>3</sup> a 538C

Densidade dos demais componentes calculada pelo Hysim=0,548 g/cm<sup>3</sup> a 538C (\*)

O erro relativo entre as densidades= (0,548-0,541)/0,541= 1,3%

(\*)Através do simulador Hysim foi realizada a estimativa da densidade da mistura pelos dados retirados da curva de destilação de óleo pesado fornecida pela PETROBRAS. Todos os componentes de temperatura de ebulição maior que 350°C foram considerados para o cálculo das propriedades termodinâmicas da mistura. Consideramos a mistura por pseudo-componentes baseados na temperatura de ebulição.

Visto todas as considerações realizadas até agora, obter um parâmetro com significado físico próximo ao calculado pelo Hysim confere certa credibilidade à metodologia e considerações feitas até agora.

**Tabela 9 Comparação de aromáticos em equilíbrio com asfaltenos com dados retirados de Komatsu (1986) e os valores preditos pelo modelo**

| wt% Asfaltenos | wt% Resinas<br>do gráfico | wt% Resinas<br>do modelo |
|----------------|---------------------------|--------------------------|
| 7,5            | 0,55                      | 0,551                    |
| 10,0           | 0,59                      | 0,592                    |
| 15,0           | 0,635                     | 0,635                    |
| 20,0           | 0,65                      | 0,645                    |
| 25,0           | 0,635                     | 0,636                    |
| 30,0           | 0,615                     | 0,613                    |

Como verificamos na tabela acima a concordância entre os dados do gráfico e a predição do modelo é muito boa.

### 3.6 Forma Diferencial da Variação da Quantidade de Asfaltenos Precipitados, com a Variação de Cada Pseudo-Componente

Para empregarmos o modelo termodinâmico de precipitação de asfaltenos junto com o modelo cinético reacional precisamos desenvolver a forma diferencial da variação da quantidade de asfaltenos precipitados com a variação de cada pseudo-componente na mistura. Isto é obtido diferenciando os termos do modelo termodinâmico em relação a cada pseudo-componente. A equação de equilíbrio pode ser aplicada para qualquer número de pseudo-componentes na mistura ( embora nos itens anteriores só 3 tenham sido considerados). O valor da concentração de saturação de asfaltenos será dada por:

Da equação (3.18) temos que : 
$$\frac{-\ln(x_{asf})}{\phi_j^2} = \frac{V_{asf}}{RT} A_{ij}$$

onde: 
$$\phi_j = \frac{(1 - X_{asf})}{(1 - X_{asf} * (1 - \alpha))} \quad (3.14) \quad A_{ij} = [(\delta_m - \delta_k)^2 - 2 * L_{ij} * \delta_m * \delta_{asf}] \quad (3.6)$$

$$\delta_m = \frac{\sum_{k=1}^{NC} X_k \delta_k}{\sum_{k=1}^{NC} X_k} \quad (3.8)$$

$$x_{asf} = \frac{X_{asf} / PM_{asf}}{\sum_{k=1}^{NC} X_k / PM_k} \quad (3.16)$$

Rearranjando temos:

$$\frac{-\ln(x_{asf})}{\phi_j^2} = \frac{V_{asf}}{RT} A_{ij} \quad (3.20)$$

Derivando o lado esquerdo em relação a  $X_k$  obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial X_k} \frac{-\ln(x_{asf})}{\phi^2} = \left[ -\frac{1}{x_{asf}} \left[ \frac{1}{PM_{asf} * S} - \frac{X_{asf}}{PM_{asf}^2 * S^2} + \frac{\ln(x_{asf})}{\phi^3} \left[ \frac{1}{(1 - X_{asf} * (1 - \alpha))} + \frac{(1 - X_{asf}) * (1 - \alpha)}{(1 - X_{asf} * (1 - \alpha))^2} \right] \right] \frac{\partial X_{asf}}{\partial X_k} - \frac{1}{x_{asf}} \left[ \frac{X_{asf}}{PM_i PM_{asf} * S^2} \right] \right] \quad (3.21)$$

$$\text{onde } S = \sum_{k=1}^{NC} \frac{X_k}{PM_k}$$

$$\frac{\partial}{\partial X_k} \frac{-\ln(x_{asf})}{\phi_j^2} = F(X_{asf}, X_k) * \frac{\partial X_{asf}}{\partial X_k} - G(X_{asf}, X_k) \quad (3.22)$$

Derivando o lado direito em relação a  $X_k$  obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial X_k} \frac{V_{asf} A_{ij}}{RT} = 2 * \frac{V_{asf}}{RT} \left[ [(\delta_m - \delta_{asf}) - L_{ij}] * \left[ \sum_{i=1}^{FC} \frac{\delta_i}{X_i} - \sum_{k=1}^{NC} \frac{X_k \delta_k}{\left( \sum_{k=1}^{NC} X_k \right)^2} \right] \right] = H(X_k) \quad (3.23)$$

Assim:

$$\frac{\partial X_{asf}}{\partial X_k} = \frac{H(X_k) + G(X_{asf}, X_k)}{F(X_{asf}, X_k)} \quad (3.24)$$

Finalmente, a forma diferencial da variação da concentração de saturação de asfaltenos pela variação dos Pseudo Componentes será dada por:

$$\frac{d X_{asf}}{d z} = \sum_{k=1}^{NC} \frac{\partial X_{asf}}{\partial X_k} * \frac{d X_k}{d z} \quad k \neq \text{Asfaltenos}$$

Assim

$$\frac{d X_{asf}}{d z} = \sum_{k=1}^{NC} \frac{[H(X_k) + G(X_{asf}, X_k)]}{F(X_{asf}, X_k)} \frac{d X_k}{dz} \quad (3.25)$$

Sendo que  $\frac{d X_k}{dz}$  é a taxa de variação do pseudo-componente k com z. Nesta dissertação esta taxa será proveniente das equações das reações de hidrocraqueamento térmico e catalítico e z será o comprimento do reator.

A expressão (3.25) representa a variação da fração mássica de asfaltenos em equilíbrio na mistura. Quando a quantidade de asfaltenos presente for maior haverá a formação de mesofase, devido a precipitação de asfaltenos.

## 4. Modelos Cinéticos

### 4.1. Modelo Cinético Térmico:

A cinética reacional do hidrocrackeamento é comumente separada em térmica e catalítica e os modelos da literatura não consideram o efeito da formação de mesofase e sua relação com o coque. Isto impede o uso conjunto destes modelos para prever a quantidade de coque formada, uma vez que este depende da quantidade de asfaltenos precipitados. Para contornar este problema, devemos alterar os modelos de modo a representarem a dinâmica da mesofase e com isso obtermos estimativas mais confiáveis a respeito da formação de coque. Desta forma, o uso conjunto dos modelos cinético térmico e catalítico implica em transformações na quantidade de mesofase formada, que precisa ser conhecida para determinar o coque formado.

Assim, os modelos precisam considerar a separação de fases e diferenciar o comportamento cinético de cada fase separadamente. Isto pode ser elaborado tanto para a cinética térmica quanto catalítica distintamente e depois devemos relacioná-las. O propósito deste capítulo é a proposição de modelos mais complexos, que considerem a separação de fases a partir de modelos já existentes na literatura.

Primeiramente, devemos considerar o caso térmico, que é mais simples de ser tratado, em seguida o catalítico e finalmente será proposto um modelo que englobe os dois casos e considere tanto a eficiência catalítica como a perda de atividade.

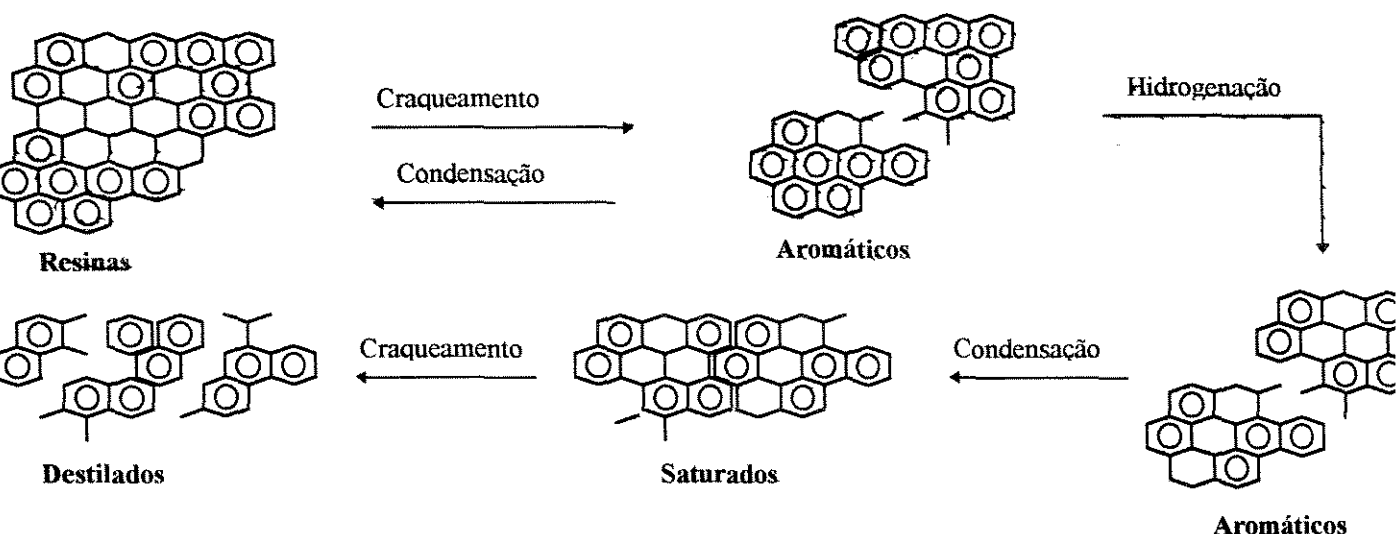
O modelo cinético térmico se baseia no proposto por Koseoglu (1987) no qual o autor considerou que o coque se forma em relação ao total dos asfaltenos, segundo uma cinética de primeira ordem e após um tempo morto. Com este tipo de ajuste perde-se toda a informação sobre a quantidade de coque durante o tempo morto, e como estamos interessados na formação de coque nos primeiros minutos de reação (durante o período do tempo morto), precisamos alterar este modelo. Isto será obtido relacionando o coque com a mesofase. Assim passaremos a ter um sistema não linear, eliminando o tempo morto e obtendo a variação da quantidade de coque ao longo de todo intervalo de tempo.

Para relacionarmos o coque com a mesofase precisamos determinar tanto a quantidade de asfaltenos que se precipita, quanto a dinâmica reacional da mesofase. Como existe pouca informação sobre o comportamento cinético da mesofase, consideramos que seu comportamento se assemelhava ao observado nas frações solubilizadas de asfalto.

Portanto as principais considerações adotadas na cinética térmica são:

- a) A mesofase se forma segundo o modelo termodinâmico desenvolvido previamente.
- b) A mesofase se forma irreversivelmente.
- c) A cinética de decomposição de asfaltenos para resinas é a mesma tanto para os asfaltenos solubilizados como para a mesofase.
- d) A condensação de resinas gera asfaltenos, que podem vir a constituir a mesofase.
- e) O coque provem unicamente da mesofase.

As duas primeiras considerações se devem aos aspectos termodinâmicos e são já consagradas na literatura. As três últimas considerações se referem ao aspecto cinético, se baseiam na suposição de que não há transformações moleculares na precipitação, de modo que as moléculas podem hidrocraquear como se estivessem solvatadas em solução.

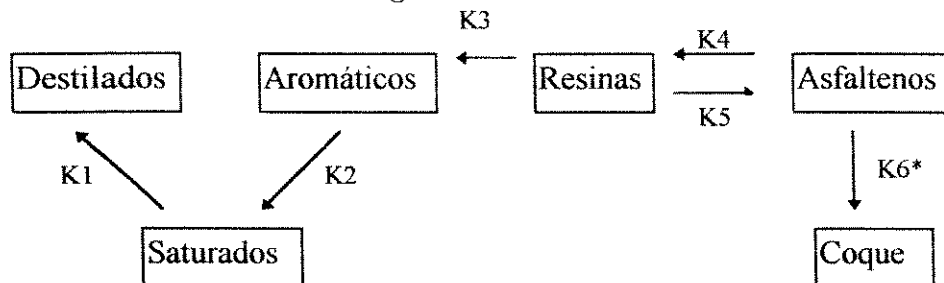


**Figura 23 Conversão dos pseudo-componentes ( exceto asfaltenos ) segundo a cinética térmica**

A figura 24 ilustra as relações entre os pseudo-componentes, que envolvem o modelo de Koseoglu (1987) e o modelo modificado. As setas indicam a o sentido da

conversão dos compostos, a seta com três asteriscos indica a precipitação termodinâmica irreversível. O valor de  $K_6$  é diferente de  $K_6^*$ , pois o primeiro se relaciona a quantidade de asfaltenos precipitada, enquanto o segundo a totalidade de asfaltenos em solução.

### Modelo Térmico de Koseoglu



### Modelo Térmico com Separação de fases

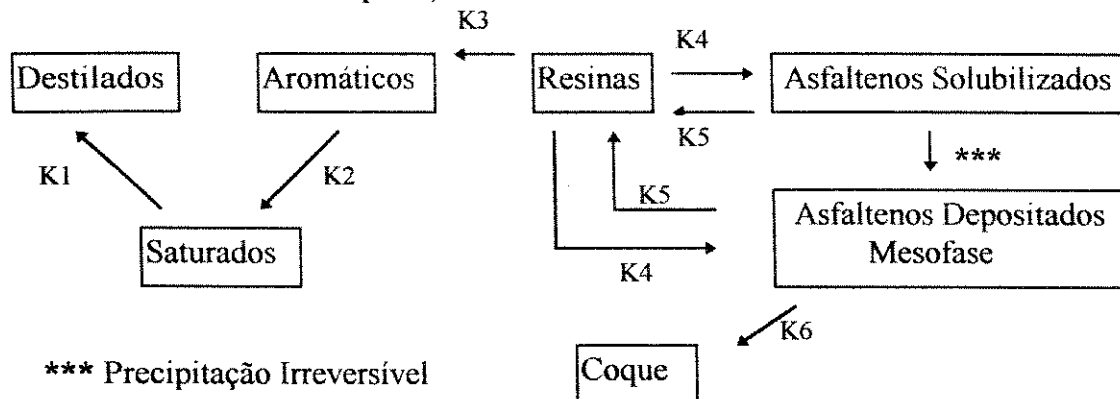


Figura 24 as relações entre os pseudo-componentes no modelo de Koseoglu e no modelo modificado

Os valores das constantes para o modelo modificado a 693 K são dadas por:

$$k_1=0.7183$$

$$k_2=0.9017$$

$$k_3=0.3114$$

$$k_4=3.5920$$

$$k_5=1.3052$$

$$k_6=0.201868$$

$$k_6^*=0.1575$$

As equações para o modelo modificado são:

$$\frac{d X_{dest}}{dt} = K1 * X_{sat} \quad (4.1)$$

$$\frac{d X_{sat}}{dt} = K2 * X_{arom} - K1 * X_{sat} \quad (4.2)$$

$$\frac{d X_{arom}}{dt} = K3 * X_{res} - K2 * X_{arom} \quad (4.3)$$

$$\frac{d X_{res}}{dt} = K5 * (X_{asfsol} + X_{asfmeso}) - K3 * X_{res} - K4 * X_{res} \quad (4.4)$$

$$\frac{d X_{asfsol}}{dt} = \frac{X_{asfsol}}{X_{asf}} * K4 * X_{res} - K5 * X_{asfsol} - [ \text{taxa de precipitação} ] \quad (4.5)$$

$$\frac{d X_{asfmeso}}{dt} = \frac{X_{asfmeso}}{X_{asf}} * K4 * X_{res} - K5 * X_{asfmeso} - K6 * X_{asfmeso} + [ \text{taxa de precipitação} ] \quad (4.6)$$

$$\frac{d X_{coq}}{dt} = K6 * X_{asfmeso} \quad (4.7)$$

sendo  $X_{asfmeso} + X_{asfsol} = X_{asf}$ , onde o subscrito “asfsol” indica os asfaltenos em solução e “asfmeso” os asfaltenos em mesofase.

O modelo diferencial de variação da quantidade de asfaltenos em equilíbrio na mistura com a variação dos demais pseudo-componentes, desenvolvido no capítulo 3, nos fornece a variação da fração mássica de asfaltenos em saturação na mistura com a variação dos demais pseudo-componentes. Quando a concentração de asfaltenos for maior que a de saturação ocorrerá a precipitação, caso contrário a taxa de precipitação será igual a zero. Assim obtemos a fração mássica de mesofase pela variação da quantidade de asfaltenos em saturação.

Se  $X_{asfsol} > X_{asfsat} \Rightarrow$  precipita , sendo o subscrito “sat” indicativo de saturação

Se  $X_{asfsol} \leq X_{asfsat} \Rightarrow$  não precipita

### 4.1.1 Metodologia de ajuste da Constante Cinética de Formação de Coque

Pelos dados de Koseoglu (1987) sabemos as concentrações dos pseudo-componentes no começo da reação e no momento inicial da formação de coque. Contudo o tempo morto desde o começo da reação até o início da formação de coque precisou ser estimado. Isto pôde ser realizado verificando o intervalo de tempo, em que partindo da concentração inicial de pseudo componentes atingiríamos as concentrações do início da formação de coque. Durante este intervalo de tempo ( 1h 05 min) consideramos a constante de formação de coque igual a zero ( $K_6^* = 0$ ). De posse do tempo morto passamos ao ajuste do novo modelo.

O nosso objetivo é relacionar a produção de mesofase com o coque. Isto envolve duas etapas, a primeira consiste em estabelecer os valores de peso molecular e da relação C/H dos pseudo-grupos, para o modelo de solubilidade, a segunda é ajustar a constante cinética  $K_6$ , uma vez que consideramos que as constantes  $K_4$  e  $K_5$  são as mesmas para os asfaltenos precipitados e solubilizados.

Em relação aos pesos moleculares e a relação C/H, utilizaremos os valores encontrados na literatura, considerando estes inalterados ao longo da reação.

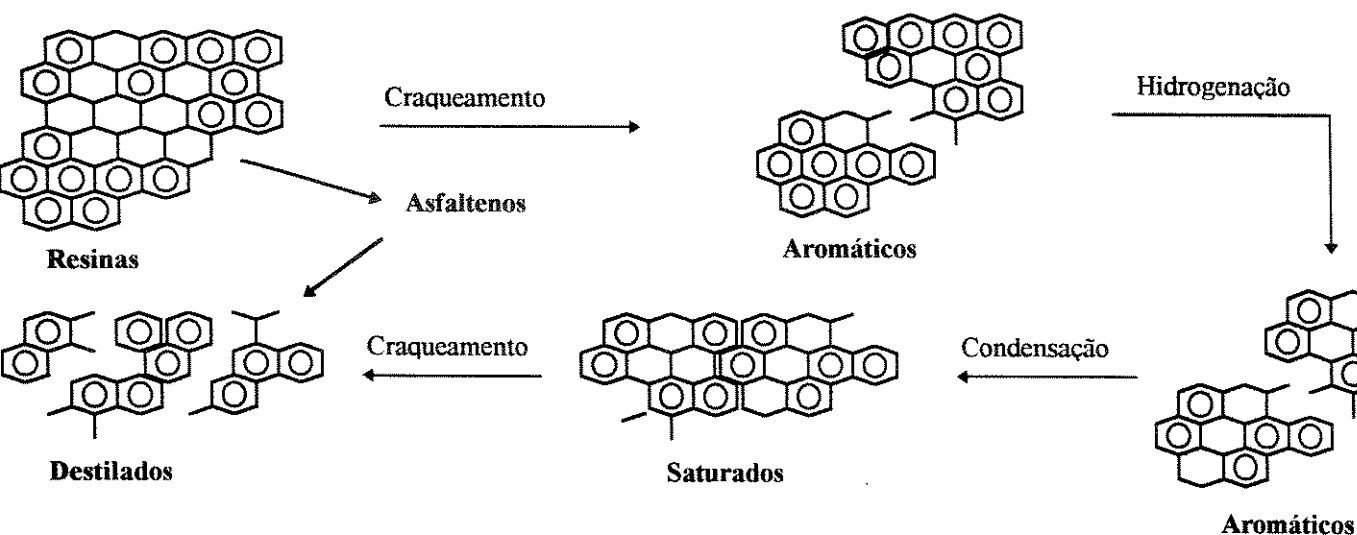
Uma vez que  $K_4$  e  $K_5$  são fixos, o único parâmetro de ajuste do modelo será  $K_6$ . Consideramos que a partir de duas horas de reação do modelo de Koseoglu (1987) o valor do coque formado seria igual ao do novo modelo. Assim,  $K_6$  foi ajustado de modo a reproduzir a formação de coque a partir de 2 horas de reação conforme o modelo de Koseoglu (1987). A metodologia de ajuste consistiu em estabelecer um intervalo onde estaria a constante, de limite superior  $K_6^+$ , inferior  $K_6^-$  e intermediário  $K_6'$ . Verificamos o coque produzido pelas três constantes. Comparamos estes valores com o coque do modelo de Koseoglu (1987) e estabelecemos um novo intervalo e a partir deste intervalo um novo valor intermediário. Procedemos desta forma até que a diferença entre os valores intermediários fosse menor que  $10^{-6}$ .

## 4.2. Modelo Cinético Catalítico:

Como vimos o hidrocraqueamento é termicamente dirigido, embora o uso de catalisador influencie a dinâmica da reação. Os modelos cinéticos catalíticos apresentados na literatura não abordam a reação fazendo a distinção entre cinética térmica e catalítica, apesar disso, devemos ter em mente que as cinéticas térmicas e catalíticas ocorrem paralelamente.

Um erro comum é considerar que a cinética catalítica descreve somente o efeito do catalisador. Pois ao desprezarmos o efeito térmico estaremos desconsiderando uma parte importante da dinâmica reacional. Nosso propósito é elaborar um modelo que efetue uma distinção entre a cinética térmica e a catalítica, permitindo observar a influência do catalisador e da mesofase na formação de coque. Para isso partiremos de um modelo que englobe as duas cinéticas e por meio de algebrismo obteremos a cinética térmica deixando a cinética “puramente” catalítica.

Koseoglu (1988) apresentou os resultados para cinética catalítica do resíduo de vácuo de Atabasca, contudo não apresentou um modelo cinético que ajustasse estes dados. Assim, efetuaremos um ajuste nestes dados, para em seguida realizarmos a distinção entre as cinéticas.

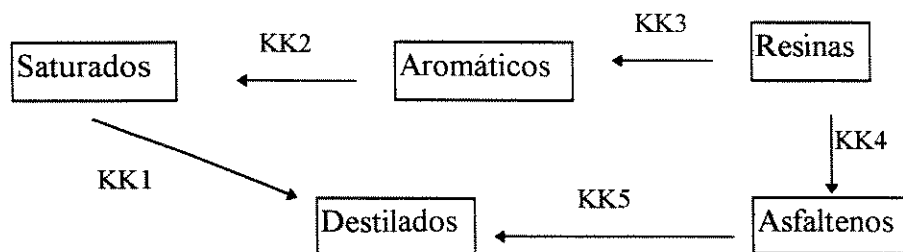


**Figura 25** Relação entre os pseudo-componentes para o modelo catalítico.

### 4.2.1 O Modelo Cinético Catalítico:

Propomos para o ajuste de dados o seguinte modelo ilustrado abaixo:

#### Modelo Cinético Catalítico



**Figura 26** Relação entre os pseudo-componentes para o modelo cinético catalítico

Utilizamos o software estatística para realizar o ajuste dos dados e obter o valor das constantes. A temperatura de 693K teremos:

$$kk1=0.26218$$

$$kk2=0.52956$$

$$kk3=0.45190$$

$$kk4=0.33718$$

$$kk5=2.70100$$

As diferenças entre este modelo para o de cinética térmica consiste em considerar que os aromáticos não se condensam a resinas, e que os asfaltenos ficam aderidos a superfície do catalisador produzindo destilados e não formando resinas. Além disso consideramos que a mesofase tem comportamento cinético igual ao dos asfaltenos solubilizados. A viabilidade deste modelo se deve a alta quantidade de catalisador utilizada na obtenção dos dados, 0,004 Kg de catalisador para 0,040 Kg de resíduo. As equações da reação são mostradas a seguir:

$$\frac{d X_{dest}}{dt} = KK1 * X_{sat} + KK5 * X_{asf} \quad (4.7)$$

$$\frac{d X_{sat}}{dt} = KK2 * X_{arom} - KK1 X_{sat} \quad (4.8)$$

$$\frac{d X_{arom}}{dt} = KK3 * X_{res} - KK2 * X_{arom} \quad (4.9)$$

$$\frac{d X_{res}}{dt} = - KK3 * X_{res} - KK4 * X_{res} \quad (4.10)$$

$$\frac{d X_{asf}}{dt} = KK4 * X_{res} - KK5 * X_{asf} \quad (4.11)$$

#### 4.2.2 O modelo Cinético, a Partir das Cinéticas Térmica e Catalítica

Autores como Koseoglu (1988), apresentam dados em termos de massa de catalisador já englobando as duas contribuições térmicas e catalíticas, ou seja, as expressões da literatura apresentam a contribuição da cinética térmica mascarada dentro da constante da taxa catalítica. Nesse trabalho tenta-se separar as contribuições para obtermos expressões da cinética puramente catalítica.

Taxa de Variação de i = taxa de Variação devido a efeito térmico de i + taxa de Variação devido a efeito catalítico de i

Ou ainda:

$$\frac{d X_i}{dt} = \frac{d X_{i(term)}}{dt} + \frac{d X_{i(cat)}}{dt} \quad (4.12)$$

$$\text{rearranjando } \frac{d X_{i(cat)}}{dt} = \frac{d X_i}{dt} - \frac{d X_{i(term)}}{dt} \quad (4.13)$$

mas a taxa de formação catalítica esta sujeita a fatores de eficiência e a variações na massa de catalisador utilizada, chamando a primeira de  $\eta$  e a segunda de  $\beta$  podemos escrever

$$\eta^*\beta * \frac{d X_{i(cat)}}{dt} = \eta^*\beta * \frac{d X_i}{dt} + \eta^*\beta * \frac{d X_{i(term)}}{dt} \quad (4.14)$$

Estamos interassados na variação de um componente  $i$  com massa e eficiência diferentes. Denominando esta variação de  $i$  por variação de  $i$  genérico, mantendo  $X_i$  como referência ao valor do modelo cinético inicial, temos:

$$\frac{d X_{i(genérico)}}{dt} = \frac{d X_{i(term)}}{dt} + \eta^*\beta * \frac{d X_{i(cat)}}{dt} \quad (4.15)$$

assim:

$$\frac{d X_{i(genérico)}}{dt} = \frac{d X_{i(term)}}{dt} + \eta^*\beta * \frac{d X_i}{dt} - \eta^*\beta * \frac{d X_{i(term)}}{dt} \quad (4.16)$$

Que pode ser reescrito como:

$$\frac{d X_{i(genérico)}}{dt} = \eta^*\beta * \frac{d X_i}{dt} + (1-\eta^*\beta) * \frac{d X_{i(term)}}{dt} \quad (4.17)$$

Desta forma a variação de um componente  $i$  para uma certa massa de catalisador e uma eficiência pode ser escrita por meio das taxas de variação da cinética térmica e das taxas de variação de  $i$  sujeito a condições fixas de catalizador e eficiência.

## 4.4. Modelagem da Formação de Coque no Catalisador

Como já vimos o coque depositado no catalisador pode ser tanto reversível como irreversível, sendo este último o responsável pela perda de atividade do catalisador. A literatura considera que o coque irreversível seja proveniente da fração asfáltica e ocorre simultaneamente com a demetalização. Gualda (1996), estimou a densidade do coque irreversível como  $1.15\text{g/cm}^3$ , sendo constituído de 8% de Vanádio.

Para encontrarmos a constante da taxa de deposição no reator, faremos um balanço de massa, onde consideramos que o coque seja devido a fração asfáltica e o coque tenha a composição determinada por Gualda (1996). Além disso, consideramos conversão de 100% de asfaltenos, produzindo coque e destilados.

Seja:

Base de massa de asfaltenos: BM

Fração de metais nos asfaltenos:  $f_M$

Fração de metais no coque:  $f_C$

|                 | Início           | No catalisador                 | Nos destilados                     |
|-----------------|------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Vanádio         | $BM * f_M$       | $BM * f_M$                     | 0.0                                |
| Hidrocarbonetos | $BM * (1 - f_M)$ | $\frac{BM * f_M}{f_C}$         | $BM * (1 - f_M - \frac{f_M}{f_C})$ |
| Total           | BM               | $BM * (f_M + \frac{f_M}{f_C})$ | $BM * (1 - f_M - \frac{f_M}{f_C})$ |

A seletividade entre as taxas de formação de destilados e de formação de coque é igual à relação entre massa de destilados formados e a massa de coque produzido.

Portanto:

$$\text{taxa de produção de destilados} = \text{BM} * [1 - f_M - (f_M / f_C)] \quad (4.18)$$

$$\text{taxa de produção de Coque} \quad \text{BM} * [f_M + (f_M / f_C)]$$

$$\text{taxa de produção de destilados} = [1 - f_M - (f_M / f_C)] \quad (4.19)$$

$$\text{taxa de produção de Coque} \quad [f_M + (f_M / f_C)]$$

Como ambas as taxas são proporcionais a concentração de asfaltenos , obtemos a partir da equação (4.19 ) a constante da taxa de deposição de coque. A constante da taxa de produção de destilados  $2,701/\text{h}^{-1}$  , para a produção de coque obtivemos  $0,192721/\text{h}^{-1}$ , considerando  $f_M = 740\text{ppm}/ (15\% \text{ asfaltenos na mistura}) = 0.004933$  e  $f_C = 8\%$ . Como a desmetalização ocorre simultâneamente com a conversão de asfaltenos a destilados e a coque, e assumindo a concentração de metais na fração asfáltênica constante e igual a  $f_M$ , temos que a taxa de desmetalização será igual a taxa de produção de destilados somada a taxa de produção de coque, ambas multiplicadas pela fração mássica de metais nos asfaltenos. Desta forma, a taxa de desmetalização será  $(K_{\text{dest}} + K_{\text{coque}}) * f_M$  fração mássica de asfaltenos, assim a taxa de desmetalização será  $0.0142757\text{h}^{-1} * \text{fração de asfaltenos}$ , ou ainda, como  $f_M$  fração mássica de asfaltenos = fração mássica de metais ,a taxa de desmetalização será igual a  $2,892821\text{h}^{-1} * \text{fração mássica de metais}$  .A taxa utilizada para catalisador de demetalização por Pereira (1990) foi de  $0,03178/\text{h}^{-1}$  , um valormuito menor que o obtido por nós. Atribuímos isso a diferença entre os catalisadores.

#### 4.5. Difusão de Asfaltenos

Treybal (1981), apresenta como correlação para a difusividade de moléculas no meio líquido:

$$D_i = \frac{1.38 * 10^{-23} T}{6 * \pi * \mu_{\text{mis}} * r_a} \quad (4.20)$$

$$6 * \pi * \mu_{\text{mis}} * r_a$$

Onde:

$D_i$  : Difusividade do componente  $i$  (  $\text{cm}^2/\text{s}$  )

$T$  : Temperatura ( K )

$\pi$  : 3.1415....

$\mu_{\text{mis}}$  : Viscosidade da mistura ( cp )

$r_a$  : Raio da molécula ( m )

Takatsuka (1989), apresenta a seguinte correlação:

$$D_{\text{asf}} = 1,57 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-1,75 \cdot 10^3 / (RT)), \text{ sendo } R = 1987 \text{ Kcal/gmol.K} \quad (4.21)$$

A constante oriunda da correlação de Treybal (1981) foi  $1,2776 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

A constante proposta por Takatsura (1989) foi  $1,583 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Existe uma boa concordância entre as taxas e nesta dissertação utilizamos o valor de Takatsura (1989).

## 4.6. Aplicação do Modelo Cinético nas Regiões de Fluxo Ascendente e Descendente do Reator de Hidroconversão:

O objetivo deste item é obter as equações matemáticas que descrevem as reações de hidrocrackeamento catalítico e térmico no reator de hidroconversão. Apresentaremos as considerações adotadas para estabelecer a equação do balanço de massa, que em conjunto com as equações das taxas constituirá o modelo do reator.

### 4.6.1 Balanço de Massa

A expressão geral do balanço de massa do componente  $i$ , na fase  $k$ , em coordenadas cilíndricas é dada por:

$$\frac{d}{dt} (\epsilon_k \cdot \rho_k \cdot C_i) = -\text{div} (\epsilon_k \cdot U \cdot \rho_k \cdot C_i) + \text{div} (D_k \cdot \epsilon_k \cdot \text{grad} (\rho_k \cdot C_i)) + \epsilon_k \cdot TF \quad (4.22)$$

Variação local                      termo convectivo                      termo dispersivo                      termo fonte

Onde:

$U$  = vetor velocidade na fase  $k$ .

$D_k$  = coeficiente de dispersão na fase  $k$

$C_i$  = fração mássica local do componente  $i$

$\varepsilon_k$  = fração volumétrica da fase  $k$

TF representa os termos de reação e transferência de massa entre as fases.

Considerações:

- Turbulência do leito favorece a transferência de calor e massa de modo que o sistema pode ser considerado isotérmico, sendo desnecessário equacionar e resolver o balanço de energia.

- A operação ocorre no estado estacionário.

- A variação das propriedades do óleo é pequena e não interfere na fluidodinâmica do reator.

- A reação ocorre na fase líquida contendo o catalisador.

Desta forma teremos:

$$\underbrace{\varepsilon_L \rho_L \cdot U \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z}}_{\text{Convecção}} - \underbrace{\rho_L \cdot \frac{\partial}{\partial z} (r D_r \cdot \varepsilon_L \frac{\partial C_i}{\partial z})}_{\text{Dispersão radial}} - \underbrace{D_z \cdot \rho_L \cdot \varepsilon_L \cdot \frac{\partial}{\partial z} (\frac{\partial C_i}{\partial z})}_{\text{Dispersão axial}} + \underbrace{\varepsilon_L TF}_{\text{reação}} = 0 \quad (4.23)$$

Onde:  $D_r$ - coeficiente de dispersão radial do líquido

$D_z$ - coeficiente de dispersão axial do líquido

Uma análise da ordem de magnitude dos termos da equação acima sugere que o fenômeno da convecção é mais significativo que o fenômeno da dispersão. Assim como aproximação podemos escrever a equação do balanço de massa por:

$$\varepsilon_L \rho_L \cdot U \cdot \frac{d C_i}{dz} = - \varepsilon_L TF \quad (4.24)$$

O efeito da turbulência na reação é considerado através do perfil radial turbulento de velocidades do líquido ( $U_L$ ), que leva em conta a viscosidade efetiva do líquido.

## 5. Modelo da Eficiência do Catalisador

Apresentamos na revisão bibliográfica as equações para descrever a variação da eficiência do catalisador quando há deposição nos poros, desenvolvidas por Pereira (1990) e utilizadas por Abreu (1995), utilizando o método da perturbação. Neste capítulo verificaremos o efeito da geometria do grão do catalisador na eficiência inicial, onde compararemos o modelo de cálculo de eficiência para uma geometria qualquer com o modelo de cálculo para geometria esférica. Em seguida apresentaremos uma solução numérica para o conjunto de equações de Pereira (1990) e compararemos a solução com a obtida por Abreu (1995).

### 5.1 - Efeito da Geometria

As equações desenvolvidas por Pereira (1990) consideram uma geometria genérica. Desejamos verificar a validade desta consideração comparando com a geometria esférica. Para isto, apenas como exemplo, desconsideramos o efeito de deposição de coque do metal no catalisador de modo a podermos proceder uma integração analítica para os dois casos considerados.

#### 5.1.1 - Modelo Aproximado para Geometria Genérica

$$D_e \frac{d^2C}{dx^2} = k * C$$

Taxa de Transferência de massa

Taxa de reação

onde: C é a concentração de reagente

$D_e$  é coeficiente de difusão

x posição na partícula em coordenadas generalizadas, x vale L na superfície do catalisador.

Condições de contorno:

$$\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad C(x=L) = C_0$$

Chamando o Volume do grão de  $V$  e sua Área superficial de  $A$ , determinamos o comprimento característico  $L$  por:

$$L = V / A \quad (\text{para esfera } L = R/3)$$

Denominando:

$$q = x / L$$

$$u = C / C_0$$

Temos:

$$u = \frac{\cosh((k/D_e)^{0.5} * L * q)}{\cosh((k/D_e)^{0.5} * L)} \quad 0 \leq q \leq 1 \quad \text{ou} \quad 0 \leq x \leq L$$

A eficiência será dada por:

$$\eta = \frac{\int_0^L C \, dV}{C_0 * \int_0^L dV} = \frac{C_0 * \int_0^L u A \, dx}{C_0 * \int_0^L A \, dx} = \frac{\int_0^L u \, dx}{\int_0^L dx} = \frac{\int_0^1 u \, dq}{\int_0^1 dq} = \int_0^1 u \, dq$$

Assim, para o caso de uma partícula esférica:

$$\eta = \frac{\tanh((k/D_e)^{0.5} * R/3)}{((k/D_e)^{0.5} * R/3)}$$

### 5.1.2 - Modelo Exato para Geometria Esférica

$$D_e * \frac{1}{r^2} * \frac{d}{dr} (r^2 * \frac{dC}{dr}) = k * C \quad (5.1)$$

Taxa de Transferência de massa

Taxa de reação

onde:  $C$  é a concentração de reagente

$D_e$  é coeficiente de difusão

$r$  posição na partícula em coordenadas esféricas,  $r$  vale  $R$  na superfície do catalisador e  $0$  no centro.

Condições de contorno:

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{e} \quad C(r=R) = C_0$$

Desenvolvendo obtemos:

$$C = C_0 \frac{\sinh((k/D_e)^{0.5} * r)}{\sinh((k/D_e)^{0.5} * R)} * \frac{R}{r} \quad 0 \leq r \leq R \quad (5.2)$$

A eficiência será dada por:

$$\eta = \frac{\int_0^R C * 4 * \pi * r^2 dr}{C_0 * 4 * \pi * R^2} = \frac{3}{R^2} * \int_0^R \frac{\sinh((k/D_e)^{0.5} * r) * r * dr}{\sinh((k/D_e)^{0.5} * R)} \quad (5.3)$$

Assim:

$$\eta = \frac{1}{(k/D_e * R^2/3)} * \left[ \frac{R * (k/D_e)^{0.5}}{\tanh((k/D_e)^{0.5} * R)} - 1 \right] \quad (5.4)$$

### 5.1.2 - Comparação Entre o Modelo Aproximado para Geometria Genérica e o Modelo Aproximado para Geometria Esférica .

A comparação entre os dois modelos para as nossas condições de operação com  $D_e = 5,6988 * 10^{-3} \text{ m}^2/\text{h}$ ,  $k = 0,0142757 \text{ h}^{-1}$  e  $R = 1,0 * 10^{-3} \text{ m}$ , houve erro relativo em relação a esfera de cerca de 16,8%. Como a esfera representa o caso mais crítico, para outras geometrias o erro é menor (para placa plana o erro vale zero).

## 5.2. - Resolução do Modelo para Geometria Genérica .

### 5.2.1 - Método da Perturbação .

Abreu ( 1995), utilizou as equações propostas por Pereira (1990) solucionadas pelo método da perturbação. O autor considerou que  $u(\xi)$  poderia ser escrito em termos de  $\theta$  como:

$$u(\xi) = u_0(\xi) + \theta u_1(\xi) + \theta^2 u_2(\xi) \dots \quad (5.5)$$

Ou seja

$$u(\xi) = \sum_{i=0}^{i=\infty} \theta^i u_i(\xi) \quad (5.6)$$

Com uso do método da perturbação a solução proposta por Abreu (1995) ficou limitada a valores de  $\theta$  pequenos. A seguir apresentaremos uma solução numérica que apresenta validade para qualquer valor de  $\theta$ .

### 5.2.2.- Resolução Numérica

O método consiste em dividir a resolução em duas etapas.

#### 5.2.2.1 - Proposta para $u(\zeta)$

As equações propostas por Pereira (1990), já apresentadas na revisão bibliográfica são:

$$\frac{d}{d\zeta} \left\{ \Psi \frac{du}{d\zeta} \right\} = \Phi^2 f u$$

sujeito às seguintes condições de contorno:

$$\frac{du}{d\zeta}(\zeta=0) = 0, \quad u(\zeta=1) = 1$$

Onde o fator de efetividade do catalisador é dado por:

$$\eta = \frac{1}{\Phi^2} \left\{ \int_0^1 \Phi^2 f u d\zeta \right\} = \int_0^1 f u d\zeta$$

Para resolver a equação diferencial em  $u$ , consideramos inicialmente que o perfil de  $f$  é conhecido. Em seguida, o intervalo  $0 \leq \zeta \leq 1$  é dividido em subintervalos e em cada um deles encontra-se uma solução  $u_{(i)}$ , onde  $f_{(i)}$  é aproximado pela média dos extremos do subintervalo  $i$ .

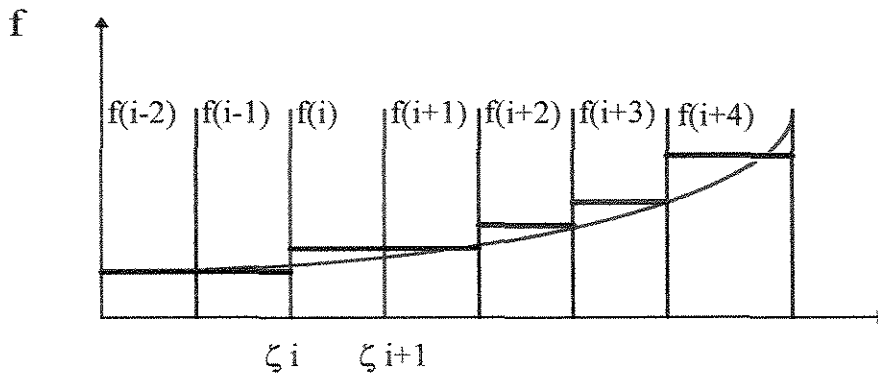


Figura 27 Variação de  $f(i)$  ao longo de  $\zeta$  quando  $\theta \geq 0$ .

Temos:

$$\frac{d^2 u_{(i)}}{d\zeta^2} = \frac{\Phi^2 * f_{(i)} * u_{(i)}}{\Psi_{(i)}} \quad (5.7)$$

Obtemos então para cada subintervalo  $i$ :

$$u_{(i)} = A_i * \sinh\left(\frac{\Phi * f_{(i)}^{0.5} * \zeta}{\Psi_{(i)}^{0.5}}\right) + B_i * \cosh\left(\frac{\Phi * f_{(i)}^{0.5} * \zeta}{\Psi_{(i)}^{0.5}}\right), \quad \text{sendo } i = 1, \dots, N \quad (5.8)$$

Chamaremos  $\frac{\Phi * f(i)^{0.5}}{\Psi(i)^{0.5}}$  de  $m_i$ :

$$\text{onde } f(i) = 0,5 * [f_i + f_{i+1}] = 0,5 * [f(\zeta_i) + f(\zeta_{i+1})] \quad \text{e} \quad \Psi_{(i)} = \psi(f_{(i)})$$

Sendo  $N$  o número de intervalos com que fracionamos o comprimento total  $L$ . Queremos que  $u_{(i)}$ ,  $u$  do intervalo  $i$ , seja válido para  $\zeta_i < \zeta < \zeta_{i+1}$ . Para isso em cada extremo de intervalos devemos satisfazer as condições de continuidade de  $u_{(i)}$  e sua derivada em relação a  $\zeta$ ,  $\frac{du_{(i)}}{d\zeta}$ .

Determinação de  $A_i$  e  $B_i$ :

I) Para  $\zeta = 1$  temos uma condição de contorno:

$$u_{(N)}(\zeta = 1) = 1$$

$$A_N * \sinh(m_N) + B_N * \cosh(m_N) = 1 \quad (5.9)$$

II) Para  $\zeta = 0$  temos outra condição de contorno:

$$\frac{du_{(i)}}{d\zeta}(\zeta = 0) = 0 \Rightarrow A_1 = 0$$

III) Para que haja continuidade entre os  $N$  intervalos devemos fazer:

$$u_{(i-1)} = u_{(i)} = u_i, \text{ para } \zeta_i$$

$$u'_{(i-1)} = u'_{(i)} = u'_i, \text{ para } \zeta_i$$

válido para  $i = 2, \dots, N$

mas em geral podemos escrever:

$$u_{(i)}(\zeta_i) = u_i, \quad i = 1, \dots, N$$

$$u_{(i)}(\zeta_{i+1}) = u_{i+1}, \quad i = 1, \dots, N$$

e além disso  $u_{(N)}(\zeta_{N+1}) = u_{N+1} = 1$ .

Em todos os pontos  $\zeta_i$  será válido:

$$u_i = A_i * \sinh(m_i * \zeta) + B_i * \cosh(m_i * \zeta) \quad (5.10)$$

$$\frac{du_i}{d\zeta} = m_i * [A_i * \cosh(m_i * \zeta) + B_i * \sinh(m_i * \zeta)] \quad (5.11)$$

Igualando as derivadas na “interface” dos intervalos, vem:

$$A_i * \sinh(m_i * \zeta_i) + B_i * \cosh(m_i * \zeta_i) = A_{i-1} * \sinh(m_{i-1} * \zeta_i) + B_{i-1} * \cosh(m_{i-1} * \zeta_i)$$

$$A_i * \cosh(m_i * \zeta_i) + B_i * \sinh(m_i * \zeta_i) = A_{i-1} * \cosh(m_{i-1} * \zeta_i) + B_{i-1} * \sinh(m_{i-1} * \zeta_i)$$

sendo  $i = 2, \dots, N$

$$\text{fazendo } G_i = \cosh[\zeta_i * (m_{i-1} - m_i)] \text{ e } S_i = \sinh[\zeta_i * (m_{i-1} - m_i)]$$

podemos reescrever a equação acima do seguinte modo:

$$\begin{aligned} A_i &= G_i * A_{i-1} + S_i * B_{i-1} \\ B_i &= S_i * A_{i-1} + G_i * B_{i-1} \end{aligned} \Rightarrow \begin{bmatrix} A_i \\ B_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_i & S_i \\ S_i & G_i \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} A_{i-1} \\ B_{i-1} \end{bmatrix}$$

fazendo:  $A_N = p * B_1$  e  $B_N = w * B_1$ , pois  $A_1 = 0$ , temos:

$$B_1 = \frac{1}{[p * \sinh(m_N) + w * \cosh(m_N)]}$$

Onde :

$$\begin{bmatrix} p \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \prod_{i=2}^N \begin{bmatrix} G_i & S_i \\ S_i & G_i \end{bmatrix} \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Assim obtemos uma solução do tipo:

$$u_i = A_i * \sinh(m_i * \zeta) + B_i * \cosh(m_i * \zeta) \quad (5.12)$$

onde  $A_i, B_i$  são determinados pela matriz acima, para  $i=2, \dots, N$

### 5.2.2.2 - Aplicação da Solução $u(\zeta)$

O cálculo de  $u$  assumiu que  $f$  deve ser conhecido. Isso é válido para  $\theta = 0$ , quando  $f=1$ . Vamos então descrever como fazer o cálculo de  $f$  para outros valores de  $\theta$ , que por sua vez são usados para calcular  $u$ .

Partindo de  $f(i) = 1$  ( $i=1, \dots, N$ ) em  $\theta=0$  devemos considerar que  $f(i)$  variará com  $\theta$  de modo que  $f(i-1) \neq f(i) \neq f(i+1)$  para  $\theta > 0$ . A relação entre  $f(i)$ ,  $u(i)$  e  $\theta$  é dada pela equação:

$$\frac{df}{d\theta} = -u \quad \text{para } \theta > 0, \text{ onde } f=1 \text{ para } \theta=0$$

Desta forma para um  $\theta \geq 0$  teremos que  $f(i-1) \neq f(i) \neq f(i+1)$  como podemos observar na figura 27.

Para calcular  $u$  e  $f$  com  $\theta$  procedemos então do seguinte modo, usando o método de Euler como exemplo:

I) Inicialmente temos  $f=1$ ,  $0 \leq \zeta \leq 1$ , para  $\theta=0$ , assim calculamos  $u_{(i)}$  para  $\theta=0$ .

II) Obtemos  $f_{\theta+\Delta\theta}$  para  $\theta \geq 0$  utilizando a relação  $\Delta f = -u \Delta\theta$ , para cada um dos pontos  $\zeta_i$ .

Então:

$$\text{Sendo } f_{i,\theta+\Delta\theta} = f_{i,\theta} + \Delta f_{i,\theta+\Delta\theta} \quad (5.13)$$

De posse dos valores de  $f_{(i),\theta+\Delta\theta}$  recalculamos  $f(i)$  e  $\Psi(i)$  e obtém-se o perfil  $u(\zeta, \theta + \Delta\theta)$  pelo método descrito em 5.2.2.1.

$$f_{(i)} = \frac{1}{2} [f_i + f_{i+1}] = \frac{1}{2} [f(\zeta_i) + f(\zeta_{i+1})] \quad (5.14)$$

$$\Psi(i) = \Psi(f_i), \quad i=1, \dots, N$$

III) Repete-se o processo para o próximo tempo  $\theta$  ( veja figura 28).

Esse procedimento pode usar Runge-Kutta de 2ª ordem, 4ª ordem etc.

### 5.2.2.3 - Cálculo de $u(\zeta)$ quando o Catalisador é Bimodal .

Quando o catalisador é bimodal a existência de mesoporos confere uma atividade catalítica mesmo quando os microporos estão entupidos na proximidade da superfície da partícula do catalisador. Assim existe atividade mesmo quando  $\theta > 1$ . Desta forma, consideramos que quando  $\theta > 1$ , existirá atividade somente em  $0 < \zeta < \zeta^* < 1$ .

Assim as equações só serão válidas para  $0 \leq \zeta \leq \zeta^*$  onde  $f \geq 0$  para  $\theta > 1$ .

Partindo de:

$$\frac{df}{d\theta} = -u \quad \text{para } f \geq 0.$$

E utilizando Runge-Kutta de segunda ordem:  $f_{n+1} = f_n + 1/2 * \Delta\theta * [-u_n - u_{n+1/2}]$

A integração em  $\zeta$  será feita no intervalo  $0 \leq \zeta \leq \zeta^*$ .

Para  $\zeta = \zeta^* \Rightarrow u = 1$  e  $f = 0$

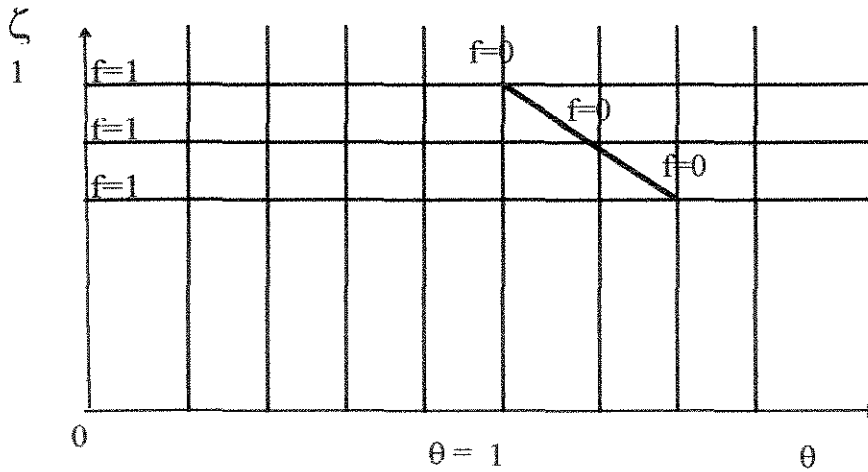
$$\text{então : } f_{N+1} = f_N + 1/2 * \Delta\theta * [-u_N - 1] = 0 \quad (5.16)$$

$$\text{assim : } \Delta\theta = \frac{2 * f_N}{1 + u_N} \text{ em } \zeta^* \quad (5.17)$$

Desta forma partindo de  $f_i$  e  $u_i$  podemos encontrar  $\zeta_i$  que em  $\theta > 1$  será  $\zeta^*$ .

A eficiência será dada então por:

$$\eta = \int_0^{\zeta^*} f u d \zeta$$



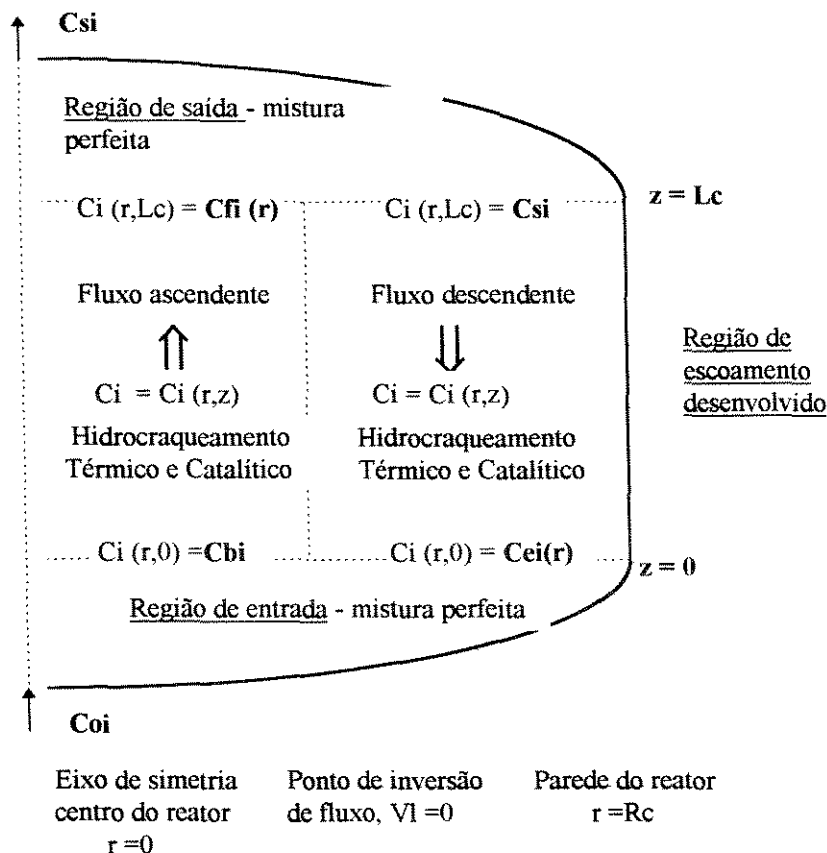
**Figura 28** Variação de  $\zeta^*$  com  $\theta$ , para  $\theta > 1$  temos que  $\zeta^* < 1$ .

Dessa forma, usamos Runge-Kutta de segunda ordem com passo fixo para  $0 \leq \theta \leq 1$ , e Runge-Kutta com passo variável para  $\theta > 1$ .

## 6. Implementação dos Modelos:

As considerações adotadas na simulação do reator de hidroconversão são praticamente as mesmas adotadas por Carbonell (1996) em sua dissertação de mestrado, diferenciando apenas no que se refere a cinética da reação, dinâmica da mesofase e eficiência catalítica.

Carbonell dividiu o reator fluidizado com arraste de sólidos em três regiões distintas: entrada, saída e escoamento desenvolvido. Considera-se que o volume das regiões de entrada e saída é muito menor do que o volume da região central, de modo que praticamente toda a região de craqueamento térmico e catalítico ocorre nesta região.



**Figura 29** Desenho esquemático de metade do reator (sem escala) , mostrando as três regiões do reator,  $C_{oi}$ ,  $C_{bi}$ ,  $C_{fi}(r)$ ,  $C_{si}$ ,  $C_{ei}(r)$ , referente às concentrações do pseudo-componente  $i$ .

Desta forma considera-se  $z=0$  no início e  $z=L_c$  no fim da região de escoamento completamente desenvolvido, o que equivale a considerar a reação desprezível nas regiões de entrada e saída.

O algoritmo que descreve a simulação do Reator de hidroconversão é apresentado a seguir. Primeiramente é calculado o perfil de velocidades no interior do reator segundo o programa desenvolvido por Carbonell (1996). O cálculo do perfil de concentrações no interior do reator é realizado de maneira iterativa. Estimamos inicialmente que na região de entrada as concentrações sejam iguais às concentrações iniciais ( $C_{bi}=C_{bo}$ ) e que a eficiência seja igual a 1. Sequencialmente calcula-se o perfil das concentrações no domínio do fluxo ascendente ( $C_{fi}(r)$ ), de modo a obtermos o perfil de concentrações no topo da região de fluxo ascendente. Utilizando quadratura Gaussiana integramos este perfil de modo a obtermos as concentrações na região de saída  $C_{si}$ . Consideramos que na entrada do domínio do fluxo descendente as concentrações ao longo de  $r$  valem  $C_{si}$ . Calcula-se, então, o perfil das concentrações no domínio do fluxo descendente ( $C_{di}(r)$ ), de modo a obtermos o perfil de concentrações que entra na região de mistura perfeita da entrada. Procedemos à integração do perfil por quadratura gaussiana e realizamos o balanço de massa. Utilizando quadratura Gaussiana integramos este perfil e procedemos um balanço de massa na região de entrada para determinar os novos valores de  $C_{bi}$ . Como o catalisador tem eficiência que deve ser calculada com relação a uma concentração  $c_o$  e esta concentração varia ao longo do reator, utilizaremos uma concentração média para o cálculo da eficiência.

Isto implica que o modelo de eficiência desenvolvido no modelo de desmetalização será usado para o cálculo da eficiência das outras reações, devido ao fato do entupimento dos mesoporos atrapalhar a reação dos demais pseudo-componentes.

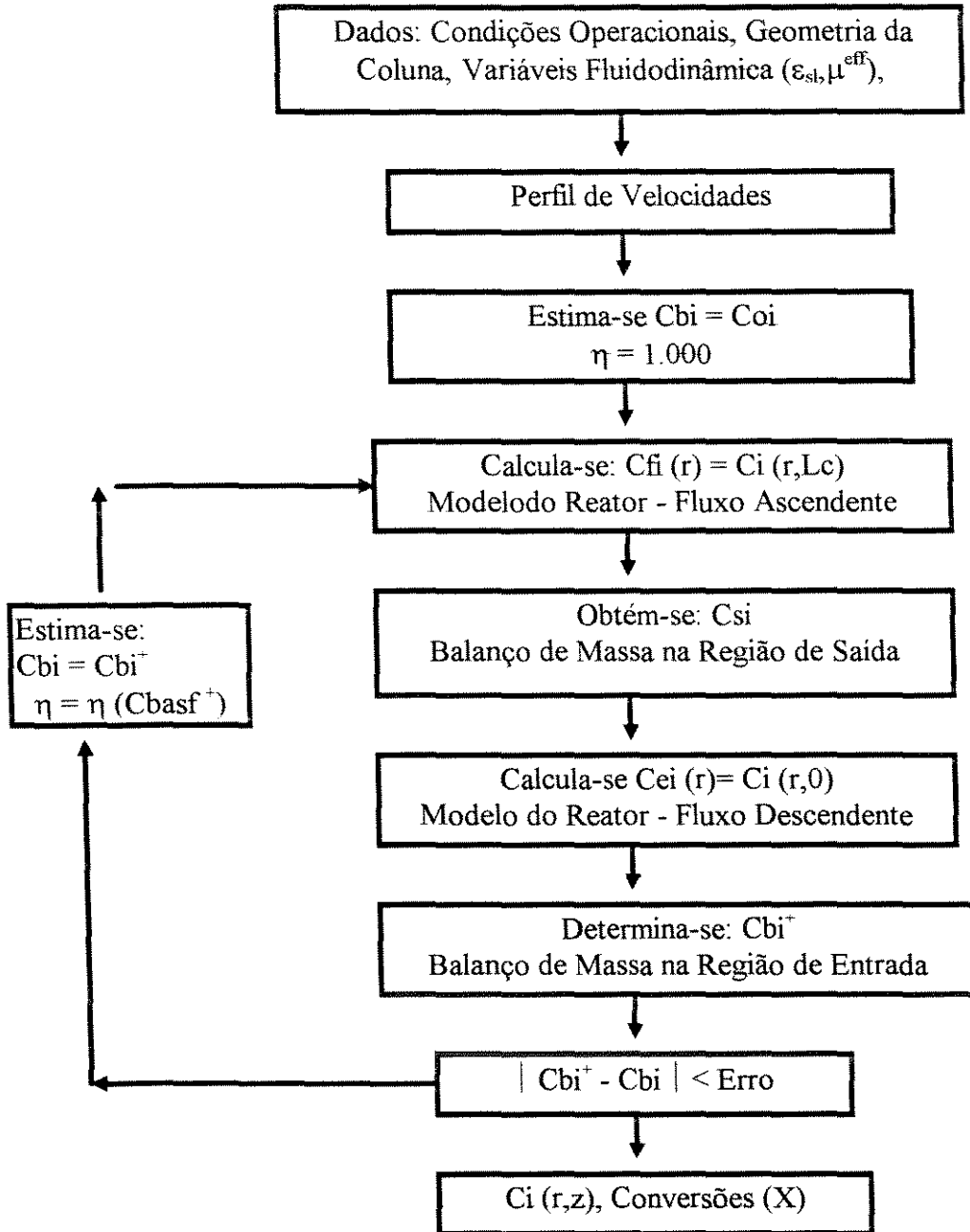
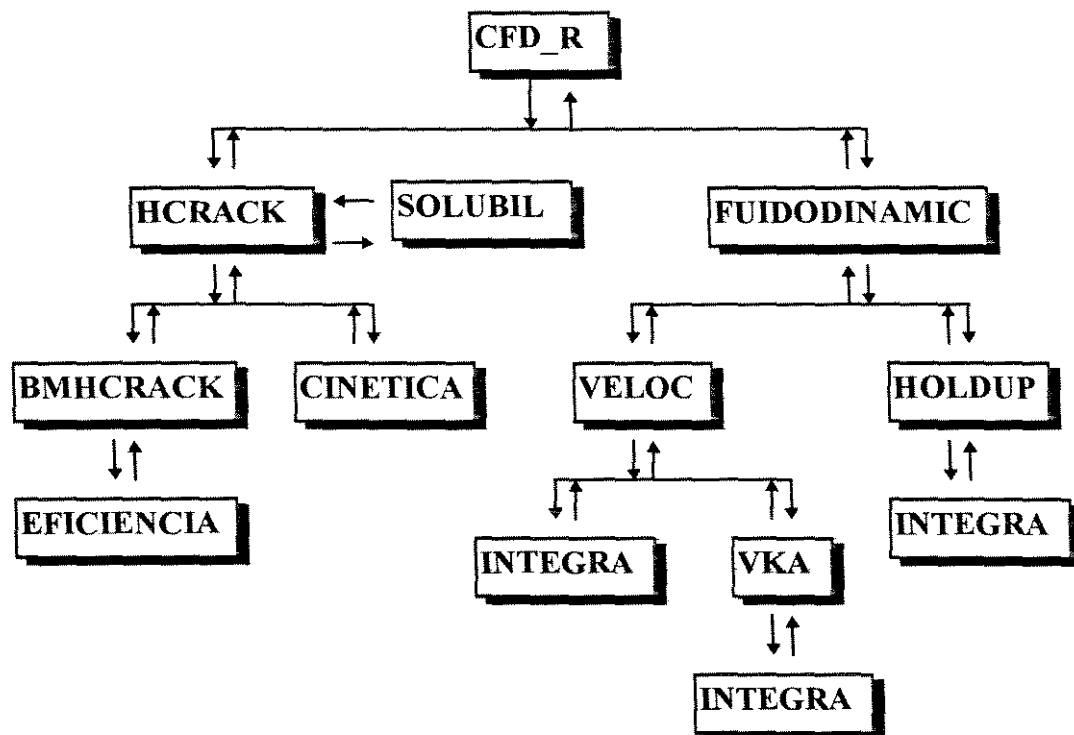


Figura 30 Algoritmo para o cálculo iterativo das conversões de saída do reator.

A simulação da reação de hidrocraqueamento no reator foi acoplada ao programa fluidodinâmico através de uma chamada no programa principal após a simulação fluidodinâmica. As sub-rotinas adicionadas foram implementadas em linguagem Fortran 77. A estrutura final do programa é ilustrada na figura abaixo. Na sequência de chamada das sub-rotinas, executa-se primeiro as sub-rotinas situadas à direita.



**Figura 31** Estrutura completa do programa - Seqüência de chamadas das rotinas.

**CFR\_D** - Programa principal. Gerência a entrada e saída de dados via arquivos e a chama da para a simulação fluidodinâmica. Calcula o tempo total de execução do programa.

**FLUIDODINAMIC** - Sub-rotina que gerência o cálculo de todas as variáveis fluido dinâmicas. Calcula o perfil radial das frações volumétricas ( no reator de hidroconversão ) e viscosidades efetivas de cada fase. Determina as propriedades médias da lama e a velocidade terminal do sólido em meio líquido e meio gás-líquido.

**HOLDUP**- Calcula o perfil de fração volumétrica do gás em função do regime de bolhas.

**VELOC**- Estima a queda de pressão no leito

**VKA**- Calcula os perfis radiais de velocidades adimensionais do gás e do líquido.

**INTEGRA**- Calcula numericamente as integrais pelo método de simpson.

**BMHCRACK**- Calcula os balanços de massa nas regiões de entrada e saída do reator, determinando a concentração de saída dessas regiões de mistura ideal, onde não ocorre reação.

**HCRACK**- Sub-rotina que gerência a simulação da reação de craqueamento térmico. Recebe os perfis radiais de fração volumétrica, viscosidade efetiva e velocidade da fase líquida determinados na simulação fluido dinâmica.

**SOLUBIL**- Determina a fração de precipitados na entrada do reator, quando os reatores estiverem em série só é preciso calcular a fração de precipitados na entrada do primeiro reator .

**CINETICA**- Calcula os perfis de concentração dos pseudocomponentes no reator, bem como o perfil dos precipitados no reator.

**EFICIENCIA**- Calcula a eficiência do catalisador no interior do reator.

### 7.1 Extrapolação do Diagrama de Equilíbrio de 823 K para 493 K

O modelo desenvolvido para predição de formação de mesofase foi utilizado para construção de um diagrama similar ao apresentado por Komatsu ( 1986 ), extrapolando da temperatura de 823 K para temperatura de 693 K . O diagrama relaciona a fração mássica de asfaltenos em equilíbrio com resinas e saturados, conforme é observado na figura 32. Este diagrama apresenta duas regiões, uma de solubilidade e outra de precipitação de asfaltenos. Desconsideramos o efeito dos destilados e aromáticos na confecção do diagrama.

Quando relacionamos em um diagrama as quantidades de resinas necessárias para solvatar uma mesma quantidade de asfaltenos a 823K e 693 K obtemos uma curva que pode ser ajustada por uma reta, cujo coeficiente angular indica que para uma mesma concentração de asfaltenos precisamos de 12 % a mais de resinas a 693 K que a 823 K. Esta tendência de aumento de solubilidade com elevação de temperatura é descrita na literatura.

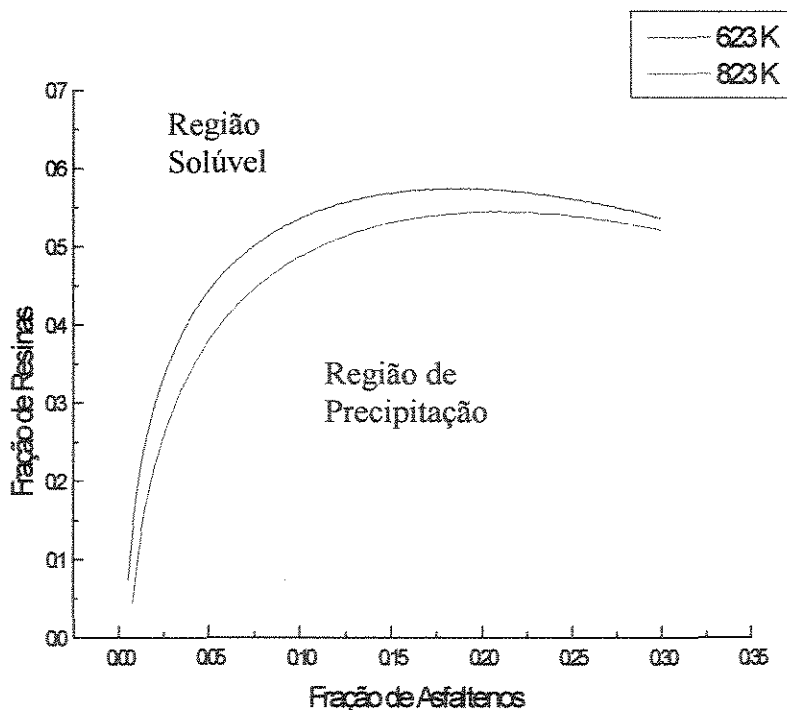
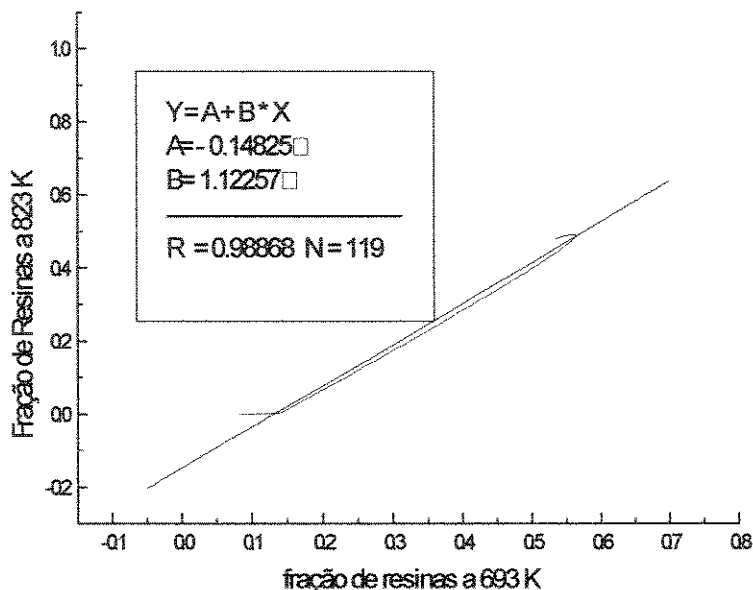


Figura 32 Asfaltenos em equilíbrio com resinas



**Figura 33** Relação entre a quantidade de resinas necessária para solvatar uma mesma quantidade de asfaltenos a 823 K e 493 K.

A figura 33 mostra que a diminuição de temperatura resulta no aumento da precipitação de asfaltenos, uma vez que para uma mesma fração de asfaltenos é necessário uma maior quantidade de resinas para solvata-lo quando a temperatura diminui.

## 7.2 Influência do Peso Molecular no Modelo:

O modelo de predição de formação de mesofase é semi-empírico e seus dados estão sujeitos a certos erros experimentais. Os dados de peso molecular foram obtidos diretamente na literatura. Para análise destes valores fixamos a concentração inicial de 15% de asfaltenos, 45% de resinas, 25% de aromáticos e 15% de saturados. Para critério de comparação verificamos a percentagem de aumento necessária a cada peso molecular para que a concentração inicial de mesofase variasse de 2,55% para 3,55% ou para 1,55% ( $2,55 \pm 1\%$ ).

Encontramos que tanto resinas como aromáticos e saturados necessitam de uma variação próxima de 10% do seu peso molecular, entretanto os asfaltenos necessitam de apenas 1,3%. Isto confere certa estabilidade aos valores de resinas, aromáticos e saturados, mas determina uma grande sensibilidade ao peso molecular dos asfaltenos.

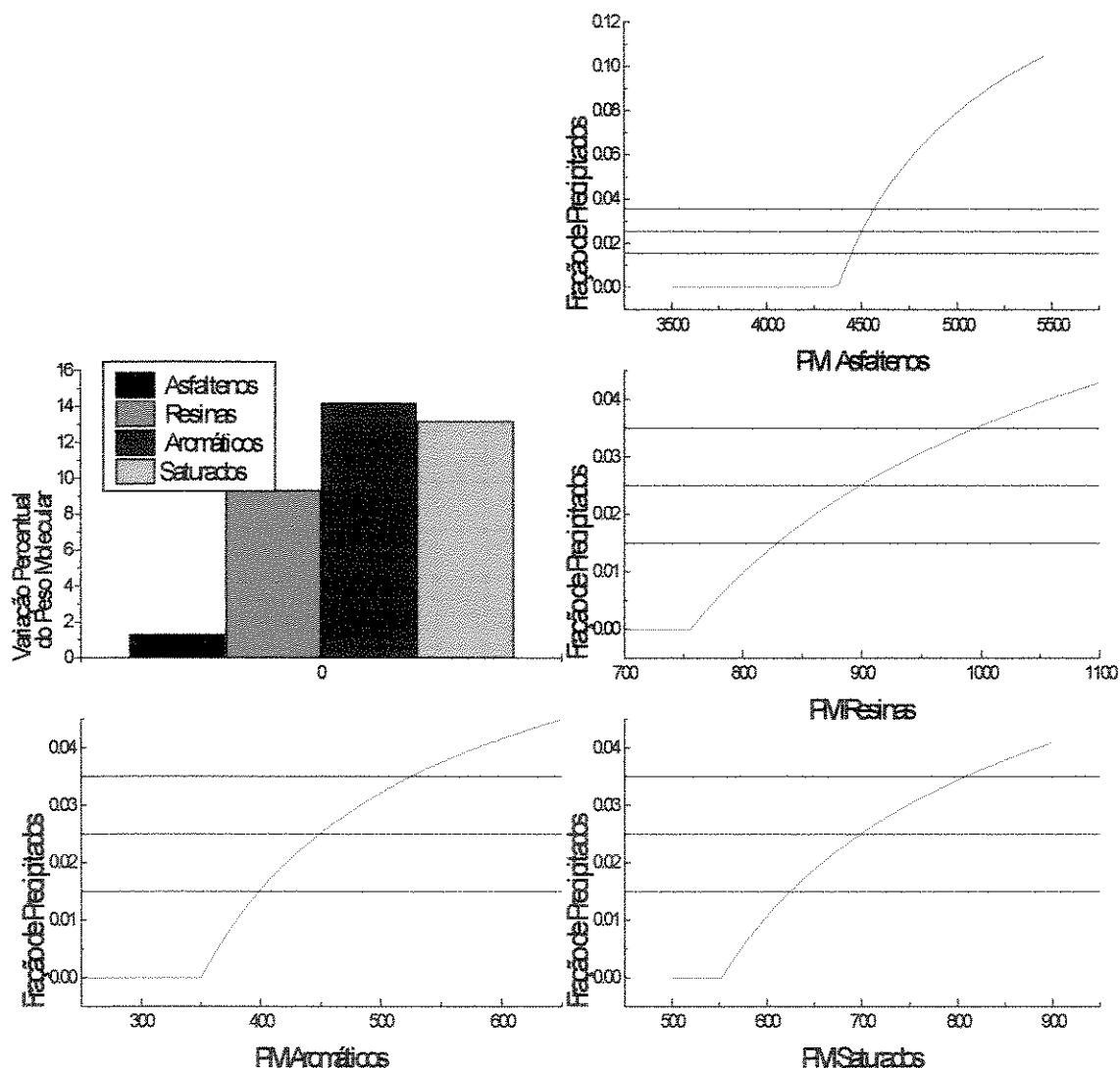


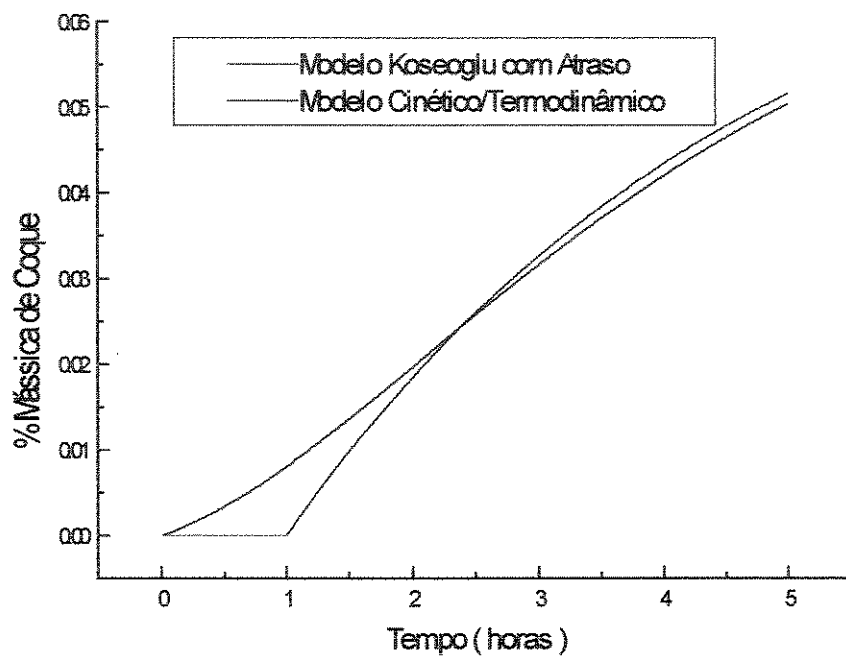
Figura 34 Influência na quantidade inicial prevista de mesofase com a variação do peso molecular

### **7.3 Comparação do Coque Formado pelo Modelo de Koseoglu e pelo novo Modelo**

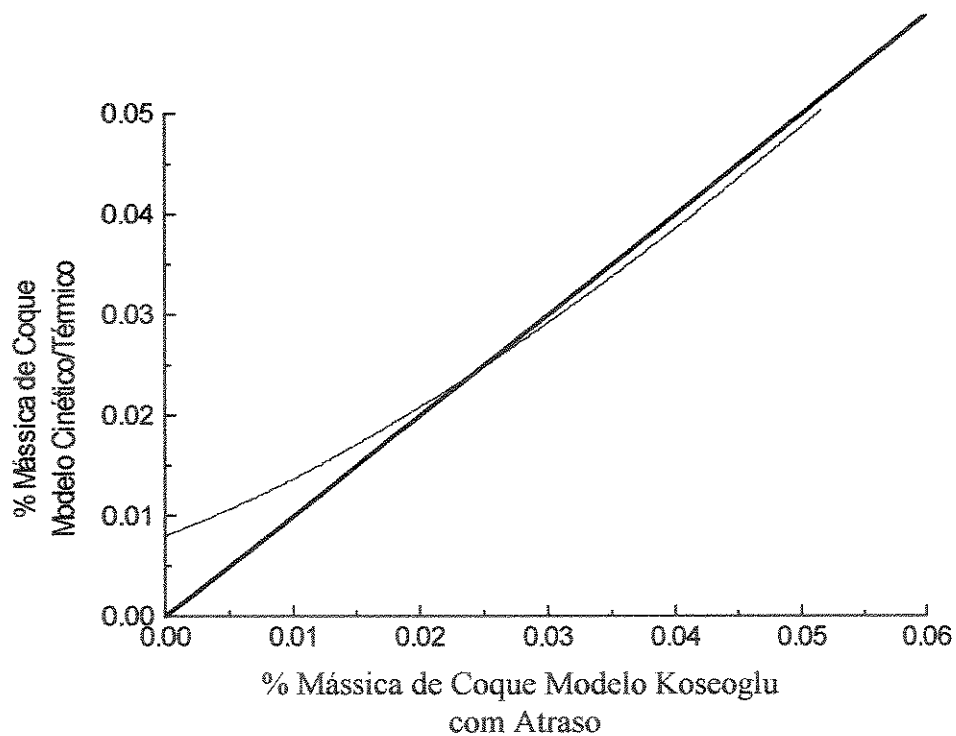
O modelo de predição de formação de mesofase serviu de base para o ajuste do modelo de hidrocraqueamento térmico. O modelo anterior que previa a formação de coque com atraso passou a relacionar sua produção com a presença de mesofase. Desta forma o sistema passou a ser descrito de modo não linear. Na figura 35 apresentamos o coque formado pelos dois modelos. Após 1 hora e 30 min de reação os valores encontrados são praticamente equivalentes, entretanto antes deste tempo a quantidade de coque é maior no novo modelo do que no modelo de Koseoglu (1987). Esta diferença pode ter como causa o fato de Koseoglu(1987) ter baseado seu ajuste nos pontos colhidos acima de 1 hora, com intervalo de 30 min, onde o erro experimental é menor.

Além disso, sabemos que o coque é gerado no interior da mesofase por um processo contínuo de envelhecimento, de modo que as partículas geradas são muito pequenas e não estão suficientemente envelhecidas para serem bem separadas da solução. Isto está em conformidade com o que se observa na separação dos pseudo componentes segundo o emprego da metodologia SARA.

Desta forma é viável que haja precursores de coque em pequenas quantidades abaixo de 1 hora e que seu valor se encontre próximo ao erro experimental.



**Figura 35 Comparação do Coque produzido**



**Figura 36 Relação entre o Coque produzido nos dois modelos**

## 7.4 Comparação do Comportamento da Mesofase no Hidrocraqueamento Térmico e Catalítico.

A dinâmica da mesofase depende da relação entre Asfaltenos e Resinas na mistura. O catalisador tem a propriedade de adsorver os asfaltenos em sua superfície, onde estes são hidrocraqueados formando destilados. Esta seletividade favorável aos asfaltenos acarreta na baixa quantidade de mesofase precipitada. A figura 37 apresenta o comportamento dinâmico da mesofase no hidrocraqueamento Térmico realizado em batelada. A mesofase é praticamente inexistente com 0.1Kg de Catalisador/ Kg de Mistura . Entretanto quando utilizamos quantidades menores de Catalisador a precipitação de asfaltenos volta a ser significativa, conforme a figura 38 mostra.

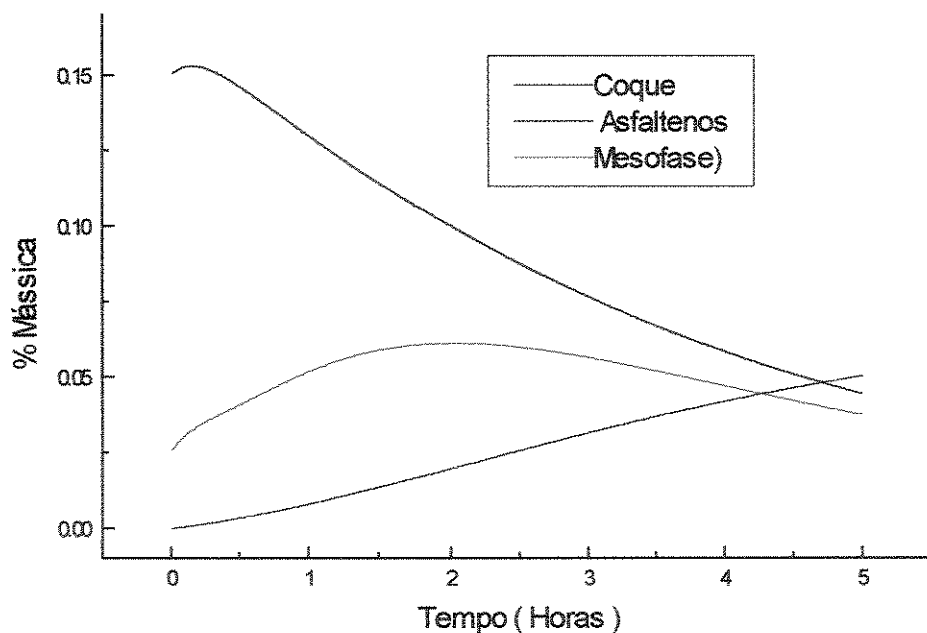
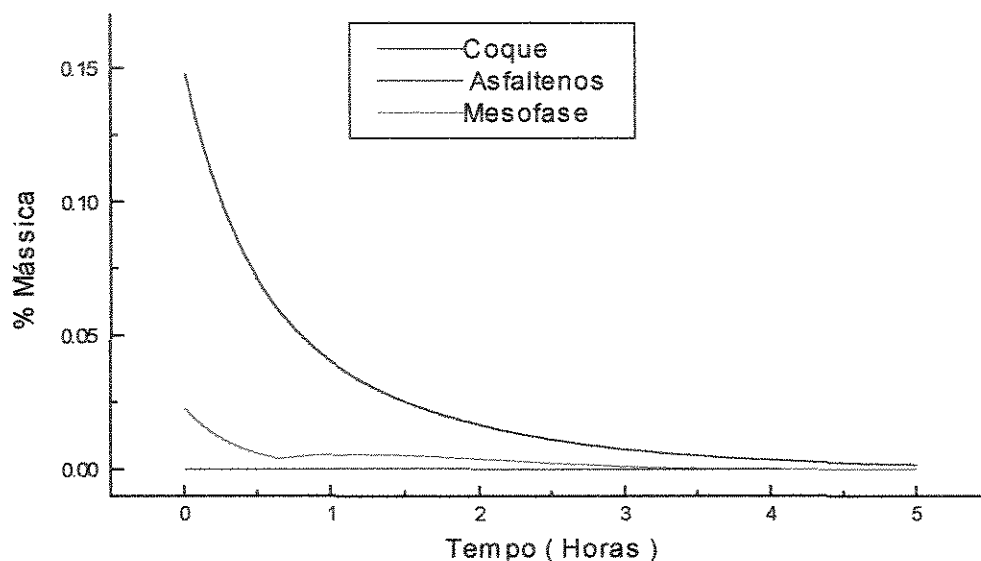


Figura 37 Dinâmica da Mesofase no Hidrocraqueamento Térmico

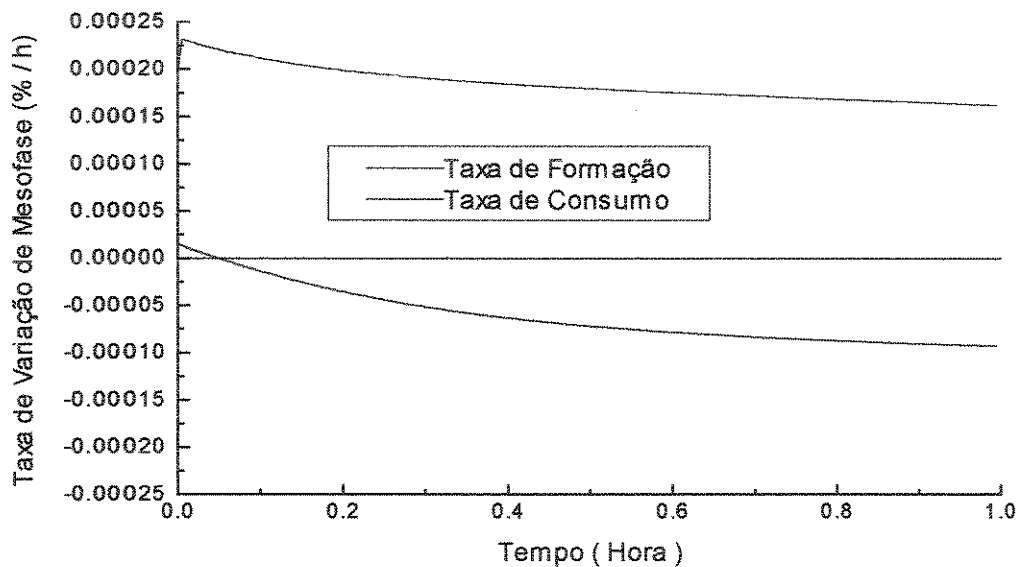


**Figura 38 Dinâmica da Mesofase noHidrocraqueamento Catalítico ( 0.1 Kg de Catalisador/ Kg de Mistura)**

### 7.5 Comparação entre as Taxas de Consumo e Formação de Mesofase

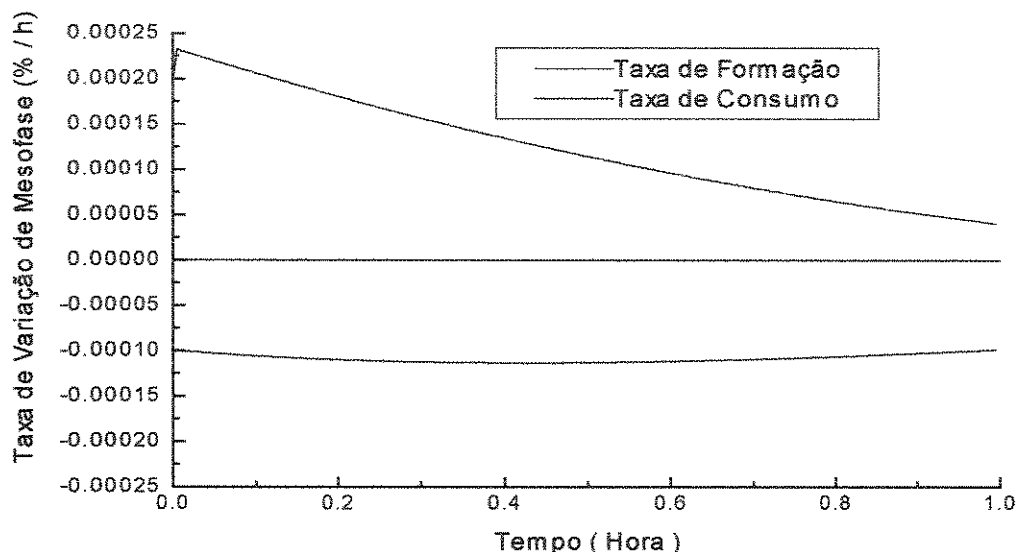
A dinâmica da mesofase no meio reacional depende das taxas de sua formação e consumo. A sua formação se deve a fatores termodinâmicos como a solubilidade de asfaltenos na mistura reacional. Seu consumo depende de fatores de cinética reacional como a formação de coque na mistura e a produção de resinas, no caso de hidrocraqueamento térmico, e produção de destilados e deposição de coque no catalisador, no caso de hidrocraqueamento catalítico.

A figura 39 ilustra o hidrocraqueamento térmico, onde observamos que a taxa de precipitação se mantém bem mais elevada que a taxa de consumo. Isto se deve ao fato que o consumo dos pseudo-componentes que solubilizam os asfaltenos é mais elevado que o consumo de asfaltenos, promovendo sua precipitação. Nos momentos iniciais, a taxa de consumo chega a ser positiva indicando formação de asfaltenos pela condensação das resinas. Como a taxa de consumo depende da mesofase produzida, podemos observar que a taxa de consumo aumenta com a formação de mesofase.



**Figura 39 Taxas Formação de mesofase e de Consumo de Mesofase no Hidrocraqueamento Térmico**

A figura 40 ilustra o hidrocraqueamento catalítico, onde observamos que a taxa inicial de formação de mesofase é elevada, mas diminui acentuadamente com o tempo, indicando que a taxa de consumo dos pseudo-componentes que solubilizam os asfaltenos é menor que a taxa de consumo destes. O fato da taxa de consumo se manter praticamente inalterada indica que a concentração de mesofase no meio racional permanece praticamente constante ao longo do tempo considerado.



**Figura 40** Taxas Formação de mesofase e de Consumo de Mesofase no Hidrocraqueamento Catalítico

Comparando as duas figuras notamos que as taxas iniciais de formação de mesofase são elevadas, sugerindo que o fenômeno da formação de mesofase seja mais acentuado no início da reação. Notamos que o catalisador apresenta duas funções básicas: manter a taxa de conversão de asfaltenos superior à taxa de consumo dos pseudo-componentes solubilizadores de asfaltenos, e controlar a quantidade de mesofase na mistura, mantendo-a em níveis pequenos.

## 7.6 Distribuição das Concentrações no Interior do Reator

Uma das considerações feitas na modelagem do reator foi que a convecção era predominante sobre a difusão tanto no sentido radial como no axial, devido ao grau de turbulência no interior do reator *devido a velocidade grande* e devido a *lentidão da reação*. Nas figuras a seguir apresentamos os perfis de concentração nas regiões onde a velocidade da mistura é máxima, ou seja, no centro do reator e onde a velocidade é mínima, ou seja, próxima a parede do reator.

Os dados mostram que o perfil de concentrações é achatado e praticamente equivalente, de modo que a recirculação é muito intensa no interior do reator e seu comportamento se assemelha ao de um reator de mistura perfeita. Portanto a consideração da preponderância da convecção em relação a difusão é válida.

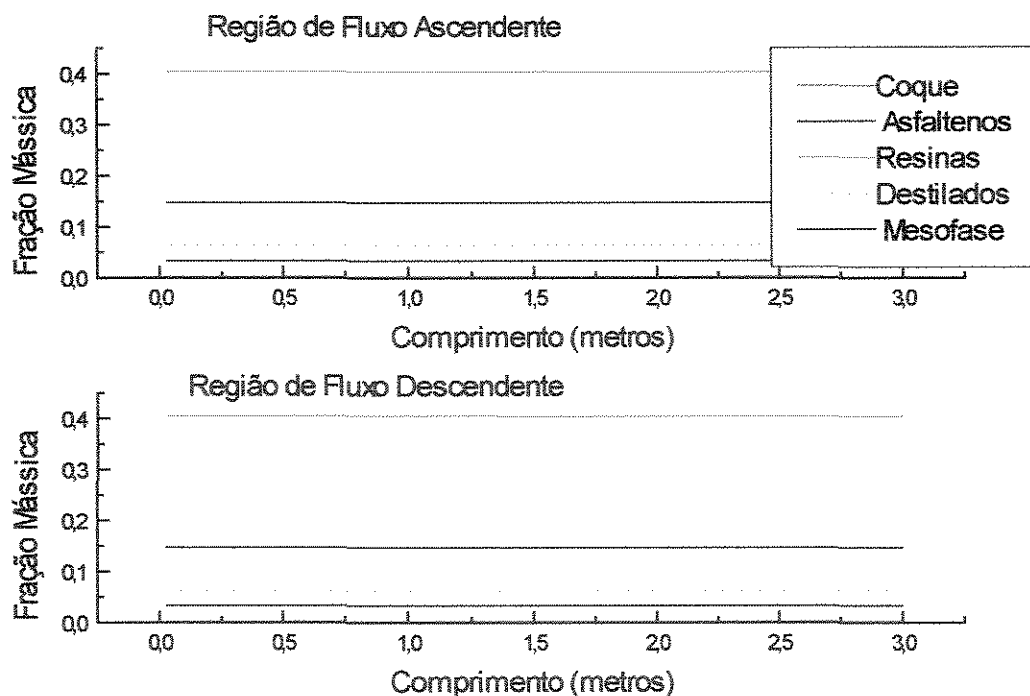


Figura 41 Perfil de Concentrações nas regiões de Fluxo Ascendente e Descendente

## 7.7 Concentrações nas Entradas e Saídas de Três Reatores em Série:

Consideramos o efeito de três reatores do tipo utilizado na SIX, cujas condições operacionais estão no ANeXO 1, em série operando nas mesmas condições de operação, as figuras abaixo ilustram o caso de hidrocraqueamento térmico e catalítico. Podemos observar que em cada caso a conversão foi baixa. Em cada reator a conversão foi equivalente a obtida em 20 min de reação em batelada. Observamos, que após quatro reatores em série temos cerca de 23,0 % de destilados no hidrocraqueamento térmico e 34,7% de destilados no caso de hidrocraqueamento catalítico. Sendo que na saída do quarto reator, para o caso térmico, temos 11,6 % de asfaltenos, correspondendo a uma conversão de 22,6%, enquanto que para o caso catalítico temos 3,4% com uma conversão de 77,3%.

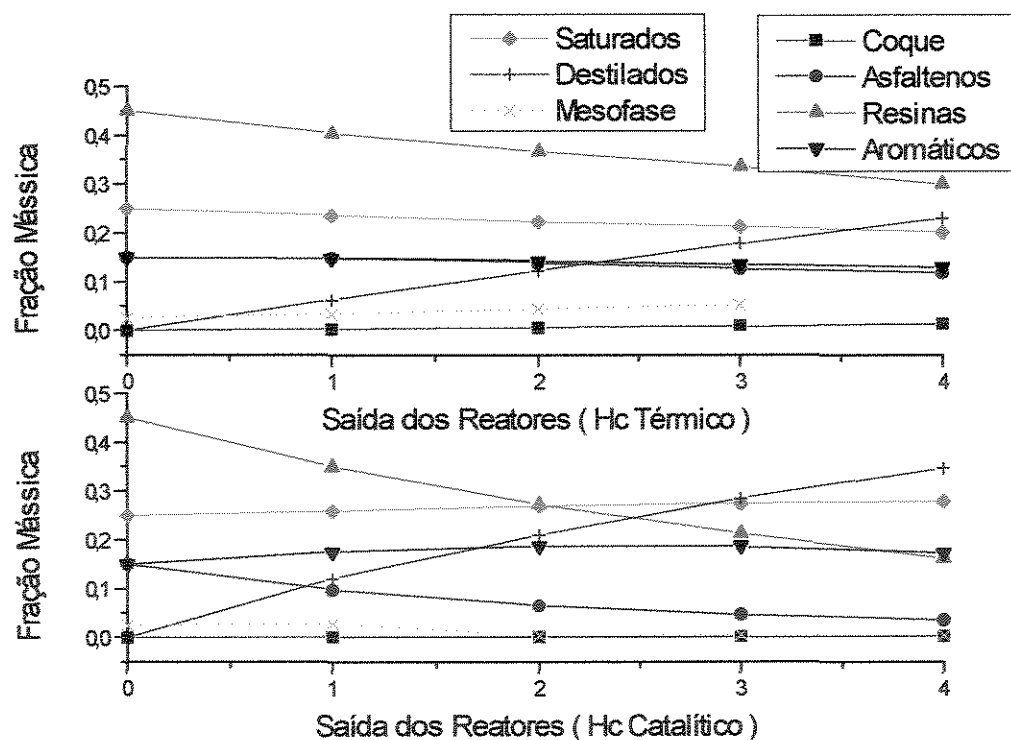
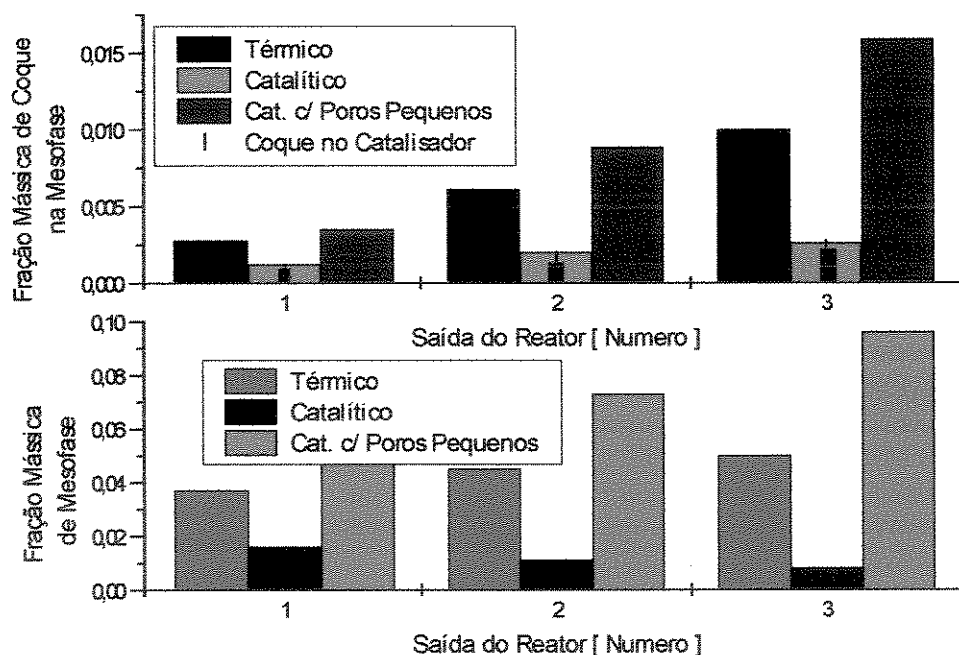


Figura 42 Concentrações na Saída dos Reatores no caso de hidrocraqueamento térmico e catalítico

## 7.8 Variação da Mesofase e Coque na Saída do Reator

Apresentamos a quantidade de mesofase e coque produzidos em três casos: hidrocraqueamento térmico, hidrocraqueamento catalítico e hidrocraqueamento catalítico com diâmetro de poro de catalisador pequeno de forma a não consumir asfaltenos. Consideramos que o coque no catalisador não se forma quando o diâmetro de poro é pequeno.

Podemos observar, que a quantidade de coque formada na mistura reacional é cerca de 15% da quantidade de mesofase . O coque presente no catalisador não ultrapassou 0,25% e ficou próximo do coque formado na mistura para o caso de catalisador com diâmetro de poro adequado.



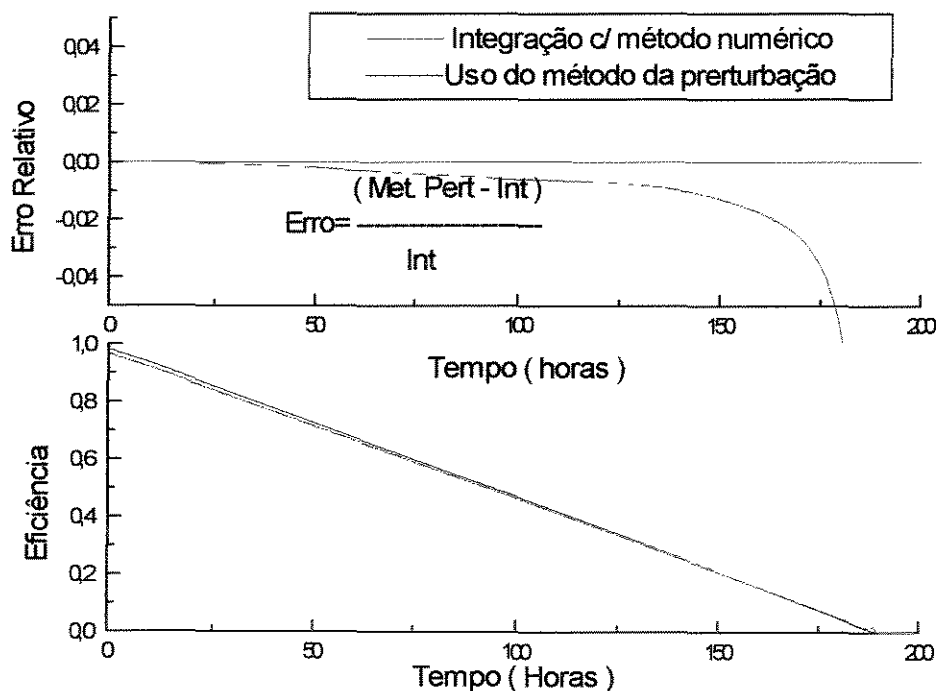
**Figura 43** Quantidade de Mesofase e Coque produzidos no hidrocraqueamento térmico, catalítico e catalítico com catalisador possuindo poros pequenos

Quando o catalisador possuir diâmetro de poro muito pequeno de modo a não consumir asfaltenos, teremos que tanto a mesofase formada como o coque no meio

reacional serão bem mais elevados que os produzidos no hidrocraqueamento térmico. Assim um diâmetro de poro adequado pode reduzir a mesofase e o coque no meio reacional enquanto que um diâmetro pequeno pode acentuar a produção destes.

## 7.10 Eficiência do Catalisador

Comparamos a variação da atividade do catalisador prevista pelo modelo desenvolvido por Abreu (1995), com o desenvolvido nesta dissertação. Observamos que inicialmente a diferença entre os valores calculados é pequena, mas aumenta significativamente após 150 horas.



**Figura 44 Variação da eficiência do catalisador utilizando a resolução de Abreu (1995) e a Resolução Numérica desenvolvida nesta dissertação**

Atribuímos a diferença existente entre os resultados as limitações do método da perturbação, pois este método é válido somente quando  $\theta \approx 0,0$ , ou seja, quando o intervalo de tempo adimensional considerado é pequeno.

Em relação a variação de eficiência com o tempo, notamos que o tempo necessário para a perda total de atividade ficou em cerca de 190 horas, ou seja, praticamente 8 dias. Este valor está de acordo com o observado experimentalmente para o hidrocraqueamento catalítico do resíduo de vácuo.

## 8. Conclusões

Esse trabalho apresenta a modelagem e simulação de um reator de leito de arraste fluidizado aplicado à hidroconversão de resíduo de vácuo, visando a modelagem e simulação dos principais fenômenos responsáveis pela parada do reator, que são: deposição de asfaltenos ( formação de mesofase), formação de coque na mistura e deposição de coque no catalisador.

O resíduo de vácuo foi dividido em seis pseudo-componentes , coque, asfaltenos, resinas, aromáticos, saturados e destilados. A divisão se baseou na adequação a aplicação do modelo termodinâmico preditivo de formação de mesofase.

A deposição de asfaltenos se baseou em modelo construído a partir do critério termodinâmico de equilíbrio líquido-sólido, onde o coeficiente de atividade foi obtido pela teoria das soluções ideais de Hildebrand. Alguns dos parâmetros do modelo foram fornecidos pela literatura, enquanto que outros foram obtidos mediante ajuste. A relação entre os parâmetros ajustados forneceu a densidade da mistura, que quando comparada com a fornecida pelo simulador Hysim apresentou um erro relativo de cerca de 1,3% . Concluímos que a proximidade dos resultados fornece confiabilidade à metodologia de ajuste. Além disso, o modelo ajustou bem os dados da literatura.

Consideramos que o modelo de predição de precipitação de asfaltenos é influenciado pela temperatura através do parâmetro de interação binário e da densidade da mistura. A partir disso extrapolamos o modelo da temperatura de 811K para 693K. A diminuição de temperatura ocasionou uma diminuição na solubilidade dos asfaltenos no óleo.

Derivamos o modelo de predição de precipitação de asfaltenos em relação aos demais componentes da mistura para obter a forma diferencial da variação de asfaltenos, que foi adicionada ao conjunto de equações da cinética reacional de hidrocraqueamento.

A análise paramétrica da influência do peso molecular dos pseudo-componentes na precipitação de asfaltenos mostrou que o modelo é muito sensível ao peso molecular dos asfaltenos.

O modelo cinético de hidrocraqueamento térmico foi modificado para dividir o pseudo-componente asfaltenos em asfaltenos solubilizados e asfaltenos precipitados. Com isso, a formação de coque, que antes era atribuída à totalidade dos asfaltenos na mistura, passou a ser relacionada com a fração mássica de asfaltenos precipitados. Assim, o modelo que antes representava a cinética da formação de coque por cinética de primeira ordem com atraso, passou a representar a formação de coque de modo não linear sem atraso.

O modelo cinético de hidrocraqueamento catalítico foi ajustado utilizando dados e considerações da literatura.

Para compreender o efeito do catalisador na precipitação da mistura estudamos as taxas de formação de mesofase com as taxas de consumo desta. Consideramos que a formação da mesofase se deve a aspectos termodinâmicos e seu consumo a aspectos cinéticos reacionais. Concluimos que no hidrocraqueamento térmico o consumo dos pseudo-componentes solubilizantes de asfaltenos como resinas e aromáticos é maior que o consumo de asfaltenos, intensificando assim a formação de mesofase. No caso do craqueamento catalítico, o consumo de asfaltenos é bem maior que dos demais pseudo-componentes, de modo a manter baixa a quantidade de mesofase presente na mistura. O catalisador atua ainda evitando a coagulação da mesofase formada e absorve parte desta em seus mesoporos.

O perfil de concentrações no interior do reator mostrou que as concentrações permanecem praticamente constantes ao longo do reator. Isto se deve a intensa recirculação da mistura no interior do reator. Desta forma, a conversão tende a se aproximar da esperada de um reator de mistura perfeita (CSTR).

Quando arranjamos quatro reatores em série com catalisador obtemos uma maior produção de destilados e maior consumo de asfaltenos, que no caso de não utilizarmos catalisador, sendo que o consumo de asfaltenos chegou a 77,3% do seu valor inicial.

Comparamos a quantidade de mesofase e coque produzidos em três casos: hidrocraqueamento térmico, hidrocraqueamento catalítico e hidrocraqueamento térmico com catalisador possuindo poros pequenos de modo a não consumir asfaltenos. Observamos que o catalisador, quando possui diâmetro de poro adequado a conversão de asfaltenos, mantém uma quantidade de mesofase bem menor que a produzida no caso térmico. Entretanto, se o diâmetro do poro for pequeno de modo a impedir o consumo de asfaltenos

teremos uma formação de mesofase bem mais elevada que no caso térmico, o que promoverá uma parada do reator. Assim, a escolha do diâmetro do poro do catalisador determina se a mesofase permanecerá em níveis pequenos e adsorvida no catalisador ou se depositará nas paredes do reator causando uma parada.

Desenvolvemos um modelo de eficiência de catalisador, que considera a deposição de coque no interior dos poros e descreve o comportamento de um catalisador bimodal. Comparamos a solução numérica do modelo com a obtida por Abreu (1995) utilizando o método da perturbação. Concluimos, que quando o tempo aumenta, o módulo do erro relativo das soluções aumenta, isto ocorre devido a validade da solução obtida pelo método da perturbação ser restrita a um intervalo pequeno de tempo ( tempo  $\approx 0,0$ ).

O valor estimado para perda de atividade do catalisador ficou próximo do observado na literatura.

### **Sugestões para Trabalhos Futuros**

Nesta dissertação utilizamos dados obtidos de fontes diferentes da literatura, de modo que o modelo cinético e o modelo termodinâmico de equilíbrio se basearam em tipos diferentes de resíduo de vácuo. Seria interessante que os dados se referissem a um mesmo tipo de resíduo de vácuo.

Sabemos ainda que o pseudo-componente formado pela cinética térmica não possui necessariamente as mesmas características do produzido pelo uso de catalisador. Nos trabalhos futuros é importante que seja feita uma discriminação entre os pseudo-componentes produzidos pela via térmica e via catalítica.

Além disso, precisa ser esclarecido a influência da pressão de hidrogênio sobre a cinética de reação a temperaturas superiores a 698K e o efeito da pressão de hidrogênio precisa ser incorporada a cinética.

Finalmente, os resultados obtidos precisam ser comparados com os obtidos em reatores pilotos para que a modelagem matemática do reator seja aprimorada.

## 9. Bibliografia

ABREU, J.C.. **Modelagem e Simulação de Reator de Leito Expandido Aplicado ao hidroprocessamento de Óleos Pesados e Resíduos de Destilação**. Campinas. Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, 1995 ( Dissertação, Mestrado em Engenharia Química)

ABSI-HALABI, M.; STANISLAUS, A.; TRIMM, D. L. **Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils**. Applied Catalysis, 1991, p. 193-215.

ASAOKA, S.; et al. **Asphaltene Cracking in Catalytic Hydrotreating of Heavy Oils. 2. Study of Changes in Asphaltene Structure during Catalytic Hydroprocessing**. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol 22, nº 2, 1983, p. 242-248.

BALTUS, R. E. **Catalytic processing of heavy crude oils and residuals I- characterization and kinetic studies**. Fuel Science and Technology Int'l., 11(5&6), 1993, p. 751-782.

BALTUS, R. E. **Catalytic processing of heavy crude oils and residuals II- diffusional limitations and deactivation phenomena**. Fuel Science and Technology Int'l., 11(5&6), 1993, p. 783-830.

BALTUS, R. E.; ANDERSON, J. L. **Hindered diffusion of asphaltenes through microporous membranes**. Chemical Engineering Science, vol. 38, nº 12, 1983, p. 1959-1969.

BLAZEK, J.; SEBOR, G. **Formation of asphaltenes and carbenes during catalytic conversion of petroleum maltenes in the presence of hydrogen**. Fuel, vol 73, nº 5, 1994, p. 695-699.

**Canmet hydrocracking process**. Heavy Oil Processing Handbook

CARBONELL, M. M.. **Modelagem e Simulação de Reator de Reator Fluidizado Trifásico Aplicado ao Processo de Hidroconversão de Óleos Pesados**. Campinas. Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, 1996. 174p. ( Dissertação, Mestrado em Engenharia Química)

CARTLIDGE, C. R.; DUKHEDIN-LALLA, L.; RAHIMI, P.; SHAW, J. M. **Preliminary phase diagrams for ABVB + n-dodecane + hydrogen**. Fluid Phase Equilibria, vol. 117, 1996, p. 257-264.

CHAALA, A.; RENALLAL, B.; HACHELEF, S. , **Investigation on the Flocculation of Asfaltenes and the Colloidal Stability of the Crude Oil Fraction ( > 210°C ).** The Cannadian Journal of Chemical Engineering, vol 72, december, 1994, p. 1036-1040

## Bibliografia

- CHEN, Y. M.; TSAI, M.C.; KANG, B. C.; WU, J. C.; LEU, L. J. **Hydrodesulfurization of heavy residue oils over CoMo/aluminum borate catalysts.** AIChE Symposium series, vol 87, n° 282, p. 101-105.
- CHUNG, K. H. **Pitch and CCR conversions in catalytic and thermal hydrocracking.** AOSTRA Journal of Research, 7, 1991, p. 259-265.
- CONOVER, R. M.; PATTON, B. A.; YU, K. L.; **Hydroprocessing to yield middle distillates.** 1985 NPRA Annual Meeting, AM-85-41, p. 1-29.
- DELMON, B.; FROMENT, G. F. **Remote control of catalytic sites by spillover species: a chemical reaction engineering approach.** Catal. Rev. - Sci. Eng., vol. 38, n° 1, 1996, p. 69-100.
- DUFRESNE, P.; BIGEARD, P. H.; BILLON, A. **New Developments in Hydrocracking: Low Pressure High-Conversion Hydrocracking.** Catalysis Today, 1987
- GRAY, M. R.; JOKUTY, H. Y.; YENIOVA, H.; NAZAREWYCZ, L.; WANKE, S. E.; ACHIA, U.; KRZYWICKI, A.; SANFORD, E. C.; O .K. Y. SY **The relationship between chemical structure and reactivity of alberta bitumens and heavy oils.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 69, 1991, p. 833-843.
- GRAY, M. R.; KHORASHEH, F.; WANKE, S. E.; **Role of catalyst in hydrocracking of residues from Alberta bitumens.** Energy & Fuels, 6, 1992, p. 478-485.
- GRENDELE, G. V. **Modelo cinetico para la reaccion de hydrocracking.**
- HECK, R. H.; RANKEL, L. A.; DIGUISEPPIM F. T. **Conversion of petroleum resid from Maya crude: effects of H-donors, hydrogen pressure and catalyst.** Fuel Processing Technology, 30, 1992, p. 69-81.
- HILDEBRANDT, S. J.; KÖSEOGLU, R. Ö.; DUDDY, J. E.; **Rejuvenation and Reuse of High-Activity Catalyst for Hydroprocessing High Metals Residua.** Symposium on Regeneration, Reactivation and Reworking of Spent Catalysts, 205th National Meeting, American Chemical Society, Denver, CO, March 28- April 2, 1993, p. 40-44.
- KEATING, C. J.; MACARTHUR, J. B. **Estimating H-Oil costs.** Hydrocarbon Processing, Dec. 1980, p. 101-103.
- KHORASHEH, F.; GRAY, M. R.; LANA, I. G. **Structural analysis of Alberta heavy gas oils.** Fuel, vol. 66, n° 4, 1987, p. 505-511.
- KIM, C. S.; MASSOTH, F. E. **Deactivation of a Ni/Mo hydrotreating catalyst by vanadium deposits.** Fuel Processing Technology, vol 35, 1993, p. 289-302.

KOBAYASHI, S.; KUSHIYAMA, S.; AIZAWA, R.; KOINUMA, Y.; INOUE, K.; SIMIZU, Y.; EGI, K. **Kinetic study on the hydrotreating of heavy oil. 2. Effect of catalyst pore size.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol. 26, 1987, p. 2245-2250.

KOBAYASHI, S.; KUSHIYAMA, S.; AIZAWA, R.; KOINUMA, Y.; INOUE, K.; SIMIZU, Y.; EGI, K. **Kinetic study on the hydrotreating of heavy oil. 1. Effect of catalyst pellet size in relation to pore size.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol. 26, 1987, p. 2241-2245.

KOMATSU, S., HORI, Y., SHIMIZU, S. ; **VISABC Process Yields High Conversion.** Hydrocarbon Processing, 1986, p.42-44

KÖSEOĞLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. **Effect of reaction variables on the catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen.** Fuel, vol. 67, n° 9, 1988, p. 1201-1204.

KÖSEOĞLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. **Hydrocracking of Athabasca bitumen. Kinetics of formation of gases.** Fuel, vol. 67, n° 4, 1988, p. 552-556.

KÖSEOĞLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. **Kinetic models for the non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen.** Fuel, vol. 67, 1988, p. 906-915.

KÖSEOĞLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. **Kinetics and product yield distributions in the CoO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysed hydrocracking of Athabasca bitumen.** Fuel, vol. 67, 1988, p. 1411-1416.

KÖSEOĞLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. **Kinetics of non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen.** Fuel, vol. 66, n° 6, 1988, p. 741-748.

KRIZ, J. F. **Coking threshold in hydroprocessing of asphaltenic oils.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol 72, Febr. 1994, p. 85-90.

KRIZ, J. F. **Oil coking propensity under hydroprocessing conditions.** Fuel Science and Technology Int'l., 1991, p. 369-377.

KRIZ, J. F.; SHIMADA, H.; YOSHIMURA, Y.; MATSUBAYASHI, N.; NISHIJIMA, A. **Nickel-containing catalysts for hydroprocessing of aromatic oils.** Fuel, vol. 74, n° 12, 1995, p. 1852-1857.

KRIZ, J. F.; TERNAN, M. **Catalytic hydrocracking of asphaltenic oils: phenomena at the threshold of coking.** Progress in Catalysis, 1992, p. 31-33.

KYRIACOU, K. C.; BALTUS, R. E.; RAHIMI, P. **Characterization of oil residual fractions using intrinsic viscosity measurements.** Fuel, vol. 67, n° 1, 1988, p. 109-113.

KYRIACOU, K. C.; SIVARAMAKRISHNA, V. V.; BALTUS, R. E.; RAHIMI, P. **Measurement of diffusion coefficients of oil residual fractions using porous membranes.** Fuel, vol. 67, n° 1, 1988, p. 15-18.

LAUX, H. **Influence of colloid-disperse phases on hydroconversion of crude oil residues.** Proceedings DGMK-Conference, "Selective Hydrogenation and Dehydrogenation", 1993, p. 75-82.

LEE, S. Y.; SEADER, J. D.; TSAI, CHUNG H.; MASSOTH, F. E. **Multicomponent liquid-phase diffusion and adsorption in porous catalyst particles.** Chemical Engineering Science, vol. 48, n° 3, 1993, p. 595-607.

LIU, C.; ZHOU, J.; QUE, G.; LIANG, W.; ZHU, Y. **Hydrocracking Kinetics of Gudao Residue in the presence of dispersed-phase Mo catalyst.** Symposium on Resid Upgrading, 205th National Meeting, American Chemical Society, 1993, p. 446-452.

MIKI, Y.; YAMADA, S.; OBA, M.; YOSHIZAKU, S.; **Role of catalyst in hydrocracking of heavy oil.** Journal of Catalysis, 83, 1983, p.371-383.

MOSBY, J. F.; BUTTKE, R. D.; COX, J. A.; NIKOLAIDES, C. **Process characterization of expanded-bed reactors in series.** Chemical Engineering Science, vol 41, n°4, 1986, p. 989-995.

MUNOZ, V. A.; GHORPADKAR, S. V.; GRAY, M. R. **Characterization of coke on spent hydroprocessing catalysts by optical microscopy.** Energy & Fuels, vol. 8, 1994, p. 426-434.

NAKAMURA, I.; AIMOTO, K.; FUJIMOTO, K. **Carbon catalyzed transfer hydrogenolysis of residual oil.** AIChE Symposium Series - Fundamentals of Resid Upgrading, n° 273, vol. 85, p. 15-20.

NAKAMURA, I.; FUJIMOTO, K. **Transfer-hydrocracking of vacuum residue.** Catalysis Today, vol. 29, 1996, p. 245-250.

NEUROK, M.; NIGAM, A.; TRAUTH, D.; KLEIN, M. T. **Molecular representation of complex hydrocarbon feedstocks through efficient characterization and stochastic algorithms.** Chemical Engineering Science, vol. 49, n° 24A, 1994, p. 4153-4177.

NIEMANN, K.; WENZEL, F. **The VEBA-COMBI-CRACKING-Technology: An Update.** Fuel Processing Technology, 35, 1993, p. 1-20.

NORTZ, R.; BALTUS, R. E.; RAHIMI, P. **Determination of the macroscopic structure of heavy oils by measuring hydrodynamic properties.** Ind. Eng. Chem. Res., vol. 29, 1990, p. 1968-1976.

PEREIRA, C. J. **Metal Deposition in Hydroprocessing Catalysts. 1. A Regular Perturbation Solution Approach.** Ind. Eng. Chem. Res., vol 29, 1990, p. 512-519.

RAGSDALE, R.; WISDOM, L. I. **Sequential operation of h-oil and resid fcc.** AIChE Symposium on Resid Upgrading Processes. Houston, Texas, Apr. 1991.

- RAJAGOPALAN, K.; LUSS, D. **Influence of Catalyst Pore Size on Demetallation Rate.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol 18, n° 3, 1979, p. 459-465.
- REYNOLDS, J. G. **Effect of prehydrogenation on hydroconversion of Maya residuum, part III: predicting residuum processability by the SARA separation method.** AIChE Symposium Series, vol. 87, n° 282, p. 62-71.
- S.; LIU, C.; QUE, G.; LIANG, W.; YAJIE, Z. **Colloidal structures of three chinese petroleum vacuum residues.** Fuel, vol. 75, n° 8, 1996, p. 1025-1029.
- SANFORD, E. C. **Conradson carbon residue conversion during hydrocracking of Athabasca bitumen: catalyst mechanism and deactivation.** Energy & Fuels, vol. 9, 1995, p. 549-559.
- SANFORD, E. C. **Influence of hydrogen and catalyst on distillate yields and the removal of heteroatoms, aromatics, and CCR during cracking of Athabasca bitumen residuum over a wide range of conversions.** Energy & Fuels, vol. 8, 1994, p. 1276-1288.
- SANFORD, E. C. **Molecular Approach to Understanding Residuum Conversion.** Ind. Eng. Chem. Res., 1994, 33, p. 109-117
- SANFORD, E. C. **The mechanism of 524°C+ residuum conversion: pitch content versus CCR during hydrocracking of Athabasca bitumen.** AOSTRA Journal of Research, 7, 1991, p. 163-168.
- SANFORD, E. C. **The nomenclature and jargon of residuum upgrading: a critical review.** AOSTRA Journal of Research, 7, 1991, p. 201-208.
- SANFORD, E. C.; CHUNG, K. H. **The mechanism of pitch conversion during coking, hydrocracking and catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen.** AOSTRA Journal of Research, 7, 1991, p. 37-45.
- SANFORD, E. C.; STEER, J. G.; MUEHLENBACHS, H.; GRAY, M. R. **Residuum hydrocracking with supported and dispersed catalysts: stable hydrogen and carbon isotope studies on hydrogenation and catalyst deactivation.** Energy & Fuels, vol. 9, 1995, p. 928-935.
- SAVAGE, P. E.; KLEIN, M. T. **Asphaltene reaction pathways- v. chemical and mathematical modeling.** Chemical Engineering Science, vol. 44, n°2, 1989, p. 393-404.
- SAVAGE, P. E.; KLEIN, M. T. **Asphaltene reaction pathways. 3. Effect of reaction environment.** Energy & Fuels, 2, 1988, p. 619-628.

SHIROTO, Y.; et al. **Asphaltene Cracking in Catalytic Hydrotreating of Heavy Oils. 3. Characterization of Products from Catalytic Hydroprocessing of Khafji Vacuum Residue.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol 22, n° 2, 1983, p. 248-257.

SIMPSON, H. D. **Implications of analyses of used resid demetallation catalyst.** Catalyst Deactivation, 1991, p. 265-272.

SIMPSON, P. L.; PARKER, R. J.; GILLES, A. B.; WALKER, L. A. **Some chemical aspects of donor solvent upgrading of heavy oil.** Tar Sand and Oil Upgrading Technology -AIChE Symposium Series, n° 282, vol 27, p. 24-34.

STOKES, G. M.; MOTT, R. W. **FCC resid processing: an overview.** AIChE Symposium Series - Fundamentals of Resid Upgrading, n° 273, vol. 85, p. 58-77.

STORM, D. A.; BARRESI, R. J.; SHEU, E. Y. **Rheological study of Ratawi vacuum residue in the 298-673 K temperature range.** Energy & Fuels, vol. 9, 1995, p. 168-176.

STORM, D. A.; DECANIO, S. J.; EDWARDS, J. C.; SHEU, E. Y. **Sludge formation during heavy oil upgrading.** Heavy crude and tar sands - fueling for a clean and safe environment, p. 365-372.

STORM, D. A.; EDWARDS, J. C.; DECANIO, S. J.; SHEU, E. Y. **Molecular representations of Ratawi and Alaska north slope asphaltenes based on liquid- and solid-state NMR.** Energy & Fuels, 8, 1994, p. 561-566.

STORM, D. A.; SHEU, E. Y. **Rheological studies of Ratawi vacuum residue at 366 K.** Fuel, vol. 72, n° 2, 1993, p. 233-237.

STORM, D. A.; SHEU, E. Y.; DETAR, M. M.; BARRESI, R. J. **A comparison of the macrostructure of Ratawi asphaltenes in toluene and vacuum residue.** Energy & Fuels, vol. 8, 1994, p. 567-569.

TAKATSUKA, T. et al. **Practical Reaction model for Upgrading of Residual Oil** 1989

TAKATSUKA, T.; KAJIYAMA, R.; HASHIMOTO, H.; MATSUO, I.; MIWA, S. **A practical model of thermal cracking of residual oil.** Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 22, n°3, 1989, p. 304-310.

TAKATSUKA, T.; WADA, Y.; HIROHAMA, S.; FUKUI, Y. **A prediction model for dry sludge formation in residue hydroconversion.** Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 22, n°3, 1989, p. 298-303.

TAKATSUKA, T.; WADA, Y.; HIROHAMA, S.; KOMATSU, S. **More insights into the *in situ* liquid phase equilibrium in the ABC processes.** AIChE Symposium Series - Fundamentals of Resid Upgrading, n° 273, vol. 85, p. 49-57.

TAKEUCHI, C.; et al. **Asphaltene Cracking in Catalytic Hydrotreating of Heavy Oils. 1. Processing of Heavy Oils by Catalytic Hydroprocessing of Solvent Deasphalting.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol 22, n° 2, 1983, p. 236-242.

TAKEUCHI, C.; FUKUI, Y.; SHIROTO, Y.; MUNEKAZU, N.; **Upgrading through asphaltenic bottom conversion.** Upgrading of Petroleum Residues, Bitumen and Shale Oils. p. 188-197.

TSAL, M.-C.; CHEN, Y.-W.; KANG, B.-C.; WU, J.-C.; LEU, L.-J. **Hydrodesulfurization and hydrodemetalation reactions of residue oils over CoMo/Aluminum borate catalysts in a trickle bed reactor.** Ind. Eng. Chem. Res., vol. 30, 1991, p. 1801-1810.

TUREK, F.; HANISCH, R.; FLOCK, W. **Investigação Experimental e Modelamento Matemático da Cinética do Processo de Hidrocracking de Destilados à Vácuo.** Original: Chem. Tech. Ano 38, vol. 10, Outubro 1986 p. 430-434. Tradução do alemão por COSTA, A. B., T/N° TD 9062- PETROBRÁS.

VAN DOORN, J.; MOLIJN, J. A. **Carbon deposition on catalysts.** Catalysis Today, vol. 7, 1990, p. 257-266.

VAN DOORN, J.; MOULIJN, J. A. **A model of coke on hydrotreating catalysts under reaction conditions.** Fuel Processing Technology, vol 35, 1993, p. 275-287.

WIEHE, I. A. **A phase separation kinetic model for coke formation.** ACS Preprints Symposim on Resid Upgrading, Div. of Petrol. Chem. 205<sup>th</sup> National Meeting, 1993, p. 428-433.

WIEHE, I. A. **A solvent-resid phase diagram for tracking resid conversion.** Ind. Eng. Chem. Res., vol. 31, 1992, p. 530-536.

WIEHE, I. A. **Polygon mapping with two-dimensional solubility parameters.** Ind. Eng. Chem. Res., vol. 34, 1995, p. 661-673.

WIEHE, I. A. **The pendant-core building block model of petroleum residua.** Energy & Fuels, 8, 1994, p. 536-544.

WIEHE, I. A.; LIANG, K. S. **Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules.** Fluid Phase Equilibria, vol. 117, 1996, p. 201-210.

YUI, S. M.; SANFORD, E. C. **Mild Hydrocracking of a Bitumen -Derived Coker and Hydrocracker Heavy Gas Oils: Kinetics, Product Yields and Product Properties.** Ind. Eng. Chem. Res., vol 28, 1989, p. 1278-1284.

## **ANEXO 1**

### **CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO**

## **Condições de Operação:**

Comprimento do reator = 3.0 metros

Raio interno do Reator = 0.0285 metros

Temperatura de Reação = 693.15 kelvin

Pressão = 10 MPascal

Diâmetro do catalisador = 0.0001 metros

Densidade do catalisador = 2340.0 kg/m<sup>3</sup>

Velocidade Média de alimentação de Catalisador = 0.000023 m/s

Densidade do óleo = 548.0 kg/m<sup>3</sup>

Velocidade Média de alimentação de óleo = 0.002 m/s

Velocidade Média de alimentação de Hidrogênio = 0.02 m/s

Fração Mássica de Coque = 0.00

Fração Mássica de Asfaltenos = 0.15

Fração Mássica de Resínas = 0.45

Fração Mássica de Aromáticos = 0.15

Fração Mássica de Saturados = 0.25

Fração Mássica de Destilados = 0.0

## **ANEXO 2**

### **LISTAGEM DOS PROGRAMAS**

## Programa Principal:

```

Include 'FLIB.FI'
C
PROGRAM CFD_R
*****
*   SIMULACAO FLUIDODINAMICA E REACIONAL DE UM REATOR DE LAMA BORBULHANTE
*
*   PROGRAMA PRINCIPAL
*
*   - Gerencia a entrada e saida de dados via arquivo
*   - Gerencia a chamada da simulacao fluidodinamica e simulacao das
*     reacoes
*   - Calcula o tempo de execucao total do programa
*
*   - Utiliza sub-rotinas:
*     FLUIDYNAMIC
*     GETTIM   (da biblioteca do Fortran)
*     GETDAT   (da biblioteca do Fortran)
*     HCRACK
*
*   Arquivos de entrada de dados :
*     dados.dat : fornece valores de propriedades dos fluidos e do
*                 catalisador, condicoes operacionais
*                 e dimensoes da coluna
*
*   Arquivos de saida de dados:
*
*   Montserrat Motas Carbonell
*   07.96
*
*****
*
*   Definição das variaveis
*
*   Col a Co7 - fração massica de cada pseudocomponente na entrada do
*               reator a ser simulado. Os valores sao alterados quando
*               se simula mais de um reator em serie.
*   Colp a Co7p - fração massica de cada pseudocomponente no oleo
*               alimentado ao primeiro reator
*   dc - diametro da coluna ou reator
*   dp - diametro da particula
*   Eg - hold-up de gas
*   EgM - hold-up medio de gas
*   El - hold-up de liquido
*   ELM - hold-up medio de liquido
*   Erro- erro detectado durante a execucao do programa
*         (numeracao de acordo com a sub-rotina)
*   Ep - hold-up de solidos
*   EsM - hold-up medio de solidos
*   g - aceleracao da gravidade
*   Lc - altura da coluna ou reator

```

\* LHSV- tempo espacial do liquido (kg/h liquido \* 1/kg sólidos) 1/h  
 \* Nreator - numero do reator simulado, na saida de dados = Numero total  
 \* de reatores em serie simulados  
 \* nt - numero de pontos da malha (discretizacao de  $V_l$  e  $V_g$ :  $I=1..n.2$ ;  
 \* pontos da interface:  $I=2..(n-1),2$ )  
 \* P - pressao  
 \* pg - massa especifica do gas nas condicoes operacionais da simulacao  
 \* pgN - massa especifica do gas nas CNTP (O oC e 1 atm)  
 \* pl - massa especifica do liquido  
 \* ps - massa especifica do solido  
 \* psl - massa especifica da lama  
 \* r - posicao radial  
 \* ra - posicao radial adimensional  
 \* rHO - relacao H2/oleo (m3 H2 nas CNTP/m3 oleo)  
 \* Rc - raio da coluna ou reator  
 \* Re - numero de Reynolds  
 \* regime - indice que indica o regime de escoamento na coluna  
 \* 1 - homogeneo, 2 - de transicao, 3- turbulento  
 \* sistema- sistema = 1 quando for simulado ar-agua-solidos em condicoes  
 \* ambiente (T e P), sistema = 5 quando for simulado o reator  
 \* de hidroconversão  
 \* T - Temperatura  
 \* tempo - tempo  
 \* tempoi - tempo inicial  
 \* tempof - tempo final  
 \* tl - tempo de residência do liquido (1/s)  
 \* ts - tempo de residência do solido (1/s)  
 \* TSl - tensão superficial do liquido (N/m)  
 \* Ug - velocidade superficial de gas  
 \* Ul - velocidade superficial de liquido  
 \* vig - viscosidade do gas (molecular)  
 \* viefg - viscosidade efetiva do gas  
 \* viefsl - viscosidade efetiva da lama  
 \* vil - viscosidade do liquido (laminar)  
 \* visl- viscosidade da lama (laminar)  
 \* Vg - velocidade axial local do gas  
 \* Vl - velocidade axial local do liquido  
 \* Xresid - conversao total de residuo  
 \* xs - fracao volumetrica de solidos na lama  
 \* z - posicao axial  
 \*  
 \*

\*\*\*\*\*

Implicit double precision (a-h.o-z)

C

Include 'FLIB.FD'

C

character\*15 dados1, saida1, saida2, saida3  
 real\*8 dp, xs, Rc, Lc, Ul, Ug, ps, pl, pg, psl, vig, vil, kpa  
 real\*8 Us, visl, TSl, EgM, ElM, EsM, ctevil, ra, Eg, El, Esl  
 real\*8 ajuda  
 real\*8 EslM, viefg, viefsl, viefl, Vg, Vl, VgM, VIM  
 real\*8 LHSV, rHO, ts, pgN, tl, Xresid  
 real\*8 Co1, Co2, Co3, Co4, Co5, Co6, Co7, somaC

```

real*8 Co1p, Co2p, Co3p, Co4p, Co5p, Co6p, Co7p
real*8 Utp, Ucg, Ucgk, Utglp
real*8 areaentr,vvoll,vmassl,vml
real*8 Co8,Cs8,Cx8,Cfx8,Cb8(1001),Cf8(11),Ce8(11)
real*8 relcatsol,pmpasf
real*8 fmi, ultest, ugtest, paux, fmzI, fcm
integer iterv, iterp, Nreator
integer Erro, I, regime, nt, sistema, opcao
integer*2 ano,mes,dia,tempo,temposeg
integer*2 hora, minuto, segundo, centseg
real*8 tempoi, tempof
common/coluna/ Rc, Lc, nt, ra(2005), Erro, regime, sistema
common/solido/ dp, xs, ps, Us
common/fluidos/ U1, Ug, pg, pl, psl, vig, vil, visl, TSl
common/fluidySL/ EslM, Esl(2005), viefs(2005)
common/fluidyL/ ElM, El(2005), viefl(2005), ctevil, Vl(2005), VIM
common/fluidyG/ EgM, Eg(2005), viefg(2005), Vg(2005), VgM
common/fluidyS/ EsM, Utp, Ucg, Ucgk, Utglp
common/hcrack3/Co1,Co2,Co3,Co4,Co5,Co6,Co7
common/hcrack6/ Cs1, Cs2, Cs3, Cs4, Cs5, Cs6, Cs7
common/hcrack7/Co8,Cs8,Cx8,Cfx8,Cb8,Cf8,Ce8
common/cinet/relcatsol,pmpasf,vms
common/reator/ T, P
common/temp/ fmi, ultest, ugtest, paux, iterv, iterp, ustest, tvlm
common/temp/ kpa(82), fmzI(82), fcm(82)
COMMON/EFIC/Nreator

open(7,file='reatores.dat',status='unknown')
C
C 1. Parametros Iniciais
C
C 1.1 Condições iniciais do programa
C Limpando a tela
if ( .not.systemqq('cls')) then
    write(*,*) ' Systemqq failed. '
endif
C
C Tempo
CALL GETDAT (ano,mes,dia)
CALL GETTIM (hora,minuto,segundo,centseg)
Tempoi = hora*3600. + 60.*minuto + segundo ! em segundos
C
Write(*,11) dia,mes,ano,hora,minuto,segundo
11 format(1x,/,1x,t10,' SIMULACAO FLUIDODINAMICA DE REATOR',
# ' CATALITICO TRIFASICO',//,
# 1x,t20,'PARA HIDROCONVERSAO DE OLEOS PESADOS',////,
# 1x,t5,'Classificacao: Coluna de bolhas com arraste de',
# ' solidos',//,
# 1x,t5,'Data : ',I2,'/',I2,'/',I4,/,
# 1x,t5,'Horario : ',I2,':',I2,':',I2,/)
C
C 1.2 Numero de pontos da discretizacao
C - Hold-up e vief calculadas nos nt pontos
C - Velocidade calculada nos pontos I=1,nt,2

```

```

C
nt = 2001      ! numero total de pontos (nt deve ser impar)
C
C 1.3 Controle de erros na utilizacao do programa
Erro = 0      ! condicao inicial
C
C 2. Entrada de dados
C
C 2.1 Leitura dos arquivos de entrada
C   Todas as variaveis sao fornecidasno SI com excessao de LHSV [1/h]
C   e ts [h].
C
write(*,*)'foi'
goto 23
write(*,*)'foi'
Write (*,19)
19  format(1x,t5,'Digite o nome do arquivo com '
#    'dados de entrada : ',\ )
read (*,21) dados1
21  format(A)
write (*,*) ' '
write (*,*) ' '
C
open (2,file=dados1)
read(2,22) Lc, Rc, T, P, LHSV, rHO, sistema, dp, EsM, ps, Us, ts,
#    pl, vil, TSL, Ul, pg, vig, Ug, regime, pgN,
#    Co1, Co2, Co3, Co4, Co5, Co6, Co7
22  format(////////,2(t57,d15.8,/),///,t57,d15.8,/ ,t57,d15.5./ ,
#    2(t57,d15.8,/),/,t57,15,////,t57,d15.5./,3(t57,d15.8./ )
#    ,///,t57,d15.8,///,t57,d15.8./,2(t57,d15.5./),///,t57,
#    d15.8,///,t57,d15.8./,t57,d15.5,///,t57,d15.8,///,
#    t57,15,////,T57,d15.8,////,7(t57,d15.8,/))
23  Lc=3.00d0!metros
Rc=0.0285!metros
T=698.15!kelvin
P=11000000.0d0!Pascal
LHSV=0.0d0!kgliq/kgso1/hr
write(*,*)'qual a relacao massa de catalisador massa mistura'
read(*,*)relcatsol
write(*,*)'qual o peso molecular dos asfaltenos'
read(*,*)pmpasf
rHO=0.00d0
sistema=5
dp=0.0001d0!metros
EsM=0.15!metros
ps=2340.0d0!kg/m3
Us=0.000023!m/s
ts=0.0d0!h
pl=662.0d0!kg/m3
vil=0.000375d0
TSL=0.00916d0!N/m
Ul=0.002d0!m/s
pg=3.780d0!kg/m3
vig=0.0000175!

```

```

Ug=0.02!m/s
regime=1
pgN=0.09d0
Co1=0.00d0
Co2=0.150d0
Co3=0.45d0
Co4=0.15d0
Co5=0.25d0
Co6=0.0d0
call solubil(Co1,Co2,Co3,Co4,Co5,Co6,senha,Cx7,pmpasf)
Co7=Cx7
write(*,*)'valor inicial Cx7',Co7
read(*,*)
Co8=0.0d0
areaentr=Rc**2*3.14159265348
vvoll=areaentr*U1
vmassl=pg*vvoll
vml=vmassl*3600.0d0
vmasss=relcatsol*vmassl
VMS=vmasss*3600.0d0
Us=vmasss/ps/areaentr
write(*,*)'Vazão mássica inicial de líquido Kg/hora =' ,vml
write(*,*)'Vazão mássica inicial de Sólido Kg/hora =' ,VMS
if (vms.gt.0.005d0) then
write(*,*)'valor elevado de catalisador,alterar relacao cat/liq'
goto 23
endif

```

C

C 2.2 Verifica se dados estão dentro da faixa de validade do modelo

C

```

somaC = Co1+Co2+Co3+Co4+Co5+Co6
if (abs(somaC-1.d0).gt.0.000000001)then
write (*,*) ' '
write (*,*) ' ERRO !'
write (*,*) ' A somatoria das fracoes massicas na entrada do
# reator nao e igual a 1.'
pause ' Digite ENTER para continuar.'
Erro = 1
goto 1000
endif

```

C

```

If(sistema.ne.1.and.sistema.ne.5) then
write(*,*) ' Erro na entrada de dados ! Sistema deve ser igu
#al a 1 ou 5. Por favor verifique.'
pause
Erro = 2
goto 1000
endif

```

C

```

If(regime.ne.1.and.regime.ne.2.and.regime.ne.3) then
write(*,*) ' Erro na entrada de dados ! Regime deve ser igu
#al a 1 ou 2 ou 3. Por favor verifique.'
pause
Erro = 3

```

```

    goto 1000
endif
C
if (Lc.lt.(0.5d0).or.Lc.gt.(10.d0)) Erro = 4
if (Rc.lt.(0.01d0).or.Rc.gt.(1.d0)) Erro = 5
if (T.lt.(573.d0).or.T.gt.(773.d0)) Erro = 6
if (P.lt.(70.e+5).or.P.gt.(200.e+5)) Erro = 7
if (LHSV.lt.(0.d0).or.LHSV.gt.(10.d0)) Erro = 8
if (rHO.lt.(0.d0).or.rHO.gt.(2000.d0)) Erro = 9
if (dp.lt.(50.e-6).or.dp.gt.(500.e-6)) Erro = 10
if (EsM.lt.(0.05d0).or.EsM.gt.(0.5d0)) Erro = 11
if (ps.lt.(1000.d0).or.ps.gt.(3000.d0)) Erro = 12
if (Us.lt.(0.d0).or.Us.gt.Ul) Erro = 13
if (ts.lt.(0.d0)) Erro = 14
if (pl.lt.(500.d0).or.pl.gt.(1200.d0)) Erro = 15
if (vil.lt.(0.d0).or.vil.gt.(1.d0)) Erro = 16
if (TSI.lt.(0.d0).or.TSI.gt.(100.d0)) Erro = 17
if (Ul.lt.(0.d0).or.Ul.gt.(0.1d0)) Erro = 18
if (pg.lt.(0.d0).or.pg.gt.pl) Erro = 19
if (vig.lt.(0.d0)) Erro = 20
if (Ug.lt.(0.d0).or.Ug.gt.(0.3d0)) Erro = 21
if (pgN.lt.(0.d0).or.pgN.ge.pg) Erro = 22
C
if (Erro.gt.0) then
    write (*,25) Erro
25    format(/,t5,'AVISO !!',/,t5,'Entrada de dados com valor'
#        , ' fora da faixa usual de operacao.',/,t5,
#        'Por favor verifique o arquivo de entrada.',/,
#        t5,'Erro = ',I5,/,
#        t5,'Digite 1 se quiser continuar a simulacao: ',\))
    read (*,*) opcao
    if(opcao.eq.1) then
        Erro = 0
    else
        goto 1000
    endif
endif
C
C 2.3 Transformação das unidades de LHSV e ts para o SI
C
LHSV = LHSV / 3600.D0 ! [1/s]
ts = ts * 3600.d0 ! [s]
C
C 2.4 Calculo de Us ou ts, Ug ou rHO e Ul ou LHSV e tl
C a partir dos dados OPCIONAIS de entrada
C
if (Ul.eq.(0.d0).and.LHSV.ne.(0.d0)) then
    Ul = LHSV*ps*Lc*EsM/pl
else if (LHSV.eq.(0.d0).and.Ul.ne.(0.d0).and.sistema.eq.5) then
    LHSV = Ul*pl / (EsM*Lc*ps) ! [1/s]
endif
C
if (Ug.eq.(0.d0)) then
    Ug = rHO*Ul*pgN/pg

```

```

else if (rHO.eq.(0.d0).and.sistema.eq.5) then
    rHO = pg*Ug / (pgN*UI)
endif
C
if(Us.eq.(0.d0).and.ts.ne.(0.d0)) then
    Us = EsM*Lc/ ts
else if(Us.ne.(0.d0).and.ts.eq.(0.d0)) then
    ts = EsM*Lc/Us
endif
C
C 3. Perfil inicial de concentracao do liquido na entrada do reator
Co1p = Co1
Co2p = Co2
Co3p = Co3
Co4p = Co4
Co5p = Co5
Co6p = Co6
Co7p = Co7
C
C 4. calculo de variaveis globais
C
Do I = 1,nt
    ra(I) = (I-1.d0)/(nt-1.d0)
end do
C
C 5. Chamada para simulacao fluidodinamica
C
CALL FLUIDDYNAMIC
if (Erro.gt.0) goto 1000
C
C 6. Determinacao de Ci(Ir,Iz) e conversao da reacao de craqueamento
C    termico
C
Nreator = 1
C
50 CALL HCRACK (EgM)
if (Erro.gt.0) goto 1000
C
C 6.1 Calculo da conversão em reatores em serie. Todos os reatores
C    tem as mesmas caracteristicas, condicoes operacionais e
C    propriedades dos fluidos e particulas
write(*,*) ' '
write(*,*) ' Nreator = ', Nreator
write(*,*) ' Ha reator em serie operando nas mesmas condicoes ?'
write(*,*) ' d d d d d d d d d d data'
write(*,*) Nreator, Cs1, Cs2
write(*,*) Cs3, Cs4
write(*,*) Cs5, Cs6
write(*,*) Cs7, Cs8
aser = nreator
write(7,51) Cs1, Cs2, Cs3, Cs4, Cs5, Cs6, Cs7, Cs8
51 format(1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,
# 1x,f6.4)
write(*,*) ' [2] - Sim, [3] - Nao '

```

```

read (*,*) opcao
if (opcao.eq.2) then  ! Ci de entrada no proximo reator
c   if(Nreator.eq.0.0) then
c     write(*,*)'dddddddddddata'
c     write(*,*)Nreator,Co1,Co2,Co3,Co4,Co5,Co6,Co7,Co8
c   endif

      Co1 = Cs1
      Co2 = Cs2
      Co3 = Cs3
      Co4 = Cs4
      Co5 = Cs5
      Co6 = Cs6
      Co7 = Cs7
      Co8 = Cs8
      Nreator = Nreator + 1  ! numero do reator calculado
      goto 50
endif
C
C  Calculo da conversão final de residuo (total)
Xresid = (Co1p - Cs1) + (Co2p - Cs2)
C
C  7. Saida de resultados
C
C  7.1 Calculo de ts e tl total e apresentacao de ts, tl e LHSV nas
C    unidades usuais
C
LHSV = LHSV * 3600.d0      ! [1/h]
ts = ts / 3600.d0 * Nreator      ! [h]
C
tl = EIM*Lc/ (U1*3600.d0) * Nreator      ! [h]
C
C  7.2 Simulacao fluidodinamica
C    Parâmetros do escoamento Ut,...
C    Perfil de Vk(r). Ek(r), viefk(r)
C    Valores Medios no reator
C
*  obs. Na saida dos perfis permitir que o usuario defina quantos pontos
*    do perfil irao para os arquivos.
*
C  Leitura dos nomes dos arquivos de saida
C
write (*,*) ' '
Write (*,67)
67  format(1x,t5,' Digite o arquivo com resultado de Vk(r) : ',\ )
read (*,21) saida1
write (*,*) ' '
C
Write (*,68)
68  format(1x,t5,' Digite o arquivo com resultados gerais : ',\ )
read (*,21) saida2
write (*,*) ' '
C
Write (*,69)

```

```

69  format(1x,t5,' Digite o arquivo com '
#    'resultado de Ek(r) e viefk(r) : ',\ )
read (*,21) saida3
write (*,*) ' '
C
C  Saida de resultados
open (11,file=saida1)
write (11,70) dados1.dia.mes.ano
70  format(1x,/,1x,t25,' PERFIL DE VELOCIDADES '///,
#    2x,' Arquivo de entrada : '.a./,
#    2x,' Data : ',I2,' / ',I2,' / ',I4,/)
write (11,71)
71  format(1x,T8,'ra',T23,'Vg',T39,'Vl',t51,'n')
do I=1,nt,2
    write (11,72) ra(I),vg(I),vl(I),I
72  format (2x,3(f12.10,3x),i5)
end do
C
open (12,file=saida2)
write (12,73) dados1.dia.mes.ano
73  format(1x,/,1x,t30,' RESULTADOS '///,
#    2x,' Arquivo de entrada : '.a./,
#    2x,' Data : ',I2,' / ',I2,' / ',I4,/)
if (regime.eq.1) write(12,*) ' Regime Homogeneo de bolhas'
if (regime.eq.2) write(12,*) ' Regime de Transicao de bolhas'
if (regime.eq.3) write(12,*) ' Regime Heterogeneo de bolhas'
write (12,*) ''
write (12,75) fmi, EgM, ULtest, Ugtest, Ustest,tvIm,Paux
75  format (2x,' fmi    = ',f11.8,/,2x,
#      ' EgM    = ',f11.8,/,2x,
#      ' ULtest = ',f11.8,/,2x,
#      ' Ugtest = ',f11.8,/,2x,
#      ' Ustest = ',f11.8,/,2x,
#      ' tvIm   = ',f11.8,/,2x,
#      ' Peso adim. = ',f11.8)
write (12,*) ' iterv =',iterv
write (12,*) ' iterp =',iterp
write (12,33) Utp, Ug, Ucg, Ucgk, Utglp, Ul
33  format(1x,' Utp      [m/s] = ',f8.4,('(queda livre da particula)'
#      ',/, Ug      [m/s] = ',f8.4,/,
#      ' Ucg      [m/s] = ',f8.4,/,
#      ' Ucg Koide [m/s] = ',f8.4,/,
#      ' Utglp    [m/s] = ',f8.4,/,
#      ' Ul       [m/s] = ',f8.4,/)
*  provisorio
write (12,34) rHO, LHSV, tl, ts, Nreator, Xresid
34  format(1x,' rHO    [Nm3/m3] = ',f10.4,/,
#      ' LHSV     [1/h] = ',f8.4, '(em cada reator)',/,
#      ' tl (total) [h] = ',f8.4,/,
#      ' ts (total) [h] = ',f8.4,/,
#      ' Numero reatores = ',I8,/,
#      ' X residuo (total) = ',f8.4,/)
write(12,76)
76  format(1x,/,T14,'kpa',T31,'fmzI',T50,'fCM')

```

```

do I=1,iterp
  write(12,77) kpa(I),fmzI(I), fCM(I)
77   format (3x,3(f17.8,2x))
end do
C
open (13,file=saida3)
write (13,78) dados1,dia,mes,ano
78   format(1x,/,t20,' PERFIL DE Ek E VISCOSIDADE EFETIVA ',///,
#     2x,' Arquivo de entrada : ',a./,
#     2x,' Data : ',I2,' / ',I2,' / ',I4,/)
write (13,79)
79   format(1x,T8,'ra',T19,'Eg',T31,'Esl',t43,'viefg',t55,'viefsl')
do I=1.nt,2

  write(13,80) ra(I),Eg(I),Esl(I),viefg(I),viefsl(I)
80   format (4x,f6.4,4(2x,f11.8))
end do
C
C   7.2 Simulacao do reator
C
C
C   8. Calculo do tempo computacional gasto
C
CALL GETTIM (hora,minuto,segundo.centseg)
Tempof = hora*3600. + minuto*60. + segundo      ! em segundos
tempo = (tempof - tempoi)/60.                  ! minutos
temposeg = ((tempof - tempoi)/60. - tempo)*60.  ! segundos
C
Write (*,91) tempo,temposeg
91  format(1x,/,1x,t30,' SIMULACAO CONCLUIDA ',///,
#    1x,T5,' Tempo dispendido : ',I4,' minuto(s) e ',I4,
#    ' segundo(s)',///)
C
C
1000 if (Erro.gt.0) Then
  write(*,*)' '
  write(*,*)' Execucão do programa interrompida devido a ERRO !'
  write(*,*)' ERRO =', Erro
endif
C
write(*,*)' '
C
stop
end

```

## Programa do Balanço de Massa

```
SUBROUTINE BMHCRACK(J,opcao,Cin1,Cin2,Cin3,Cin4,Cin5,Cin6,Cin7,
#      Cout1,Cout2,Cout3,Cout4,Cout5,Cout6,Cout7,
#      Erro,Rc)
*
*****
* SUB-ROTINA QUE CALCULA O BALANCO DE MASSA NA REGIAO DE ENTRADA OU
* SAIDA DO REATOR, REGIAO DE MISTURA IDEAL ONDE NAO OCORRE REACAO.
*
* E' utilizada como condicao de contorno no topo e no fundo do reator
* para determinacao dos perfis de concentracao pela sub-rotina HCRACK.
*
* Calcula integrais por Quadratura Gaussiana
*
* Dados de entrada:
*   Cin1 a Cin7 - perfil de concentracao do pseudocomponente que entra
*                 na regio do volume de controle
*   Coi - concentracao de entrada do pseudocomponente i no reator
*   opcao - determina se o calculo sera efetuado na regio de entrada
*           [opcao = 1] ou regio de saida do reator
*           [opcao = 2 e opcao = 3]
*   Obs. J=1 e opcao=3 indica a primeira chamada desta sub-rotina.
*
* Saida:
*   Cout1 a Cout7 - concentracao de saida do pseudocomponente i
*   Erro - indica a identificacao de algum erro durante a execucao
*           da sub-rotina
*
* Nomenclatura das variaveis usadas somente nesta sub-rotina:
*   awc - constante para o calculo do peso wc no ponto de colocacao
*   bwc - constante para o calculo do peso wc no ponto de colocacao
*   Cini - perfil de concentracao dos pseudocomponentes que entram na
*           regio do volume de controle. Variavel que facilita a
*           estruturacao dos calculos
*   cwc - constante para o calculo do peso wc no ponto de colocacao
*   dwc - constante para o calculo do peso wc no ponto de colocacao
*   FINT3 - valor da integral  $[Vl*El*Ci*ra*dra]$ 
*   FINT1 - integral  $[Vl*El*ra*dra]$  de ra onde  $Vl=0$  ate  $ra=1$ 
*   FINT2 - integral  $[Vl*El*ra*dra]$  de  $ra=0$  ate ponto onde  $Vl=0$ 
*           (inversao de fluxo)
*   Ip - indice que indica o pseudocomponente calculado
*   Uli - velocidade superficial usada nas integragoes para
*           minimizar o erro da integracao numerica
*   xc1 a xc5 -posicao adimensional dos pontos de colocacao ortogonal
*               na regio de fluxo ascendente considerando intervalo
*               entre 0 e 1. xc=0 no ponto onde r=0 (centro do reator);
*               xc5=1 e corresponde a posicao radial onde  $Vl=0$ 
*               (inversao de fluxo).
*   xc5 a xc10 -posicao adimensional dos pontos de colocacao ortogonal
*               na regio de fluxo descendente considerando intervalo
*               entre 0 e 1. xc5=0 e corresponde a posicao radial onde
*                $Vl=0$  (inversao de fluxo); xc10=1 e corresponde ao
```

```

*      ponto onde r=Rc (parede do reator).
*
*
*****
Implicit double precision (a-h,o-z)
real*8 Cin1(11), Cin2(11), Cin3(11), Cin4(11), Cin5(11), Cin6(11)
real*8 Cin7(11), Cout1, Cout2, Cout3, Cout4, Cout5, Cout6, Cout7
real*8 Co1, Co2, Co3, Co4, Co5, Co6, Co7, Cin8(11), Cout8
real*8 xc1, xc2, xc3, xc4, xc5, xc6, xc7, xc8, xc9, xc10
real*8 Uli, FINT1, FINT2, FINT3(11), Cini(9,11), SCout
real*8 Elc, Vlc, rac, vieflc, wc, rVlo, awc, bwc, cwc, dwc
real*8 Co8, Cs8, Cx8, Cfx8, Cb8(1001), Cf8(11), Ce8(11)
integer opcao, Erro, nrc

C
common/hcrack3/ Co1, Co2, Co3, Co4, Co5, Co6, Co7
common/hcrack4/Elc(11), Vlc(11), rac(11), vieflc(11), wc(11), rVlo, nrc
common/hcrack5/ awc(11), bwc(11), cwc(11), dwc(11), Uli, SCout
common/hcrack7/Co8, Cs8, Cx8, Cfx8, Cb8, Cf8, Ce8

C
if(opcao.eq.3.and.J.eq.1) then  ! primeira chamada da sub-rotina
    opcao = 2
    goto 50
else if(opcao.eq.3) then
    opcao = 2
    goto 100
else
    goto 100
endif

C
C 1 - Determinacao dos pesos nos pontos de calculo da integral wc(lc)
C
C 1.1 Regiao de fluxo ascendente
C
C Definicao dos pontos adimensionais de colocacao ortogonal
C no intervalo entre 0 [r=0] e 1 [r onde V1=0]
50 xc1 = 0.057104196d0
xc2 = 0.276843014d0
xc3 = 0.583590433d0
xc4 = 0.860240135d0
xc5 = 1.d0      ! ponto onde V1=0

C
C Calculo de wc
awc(1) = xc2 + xc3 + xc4 + xc5
bwc(1) = xc2*xc3 + xc2*xc4 + xc2*xc5 + xc3*xc4 + xc3*xc5 + xc4*xc5
cwc(1) = xc2*xc3*xc4 + xc2*xc3*xc5 + xc2*xc4*xc5 + xc3*xc4*xc5
dwc(1) = xc2*xc3*xc4*xc5
wc(1) = ( 1.d0/5.d0 - 1.d0/4.d0*awc(1) + 1.d0/3.d0*bwc(1)
#      - 1.d0/2.d0*cwc(1) + dwc(1)) / ((xc1-xc2) * (xc1-xc3)
#      *(xc1-xc4) * (xc1-xc5))

C
awc(2) = xc1 + xc3 + xc4 + xc5
bwc(2) = xc1*xc3 + xc1*xc4 + xc1*xc5 + xc3*xc4 + xc3*xc5 + xc4*xc5
cwc(2) = xc1*xc3*xc4 + xc1*xc3*xc5 + xc1*xc4*xc5 + xc3*xc4*xc5
dwc(2) = xc1*xc3*xc4*xc5

```

```

wc(2) = ( 1.d0/5.d0 - 1.d0/4.d0*awc(2) + 1.d0/3.d0*bwc(2)
#      - 1.d0/2.d0*cwc(2) + dwc(2) ) / ((xc2-xc1) * (xc2-xc3)
#      * (xc2-xc4) * (xc2-xc5))

```

C

```

awc(3) = xc1 + xc2 + xc4 + xc5
bwc(3) = xc1*xc2 + xc1*xc4 + xc1*xc5 + xc2*xc4 + xc2*xc5 + xc4*xc5
cwc(3) = xc1*xc2*xc4 + xc1*xc2*xc5 + xc1*xc4*xc5 + xc2*xc4*xc5
dwc(3) = xc1*xc2*xc4*xc5
wc(3) = ( 1.d0/5.d0 - 1.d0/4.d0*awc(3) + 1.d0/3.d0*bwc(3)
#      - 1.d0/2.d0*cwc(3) + dwc(3) ) / ((xc3-xc1) * (xc3-xc2)
#      * (xc3-xc4) * (xc3-xc5))

```

C

```

awc(4) = xc1 + xc2 + xc3 + xc5
bwc(4) = xc1*xc2 + xc1*xc3 + xc1*xc5 + xc2*xc3 + xc2*xc5 + xc3*xc5
cwc(4) = xc1*xc2*xc3 + xc1*xc2*xc5 + xc1*xc3*xc5 + xc2*xc3*xc5
dwc(4) = xc1*xc2*xc3*xc5
wc(4) = ( 1.d0/5.d0 - 1.d0/4.d0*awc(4) + 1.d0/3.d0*bwc(4)
#      - 1.d0/2.d0*cwc(4) + dwc(4) ) / ((xc4-xc1) * (xc4-xc2)
#      * (xc4-xc3) * (xc4-xc5))

```

C

C 1.2 Regiao de fluxo descendente

C

C Definicao dos pontos adimensionais de colocacao ortogonal

C no intervalo entre 0 [r onde Vl=0] e 1 [r=Rc]

```

xc6 = 0.127641328d0
xc7 = 0.384585680d0
xc8 = 0.680509025d0
xc9 = 0.912527125d0
xc10 = 1.d0          ! cc. r = Rc

```

C

C Calculo de wc

```

awc(6) = xc7 + xc8 + xc9 + xc10
bwc(6) = xc7*xc8 + xc7*xc9 + xc7*xc10 + xc8*xc9 + xc8*xc10 + xc9*xc10
cwc(6) = xc7*xc8*xc9 + xc7*xc8*xc10 + xc7*xc9*xc10 + xc8*xc9*xc10
dwc(6) = xc7*xc8*xc9*xc10
wc(6) = (2048.d0/45045.d0 - 512.d0/9009.d0*awc(6) + 256.d0/3465.d0*
#      bwc(6) - 32.d0/315.d0*cwc(6) + 16.d0/105.d0*dw(6) ) /
#      ( xc6 * (xc6-xc7) * (xc6-xc8) * (xc6-xc9) * (xc6-xc10))

```

C

```

awc(7) = xc6 + xc8 + xc9 + xc10
bwc(7) = xc6*xc8 + xc6*xc9 + xc6*xc10 + xc8*xc9 + xc8*xc10 + xc9*xc10
cwc(7) = xc6*xc8*xc9 + xc6*xc8*xc10 + xc6*xc9*xc10 + xc8*xc9*xc10
dwc(7) = xc6*xc8*xc9*xc10
wc(7) = (2048.d0/45045.d0 - 512.d0/9009.d0*awc(7) + 256.d0/3465.d0*
#      bwc(7) - 32.d0/315.d0*cwc(7) + 16.d0/105.d0*dw(7) ) /
#      ( xc7 * (xc7-xc6) * (xc7-xc8) * (xc7-xc9) * (xc7-xc10))

```

C

```

awc(8) = xc6 + xc7 + xc9 + xc10
bwc(8) = xc6*xc7 + xc6*xc9 + xc6*xc10 + xc7*xc9 + xc7*xc10 + xc9*xc10
cwc(8) = xc6*xc7*xc9 + xc6*xc7*xc10 + xc6*xc9*xc10 + xc7*xc9*xc10
dwc(8) = xc6*xc7*xc9*xc10
wc(8) = (2048.d0/45045.d0 - 512.d0/9009.d0*awc(8) + 256.d0/3465.d0*
#      bwc(8) - 32.d0/315.d0*cwc(8) + 16.d0/105.d0*dw(8) ) /
#      ( xc8 * (xc8-xc6) * (xc8-xc7) * (xc8-xc9) * (xc8-xc10))

```

```

C
awc(9) = xc6 + xc7 + xc8 + xc10
bwc(9) = xc6*xc7+ xc6*xc8+ xc6*xc10+ xc7*xc8 + xc7*xc10 + xc8*xc10
cwc(9) = xc6*xc7*xc8 + xc6*xc7*xc10 + xc6*xc8*xc10 + xc7*xc8*xc10
dwc(9) = xc6*xc7*xc8*xc10
wc(9) =(2048.d0/45045.d0 -512.d0/9009.d0*awc(9) +256.d0/3465.d0*
#      bwc(9)-32.d0/315.d0*cwc(9) +16.d0/105.d0*dwc(9) ) /
#      ( xc9 *(xc9-xc6) * (xc9-xc7) * (xc9-xc8) * (xc9-xc10))

```

```

C
C 2 - Calculo de Ul usado nos balancos de massa para minimizar o
C erro de integracao

```

```

C
C Calculo da Integral 1
FINT1 = 0.d0
Do Ic = 6,nrc-1
    FINT1 = FINT1 + (1.d0-rac(5)*rac(5))/2.d0 * wc(Ic)* Elc(Ic)
#      *Vlc(Ic)/ ( (dsqrt(1.d0-rac(Ic)*rac(Ic)) *
#      (rac(Ic)*rac(Ic)-rac(5)*rac(5)))
#      /((1.d0-rac(5)*rac(5))**(3.d0/2.d0)))
end do

```

```

C
C Calculo da Integral 2
FINT2 = 0.d0
Do Ic = 1,4
    FINT2 = FINT2 + ((rVlo/Rc)**2.d0)/2.d0* wc(Ic)*Vlc(Ic)*Elc(Ic)
end do

```

```

C
C Calculo de Uli
Uli = 2.d0 * (FINT1 + FINT2)

```

```

C
C 3 - Calculo da Integral da concentracao FINT3

```

```

C
C 3.1 Determinacao do vetor Cini(Ip,Ic) em funcao das
C concentracoes na entrada
100 Do Ic = 1,10

```

```

    Cini(1,Ic) = Cin1(Ic)
    Cini(2,Ic) = Cin2(Ic)
    Cini(3,Ic) = Cin3(Ic)
    Cini(4,Ic) = Cin4(Ic)
    Cini(5,Ic) = Cin5(Ic)
    Cini(6,Ic) = Cin6(Ic)
    Cini(7,Ic) = Cin7(Ic)
c    If (opcao.eq.1) then
c        Cini(8,Ic) = Ce8(Ic)
c    else
c        Cini(8,Ic) = Cf8(Ic)
c    endif
c    write(*,*)'NAENTRADA DE BM Ic',Ic
c    write(*,*)'Ce8',Ce8(Ic),'Cf8',Cf8(Ic)
end do

```

```

C
C 3.2 Regiao de entrada do reator
C
if (opcao.eq.1) then

```

```

C
C      Inicializacao de FINT3(Ip)
C      Do Ip = 1,7
C          FINT3(Ip) = 0.d0
C      end do
C
C      Calculo de FINT3 (Ip)
C      Do Ip = 1,7      ! psedocomponentes 1 a 7
C          Do Ic = 6, nrc-1
C              FINT3(Ip) = FINT3(Ip) + (1.d0-rac(5)*rac(5)) / 2.d0 *
#              wc(Ic)* Elc(Ic) *Vlc(Ic)* Cini(Ip,Ic)/
#              ( dsqrt(1.d0-rac(Ic)*rac(Ic)) *
#              (rac(Ic)*rac(Ic)-rac(5)*rac(5))
#              /((1.d0-rac(5)*rac(5))**(3.d0/2.d0)))
C          end do
C      end do
C
C      3.3 Regiao de saida do reator
C
C      else if (opcao.eq.2) then  ! Regiao de saida
C
C          Inicializacao de FINT3(Ip)
C          Do Ip = 1,7
C              FINT3(Ip) = 0.d0
C          end do
C
C          Calculo de FINT3 (Ip)
C          Do Ip = 1,7      ! psedocomponentes 1 a 7
C              Do Ic = 1,4
C                  FINT3(Ip) = FINT3(Ip) + ((rVlo/Rc)**2.d0) / 2.d0*wc(Ic)
#                  * Vlc(Ic)* Elc(Ic)* Cini(Ip,Ic)
C              end do
C          end do
C
C      endif
C
C      4 - Calculo de Csaida
C
C      4.1 Regiao de entrada
C      if (opcao.eq.1) then
C          Cout1 = (Uli * Co1 - 2.d0 * FINT3(1)) / (2.d0 * FINT2)
C          Cout2 = (Uli * Co2 - 2.d0 * FINT3(2)) / (2.d0 * FINT2)
C          Cout3 = (Uli * Co3 - 2.d0 * FINT3(3)) / (2.d0 * FINT2)
C          Cout4 = (Uli * Co4 - 2.d0 * FINT3(4)) / (2.d0 * FINT2)
C          Cout5 = (Uli * Co5 - 2.d0 * FINT3(5)) / (2.d0 * FINT2)
C          Cout6 = (Uli * Co6 - 2.d0 * FINT3(6)) / (2.d0 * FINT2)
C          Cout7 = (Uli * Co7 - 2.d0 * FINT3(7)) / (2.d0 * FINT2)
C          Cout8 = (Uli * Co8 - 2.d0 * FINT3(8)) / (2.d0 * FINT2)
C
C      4.2 Regiao de saida
C      else if(opcao.eq.2) then
C          Cout1 = 2.d0 * FINT3(1) / (Uli - 2.d0 * FINT1)
C          Cout2 = 2.d0 * FINT3(2) / (Uli - 2.d0 * FINT1)
C          Cout3 = 2.d0 * FINT3(3) / (Uli - 2.d0 * FINT1)

```

```

Cout4 = 2.d0 * FINT3(4) / (Uli - 2.d0 * FINT1)
Cout5 = 2.d0 * FINT3(5) / (Uli - 2.d0 * FINT1)
Cout6 = 2.d0 * FINT3(6) / (Uli - 2.d0 * FINT1)
Cout7 = 2.d0 * FINT3(7) / (Uli - 2.d0 * FINT1)
write(*,*) 'Cout1 =', Cout1
c   Cout8 = 2.d0 * FINT3(8) / (Uli - 2.d0 * FINT1)
endif
c   If (opcao.eq.1) then
c     Cs8 = Cout8
c     write(*,*) 'Cs8 do bm=', Cs8
c   else
c     Cb8(J+1) = Cout8
c   endif
C
C 5 - Verificacao de erros
C
C 5.1 Erro 800 -> Nenhuma fracao massica pode ser negativa
if (Cout1.lt.(0.d0)) Erro = 800
if (Cout2.lt.(0.d0)) Erro = 800
if (Cout3.lt.(0.d0)) Erro = 800
if (Cout4.lt.(0.d0)) Erro = 800
if (Cout5.lt.(0.d0)) Erro = 800
if (Cout6.lt.(0.d0)) Erro = 800
if (Cout7.lt.(0.d0)) Erro = 800
if (Erro.eq.800) then
  write(*,*) ' Erro = 800, Csaida negativo - sub-rotina BMHCR
#ACK'
  pause
  goto 1000
endif
C
C 5.2 Erro 810 -> A soma das fracoes massicas deve ser igual a 1
SCout = 1.00d0
c   Cout1 + Cout2 + Cout3 + Cout4 + Cout5 + Cout6
c #   + Cout7
if(abs(SCout-1.d0).gt.0.0001) then
  Erro = 810
  write(*,*) ' '
  write(*,*) ' Erro = 810 - SCout = ', SCout
  if (opcao.eq.1) then
    write(*,*) ' Regiao de entrada do reator'
    write(*,*) ' Determinacao de Cbi '
  else if (opcao.eq.2) then
    write(*,*) ' Regiao de saida do reator'
    write(*,*) ' Determinacao de Csi '
  endif
  write (*,*) ' '
  pause
  goto 1000
endif
C
1000 return
end

```

## Programa do Cálculo dos Perfis de Concentração

SUBROUTINE HCRACK (EgM)

```

*
*****
* SUB-ROTINA QUE CALCULA OS PERFIS DE CONCENTRACAO GERADOS PELA REACAO
* DE CRAQUEAMENTO TERMICO
*
* Considera os fenomenos da conveccao e dispersao radial no reator
*
* Calculo efetuado em duas etapas:
* ETAPA 1 - Considera apenas Conveccao
* ETAPA 2 - Considera Conveccao e dispersao axial
* Utiliza resultados Etapa 1 :
* 1)estimativa inicial de Cbi
* 2)perfis de concentracao para calculo do termo de dispersao radial
*
* Utiliza sub-rotinas:
* BMHCRACK
* IIHCRACK
*
* Metodos Utilizados:
* - Equacoes do balanço de massa por componente integradas com o método
* de Runge-Kutta-Felberg (sub-rotina IIHCRACK)
* - Integracao numerica com quadratura gaussiana (sub-rotina BMHCRACK)
*
* Divisao do oleo em pseudocomponentes:
* Pseudocomponente 1 - residuo 'hard'(asfaltenos e resinas)
* Pseudocomponente 2 - residuo 'easy'(oleos)
* Pseudocomponente 3 - gasoleo alimentacao
* Pseudocomponente 4 - gasoleo gerado na reacao
* Pseudocomponente 5 - diesel
* Pseudocomponente 6 - nafta
* Pseudocomponente 7 - gases
*
* Nomenclatura das variaveis usadas somente nesta sub-rotina:
* alfai - constantes da matriz de reacao (conversao de i)
* betaji - constantes da matriz de reacao
* (formacao de i a partir de j)
* Coi - fração massica do pseudocomponente i na entrada do reator
* i = 1 a 7 - dado de entrada no programa
* Cbi - fracao massica do pseudocomponente i em z=0 regio de
* fluxo ascendente e escoamento desenvolvido, i = 1 a 7
* Ceí(r) - fracao massica do pseudocomponente i em z=0 regio de
* fluxo descendente e escoamento desenvolvido, i = 1 a 7
* Cfi(r) - fracao massica do pseudocomponente i em z=Lc regio de
* fluxo ascendente e escoamento desenvolvido, i = 1 a 7
* Csi - fracao massica do pseudocomponente i em z=Lc regio de
* fluxo descendente e escoamento desenvolvido, i = 1 a 7
* cte*4 - constantes auxiliares no calculo das concentracoes
* cteR - constante dos gases perfeitos (Joule/(K.mol))
* ctaxa - constante da taxa de reacao (1/s)
* cz - relacao entre taxa de reacao e velocidade do liquido
* Elc - fracao volumetrica local do liquido nos pontos de

```

```

*      colocacao ortogonal
*      fCI* - funcao de concentracao do componente i ao longo do reator
*      integrada analiticamente -> etapa I
*      Ic - indice na direcao radial nos pontos de colocacao ortogonal
*      Ir - indice direcao radial
*      Iz - indice direcao axial
*      J - indice iteracao
*      kko - constante da equacao da taxa da reacao de craqueamento
*      termico (1/s)
*      kE - energia de ativacao do craqueamento termico [J/gmol]
*      maxiter- numero maximo de iteracoes
*      nr - numero de pontos de discretizacao na direcao radial = nt
*      nrI - ponto onde VI e negativo apos a inversao de fluxo
*      nrvo - ponto onde VI = 0
*      nz - numero de pontos de discretizacao na direcao axial
*      rac - posicao radial adimensional nos pontos de colocacao
*      ortogonal
*      rVlo - posicao radial onde VI=0 (ponto de inversao de fluxo)
*      soma** - soma das fracoes massicas dos pseudocomponentes -
*      deve ser igual a 1
*      vieflc - viscosidade efetiva do liquido no ponto de colocacao
*      ortogonal
*      Vlc - velocidade do liquido nos pontos de colocacao ortogonal
*      X1c* - conversao do pseudocomponente * na etapa 1 de calculo
*      z*** - variaveis utilizadas na declaracao de funcoes
*
*

```

\*\*\*\*\*

```

Implicit double precision (a-h,o-z)
real*8 dp, xs, Rc, Lc, Ul, Ug, ps, pl, pg, psl, vig, vil, EgM
real*8 Us, visl, TSl, ETA
real*8 El, VI, viefl, ctevil, EIM, VIM
real*8 rac, Elc, Vlc, vieflc, wc
c real*8 alfa1, alfa2, alfa3, alfa4, beta14, beta24, beta15, beta25
c real*8 beta35, beta45, beta16, beta26, beta36, beta46
c real*8 beta17, beta27, beta37, beta47
real*8 Co1, Co2, Co3, Co4, Co5, Co6, Co7
real*8 Cb1(1001), Cb2(1001), Cb3(1001), Cb4(1001), Cb5(1001)
real*8 Cb6(1001), Cb7(1001) ! dimensao em funcao de maxiter
real*8 Cs1, Cs2, Cs3, Cs4, Cs5, Cs6, Cs7
real*8 Cf1(11), Cf2(11), Cf3(11), Cf4(11), Cf5(11), Cf6(11), Cf7(11)
real*8 Ce1(11), Ce2(11), Ce3(11), Ce4(11), Ce5(11), Ce6(11), Ce7(11)
real*8 somaCf, somaCe, SCout
real*8 cz(11), total, password
c real*8 zCb, zCb1, zCb2, zCb3, zCb4, zcz, zcte14, zcte24
real*8 ctaxa, kko, kE, cteR, z, rVlo, T, P
real*8 X1c1, X1c2, X2c1, X2c2
c real*8 Cs1ini, Cs2ini, Cs3ini, Cs4ini, Cs5ini, Cs6ini, Cs7ini
real*8 Cx1, Cx2, Cx3, Cx4, Cx5, Cx6, Cx7 !declarar no principal
real*8 Cfx1, Cfx2, Cfx3, Cfx4, Cfx5, Cfx6, Cfx7 !declarar no principal
real*8 Co8, Cs8, Cx8, Cfx8, Cb8(1001), Cf8(11), Ce8(11)
real*8 relcatsol, pmpasf, Cb7max, Cb7fora
integer Ir, J, Erro, nrvo, nrI, maxiter, deltannr, nr
integer nrc, nt, regime, sistema

```

```

C
common/coluna/ Rc, Lc, nt, ra(2005), Erro, regime, sistema
common/solido/ dp, xs, ps, Us
common/fluidos/ Ul, Ug, pg, pl, psl, vig, vil, visl, TSl
common/fluidyL/ EIM, El(2005), viefl(2005), ctevil, Vl(2005), VIM
common/hcrack1/ deltanr, nr1, nrvo, ctaxa
common/hcrack3/Co1,Co2,Co3,Co4,Co5,Co6,Co7
common/hcrack4/Elc(11),Vlc(11),rac(11),vieflc(11),wc(11),rVlo,nrc
common/hcrack5/ awc(11), bwc(11), cwc(11), dwc(11), Uli, SCout
common/hcrack6/ Cs1, Cs2, Cs3, Cs4, Cs5, Cs6, Cs7
common/hcrack7/Co8,Cs8,Cx8,Cfx8,Cb8,Cf8,Ce8
common/reator/ T, P
common/cinet2/password
common/cinet/relocatsol.pmpasf.vms
C   common/princ/VMS
C
C   Constantes da taxa cinetica da matriz do craqueamento em relacao a
C   constante de reacao do residuo hard -> gasoleo produto (alfa=1).
C
C   Definicao de Funcoes Ci = Ci(r,z) integradas analiticamente
C
C   Definicao da funcao para interpolacao das variaveis nos pontos de
C   colocação ortogonal
C   finterp(xr1,xr3) = ( xr1*(ra(Ir-deltanr)-ra(Ir)) - (xr1-xr3)*
#           (ra(Ir-deltanr)-rac(lc)) ) /
#           (ra(Ir-deltanr)-ra(Ir))
C
C   Definicao de Parametros
cteR = 8.314d0   ! constante dos gases perfeitos [J/(gmol.K)]
maxiter = 1000
nr = nt
deltanr = 2     ! em funcao da subrotina VKA
C
C   Constantes da taxa de reacao
kko = 6.1817d13
kE = 2.4282d5
C
C   1 - Determinacao das variaveis nos pontos de calculo obtidos por
C   colocacao ortogonal. Total de 10 pontos: 5 na regio de fluxo
C   ascendente de lama, e 6 na regio de fluxo descendente sendo
C   o ponto de inversao de fluxo (onde Vl=0) comum as duas regioes.
nrc = 10   ! numero total de pontos de colocacao
C
C   1.1 Determinacao do ponto onde Vl = 0
do Ir=1,nt,deltanr
  if(Vl(Ir).eq.(0.d0)) then
    rVlo = ra(Ir) * Rc
    goto 30
  else if(Vl(Ir).lt.0.d0) then   ! neste caso deltanr = 2
    rVlo = ( ra(Ir-2)*Rc * (Vl(Ir-2)-Vl(Ir)) - Vl(Ir-2)*Rc *
#       (ra(Ir-2)-ra(Ir)) ) / (Vl(Ir-2)-Vl(Ir))
    goto 30
  endif
end do

```

```

C
C 1.2 Determinacao dos pontos de colocacao (nrc = 10).
C
C Regiao de fluxo ascendente
30 rac(1) = rVlo * dsqrt(0.057104196d0) / Rc
   rac(2) = rVlo * dsqrt(0.276843014d0) / Rc
   rac(3) = rVlo * dsqrt(0.583590433d0) / Rc
   rac(4) = rVlo * dsqrt(0.860240135d0) / Rc
C
   rac(5) = rVlo * dsqrt(1) / Rc ! ponto onde Vl=0, comum `as 2 regioes
C
C Regiao de fluxo descendente com 6 pontos
   rac(6) = dsqrt(0.127641328d0*(Rc*Rc-rVlo*rVlo) + rVlo*rVlo) / Rc
   rac(7) = dsqrt(0.384585680d0*(Rc*Rc-rVlo*rVlo) + rVlo*rVlo) / Rc
   rac(8) = dsqrt(0.680509025d0*(Rc*Rc-rVlo*rVlo) + rVlo*rVlo) / Rc
   rac(9) = dsqrt(0.912527125d0*(Rc*Rc-rVlo*rVlo) + rVlo*rVlo) / Rc
   rac(10) = dsqrt(1.d0*(Rc*Rc-rVlo*rVlo) + rVlo*rVlo) / Rc ! cc. r = Rc
C
C 1.3 Determinacao das variaveis Vlc, Elc e vieflc
C Valores obtidos por interpolacao linear entre pontos conhecidos
do 40 Ic = 1,nrc
   do Ir=1,nr,deltanr
C
      if(ra(Ir).eq.rac(Ic)) then
         Vlc(Ic) = Vl(Ir)
         Elc(Ic) = El(Ir)
         vieflc(Ic) = viefl(Ir)
         goto 40
C
      else if (ra(Ir).gt.rac(Ic)) then
         Vlc(Ic) = finterp(Vl(Ir-deltanr),Vl(Ir))
         Elc(Ic) = finterp(El(Ir-deltanr),El(Ir))
         vieflc(Ic) = finterp(viefl(Ir-deltanr),viefl(Ir))
         goto 40
      endif
   end do
40 end do
C
C 2 - ETAPA I - Calculo de Ci(r,z) considerando CONVECCAO
C Determinacao das estimativas iniciais para etapa 2
C Calculo iterativo para determinacao de Cbi e Ci(r,z)
C Algoritmo do Reginaldo
C
C Calculo da taxa de reacao e da constante do termo convectivo

Do Ic = 1,nrc-1
   if(Ic.ne.5) then ! Ic = 5, ponto onde Vl=0
      cz(Ic) =(Elc(Ic)*Vlc(Ic))
   endif
end do
C
C 2.1 - Estimativa das concentracoes iniciais dos pseudocomponentes na
C regiao de fluxo ascendente de lama com escoamento desenvolvido
C e z=0. Cb nao tem variacao ao longo do raio.

```

```

Cb1(1) = Co1
Cb2(1) = Co2
Cb3(1) = Co3
Cb4(1) = Co4
Cb5(1) = Co5
Cb6(1) = Co6
Cb7(1) = Co7
Cb8(1) = Co8
Cb7max=0.00000d0
Cb7fora=0.000d0
ETA=1.0000d0

```

```
password=0.0000d0
```

C

```
Do 100 J = 1. maxiter
```

C

C 2.2 - Calculo de  $Cfi = Ci(r,z=Lc)$  na regioao de fluxo ascendente

```

Write(*,*)'J',J
Write(*,*)Cb1(J),Cb2(J)
Write(*,*)Cb3(J),Cb4(J)
Write(*,*)Cb5(J),Cb6(J)
Write(*,*)Cb7(J),Cb8(J)
write(*,*)'Cb7max',Cb7max
write(*,*)'Cb7fora',Cb7fora
write(*,*)'ETA',ETA

```

```
Do Ic = 1,4
```

```

Cx1=Cb1(J)
Cx2=Cb2(J)
Cx3=Cb3(J)
Cx4=Cb4(J)
Cx5=Cb5(J)
Cx6=Cb6(J)
Cx7=Cb7(J)
Cx8=Cb8(J)

```

```

Call CINETICA(Ic,Cx1,Cx2,Cx3,Cx4,Cx5,Cx6,Cx7,Lc,cz,
#Cfx1,Cfx2,Cfx3,Cfx4,Cfx5,Cfx6,Cfx7,ETA)

```

```
total=Cfx1+Cfx2+Cfx3+Cfx4+Cfx5+Cfx6
```

```
Cfx1=Cfx1/total
```

```
Cfx2=Cfx2/total
```

```
Cfx3=Cfx3/total
```

```
Cfx4=Cfx4/total
```

```
Cfx5=Cfx5/total
```

```
Cfx6=Cfx6/total
```

c

```
Cfx8=Cfx8/total
```

```
Cf1(Ic) = Cfx1
```

```
Cf2(Ic) = Cfx2
```

```
Cf3(Ic) = Cfx3
```

```
Cf4(Ic) = Cfx4
```

```
Cf5(Ic) = Cfx5
```

```
Cf6(Ic) = Cfx6
```

```

C      Cf7(Ic) = Cfx7
c      Cf8(Ic) = Cfx8
      end do
C
C Determinacao de erros -
C Erro 700 -> A soma das fracoes massicas deve ser igual a 1
C Erro 701 -> Nenhuma fracao massica pode ser negativa
      Do Ic = 1,4
        if (Cf1(Ic).lt.0.d0) Erro = 701
        if (Cf2(Ic).lt.0.d0) Erro = 701
        if (Cf3(Ic).lt.0.d0) Erro = 701
        if (Cf4(Ic).lt.0.d0) Erro = 701
        if (Cf5(Ic).lt.0.d0) Erro = 701
        if (Cf6(Ic).lt.0.d0) Erro = 701
        if (Cf7(Ic).lt.0.d0) Erro = 701
        if(erro.eq.701) then
          write(*,*) ' Erro = 701 - Etapa 1 - Cf negativo'
          pause
          goto 1000
        endif
C
      somaCf=1.000d0
c      Cf1(Ic) + Cf2(Ic) + Cf3(Ic) + Cf4(Ic) +
c #      Cf5(Ic) + Cf6(Ic) + Cf8(Ic)
c      if(abs(somaCf-1.d0).gt.0.0001) then
c        Erro = 700
c        write(*,*) ' Erro = 700 - Etapa 1 - somaCf=', somaCf
c        pause
c        goto 1000
c      endif
      end do
C
C 2.3 - Calculo da concentracao de saida da lama - Csi
C      Csi = Ci(z=Lc) na regioa de fluxo descendente de lama
C      Balanco de massa na regioa de saida do reator - opcao=2
C
      CALL BMHCRACK (J,3,Cf1,Cf2,Cf3,Cf4,Cf5,Cf6,Cf7,
#      Cs1,Cs2,Cs3,Cs4,Cs5,Cs6,Cs7,Erro,Rc)
c      Cx1=Cb1(J+1)
c      Cx2=Cb2(J+1)
c      Cx3=Cb3(J+1)
c      Cx4=Cb4(J+1)
c      Cx5=Cb5(J+1)
c      Cx6=Cb6(J+1)
c      Cx7=Cb7(J+1)
c      Cx8=Cb8(J+1)
c      CALL SOLUBIL(Cx1,Cx2,Cx3,Cx4,Cx5,Cx6,senha,Cx7)
c      if(Cx7.gt.Cb7(J+1)) then
c      Cb7(J+1)=Cx7
c      endif

      if (Erro.gt.0) goto 1000
C

```

```
C 2.4 - Calculo de  $C_{ei}=C_i(r,z=0)$  na regio de fluxo descendente de lama
C obs. Para usar as funcoes fCI1, fCI4 e fCI5 nesse calculo, considero
C que  $z=0$  na regio de saida do reator com concentracao inicial  $C_{si}$ 
C e  $z=L_c$  na regio de entrada do reator com concentracao final  $C_{ei}$ 
```

```
Do lc = 6,nrc-1
Cx1=Cs1
Cx2=Cs2
Cx3=Cs3
Cx4=Cs4
Cx5=Cs5
Cx6=Cs6
Cx7=Cs7
Cs8=Co8+Cb8(J)
```

```
Cx8=Cs8
c write(*,*)'Cs8',Cs8
```

```
Call CINETICA(lc,Cx1,Cx2,Cx3,Cx4,Cx5,Cx6,Cx7,Lc,cz,
#Cfx1,Cfx2,Cfx3,Cfx4,Cfx5,Cfx6,Cfx7,ETA)
```

```
total=Cfx1+Cfx2+Cfx3+Cfx4+Cfx5+Cfx6
```

```
Cfx1=Cfx1/total
```

```
Cfx2=Cfx2/total
```

```
Cfx3=Cfx3/total
```

```
Cfx4=Cfx4/total
```

```
Cfx5=Cfx5/total
```

```
Cfx6=Cfx6/total
```

```
c Cfx8=Cfx8/total
```

```
Ce1(lc) = Cfx1
```

```
Ce2(lc) = Cfx2
```

```
Ce3(lc) = Cfx3
```

```
Ce4(lc) = Cfx4
```

```
Ce5(lc) = Cfx5
```

```
Ce6(lc) = Cfx6
```

```
Ce7(lc) = Cfx7
```

```
Ce8(lc) = Cfx8
```

```
end do
```

```
C
```

```
C
```

```
C Determinacao de erros -
```

```
C Erro 720 -> A soma das fracoes massicas deve ser igual a 1
```

```
C Erro 721 -> Nenhuma fracao massica pode ser negativa
```

```
Do lc = 6,nrc-1
```

```
if (Ce1(lc).lt.0.d0) Ce1(lc)=0.0d0
```

```
if (Ce2(lc).lt.0.d0) Ce2(lc)=0.0d0
```

```
if (Ce3(lc).lt.0.d0) Ce3(lc)=0.0d0
```

```
if (Ce4(lc).lt.0.d0) Ce4(lc)=0.0d0
```

```
if (Ce5(lc).lt.0.d0) Ce5(lc)=0.0d0
```

```
if (Ce6(lc).lt.0.d0) Ce6(lc)=0.0d0
```

```
if (Ce7(lc).lt.0.d0) Ce7(lc)=0.0d0
```

```
if(Erro.eq.721) then
```

```
write(*,*) 'Erro = 721 - Etapa 1 - Ce negativo'
```

```

        pause
        goto 1000
    endif
C
    somaCe = Ce1(Ic) + Ce2(Ic) + Ce3(Ic) + Ce4(Ic) +
#         Ce5(Ic) + Ce6(Ic) + Ce8(Ic)
c    Write(*,*)'somaCe',somaCe,'Ce8',Ce8(Ic)
c    if(abs(somaCe-1.d0).gt.0.0001) then
c        Erro = 720
c        write(*,*) ' Ic = ', Ic
c        write(*,*) ' J = ', J
c        write(*,*) ' nr = ', nr
c        write(*,*) ' nrvo = ', nrvo
c        write(*,*) ' Erro = 720 - Etapa 1 - somaCe = ', somaCe
c        pause
c        goto 1000
c    endif
end do
C
C 2.5 - Calculo da concentracao Cbi(J+1)
C    Cbi = Ci(z=0) na regio de fluxo ascendente de lama
C    Balanco de massa na regio de entrada do reator - opcao=1
C
    CALL BMHCRACK (J,1,Ce1,Ce2,Ce3,Ce4,Ce5,Ce6,Ce7,Cb1(J+1),
#         Cb2(J+1),Cb3(J+1),Cb4(J+1),Cb5(J+1),
#         Cb6(J+1),Cb7(J+1),Erro,Rc)
    Cb8(J+1)=Cb2(J)*eta*0.00147d0*2.70100d0*VMS*3600*5

    CALL EFETIVIDADE(Cs2,ETA)
c    Calculo da fração mássica de asfaltenos que pode adsorver no
c    catalisador
    Cb7max=RELCATSOL
# *.17d0/(1.81739d0-0.00055d0*(273.0d0+420.0d0))
    Cb7fora=Cb7(J+1)-Cb7max

c    Cx1=Cs1
c    Cx2=Cs2
c    Cx3=Cs3
c    Cx4=Cs4
c    Cx5=Cs5
c    Cx6=Cs6
c    Cx7=Cs7
c    C
c    CALL SOLUBIL(Cx1,Cx2,Cx3,Cx4,Cx5,Cx6,senha,Cx7)
c    if(Cs7.lt.Cx7) then
c        Cs7=Cx7
c    endif

    if (Erro.gt.0) goto 1000
C
C 2.6 - Verificação da Convergencia
c    write(*,*)J,J
c    write(*,*)Cb1(J),Cb2(J)
c    write(*,*)Cb6(J),Cb7(J),Erro

```

```

if (abs(Cb1(J+1)-Cb1(J)).gt.0.000001) goto 100
if (abs(Cb2(J+1)-Cb2(J)).gt.0.000001) goto 100
if (abs(Cb3(J+1)-Cb3(J)).gt.0.000001) goto 100
if (abs(Cb4(J+1)-Cb4(J)).gt.0.000001) goto 100
if (abs(Cb5(J+1)-Cb5(J)).gt.0.000001) goto 100
if (abs(Cb6(J+1)-Cb6(J)).gt.0.000001) goto 100
if (password.eq.0.000) then
password=1.000
goto 100
else
goto 120
endif
c    if (abs(Cb7(J+1)-Cb7(J)).le.0.000001) goto 120
100 continue
120 if (J.gt.maxiter) then
    Erro = 740
    write(*,*) ' AVISO - Numero maximo de iteracoes atingido '
    write(*,*) '   Valor das concentracoes nao convergiu '
    write(*,*) '   Craqueamento termico - Etapa 1'
    pause
    goto 1000
endif
C
C  2.7 - Calculo das conversoes obtidas na etapa 1
X1c1 = (Co1 - Cs1)
X1c2 = (Co2 - Cs2)
C
C  2.8- Saida de resultados da etapa 1 - Provisorio
** look
*   write(*,*) ' Cb1 = ', Cb1(J+1)
*   write(*,*) ' Cb2 = ', Cb2(J+1)
*   write(*,*) ' Cb3 = ', Cb3(J+1)
*   write(*,*) ' Cb4 = ', Cb4(J+1)
*   write(*,*) ' Cb5 = ', Cb5(J+1)
*   write(*,*) ' Cb6 = ', Cb6(J+1)
*   write(*,*) ' Cb7 = ', Cb7(J+1)
C
*   write(*,*) ' '
*   write(*,*) ' Cs1 = ', Cs1
*   write(*,*) ' Cs2 = ', Cs2
*   write(*,*) ' Cs3 = ', Cs3
*   write(*,*) ' Cs4 = ', Cs4
*   write(*,*) ' Cs5 = ', Cs5
*   write(*,*) ' Cs6 = ', Cs6
*   write(*,*) ' Cs7 = ', Cs7
*   write(*,*) ' '
*   write(*,*) ' J  = ', J
*   pause
C
* look usado para testar se Ciold esta correto na sub-rotina IIHCRACK
*   OK ATE A OITAVA CASA DECIMAL !!!!
*
open (8,file='craquea1.dat')
write(8,778)

```

```

778 format(1x,t7,'Ic',t15,'Cf1',t22,'Cf2',t29,'Cf3',t36,
#      'Cf4',t43,'Cf5',t50,'Cf6',t57,'Cf7')
do Ic = 1,4
    write(8,779)Ic,Cf1(Ic),Cf2(Ic),Cf3(Ic),Cf4(Ic),Cf5(Ic),
#      Cf6(Ic),Cf7(Ic)
779 format(1x,t5,I4,t12,f10.8,t22,f10.8,t32,f10.8,t42,f10.8,
#      t52,f10.8,t62,f10.8,t72,f10.8)
end do
    write(8,*) ' '
    write(8,776)
776 format(1x,t7,'Ic',t15,'Ce1',t22,'Ce2',t29,'Ce3',t36,
#      'Ce4',t43,'Ce5',t50,'Ce6',t57,'Ce7')
do Ic = 6,9
    write(8,775)Ic,Ce1(Ic),Ce2(Ic),Ce3(Ic),Ce4(Ic),Ce5(Ic),
#      Ce6(Ic),Ce7(Ic)
775 format(1x,t5,I4,t12,f10.8,t22,f10.8,t32,f10.8,t42,f10.8,
#      t52,f10.8,t62,f10.8,t72,f10.8)
end do
    write(8,*) ' '
    write(8,*) ' '

C
write(8,*)'      RESULTADOS DA REACAO DE CRAQUEAMENTO TERMICO
# - ETAPA 1'
write(8,*) ' '
write(8,*) '      Unidade de concentracao [fracao massica] '

C
write (8,81) (T-273.15d0),Ul,Uli,Ug
81 format(/,8x,'T [C] = ',f10.4/,8x,'Ul [m/s] = ',f10.8/,
#      8x,'Uli [m/s] = ',f10.8/,8x,'Ug [m/s] = ',f10.8)

C
write(8,82) Cb1(J+1),Cb2(J+1),Cb3(J+1),Cb4(J+1),Cb5(J+1),Cb6(J+1),
#      Cb7(J+1)
82 format(/,8x,'Cb1 =',f15.13/,8x,'Cb2 =',f15.13/,8x,'Cb3 =',f15.13
#      ,/,8x,'Cb4 =',f15.13/,8x,'Cb5 =',f15.13/,8x,'Cb6 =',f15.13
#      ,/,8x,'Cb7 =',f15.13)

C
* write(8,83) Cs1,Cs2,Cs3,Cs4,Cs5,Cs6,Cs7
* 83 format(/,8x,'Cs1 =',f15.13/,8x,'Cs2 =',f15.13/,8x,'Cs3 =',f15.13
* #      ,/,8x,'Cs4 =',f15.13/,8x,'Cs5 =',f15.13/,8x,'Cs6 =',f15.13
* #      ,/,8x,'Cs7 =',f15.13)
write(8,83) Cs1,Cs2,Cs3,Cs4,Cs5,Cs6,Cs7
83 format(/,8x,'Cs1 =',f9.7/,8x,'Cs2 =',f9.7/,8x,'Cs3 =',f9.7
#      ,/,8x,'Cs4 =',f9.7/,8x,'Cs5 =',f9.7/,8x,'Cs6 =',f9.7
#      ,/,8x,'Cs7 =',f9.7)

C
write(8,84) X1c1,X1c2
84 format(/,8x,'X1 = ',f9.7/,8x,'X2 = ',f9.7/)

C
* write(8,85) J,(abs(Cb1(J+1)-Cb1(J))),(abs(Cb2(J+1)-Cb2(J))),
* #      (abs(Cb4(J+1)-Cb4(J))),(abs(Cb5(J+1)-Cb5(J))),
* #      (abs(Cb6(J+1)-Cb6(J))),(abs(Cb7(J+1)-Cb7(J)))
* 85 format(8x,'numero de iteracoes: ',I3/,8x,'Erro de Cb1 = ',f10.8
* #      ,/,8x,'Erro de Cb2 = ',f10.8/,8x,'Erro de Cb4 = ',f10.8
* #      ,/,8x,'Erro de Cb5 = ',f10.8/,8x,'Erro de Cb6 = ',f10.8

```

```
*      #      ./,8x,'Erro de Cb7 = ',f10.8)
*      write (8,*) ' '
*      write (8,*) ' somatoria de Ci = ',SCout
** look
   open (17,file='varc.dat')
   write (17,*) '      rvlo =',rvlo
   write (17,*) ' '
   write (17,*) ' '
   write (17,*) '      rac      Vlc      Elc      wc      vieflc'
   Do lc = 1,nrc
      write (17,122)rac(lc),Vlc(lc),Elc(lc),wc(lc),vieflc(lc)
122      format(t5,f10.8,t17,f10.8,t29,f10.8,t41,f10.8,t53,f10.8)
   end do
C
** look temporario para testar o programa
   goto 1000
C

1000 return
   end
```

## Programa do Cálculo das Concentrações Nas Regiões de Fluxo Ascendente e Descendente

```
SUBROUTINE CINETICA(Ic,Cx1,Cx2,Cx3,Cx4,Cx5,Cx6,Cx7,Lc,cz,
# Cfx1,Cfx2,Cfx3,Cfx4,Cfx5,Cfx6,Cfx7,ETA)
real*8 k1,k2,k3,k4,k5,k6,d(9),R,pas,tempo
real*8 kk1,kk2,kk3,kk4,kk5,total
real*8 senha.eta,Lc,cz(9)!
real*8 relcatsol.pmpasf.password
integer Ic
real*8 Cx1,Cx2,Cx3,Cx4,Cx5,Cx6,Cx7,Cx8,Cx9 !declarar no principal
real*8 Cfx1,Cfx2,Cfx3,Cfx4,Cfx5,Cfx6,Cfx7 !declarar no principal
common/cinet/ relcatsol.pmpasf.vms
common/cinet2/password
real*8 k11,k12,k13,k14,k15,k16,k17
real*8 k21,k22,k23,k24,k25,k26,k27
real*8 k31,k32,k33,k34,k35,k36,k37
real*8 k41,k42,k43,k44,k45,k46,k47,pm(7),sol(7),trr
real*8 kl,b1,xm1,alfa,fa,fj!,somaS,somaD,bl
real*8 a1,a2,a3,a4,a5,a6,a7
real*8 z2,z3,z4,z5,z6,pz3,pz4,pz5,pz6
real*8 k10,k20,k30,k40,zk
```

c FUNCOES-----

FCxo(a2,a3,a4,a5,a6,a7)=

#(

c -fazendo termo1

#2\*R\*(trr+273)/xm1\*argus\*

#(-sol(2)\*(1.0d0+kl)+(sol(3)\*a3+sol(4)\*a4+sol(5)\*a5

# +sol(6)\*a6)/(a3+a4+a5+a6))

#\*(-1.0d0\*

##(pz3\*sol(3)\*z3+pz4\*sol(4)\*z4+pz5\*sol(5)\*z5+pz6\*sol(6)\*z6)

##+(sol(3)\*a3+sol(4)\*a4+sol(5)\*a5+sol(6)\*a6)/(a3+a4+a5+a6))\*

##(pz3\*z3+pz4\*z4+pz5\*z5+pz6\*z6)

##)\*1.0+

C -fazendo termo2

# (

##((1.0d0-a7)/(1.0d0-a7\*(1.0d0-alfa)))/

# dlog((

# a7/4500d0/(a7/4500d0+a3/pm(3)+a4/pm(4)+a5/pm(5)+a6/pm(6))

# ))

##\*\*2/

##(a7/4500d0/(a7/4500d0+a3/pm(3)+a4/pm(4)+a5/pm(5)+a6/pm(6)))

##\*a7/4500d0/(

#a7/4500d0+a3/pm(3)+a4/pm(4)+a5/pm(5)+a6/pm(6))\*\*2

##\*(pz3\*z3/pm(3)+pz4\*z4/pm(4)+pz5\*z5/pm(5)+pz6\*z6/pm(6))

# )\*regio

C fechando

#)/

C terceiro termo

#(

#(-1.0d0/

# dlog((

```
# a7/4500d0/(a7/4500d0+a3/pm(3)+a4/pm(4)+a5/pm(5)+a6/pm(6))
# ))
#)*2.0d0*(-alfa)/(1.0d0-a7*(1.0d0-alfa))**2

#*(1.0d0-a7)/(1.0d0-a7*(1.0d0-alfa))+
#(1.0d0-a7)/(1.0d0-a7*(1.0d0-alfa))**2.0d0/
#(dlog((
# a7/4500d0/(a7/4500d0+a3/pm(3)+a4/pm(4)+a5/pm(5)+a6/pm(6))
# )))**2/
#(a7/4500d0/(a7/4500d0+a3/pm(3)+a4/pm(4)+a5/pm(5)+a6/pm(6)))
#*(1.0d0/(4500.0d0*(
#(a7/4500d0+a3/pm(3)+a4/pm(4)+a5/pm(5)+a6/pm(6))))-
#a7/(4500.0d0*(a7/4500d0+a3/pm(3)+a4/pm(4)+a5/pm(5)+a6/pm(6)))**2
#)
#)
```

FCx1(a2,a3,a4,a5,a6,a7)=k1\*a7

FCx2(a2,a3,a4,a5,a6,a7)=(1.00d0-eta)\*(-k2\*a2+k3\*a3 - k1\*a7)  
# + eta\*(kk2\*a3-kk1\*(a2-a7))

FCx3(a2,a3)=(1.00d0-eta)\*(-(k3+k4)\*a3+k2\*a2)  
# -eta\*(kk2+kk3)\*d(3)

FCx4(a3,a4)=(1.00d0-eta)\*(-k5\*a4+k4\*a3)  
# +eta\*(kk3\*a3-kk4\*a4)

FCx5(a4,a5)=(1.00d0-eta)\*(k5\*a4-k6\*a5)  
# +eta\*(kk4\*a4-kk5\*a5)

FCx6(a2,a5,a7)=(1.00d0-eta)\*(k6\*a5)  
# +eta\*(kk5\*a5+kk1\*(a2-a7))

FCx7(a1,a2,a3,a4,a5,a6,a7)=(1.00d0-eta)\*(  
#- (k1+k2)\*a7 + a7/a2\*k3\*a3 )  
#+0.0d0\*eta\*(-kk1\*a7+a7/a2\*kk2\*a3)  
!+eta\*(-kk1\*d(7))\*pas + eta\*d(7)/d(2)\*kk2\*d(3)\*pas

open(5,file='parede1.dat',status='unknown')  
open(6,file='parede9.dat',status='unknown')

c -----

c -----

c -----

c ESTE PROGRAMA UTILIZA OS MODELOS DE HIDROCRAQUEAMENTO TERMICO,  
C HIDROCRAQUEAMENTO CATALITICO,DEMETALIZACAO E FORMACAO DE SLUDGE  
c este programa utiliza a cinética térmica de Koseoglu  
c associada com parâmetros de solubilidade

```

c -----
c Este Programa tem por objetivo detrerminar a fracao de asfaltenos
c insolúvel no Sistema a cada instante da Reacao.
c AJUSTE DE CINETICA DE QUEBRA DOS ASFALTENOS

```

```

C -----
C -----
C     APRESENTACAO DOS PARAMETROS CINETICOS
C -----
C -----

```

```

c relcatsol=0.1
c eta=0.000

```

eta=ETA\*relcatsol/.00576d0

iajuste=200  
xpreci=Cx7

```

c call solubil(Cx1,Cx2,Cx3,Cx4,Cx5,Cx6,senha,Cx7,pmpasf)
c if (xpreci.gt.Cx7) then
c   Cx7=xpreci
c endif
c write(*,*)'Cx7=',Cx7
c write(*,*)'Cx2=',Cx2,'Cx2=',Cx3
c write(*,*)'Cx4=',Cx4,'Cx5=',Cx5

```

Cx0=0.00000d0

senha=1.000d0  
R=8.314d0  
trr=420.0000d0  
tempo=0.0d0

```

c k6=exp(27.54+(-168000/(R*(trr+273.))))
c k5=exp(19.34+(-103000/(R*(trr+273.))))
c k4=exp(17.07+(-96000/(R*(trr+273.))))
c k3=exp(13.57+(-85000/(R*(trr+273.))))
c k2=exp(23.43+(-136000/(R*(trr+273.))))
c k1=exp(29.90+(-175000/(R*(trr+273.))))

```

rt=0.8  
pz3=1.0d0  
pz4=1.0d0  
pz5=1.0d0  
pz6=1.0d0  
k6=.7183d0  
k5=.9017d0  
k4=.3114d0  
k3=1.3052d0  
k2=3.5920d0  
k8=.1606d0  
k1=.2500d0\*rt

kk1=2.70100d0  
kk2=0.337180d0

```
kk3=0.45190d0
kk4=0.529560d0
kk5=0.26218d0
```

```
regio=1.5d0
argus=0.002d0
```

```
Cx0=0.0000d0
```

c apresentacao dos parametros termdinamicos de solubilidade

```
sol(6)=(14.8d0-11.8d0*(1d0/(1d0+1d0/1.95d0)))*4.186d0**(0.50d0)
sol(5)=(14.8d0-11.8d0*(1d0/(1d0+1d0/1.75d0)))*4.186d0**(0.50d0)
sol(4)=(14.8d0-11.8d0*(1d0/(1d0+1d0/1.35d0)))*4.186d0**(0.50d0)
sol(3)=(14.8d0-11.8d0*(1d0/(1d0+1d0/1.25d0)))*4.186d0**(0.50d0)
sol(2)=(14.8d0-11.8d0*(1d0/(1d0+1d0/1.d0)))*4.186d0**(0.50d0)
pm(6)=150.d0
pm(5)=700.d0
pm(4)=450.d0
pm(3)=900.d0
pm(2)=pmpasf
trr=420.0d0
```

```
c -----
C -----
C CORRELACOES PARA O MODELO DE SOLUBILIDADE
C -----
C -----
```

```
kl=-0.032605d0+1.179966d0/10000.0d0*(273.0d0+trr)
#-(7.5024975d0/10**8)*(273d0+trr)**2.d0
kl=kl/2.d0
b1=1.81739d0-0.00055d0*(273d0+trr)
alfa=(1.1619d0-0.00076d0*(trr+273d0))/b1
xm1=1d0/b1*pm(2)
R=8.314
```

```
c -----
```

```
pas=Lc/cz(Ic)
c write(*,*)'cz(' ,Ic,')',cz(Ic),Lc,pas
pas=pas/3600.00/iajuste
```

```
if(pas.lt.0.0000)then
pas=-pas
endif
```

```
do 100 i=1,iajuste
```

```
d(1)=Cx1
d(2)=Cx2
d(3)=Cx3
d(4)=Cx4
d(5)=Cx5
```

```

d(6)=Cx6
d(7)=Cx7
d(8)=Cx8
d(9)=Cx0
c   if (tempo.gt.1.00) then
c     Cx8=d(8)+k8*d(2)*pas
c   else
c     Cx8=d(8)
c   endif
c   if (tampa2.eq.1) then
c     if (Cx7.gt.0.000)then
c       write(*,*) 'Cx7 =',Cx7,'tempo =', tempo
c       tampa2=2.000
c     endif
c   endif
c   preparação para integração-----

```

c termos de k1 do runge-kutta -----

```

zk=FCxo(d(2),d(3),d(4),d(5),d(6),d(7))
k10=pas*zk

```

```

k11=pas*FCx1(d(2),d(3),d(4),d(5),d(6),d(7))

```

```

k12=pas*FCx2(d(2),d(3),d(4),d(5),d(6),d(7))

```

```

k13=pas*FCx3(d(2),d(3))

```

```

k14=pas*FCx4(d(3),d(4))

```

```

k15=pas*FCx5(d(4),d(5))

```

```

k16=pas*FCx6(d(2),d(5),d(7))

```

```

z2=k12/pas

```

```

z3=k13/pas

```

```

z4=k14/pas

```

```

z5=k15/pas

```

```

z6=k16/pas

```

```

k17=pas*FCx7(d(1),d(2),d(3),d(4),d(5),d(6),d(7))

```

c termos de k2 do runge-kutta -----

```

zk=FCxo(d(2)+k12/2.0d0,
#d(3)+k13/2.0d0,d(4)+k14/2.0d0,d(5)+k15/2.0d0,
#d(6)+k16/2.0d0,d(7)+k17/2.0d0)
k20=pas*zk

```

$k21 = pas * FC \times 1(d(2) + k12/2.0d0, d(3) + k13/2.0d0, d(4) + k14/2.0d0, \\ \#d(5) + k15/2.0d0, d(6) + k16/2.0d0, d(7) + k17/2.0d0)$

$k22 = pas * FC \times 2(d(2) + k12/2.0d0, d(3) + k13/2.0d0, d(4) + k14/2.0d0, \\ \#d(5) + k15/2.0d0, d(6) + k16/2.0d0, d(7) + k17/2.0d0)$

$k23 = pas * FC \times 3(d(2) + k12/2.0d0, d(3) + k13/2.0d0)$

$k24 = pas * FC \times 4(d(3) + k13/2.0d0, d(4) + k14/2.0d0)$

$k25 = pas * FC \times 5(d(4) + k14/2.0d0, d(5) + k15/2.0d0)$

$k26 = pas * FC \times 6(d(2) + k12/2.0d0, d(5) + k15/2.0d0, d(7) + k17/2.0d0)$

$z2 = k22/pas$

$z3 = k23/pas$

$z4 = k24/pas$

$z5 = k25/pas$

$z6 = k26/pas$

$k27 = pas * FC \times 7(d(1) + k11/2.0d0, d(2) + k12/2.0d0, \\ \#d(3) + k13/2.0d0, d(4) + k14/2.0d0, d(5) + k15/2.0d0, \\ \#d(6) + k16/2.0d0, d(7) + k17/2.0d0)$

c termos de k3 do runge-kutta -----

$zk = FC \times o(d(2) + k22/2.0d0, \\ \#d(3) + k23/2.0d0, d(4) + k24/2.0d0, d(5) + k25/2.0d0, \\ \#d(6) + k26/2.0d0, d(7) + k27/2.0d0)$   
 $k30 = pas * zk$

$k31 = pas * FC \times 1(d(2) + k22/2.0d0, d(3) + k23/2.0d0, d(4) + k24/2.0d0, \\ \#d(5) + k25/2.0d0, d(6) + k26/2.0d0, d(7) + k27/2.0d0)$

$k32 = pas * FC \times 2(d(2) + k22/2.0d0, d(3) + k23/2.0d0, d(4) + k24/2.0d0, \\ \#d(5) + k25/2.0d0, d(6) + k26/2.0d0, d(7) + k27/2.0d0)$

$k33 = pas * FC \times 3(d(2) + k22/2.0d0, d(3) + k23/2.0d0)$

$k34 = pas * FC \times 4(d(3) + k23/2.0d0, d(4) + k24/2.0d0)$

$k35 = pas * FC \times 5(d(4) + k24/2.0d0, d(5) + k25/2.0d0)$

$k36 = pas * FC \times 6(d(2) + k22/2.0d0, d(5) + k25/2.0d0, d(7) + k27/2.0d0)$

$z2 = k32/pas$

$z3 = k33/pas$

$z4 = k34/pas$

$z5 = k35/pas$

$z6 = k36/pas$

$k37 = pas * FC \times 7(d(1) + k21/2.0d0, d(2) + k22/2.0d0,$

```
#d(3)+k23/2.0d0,d(4)+k24/2.0d0,d(5)+k25/2.0d0,
#d(6)+k26/2.0d0,d(7)+k27/2.0d0)
```

c termos de k4 do runge-kutta -----

```
zk=FCxo(d(2)+k32,
#d(3)+k33,d(4)+k34,d(5)+k35,
#d(6)+k36,d(7)+k37)
k40=pas*zk

k41=pas*FCx1(d(2)+k32,d(3)+k33,d(4)+k34,
#d(5)+k35,d(6)+k36,d(7)+k37)

k42=pas*FCx2(d(2)+k32,d(3)+k33,d(4)+k34,
#d(5)+k35,d(6)+k36,d(7)+k37)

k43=pas*FCx3(d(2)+k32,d(3)+k33)

k44=pas*FCx4(d(3)+k33,d(4)+k34)

k45=pas*FCx5(d(4)+k34,d(5)+k35)

k46=pas*FCx6(d(2)+k32,d(5)+k35,d(7)+k37)

z2=k42/pas
z3=k43/pas
z4=k44/pas
z5=k45/pas
z6=k46/pas

k47=pas* FCx7(d(1)+k31,d(2)+k32,
#d(3)+k33,d(4)+k34,d(5)+k35,
#d(6)+k36,d(7)+k37)
```

c Cxn+1=Cxn+1/6\*(k1+k2/2+k3/2+k4) runge-kutta 4 ordem -----

c write(\*,\*)zk1,zk2,zk3,zk4

```
Cx0=d(9)+1.0d0/6.0d0*(k10+k20*2.0d0+k30*2.0d0+k40)

Cx1=d(1)+1.0d0/6.0d0*(k11+k21*2.0d0+k31*2.0d0+k41)

Cx2=d(2)+1.0d0/6.0d0*(k12+k22*2.0d0+k32*2.0d0+k42)

Cx3=d(3)+1.0d0/6.0d0*(k13+k23*2.0d0+k33*2.0d0+k43)

Cx4=d(4)+1.0d0/6.0d0*(k14+k24*2.0d0+k34*2.0d0+k44)

Cx5=d(5)+1.0d0/6.0d0*(k15+k25*2.0d0+k35*2.0d0+k45)

Cx6=d(6)+1.0d0/6.0d0*(k16+k26*2.0d0+k36*2.0d0+k46)
```

---

Cx7=d(7)+1.0d0/6.0d0\*(k17+k27\*2.0d0+k37\*2.0d0+k47)

```

c  if(Cx0.lt.0.000) then
    write(*,*)'no doubt'
    d(9)=0.0000
    Cx0=0.000
  endif
  Cx7=Cx7+Cx0
  Cx0=0.000

  d(1)=Cx1
  d(2)=Cx2
  d(3)=Cx3
  d(4)=Cx1
  d(5)=Cx2
  d(6)=Cx3
  d(7)=Cx7
  d(8)=Cx8
  d(9)=Cx9

```

---

```

if (Cx1.lt.0.000d0) then
  Cx1=0.0000
  k1=0.0d0
endif
if (Cx2.lt.0.000d0) then
  Cx2=0.0000
  k2=0.0d0
  kk1=0.0d0
endif
if (Cx3.lt.0.000d0) then
  Cx3=0.0000
  k3=0.0d0
  k4=0.0d0
  kk2=0.0d0
  kk3=0.0d0
endif
if (Cx4.lt.0.000d0) then
  Cx4=0.0000d0
  k5=0.0d0
  kk4=0.0d0
endif
if (Cx5.lt.0.000d0) then
  Cx5=0.0000
  k6=0.0d0
  kk6=0.00d0
endif

if (i.gt.(iajuste-3)) then
  total=Cx1+Cx2+Cx3+Cx4+Cx5+Cx6

```

```

Cx1=Cx1/total
Cx2=Cx2/total
Cx3=Cx3/total
Cx4=Cx4/total
Cx5=Cx5/total
Cx6=Cx6/total
c   Cx8=Cx8/total
    Cfx1=Cx1
    Cfx2=Cx2
    Cfx3=Cx3
    Cfx4=Cx4
    Cfx5=Cx5
    Cfx6=Cx6
    Cfx7=Cx7
c   Cfx8=Cx8
c   write(*,*)'Cfx8=',Cfx8
    endif

60  tempo=tempo+Lc/iajuste
    if (password.eq.0.00d0) goto 100
    if (Ic.eq.1) then
        write(*,*)'SALVANDO DADOS NO CENTRO'
        write(5,75)tempo.Cx1,Cx2,Cx3,Cx4,Cx5,Cx6,Cx7
75  format(1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,
# 1x,f6.4)
        endif
        if (Ic.eq.9) then
            write(*,*)'SALVANDO DADOS NA PAREDE'
            write(6,85)tempo.Cx1,Cx2,Cx3,Cx4,Cx5,Cx6,Cx7
85  format(1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,
# 1x,f6.4)
            endif
100 continue
    end

```

## Programa do Cálculo da Fração de Asfaltenos Precipitados

```

subroutine solubil(Cx1,Cx2,Cx3,Cx4,Cx5,Cx6,senha,Cx7,pmpasf)
c  real*8 k1,k2,k3,k4,k5,k6,x(7),xs(9),d(7),R,pas,tempo
  real*8 x(7),xs(9),pmpasf
  real*8 sol(7),pm(7),aj1,fi,estvol,trr
  real*8 aj2,aj3,pasit,kl,m2,gamma,ef
  real*8 ma,mb,mc,a,b,c,erro,xm1,password
  real*8 Cx1,Cx2,Cx3,Cx4,Cx5,Cx6,Cx7,senha

c  -----
c  -----
C    APRESENTACAO DOS PARAMETROS DE SOLUBILIDADE
C  -----
C  -----

sol(6)=(14.8-11.8*(1/(1+1/1.95)))*4.186**(0.50)
sol(5)=(14.8-11.8*(1/(1+1/1.75)))*4.186**(0.50)
sol(4)=(14.8-11.8*(1/(1+1/1.35)))*4.186**(0.50)
sol(3)=(14.8-11.8*(1/(1+1/1.25)))*4.186**(0.50)
sol(2)=(14.8-11.8*(1/(1+1/1.))) *4.186**(0.50)
pm(6)=150.0d0
pm(5)=700.d0
pm(4)=450.d0
pm(3)=900.d0
pm(2)=pmpasf
trr=420.0d0

c  -----
C  -----
C    CORRELACOES PARA O MODELO DE SOLUBILIDADE
C  -----
C  -----

kl=-0.032605+1.179966e-4*(273+trr)-7.5024975e-8*(273+trr)**2.
kl=kl/2.
b1=1.81739-0.00055*(273+trr)
gamma=(1.1619-0.00076*(trr+273))/b1
xm1=1/b1*pm(2)

  pasit=0.000

  password=2.0000

c  -----
C  -----
C    Entrada de Dados
C  -----
C  -----

x(1)=Cx1
x(2)=Cx2
x(3)=Cx3
x(4)=Cx4
x(5)=Cx5
x(6)=Cx6

```

```

c -----
c -----
c PRIMEIRA PARTE SABER SE X2 E SOLUVEL
c vou considerar  $x_6+x_5$   $x_4+x_3$  e  $x_2$ 
c Primeira parte Definir:  $x_6+x_5$  para  $x_2$ 
c Segunda parte : encontrar por bissecção  $x_6+x_5$ 
c -----

c Primeira parte  $x_2$  é fixo
  pasit=0.00
  a=0.000000d0
  b=0.9999999d0
  xs(7)=x(2)

c -----primeira posição-----

10  pasit=pasit+1.00

  xs(5)=x(5)*a/(1.000d0-x(1))
  xs(6)=x(6)*a/(1.000d0-x(1))
  xs(2)=x(2)/(1.000d0-x(1))
  xs(8)=1.0000d0-xs(5)-xs(6)-xs(2)
  xs(3)=x(3)/(x(3)+x(4))/(1.000d0-x(1))*xs(8)
  xs(4)=x(4)/(x(3)+x(4))/(1.000d0-x(1))*xs(8)

  sol(7)=(xs(3)*sol(3)+xs(4)*sol(4)+xs(5)*sol(5)+
#  xs(6)*sol(6) )/(xs(3)+xs(4)+xs(5)+xs(6))
  aj1=(sol(7)-sol(2))*2.00d0+2.00d0*kl*sol(7)*sol(2)
  fi=((1-xs(7)))/((1-xs(7))+ gamma*xs(7))
  ef=xm1*aj1/(8.314*(trr+273))
  aj2=xm1*aj1/(8.314*(trr+273))*(fi)**2
  aj3=exp(aj2)
  estvol=(xs(7)/pm(2))/(xs(6)/pm(6)+xs(5)/pm(5)
# +xs(4)/pm(4)+xs(3)/pm(3)+xs(7)/pm(2))

  ma=estvol-1.0000d0/aj3

c -----segunda posição-----
  xs(5)=x(5)*b/(1.000d0-x(1))
  xs(6)=x(6)*b/(1.000d0-x(1))
  xs(2)=x(2)/(1.000d0-x(1))
  xs(8)=1.0000d0-xs(5)-xs(6)-xs(2)
  xs(3)=x(3)/(x(3)+x(4))/(1.000d0-x(1))*xs(8)
  xs(4)=x(4)/(x(3)+x(4))/(1.000d0-x(1))*xs(8)

  sol(7)=(xs(3)*sol(3)+xs(4)*sol(4)+xs(5)*sol(5)+
#  xs(6)*sol(6) )/(xs(3)+xs(4)+xs(5)+xs(6))

```

```
aj1=(sol(7)-sol(2))*2.0d0+2.0d0*k1*sol(7)*sol(2)
fi=((1.0d0-xs(7))/((1.0d0-xs(7))+ gamma*xs(7))
aj2=xm1*aj1/(8.314*(trr+273))*(fi)**2
aj3=exp((aj2))
estvol=(xs(7)/pm(2))/(xs(6)/pm(6)+xs(5)/pm(5)
# +xs(4)/pm(4)+xs(3)/pm(3)+xs(7)/pm(2))

mb=estvol-1.0000d0/aj3
```

c -----comparação de ma e mb-----

```
erro=((a-b)**2.000d0)**.5000d0
```

```
c   if (erro.lt.0.00001) then
      c=(a+b)/2.000d0
      c=(b*ma-a*mb)/(ma-mb)
```

```
xs(3)=(1.d0-x(1))*xs(3)
xs(4)=(1.d0-x(1))*xs(4)
xs(5)=(1.d0-x(1))*xs(5)
xs(6)=(1.d0-x(1))*xs(6)
xs(7)=(1.d0-x(1))*xs(7)
```

```
password=1.0000
goto 50
```

```
endif
```

```
c=(a+b)/2.000d0
m2=ma*mb
```

```
c   if (m2.gt.0.000) then
      write(*,*)'ma=',ma,'mb=',mb
      if(ma.gt.0.000) then
        xs(9)=x(2)
      else
        xs(9)=0.0000
      endif
```

```
goto 50
endif
```

c -----posição intermediária-----

```
xs(5)=x(5)*c/(1.0d0-x(1))
xs(6)=x(6)*c/(1.0d0-x(1))
xs(2)=x(2)/(1.0d0-x(1))
xs(8)=1.0000-xs(5)-xs(6)-xs(2)
xs(3)=x(3)/(x(3)+x(4))/(1.0d0-x(1))*xs(8)
xs(4)=x(4)/(x(3)+x(4))/(1.0d0-x(1))*xs(8)

sol(7)=(xs(3)*sol(3)+xs(4)*sol(4)+xs(5)*sol(5)+
```

```
# xs(6)*sol(6) )/(xs(3)+xs(4)+xs(5)+xs(6))
aj1=(sol(7)-sol(2))*2.0d0+2.0d0*kl*sol(7)*sol(2)
fi=((1.0d0-xs(7))/((1.0d0-xs(7))+ gamma*xs(7))

aj2=xm1*aj1/(8.314*(trr+273))*(fi)**2
aj3=exp((aj2))
estvol=(xs(7)/pm(2))/(xs(6)/pm(6)+xs(5)/pm(5)
# +xs(4)/pm(4)+xs(3)/pm(3)+xs(7)/pm(2))

mc=estvol-1.00d0/aj3
c -----comparação de ma e mb-----

m2=ma*mc
if (m2.gt.0.0000)then
a=c
goto 10
else
b=c
goto 10
endif

c -----
c DETERMINACAO DA FRACAO DE X2 SOLUVEL
c -----
c Segunda parte x5 x4 x6 x3 sao fixos
50 if (password.eq.2.000) then
goto 60
endif
pasit=0.00

xs(7)=x(2)/(1.0d0-x(1))
xs(3)=x(3)/(1.0d0-x(1))
xs(4)=x(4)/(1.0d0-x(1))
xs(5)=x(5)/(1.0d0-x(1))
xs(6)=x(6)/(1.0d0-x(1))
a=0.000000
b=x(7)

sol(7)=(xs(3)*sol(3)+xs(4)*sol(4)+xs(5)*sol(5)+
# xs(6)*sol(6) )/(xs(3)+xs(4)+xs(5)+xs(6))
aj1=(sol(7)-sol(2))*2.0d0+2.0d0*kl*sol(7)*sol(2)

c -----primeira posição-----
55 pasit=pasit+1.00
xs(7)=a
fi=((1.0d0-xs(7))/((1.0d0-xs(7))+ gamma*xs(7))
ef=xm1*aj1/(8.314*(trr+273))
aj2=xm1*aj1/(8.314*(trr+273))*(fi)**2
aj3=exp((aj2))
estvol=(xs(7)/pm(2))/(xs(6)/pm(6)+xs(5)/pm(5)
# +xs(4)/pm(4)+xs(3)/pm(3)+xs(7)/pm(2))

ma=estvol-1.00d0/aj3
```

```

c -----segunda posição-----
  xs(7)=b
  fi=((1.0d0-xs(7))/((1.0d0-xs(7))+ gamma*xs(7))
  ef=xm1*aj1/(8.314*(trr+273))
  aj2=xm1*aj1/(8.314*(trr+273))*(fi)**2
  aj3=exp(aj2)
  estvol=(xs(7)/pm(2))/(xs(6)/pm(6)+xs(5)/pm(5)
# +xs(4)/pm(4)+xs(3)/pm(3)+xs(7)/pm(2))

  mb=estvol-1.00d0/aj3
c -----comparação de ma e mb-----

  erro=((a-b)**2.0d0)**.50d0

  if (erro.lt.0.001) then
c    c=(a+b)/2.0d0
    c=(b*ma-a*mb)/(ma-mb)

    xs(3)=(1.0d0-x(1))*xs(3)
    xs(4)=(1.0d0-x(1))*xs(4)
    xs(5)=(1.0d0-x(1))*xs(5)
    xs(6)=(1.0d0-x(1))*xs(6)
    xs(7)=(1.0d0-x(1))*xs(7)
    xs(8)=xs(3)+xs(4)
    xs(9)=xs(5)+xs(6)
c ----- Fração Solúvele dada por-----
    xs(9)=x(2)- c*(1-x(1))
c- ----- Utilizando o primeiro ponto de insolubilidade para ajuste
c ----- Dos dados Cinéticos
c    if (senha.eq.1.00) then
      if (xs(9).gt.0.0001) then
        senha=2.0000
        Cx7=xs(9)
c        Write(*,*)'foi'
      endif
c    endif

    password=3.0000
    goto 60

  endif

  c=(a+b)/2.000
  m2=ma*mb

c -----posição intermediaria-----
  c=(a+b)/2.000
  xs(7)=c
  fi=((1.0d0-xs(7))/((1.0d0-xs(7))+ gamma*xs(7))

```

```

ef=xm1*aj1/(8.314*(trr+273))
aj2=xm1*aj1/(8.314*(trr+273))*(fi)**2
aj3=exp((aj2))
estvol=(xs(7)/pm(2))/(xs(6)/pm(6)+xs(5)/pm(5)
# +xs(4)/pm(4)+xs(3)/pm(3)+xs(7)/pm(2))

mc=estvol-1.00d0/aj3
c -----comparação de ma e mb-----

m2=ma*mc
if (m2.gt.0.0000)then
a=c
goto 55
else
b=c
goto 55
endif

c -----
c -----

60 Cx7=xs(9)

c write(5,75)tempo,x(1),x(2),x(3),x(4),x(5),x(6),xs(9)
c 75 format(1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,1x,f6.4,
c # 1x,f6.4)
c100 continue
c200 continue

end

```

## Programa do Cálculo da Eficiência do Catalisador

```

subroutine eficiencia(Cs2,N)
  real*8 kf1(501), kf2(501)
  real*8 uo(501), un(501), fo(501)
  real*8 fn(501)
  real*8 a, b, delta_t, fi, eta, teta
  integer m, n, k, i, j, mm

  real*8 qi(501), alfa(501), beta(501)
  real*8 gi, di, red1, red2, red, epsi, psi, fm
  real*8 aux, aux1, aux2
  real*8 tm,xmesh,xl,s1,s2,s3,xteta,xdmol,atempo,Cs2

  open(5,file='EFregi.dat',status='unknown')

c  { Programa Principal }
c  -----
c  -----
  Cs2=0.15
  tm=26
  xmesh=400.

c  -----
  a=0.243d0
  b=tm/56d0

  xdmol=0.00000157D0*EXP(-1.75*1000/1987/(273+420))
  write(*,*)'DMOL=',xdmol
  xl=(0.0003683*xmesh/400.D0)/6.0D0
  fi=2.7D0/.2*2.3595*xl**2/(a+(1-b)**4)/xdmol
  write(*,*)'fi=',fi
  s1=1.81739d0-0.00055d0*(693d0)
  write(*,*)'s1=',s1
  s2=1.1619d0-0.00076d0*(693d0)
  write(*,*)'s2=',s2
  s3=1.0D0/(Cs2/s1+(1.0D0-Cs2)/s2)
  xteta=0.0589875*Cs2*s3/1.15D0
  write(*,*)'fi=',fi,'DMOL=',xdmol
  write(*,*)'s3=',s3,'xteta=',xteta

  write(*,*)'tempo'
  read(*,*)atempo
  write(*,*)'numero de intervalos de tempo'
  read(*,*)n
  dtempo=atempo/n
  tempo=-dtempo
  delta_t=xteta*atempo/n

c  -----
c  -----
c  write(*,*)'Entre com o parametro a: '
c  read(*,*)a
c  write(*,*)'Entre com o parametro b: '

```

```

c      read(*,*)b
c      write(*,*)'Entre com o parametro fi: '
c      read(*,*)fi
write(*,*)'Entre com a metade do numero de intervalos (raio): '
      read(*,*)m
c      write(*,*)'Entre com o numero de intervalos (tempo): '
c      read(*,*)n
c      write(*,*)'Entre com o intervalo de tempo: '
c      read(*,*)delta_t
teta= -delta_t
mm= 2*m
k= mm
do i=1, (mm+1)
  fn(i)= 1.0
enddo
c      calculo_de_un
c      Subrotina para o calculo de un
c      -----
c      -----
c      procedure calculo_de_un
c      definicao de variaveis e vetores
do i=1, mm
  fm= (fn(i) + fn(i+1))/2
  psi= (fm)**2*(a+(1-b)**4)/((fm)**2*a+(fm-b)**4)
  qi(i)= fi*(fm*psi)**0.5
enddo
  alfa(1)= 0.0
  beta(1)= 1.0

  do i= 2, mm

    aux= (qi(i-1)-qi(i))*(i-1)/mm
    gi= (exp(aux)+exp(-aux))/2
    di= (exp(aux)-exp(-aux))/2
    alfa(i)= gi*alfa(i-1)+di*beta(i-1)
    beta(i)= di*alfa(i-1)+gi*beta(i-1)
enddo
    red1= alfa(mm)*(exp(qi(mm))-exp(-qi(mm)))/2
    red2= beta(mm)*(exp(qi(mm))+exp(-qi(mm)))/2
    red=1.0/(red1+red2)

    do i=1, mm
      epsi= (i-1)/mm
      aux1= alfa(i)*(exp(qi(i)*epsi)-exp(-qi(i)*epsi))/2
      aux2= beta(i)*(exp(qi(i)*epsi)+exp(-qi(i)*epsi))/2
      un(i)= red*(aux1+aux2)
    enddo
    un(mm+1)= 1.0
c      -----
c      -----

eta= 0.0
do i=1, m
  eta= eta+(un(2*i-1)*fn(2*i-1)+4*un(2*i)*fn(2*i)

```

```

# +un(2*i+1)*fn(2*i+1))/(6*m)
c      write(*,*) ' Teta  Efetiv un(0.00) fn(0.00) un(0.50) fn(0.50) un(1.00) fn(1.00)'
c writeln(' ',teta:6:4,' ',eta:6:4,' ',un(1):6:4,' ',fn(1):6:4,' ',un(m+1):6:4,' ',fn(m+1):6:4,
c ' ',un(mm+1):6:4,' ',fn(mm+1):6:4)
      enddo
do 100 j=1,n
if ((1.0-teta).lt.delta_t) then
delta_t= 2.0*fn(k+1)/(1.0+un(k+1))
do i=1,(k+1)
fo(i)= fn(i)
uo(i)= un(i)
      enddo
do i=1,(k+1)
fn(i)= fo(i)
      enddo
c      calculo_de_un
c      Subrotina para o calculo de un
c      -----
c      -----
c      procedure calculo_de_un
c      definicao de variaveis e vetores
do i=1, mm
fm= (fn(i) + fn(i+1))/2
psi= (fm)**2*(a+(1-b)**4)/((fm)**2*a+(fm-b)**4)
qi(i)= fi*(fm*psi)**0.5
      enddo
alfa(1)= 0.0
beta(1)= 1.0

do i= 2, mm

aux= (qi(i-1)-qi(i))*(i-1)/mm
gi= (exp(aux)+exp(-aux))/2
di= (exp(aux)-exp(-aux))/2
alfa(i)= gi*alfa(i-1)+di*beta(i-1)
beta(i)= di*alfa(i-1)+gi*beta(i-1)
      enddo
red1= alfa(mm)*(exp(qi(mm))-exp(-qi(mm)))/2
red2= beta(mm)*(exp(qi(mm))+exp(-qi(mm)))/2
red=1.0/(red1+red2)

do i=1, mm
epsi= (i-1)/mm
aux1= alfa(i)*(exp(qi(i)*epsi)-exp(-qi(i)*epsi))/2
aux2= beta(i)*(exp(qi(i)*epsi)+exp(-qi(i)*epsi))/2
un(i)= red*(aux1+aux2)
      enddo
un(mm+1)= 1.0
c      -----
c      -----

do i=1, k
kfl(i)= -un(i)*delta_t

```

```

        enddo
do i=1, k
    fn(i)= fo(i) + kf1(i)
        enddo
    fn(k+1)= 0.0
c    calculo_de_un
c    Subrotina para o calculo de un
c    -----
c    -----
c    procedure calculo_de_un
c    definicao de variaveis e vetores
do i=1, mm
    fm= (fn(i) + fn(i+1))/2
    psi= (fm)**2*(a+(1-b)**4)/((fm)**2*a+(fm-b)**4)
    qi(i)= fi*(fm*psi)**0.5
        enddo
    alfa(1)= 0.0
    beta(1)= 1.0

    do i= 2, mm

        aux= (qi(i-1)-qi(i))*(i-1)/mm
        gi= (exp(aux)+exp(-aux))/2
        di= (exp(aux)-exp(-aux))/2
        alfa(i)= gi*alfa(i-1)+di*beta(i-1)
        beta(i)= di*alfa(i-1)+gi*beta(i-1)
            enddo
        red1= alfa(mm)*(exp(qi(mm))-exp(-qi(mm)))/2
        red2= beta(mm)*(exp(qi(mm))+exp(-qi(mm)))/2
        red= 1.0/(red1+red2)

do i=1, mm
    epsi= (i-1)/mm
    aux1= alfa(i)*(exp(qi(i)*epsi)-exp(-qi(i)*epsi))/2
    aux2= beta(i)*(exp(qi(i)*epsi)+exp(-qi(i)*epsi))/2
    un(i)= red*(aux1+aux2)
enddo
un(mm+1)= 1.0
c    -----
c    -----

do i=1,k
    kf2(i)= -un(i)*delta_t
        enddo
    teta= teta + delta_t

do i=1, k
    fn(i)= fo(i) + (kf1(i)+kf2(i))/2.0
        enddo
    fn(k+1)= 0.0
c    calculo_de_un
c    Subrotina para o calculo de un
c    -----
c    -----

```

```

c  procedure calculo_de_un
c  definicao de variaveis e vetores
do i=1, mm
fm= (fn(i) + fn(i+1))/2
psi= (fm)**2*(a+(1-b)**4)/((fm)**2*a+(fm-b)**4)
qi(i)= fi*(fm*psi)**0.5
    enddo
alfa(1)= 0.0
beta(1)= 1.0

    do i= 2, mm

aux= (qi(i-1)-qi(i))*(i-1)/mm
gi= (exp(aux)+exp(-aux))/2
di= (exp(aux)-exp(-aux))/2
alfa(i)= gi*alfa(i-1)+di*beta(i-1)
beta(i)= di*alfa(i-1)+gi*beta(i-1)
    enddo
red1= alfa(mm)*(exp(qi(mm))-exp(-qi(mm)))/2
red2= beta(mm)*(exp(qi(mm))+exp(-qi(mm)))/2
red=1.0/(red1+red2)

do i=1, mm
epsi= (i-1)/mm
aux1= alfa(i)*(exp(qi(i)*epsi)-exp(-qi(i)*epsi))/2
aux2= beta(i)*(exp(qi(i)*epsi)+exp(-qi(i)*epsi))/2
un(i)= red*(aux1+aux2)
enddo
un(mm+1)= 1.0

c  -----
c  -----

    k= k-1
    if (k.lt.0) then k=0

else
do i=1,mm+1
fo(i)= fn(i)
uo(i)= un(i)
enddo
do i=1,(mm+1)
fn(i)= fo(i)
    enddo
c  calculo_de_un
c  Subrotina para o calculo de un
c  -----
c  -----
c  procedure calculo_de_un
c  definicao de variaveis e vetores
do i=1, mm
fm= (fn(i) + fn(i+1))/2
psi= (fm)**2*(a+(1-b)**4)/((fm)**2*a+(fm-b)**4)
qi(i)= fi*(fm*psi)**0.5
    enddo

```

```

alfa(1)= 0.0
beta(1)= 1.0

do i= 2, mm

aux= (qi(i-1)-qi(i))*(i-1)/mm
gi= (exp(aux)+exp(-aux))/2
di= (exp(aux)-exp(-aux))/2
alfa(i)= gi*alfa(i-1)+di*beta(i-1)
beta(i)= di*alfa(i-1)+gi*beta(i-1)
enddo
red1= alfa(mm)*(exp(qi(mm))-exp(-qi(mm)))/2
red2= beta(mm)*(exp(qi(mm))+exp(-qi(mm)))/2
red=1.0/(red1+red2)

do i=1, mm
epsi= (i-1)/mm
aux1= alfa(i)*(exp(qi(i)*epsi)-exp(-qi(i)*epsi))/2
aux2= beta(i)*(exp(qi(i)*epsi)+exp(-qi(i)*epsi))/2
un(i)= red*(aux1+aux2)
enddo
un(mm+1)= 1.0
c -----
c -----

do i=1,(mm+1)
kfl(i)= -un(i)*delta_t
enddo
do i=1,(mm+1)
fn(i)= fo(i) + kfl(i)
enddo
c calculo_de_un
c Subrotina para o calculo de un
c -----
c -----
c procedure calculo_de_un
c definicao de variaveis e vetores
do i=1, mm
fm= (fn(i) + fn(i+1))/2
psi= (fm)**2*(a+(1-b)**4)/((fm)**2*a+(fm-b)**4)
qi(i)= fi*(fm*psi)**0.5
enddo
alfa(1)= 0.0
beta(1)= 1.0

do i= 2, mm

aux= (qi(i-1)-qi(i))*(i-1)/mm
gi= (exp(aux)+exp(-aux))/2
di= (exp(aux)-exp(-aux))/2
alfa(i)= gi*alfa(i-1)+di*beta(i-1)
beta(i)= di*alfa(i-1)+gi*beta(i-1)
enddo
red1= alfa(mm)*(exp(qi(mm))-exp(-qi(mm)))/2

```

```

red2= beta(mm)*(exp(qi(mm))+exp(-qi(mm)))/2
red=1.0/(red1+red2)

do i=1, mm
  epsi= (i-1)/mm
  aux1= alfa(i)*(exp(qi(i)*epsi)-exp(-qi(i)*epsi))/2
  aux2= beta(i)*(exp(qi(i)*epsi)+exp(-qi(i)*epsi))/2
  un(i)= red*(aux1+aux2)
enddo
un(mm+1)= 1.0
c -----
c -----

do i=1,(mm+1)
  kf2(i)= -un(i)*delta_t
enddo
teta= teta + delta_t
do i=1,(mm+1)
  fn(i)= fo(i) + (kf1(i)+kf2(i))/2.0
enddo
c calculo_de_un
c Subrotina para o calculo de un
c -----
c -----
c procedure calculo_de_un
c definicao de variaveis e vetores
do i=1, mm
  fm= (fn(i) + fn(i+1))/2
  psi= (fm)**2*(a+(1-b)**4)/((fm)**2*a+(fm-b)**4)
  qi(i)= fi*(fm*psi)**0.5
enddo
alfa(1)= 0.0
beta(1)= 1.0

do i= 2, mm

  aux= (qi(i-1)-qi(i))*(i-1)/mm
  gi= (exp(aux)+exp(-aux))/2
  di= (exp(aux)-exp(-aux))/2
  alfa(i)= gi*alfa(i-1)+di*beta(i-1)
  beta(i)= di*alfa(i-1)+gi*beta(i-1)
enddo
red1= alfa(mm)*(exp(qi(mm))-exp(-qi(mm)))/2
red2= beta(mm)*(exp(qi(mm))+exp(-qi(mm)))/2
red=1.0/(red1+red2)

do i=1, mm
  epsi= (i-1)/mm
  aux1= alfa(i)*(exp(qi(i)*epsi)-exp(-qi(i)*epsi))/2
  aux2= beta(i)*(exp(qi(i)*epsi)+exp(-qi(i)*epsi))/2
  un(i)= red*(aux1+aux2)
enddo
un(mm+1)= 1.0
c -----

```

```

c -----

    endif
c { calculo da efetividade }
    eta= 0.0
    do i=1,m
    eta= eta+(un(2*i-1)*fn(2*i-1)+4*un(2*i)*fn(2*i)
    #+un(2*i+1)*fn(2*i+1))/(6*m)
    enddo
    tempo= tempo + dtempo
c    write(*,*)'teta=',teta,'eta=', eta
c    write(5,*)'teta=',teta,'eta=', eta
    write(*,*)'tempo=',tempo,'eta=', eta
    write(5,*)tempo, eta
100    continue

c ' ',un(mm+1):6:4,' ',fn(mm+1):6:4)
c
c { Resultados }
c c writeln(' ',teta:6:4,' ',eta:6:4,' ',un(1):6:4,' ',fn(1):6:4,' ',un(m+1):6:4,' ',fn(m+1):6:4,
c ' ',un(mm+1):6:4,' ',fn(mm+1):6:4)
c {}
c readkey
c end
c readkey
    end

```