



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL FCC E
COLABORAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO BATPETRO USANDO
PROTOCOLO CAPE-OPEN**

Rubén Ramírez Jaimes
Prof .Dra. Maria Regina Wolf Maciel
Orientadora

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

Campinas, SP
Dezembro de 2009

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

R145m Ramirez Jaimes, Rubem
 Modelagem matemática e simulação de uma unidade industrial FCC e colaboração no desenvolvimento BATPETRO usando protocolo CAPE-OPEN / Rubem Ramirez Jaimes. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

 Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Petróleo. 2. Modelagem de processos. 3. Simulação por computador. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Mathematical modeling and simulation of an industrial unit FCC and collaboration in development BATPETRO using CAPE-OPEN protocols

Palavras-chave em Inglês: Petroleum, Process modeling, Computer simulation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: César Benedito Batistella, Eduardo Coselli Vasco de Toledo

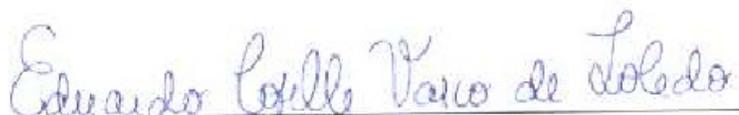
Data da defesa: 15/12/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Rubén Ramírez Jaimes e aprovada em 15 de
Dezembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora



Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo – Titular 1



Dr. Cesar Benedito Batistella – Titular 2

Este exemplar corresponde á versão final da dissertação de Mestrado em Engenharia
Química



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora

A meu filho Santiago e à Kari

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo amor e confiança

Ao professor Rubens Maciel Filho por sua colaboração e apoio

Aos meus colegas e amigos do LOPCA e LDPS pela amizade

À PETROBRAS, pelo apoio financeiro

RESUMO

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

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

No presente trabalho foi desenvolvido um simulador modular (em estado estacionário) em FORTRAN®, sendo um módulo para o estudo do riser, outro para o estudo do regenerador e um último módulo para o estudo da unidade completa.

O riser foi considerado um reator tubular não isotérmico e em fluxo pistonado, com as reações de craqueamento ocorrendo conforme um modelo cinético de quatro lumps e as velocidades das partículas e do gás conforme o modelo hidrodinâmico do Patience et al (1992). O regenerador foi modelado como um reator de leito fluidizado diferenciando a fase densa da fase diluída, tendo sido consideradas individualmente as reações de combustão do carbono, monóxido de carbono na fase gasosa e na superfície do catalisador, bem como a formação de água.

O simulador consegue representar o comportamento de unidades industriais reportadas na literatura

Palavras Chave: FCC, Modelagem e simulação, Cape-Open.

ABSTRACT

The crude oil received in a refinery is sent to an atmospheric distillation column, where the lighter fractions are separated. The bottom products of the atmospheric column are distilled under vacuum. The vacuum residue, the heavier fraction of vacuum distillation, is treated in the catalytic cracking unit (FCC), where it is converted into higher commercial value products.

The conversion section of a FCC unit is composed mainly of a riser reactor and a catalyst regenerator. The catalytic cracking reactions occur in the riser, where gasoline, LPG, light cycle oil, clarified oil, light gases and coke are produced. Coke is deposited on the surface of the catalyst disabling it, and it is burned in the regenerator. The heat generated by combustion reactions is transported to the riser by the catalyst in the form of sensible heat, being the source of energy required for cracking reactions.

In this study a steady state modular simulator was developed in FORTRAN®. The simulator consists in three modules: one for studying the riser behavior, other one for the study of the regenerator and a last one module to study the complete unit.

The riser was considered a non-isothermal plug flow reactor. The cracking reactions were studied based in a four lumps kinetic model. The gas and particle velocities were correlated using the hydrodynamic model developed by Patience (1992). The regenerator was modeled as a catalytic fluid bed with a dense and a freeboard region, with individual combustion reactions of carbon monoxide in the gas phase and on the catalyst surface and water formation.

The simulator is able to represent the behavior of industrial units reported in the literature.

KEY WORDS: FCC, Modeling and simulation, Cape-Open.

SUMÁRIO

| | |
|--|----------|
| RESUMO..... | VII |
| ABSTRACT..... | VIII |
| SUMÁRIO | IX |
| LISTA DE FIGURAS..... | XIII |
| LISTA DE TABELAS | XVI |
| LISTA DE ABREVIATURAS..... | XVIII |
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| 1. INTRODUÇÃO | 2 |
| 1.1 OBJETIVOS..... | 3 |
| 1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO..... | 4 |
| CAPÍTULO 2 | 6 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 7 |
| 2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DO PROCESSO FCC | 7 |
| 2.1.1 <i>Caracterização do Petróleo Cru e de suas Frações</i> | 8 |
| 2.1.1.1 Método ASTM D 2892 | 9 |
| 2.1.1.2 Método ASTM D 5236 | 10 |
| 2.1.2 <i>Fundamentos da Destilação Multicomponente em Batelada</i> | 11 |
| 2.2 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC) | 14 |
| 2.2.1 <i>Descrição do processo</i> | 15 |
| 2.2.1.1 Sistema de pré-aquecimento da carga | 15 |
| 2.2.1.2 Reator | 15 |
| 2.2.1.3 Regenerador | 17 |
| 2.2.1.4 Sistema de gases de combustão | 18 |
| 2.2.1.5 Tratamento do catalisador..... | 19 |
| 2.3 CATALISADORES PARA FCC..... | 19 |
| 2.4 MODELAGEM DO REATOR TIPO RISER | 22 |
| 2.4.1 <i>Cinética do Riser</i> | 26 |
| 2.4.1.1 Modelo de três lumps..... | 30 |
| 2.4.1.2 Modelo de quatro lumps | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4.1.3 Modelo de Seis lumps..... | 36 |
| 2.4.1.4 Modelo de Sete lumps..... | 37 |
| <i>2.4.2 Hidrodinâmica do Riser.....</i> | <i>38</i> |
| 2.4.2.1 Hidrodinâmica do escoamento gás-sólido vertical ascendente | 39 |
| <i>2.4.3 Modelos para o Riser encontrados na literatura</i> | <i>42</i> |
| <i>2.4.4 Desativação do catalisador</i> | <i>45</i> |
| 2.4.4.1 Função de decaimento da atividade catalítica..... | 46 |
| 2.4.4.2 Modelo de decaimento Coque no Catalisador (COC)..... | 47 |
| 2.4.4.3 Modelo de decaimento Time on stream (TOS)..... | 48 |
| 2.5 MODELAGEM DO REGENERADOR..... | 49 |
| <i>2.5.1 Cinética do Regenerador.....</i> | <i>50</i> |
| 2.5.1.1 Cinética da combustão de coque de FCC..... | 51 |
| <i>2.5.2 Hidrodinâmica do Regenerador.....</i> | <i>54</i> |
| <i>2.5.3 Modelos para o regenerador encontrados na literatura</i> | <i>56</i> |
| 2.6 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS..... | 59 |
| <i>2.6.1 Simulação em engenharia de processos</i> | <i>59</i> |
| <i>2.6.2 Integração de ferramentas de simulação</i> | <i>60</i> |
| 2.6.2.1 Simuladores comerciais integrados..... | 61 |
| 2.6.2.2 Arquitetura de software aberto (CAPE-OPEN)..... | 61 |
| CAPÍTULO 3..... | 64 |
| 3. CARACTERIZAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DA UNIDADE FCC..... | 65 |
| 3.1 SIMULADOR BATPETRO | 65 |
| <i>3.1.1 Descrição dos módulos de simulação do BATPETRO</i> | <i>66</i> |
| 3.1.1.1 Módulo de Quebra de Pseudo-componentes | 66 |
| 3.1.1.2 Módulo de Calculo de propriedades..... | 67 |
| 3.1.1.3 Módulo de Destilação em batelada..... | 67 |
| <i>3.2.1. Caracterização da alimentação à coluna de destilação em batelada.</i> | <i>69</i> |
| <i>3.2.2 Metodologia para simulação da coluna de destilação em batelada</i> | <i>71</i> |
| 3.3 VALIDAÇÃO DO BATPETRO COM ASPEN BATCH DISTILLATION® V.7. | 74 |
| <i>3.3.1 Quebra de pseudo-componentes com o BATPETRO</i> | <i>75</i> |
| <i>3.3.2 Perfis dinâmicos obtidos com o BATPETRO.....</i> | <i>75</i> |

| | |
|---|------------|
| 3.3.3 Curva PEV obtida com o BATPETRO | 81 |
| 3.3.4 Quebra de pseudo-componentes com o ASPEN BD®..... | 81 |
| 3.3.5 Perfis dinâmicos obtidos com o ASPEN BD®..... | 82 |
| 3.3.6 Curva PEV obtida com o ASPEN BD®..... | 86 |
| 3.3.7 Discussão dos resultados dos simuladores de destilação em batelada. | 88 |
| CAPÍTULO 4..... | 89 |
| 4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS DA MODELAGEM | 90 |
| 4.2 MODELO MATEMÁTICO DO RISER..... | 92 |
| 4.2.1 Cinética do riser | 92 |
| 4.2.2 Hidrodinâmica do riser | 94 |
| 4.2.3 Considerações no desenvolvimento do modelo | 94 |
| 4.2.4 Equações do Modelo matemático..... | 97 |
| 4.3 MODELO DO REGENERADOR..... | 99 |
| 4.3.1 Cinética do Regenerador..... | 100 |
| 4.3.2 Considerações do modelo..... | 102 |
| 4.3.3 Equações do modelo | 102 |
| 4.3.3.1 Fase densa..... | 102 |
| 4.3.3.2 Fase diluída..... | 104 |
| CAPÍTULO 5..... | 107 |
| 5. DESENVOLVIMENTO DO SIMULADOR..... | 108 |
| 5.1 GENERALIDADES DA CONSTRUÇÃO DO SIMULADOR..... | 108 |
| 5.2 UNIDADE FCC EM FORTRAN..... | 110 |
| 5.3 INTERFACE CAPE-OPEN | 114 |
| CAPÍTULO 6..... | 116 |
| 6. CASOS DE ESTUDO, RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 117 |
| 6.1 SIMULAÇÃO DO RISER | 117 |
| 6.1.1 Caso de Estudo 1 | 119 |
| 6.1.2 Caso de Estudo 2 | 126 |
| 6.1.3 Caso de Estudo 3 | 126 |
| 6.1.4 Caso de Estudo 4 | 126 |
| 6.2 SIMULAÇÃO DO REGENERADOR..... | 127 |

| | |
|---|------------|
| 6.3 SIMULAÇÃO DA UNIDADE FCC..... | 128 |
| CAPÍTULO 7 | 132 |
| 7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES | 133 |
| 7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 135 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 137 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Destilador Batelada para ASTM 2892----- | 10 |
| Figura 2.2. Configuração do equipamento de destilação em batelada convencional.-- | 12 |
| Figura 2.3. Esquema de uma unidade FCC----- | 16 |
| Figura 2.4. Diagrama da estrutura da zeólita <i>Fauzasilite</i> ----- | 20 |
| Figura 2.5. Esquema modelo cinético de 10 lumps----- | 28 |
| Figura 2.6. Descrição do modelo de três lumps----- | 31 |
| Figura 2.7. Descrição do modelo de quatro lumps----- | 34 |
| Figura 2.8. Representação esquemática do modelo de cinco lumps----- | 36 |
| Figura 2.9. Representação esquemática do modelo de seis lumps----- | 37 |
| Figura 2.10. Representação esquemática do modelo de sete lumps----- | 38 |
| Figura 2.11. Esquema do regenerador----- | 50 |
| Figura 2.12. Esquema da fase fluidizada, incluindo a região de jets, bolhas e a fase em emulsão----- | 58 |
| Figura 2.13. Esquema da simulação no ciclo de vida de um processo----- | 60 |
| Figura 2.14. Sistema de software integrado ao redor de um ambiente de Base de dados----- | 61 |
| Figura 2.15. Esquema geral de uma ferramenta típica de modelagem CAPE-OPEN. - | 63 |
| Figura 3.1. Esquema de interação entre os módulos do BATPETRO e o CO-FCC----- | 66 |
| Figura 3.2. Modelo do estágio da coluna de destilação em batelada----- | 68 |
| Figura 3.3. Dados para caracterização da corrente de entrada----- | 70 |
| Figura 3.4. Temperaturas dos cortes para criar os pseudo-componentes----- | 70 |
| Figura 3.5. Flowsheet com a coluna de destilação em batelada.----- | 71 |
| Figura 3.6. Janela de configuração das condições iniciais.----- | 72 |
| Figura 3.7. Etapas de operação da coluna.----- | 72 |
| Figura 3.8. Composição e acúmulo de cada pseudo-componente nos recipientes.---- | 73 |
| Figura 3.9. Perfis de temperatura, pressão e fluxos de vapor e líquido na coluna----- | 73 |
| Figura 3.10. Quantidade inicial de vapor, reciclo total.----- | 76 |
| Figura 3.11. Fluxo de líquido inicial, reciclo total.----- | 77 |

| | |
|---|-------|
| Figura 3.12. Concentração inicial no refeedor, reciclo total. ----- | 77 |
| Figura 3.13. Concentração inicial no destilado, reciclo total. ----- | 78 |
| Figura 3.14. Perfil da temperatura na destilação.----- | 79 |
| Figura 3.15. Perfil do fluxo de vapor na destilação.----- | 79 |
| Figura 3.16. Perfil da concentração no refeedor. ----- | 80 |
| Figura 3.17. Perfil da concentração no destilado. ----- | 80 |
| Figura 3.18. Curva PEV gerada com BATPETRO. ----- | 81 |
| Figura 3.19. Perfil da temperatura na destilação segundo o ASPEN BD®. ----- | 82 |
| Figura 3.20. Perfil de composição de pseudo-componentes no coletor 1. ----- | 83 |
| Figura 3.21. Perfil de composição de pseudo-componentes no coletor 2. ----- | 83 |
| Figura 3.22. Perfil de composição de pseudo-componentes no coletor 3. ----- | 84 |
| Figura 3.23. Perfil de composição de pseudo-componentes no coletor 4. ----- | 84 |
| Figura 3.24. Perfil de composição de pseudo-componentes no coletor 5. ----- | 85 |
| Figura 3.25. Perfil de composição de pseudo-componentes no coletor 6. ----- | 85 |
| Figura 3.26. Perfil de composição de pseudo-componentes no refeedor. ----- | 86 |
| Figura 3.27. Curva PEV gerada a partir dos resultados de ASPEN BD®.----- | 87 |
| Figura 3.28. Curva PEV de um Petróleo JUBARTE com 40 pseudo-componentes.---- | 87 |
| Figura 4.1. Esquema do modelo da unidade FCC (Riser-Regenerador)----- | 92 |
| Figura 4.2. Esquema do modelo cinético empregado para o riser----- | 93 |
| Figura 4.3. Esquema para o balanço de massa no riser ----- | 97 |
| Figura 4.4. Esquema do regenerador usado na modelagem----- | 10000 |
| Figura 5.1. Esquema de transferência de dados entre uma unidade própria e um simulador comercial baseado em CAPE-OPEN. ----- | 109 |
| Figura 5.2. Esquema geral de um simulador robusto de uma unidade FCC----- | 109 |
| Figura 5.3. Diagrama de fluxo computacional para o modelo do riser----- | 1111 |
| Figura 5.4. Diagrama de fluxo computacional para o modelo do regenerador ----- | 1122 |
| Figura 5.5. Diagrama de fluxo computacional para o modelo da unidade FCC----- | 1133 |
| Figura 5.6. Assistente de criação de unidades CAPE-OPEN ----- | 114 |
| Figura 5.7. Implementação da interface CO-FCC criada----- | 1155 |
| Figura 5.8. Parâmetros de entrada à interface da unidade FCC CAPE-OPEN.----- | 1155 |
| Figura 6.1. Perfil de temperatura no riser----- | 121 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6.2. Perfil de Pressão no riser ----- | 121 |
| Figura 6.3. Perfil de Conversão do gasóleo no riser----- | 122 |
| Figura 6.4. Perfil de Conversão dos produtos no riser ----- | 123 |
| Figura 6.5. Temperatura de saída do Riser vs. Relação catalisador/gasóleo.----- | 123 |
| Figura 6.6. Rendimento do gasóleo vs. Relação catalisador/gasóleo.----- | 124 |
| Figura 6.7. Rendimento da gasolina vs. Relação catalisador/gasóleo. ----- | 124 |
| Figura 6.8. Fator de deslizamento VS. Comprimento do riser ----- | 125 |
| Figura 6.9. Perfil de velocidades do gás e das partículas de catalisador ----- | 125 |
| Figura 6.10. Efeito da COR sob as temperaturas do riser e do regenerador ----- | 129 |
| Figura 6.11. Efeito da COR sob a porcentagem de coque no catalisador gasto----- | 130 |
| Figura 6.12. Efeito da vazão de ar sob as temperaturas no riser e no regenerador --- | 130 |
| Figura 6.13. Efeito da vazão de ar sob a porcentagem do coque no catalisador regenerado----- | 131 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-------|
| Tabela 2.1 Propriedades físicas e termodinâmicas para modelagem do reator | 8 |
| Tabela 2.2. Rendimentos do Craqueamento Térmico vs Craqueamento Catalítico | 14 |
| Tabela 2.3. Comparação entre um catalisador de tipo amorfo e um de tipo zeólita em termos de rendimentos. Fonte: A.A. et al., 1990. | 20 |
| Tabela 2.4. Tipos de Catalisadores Zeólita Y. Fonte: A.A. et al., 1992. | 21 |
| Tabela 2.5. Resumo das características principais em alguns modelos de riser em FCC. Fonte: Gupta e Subba Rao (2001) | 25 |
| Tabela 2.6. Constantes de velocidade estudadas para diferentes composições do VGO mediante o modelo de três lumps (Nace et al., 1971). | 33 |
| Tabela 2.7. Constantes de Desativação Fonte: Pitault et al. (1994) | 47 |
| Tabela 2.8. Parâmetros cinéticos para a reação de combustão de carbono na superfície do catalisador. Fonte: Lansarin, 1997 | 52 |
| Tabela 3.1. Características da carga à coluna de destilação..... | 74 |
| Tabela 3.2. Parâmetros geométricos da coluna..... | 74 |
| Tabela 3.3. Condições operacionais..... | 74 |
| Tabela 3.4. Características dos pseudo-componentes. | 75 |
| Tabela 3.5. Características dos pseudo-componentes obtidos com ASPEN PROPERTIES®..... | 82 |
| Tabela 3.6. Frações molares dos pseudo-componentes em cada coletor da destilação..... | 86 |
| Tabela 6.1. Dimensões do Riser usado nos casos de estudo | 117 |
| Tabela 6.2. Condições operacionais da unidade FCC..... | 117 |
| Tabela 6.3. Pesos moleculares e capacidades caloríficas..... | 11818 |
| Tabela 6.4. Parâmetros cinéticos empregados para o riser (Sadeghzadeh, 2008) ... | 1199 |
| Tabela 6.5. Comparação dos resultados do simulador com dados industriais do riser para o caso de estudo 1..... | 1199 |
| Tabela 6.6. Comparação dos resultados do simulador com dados industriais do riser para o caso de estudo 2..... | 126 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 6.7. Comparação dos resultados do simulador com dados industriais do riser para o caso de estudo 3..... | 126 |
| Tabela 6.8. Comparação dos resultados preditos pelo simulador com dados industriais para o caso de estudo 4 do riser..... | 126 |
| Tabela 6.9. Comparação dos resultados preditos pelo simulador com dados industriais do regenerador..... | 127 |
| Tabela 6.10. Propriedades físicas e termodinâmicas para o regenerador..... | 127 |
| Tabela 6.11. Parâmetros cinéticos empregados no módulo do regenerador..... | 128 |
| Tabela 6.12. Parâmetros cinéticos empregados no módulo do regenerador..... | 128 |

LISTA DE ABREVIATURAS

LETRAS LATINAS

| | |
|----------------|---|
| A_R | Área do riser [m^2] |
| A_{rg} | Área do regenerador [m^2] |
| C_H | Fração em peso de H_2 no coque [$kg H_2/kg$ coque] |
| Cp_{ar} | Capacidade calorífica do ar [kJ/kgK] |
| Cp_{gR} | Capacidade calorífica do gásóleo no riser [kJ/kgK] |
| Cp_i | Capacidade calorífica do i (H_2O , N_2 , O_2) [kJ/kgK] |
| Cp_l | Capacidade calorífica do gásóleo de alimentação [kJ/kgK] |
| Cp_s | Capacidade calorífica do catalisador [kJ/kgK] |
| C_{rgc} | Coque no catalisador regenerado [kg coque/ kg catalisador] |
| C_{sc} | Fração de coque no catalisador gasto [kg coque/ kg catalisador] |
| D | Diâmetro do regenerador [pies] |
| D_p | Diâmetro médio do partícula de catalisador [pies] |
| E_β, E_c | Energias de ativação [$kJ/kmol$] |
| F_{gR} | Vazão mássica dos hidrocarbonetos gasosos no riser [kg/s] |
| f_{ar} | Vazão molar de ar alimentado ao regenerador [$kmol/s$] |
| f_i | Vazão molar do componente i (CO , CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 , carbono) no regenerador [$kmol/s$] |
| F_{sR} | Vazão mássica de catalisador no riser [kg/s] |
| F_{rgc} | Vazão mássica de catalisador regenerado [kg/s] |
| F_{sc} | Vazão mássica de catalisador gasto [kg/s] |
| f_{se} | Vazão mássica do catalisador arrastado [kg/s] |
| f_{total} | Vazão molar total de gas no regenerador [$kmol/s$] |
| G_s | Fluxo de massa de catalisador [kg/m^2s] |
| H_i | Calor de formação do componente i (CO_2 , CO) [$kJ/kmol$] |
| H_{ID} | Perdas de calor no riser (Adimensional) |
| k_{AB} | Constante de velocidade de reação do craqueamento do lump A ao lump B [s^{-1}] |

| | |
|------------|---|
| k_{AC} | Constante de velocidade de reação do craqueamento do lump A ao lump C [s^{-1}] |
| k_{AD} | Constante de velocidade de reação do craqueamento do lump A ao lump D [s^{-1}] |
| k_{BC} | Constante de velocidade de reação do craqueamento do lump B ao lump C [s^{-1}] |
| k_{BD} | Constante de velocidade de reação do craqueamento do lump B ao lump D [s^{-1}] |
| L_R | Comprimento do riser [m] |
| MW_C | Massa molar do coque [kg/kmol] |
| MW_H | Massa molar de H_2 [kg/kmol] |
| P_{rg} | Pressão no regenerador [atm] |
| T_b | Temperatura de ebulição do gasóleo (Adimensional) |
| T_{ar} | Temperatura do carga de ar ao regenerador [K] |
| T_{base} | Temperatura de referência para cálculos de balanço de energia [K] (Valor assumido 866,6 K) |
| T_e | Temperatura da fase diluída |
| T_f | Temperatura de alimentação do gasóleo (Adimensional) |
| T_{RF} | Temperatura do gasóleo á entrada ao riser |
| T_{refR} | Temperatura de referencia no riser [K] |
| T_{rg} | Temperatura fase densa no regenerador [K] |
| T_{sc} | Temperatura do catalisador gasto |
| T_{tR} | Temperatura do topo do riser [K] |
| u | Velocidade superficial do gás [m/s] |
| W | Fluxo de catalisador arrastado [lb/area regenerador ft^2s] |
| x_{pt} | Velocidade de combustão catalítica de CO relativa |
| Y | kg de catalisador arrastado na fase diluída/kg vapor fluidizado |
| y_A | Concentração adimensional do gasóleo |
| y_B | Concentração adimensional da gasolina |

LETRAS GREGAS

| | |
|---------------------|--|
| β_c | Relação CO/CO ₂ na superfície catalítica do regenerador |
| ρ_{dil} | Densidade do catalisador na fase diluída do regenerador [kg/m ³] |
| ρ_f | Densidade do vapor fluidizado [lb/ft ³] |
| ρ_{gR} | Densidade da fase gasosa no riser [kg/m ³] |
| ρ_{grg} | Densidade molar da fase gasosa no regenerador [kmol/m ³] |
| ρ_p | Densidade da partícula de catalisador [lb/ft ³] |
| ρ_s | Densidade do catalisador no riser [kg/m ³] |
| ε_{dil} | Fração de vazio de gás na fase diluída do regenerador |
| ε_{gR} | Fração de vazio de gás no riser |
| ε_{grg} | Fração de vazio de gás no regenerador |
| ϕ_D | Função decaimento da atividade do catalisador |
| ΔH_{AB} | Calor de reação do craqueamento do lump A ao lump B [kJ/kg] |
| ΔH_{AC} | Calor de reação do craqueamento do lump A ao lump C [kJ/kg] |
| ΔH_{AD} | Calor de reação do craqueamento do lump A ao lump D [kJ/kg] |
| ΔH_{BC} | Calor de reação do craqueamento do lump B ao lump C [kJ/kg] |
| ΔH_{BD} | Calor de reação do craqueamento do lump B ao lump D [kJ/kg] |
| ΔH_{vap} | Calor de vaporização do gasóleo [kJ/kg] |
| ΔT_{st} | Delta de temperatura no stripper [K] (Valor assumido 10K) |

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico fluidizado (FCC) é a unidade de conversão primária em muitas refinarias de alta conversão, as vezes chamada de coração da refinaria. O petróleo cru contém hidrocarbonetos que abrangem desde gases leves e GLP (gás liquefeito de petróleo) até resíduos com ponto de ebulição superior a 350 °C. Por meio de destilação atmosférica e a vácuo, é possível obter produtos leves, mas, a quantidade destes produtos não satisfazem a demanda do mercado sendo necessário o uso de processos para a conversão de produtos pesados em produtos leves. As unidades de conversão FCC transformam uma grande parte do óleo pesado em produtos mais leves, principalmente gasolina e destilados médios.

O craqueamento catalítico em leito fluidizado exerce papel vital no refino de petróleo, principalmente em países que necessitam processar petróleo pesado como é o caso de Brasil (petróleo constituído principalmente por hidrocarbonetos de cadeias longas, portanto, de difícil destilação). As principais características do processo são: possibilidade de ajuste da produção de acordo com as reais necessidades do mercado e, reaproveitamento de frações de baixo valor comercial advindo de outros processos da refinaria. Esse processo é muito rentável e, por tanto qualquer avanço na busca do ótimo pode representar um ganho de milhões de unidades monetárias.

Devido à importância do FCC dentro da indústria do refino do petróleo, consideráveis esforços têm sido feitos na modelagem desta unidade com a finalidade de atingir um melhor entendimento e aprimorar a produtividade nos processos de refino. Nos últimos cinquenta anos a modelagem matemática do FCC tem sido aprimorada em muitos aspectos, mas ainda continua em desenvolvimento, visando aproximar cada vez mais as predições dos modelos aos processos reais, através do uso das ferramentas computacionais existentes hoje, e levando em conta que as tecnologias do refino estão em constante evolução para suprir as necessidades da indústria e as demandas do mercado.

Nessa ordem de idéias, contar com ferramentas específicas para a simulação deste processo é de importância vital para alcançar os objetivos econômicos em um mercado competitivo. A engenharia de processos assistida por computadores (CAPE Computer Aided Chemical Engineering), está sendo cada vez mais utilizada para o desenvolvimento e otimização de processos. Apesar de contar com potentes pacotes comerciais de simulação é necessário contar com programas que supram as exigências de especificidade do processo e possam se comunicar com os “softwares” comerciais obtendo assim ferramentas robustas de simulação. Baseado no anterior, foi criado o projeto CAPE-OPEN (CoLan.org), o qual permite que componentes de simulação de diferentes fontes (empresas de simulação de processos e equipamentos, universidades, e desenvolvedores independentes) se comuniquem compartilhando Standards.

Neste contexto, o presente trabalho apresenta o estudo para o desenvolvimento de um simulador de unidades industriais FCC visando a futura construção de ferramentas compatíveis com a tecnologia CAPE-OPEN, sendo possível utilizar a unidade de simulação em qualquer simulador comercial.

A criação de um simulador de unidades industriais FCC de alta confiabilidade deve conter módulos para a caracterização das correntes de entrada, e para o cálculo parâmetros cinéticos para qualquer carga (estes podem ser obtidos por estimativa de parâmetros ou por métodos preditivos). No presente trabalho foi analisado o módulo de quebra de pseudo-componentes do BATPETRO (simulador das unidades de destilação em batelada do CENPES, desenvolvido paralelamente com este projeto) e, a sua possível vinculação com o simulador da unidade FCC, para a caracterização da alimentação ao processo FCC.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação de mestrado é desenvolver um simulador modular do processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) que descreva o comportamento de unidades de porte industrial, visando a futura criação de ferramentas

robustas de simulação compatíveis com sistemas de simulação comerciais por meio do uso dos protocolos universais CAPE-OPEN.

Dentre os objetivos específicos destacam-se:

1. Validar o simulador BATPETRO das unidades de destilação em batelada do CENPES (Desenvolvido paralelamente com este projeto) utilizando o simulador ASPEN BATCH DISTILLATION®.
2. Analisar o módulo de quebra de pseudo-componentes do BATPETRO, e a sua possível vinculação com o simulador da unidade FCC.
3. Desenvolver um módulo de simulação para descrever os fenômenos que ocorrem em um reator industrial de craqueamento catalítico fluidizado.
4. Desenvolver um módulo de simulação para representar o comportamento do regenerador, descrevendo a cinética e a hidrodinâmica das fases densa e diluída do reator.
5. Criar um módulo de simulação vinculando os módulos individuais do riser e do regenerador, para o estudo da interação entre eles e a influência no desempenho da unidade.
6. Realizar estudos das diferentes variáveis do processo para a validação qualitativa e quantitativa do modelo.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A estrutura desta dissertação foi organizada da seguinte forma:

Capítulo 1 (Introdução - Objetivos), Capítulo 2 (Revisão Bibliográfica), Capítulo 3 (Caracterização da Alimentação da Unidade FCC), Capítulo 4 (Desenvolvimento do

Modelo Matemático do Simulador), Capítulo 5 (Desenvolvimento do Simulador), Capítulo 6 (Casos de Estudo, Resultados e discussões), Capítulo 7 (Conclusões e Sugestões).

Capítulo 1: Neste capítulo apresenta-se uma breve introdução sobre o processo de craqueamento catalítico fluidizado em uma refinaria moderna, a importância de contar com módulos de processo compatíveis com simuladores comerciais robustos, e por fim os objetivos da pesquisa.

Capítulo 2: Apresenta-se a revisão bibliográfica dando ênfase aos modelos cinéticos das reações de craqueamento, modelos hidrodinâmicos para o reator de craqueamento, assim como, modelos cinéticos e hidrodinâmicos utilizados na modelagem matemática de regeneradores. Também, é apresentada uma breve exposição sobre a simulação de processos químicos e suas tendências.

Capítulo 3: São expostas as principais características do projeto de desenvolvimento do software para a simulação das unidades de destilação batelada do CENPES (BATPETRO), enfatizando a caracterização e cálculo das propriedades necessárias para a modelagem da unidade FCC. São também apresentados resultados da avaliação deste com um software comercial.

Capítulo 4: Neste capítulo apresenta-se o processo de desenvolvimento do modelo matemático a ser utilizado pelo simulador, as considerações e suposições utilizadas na modelagem matemática do reator e do regenerador e, por último é apresentado o modelo resultante.

Capítulo 5: Neste capítulo descrevem-se os aspectos relacionados com a construção do simulador, destacando os algoritmos desenvolvidos para cada um dos módulos do simulador. Também, são apresentados os avanços feitos no desenvolvimento do simulador compatível com protocolos CAPE-OPEN.

Capítulo 6: Apresentam-se os casos de estudo realizados com o simulador desenvolvido para a avaliação de cada um dos módulos.

Capítulo 7: Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas em cada capítulo e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2
REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos do processo de craqueamento catalítico fluidizado (equipamentos que conformam a unidade FCC, características dos catalisadores). Posteriormente, é apresentada uma revisão completa acerca dos modelos cinéticos e hidrodinâmicos (contribuições, trabalhos realizados, aspectos teóricos e operacionais). Finalmente é apresentada uma breve exposição com respeito à simulação de processos (simulação comercial e a extensibilidade dos simuladores a processos industriais específicos).

2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DO PROCESSO FCC

O modelo de um reator catalítico fluidizado é construído pressupondo disponíveis os dados necessários sobre as correntes de entrada, estando a alimentação caracterizada quanto a composição, temperatura e estado físico. A seção de conversão de uma unidade de FCC recebe frações pesadas de petróleo, que podem ser gasóleo de vácuo (proveniente da destilação a vácuo), óleos crus pesados ou misturas dos dois.

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

Dependendo da rigorosidade da modelagem matemática adotada para a simulação de uma unidade FCC, são requeridos mais ou menos características da mistura de entrada no processo. A tabela 2.1 apresenta as diferentes características da corrente de alimentação usadas para simulação do reator de conversão de uma unidade FCC.

Tabela 2.1 Propriedades físicas e termodinâmicas para modelagem do reator

| ITEM | Propriedade | Dados necessários |
|------|---|---|
| 1 | Pontos de ebulição | Curva ASTM |
| 2 | Grau API | Viscosidade cinemática a 37,7°C Viscosidade cinemática 98,9°C |
| 3 | Fator de caracterização de Watson | Ponto de ebulição médio cúbico Densidade a 15,5°C |
| 4 | Massa molar | Ponto de ebulição médio Densidade 15,6°C |
| 5 | Índice de refração | Massa molar Ponto de ebulição mediano |
| 6 | Temperatura e pressão pseudo-criticas | Ponto de ebulição mediano Densidade a 15,6°C |
| 7 | Porcentagem molar de parafinas, naftenos e aromáticos | Índice de refração Densidade a 15,6°C Viscosidade cinemática a 37,7°C Viscosidade em s a 37,7°C Massa molar |
| 8 | Número de carbonos que a alimentação teria se fosse um pseudo-componente | Porcentagens molares de parafinas, naftenos e aromáticos Porcentagem mássica de enxofre na fração |
| 9 | Pesos moleculares dos pseudo-componentes parafínico, naftênico e aromático. | Número de carbonos que a alimentação teria se fosse um pseudo-componente |
| 10 | Porcentagem de carbonos que formam o anel aromático da alimentação | Índice de refração Densidade a 20°C / 4°C Massa molar calculado por Winn |
| 11 | Calor específico de fração líquida e vaporizada | Densidade Fator de caracterização de Watson |
| 12 | Calor sensível necessário para aquecer a fração líquida alimentada no riser até o ponto de ebulição | Ponto de ebulição médio volumétrico Calor específico da fração líquida |

2.1.1 Caracterização do Petróleo Cru e de suas Frações

Uma análise completa de uma amostra de petróleo não é realizável na prática. Por esta razão, a composição de um dado óleo é aproximada por sua curva de destilação PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro). Este método é, basicamente, uma destilação em batelada que usa um grande número de estágios e com alto refluxo para o destilado, de forma que a temperatura em qualquer ponto na curva temperatura-

volume representa o verdadeiro ponto de ebulição do material presente naquele ponto de porcentagem de volume evaporado.

A destilação PEV, geralmente, é utilizada apenas para óleo cru e não para frações do petróleo. No lugar da PEV, procedimentos de destilação rápida são usados na análise de produtos e frações intermediárias do petróleo. Estes métodos, descritos e padronizados pela ASTM (*American Society for Testing Materials*), não possuem pratos ou não possuem refluxo entre refeedor e condensador, e o único refluxo acontece com as perdas de calor na unidade.

Uma análise completa do petróleo cru seria a chamada *crude assay*. Ela é bem mais detalhada que a PEV e contém parâmetros como por exemplo: gravidade, viscosidade, conteúdo de enxofre, curva PEV, composição de leves, propriedades das frações e/ou de asfalto, curva EFV, diagrama de fases, entre outras.

2.1.1.1 Método ASTM D 2892

Este método define o procedimento para destilação de óleo cru estabilizado até o ponto de corte de 400 °C de AET (*Atmospheric Equivalent Temperature*). A coluna utilizada deve ter eficiência de 14 a 18 pratos teóricos e é operada a uma taxa de refluxo de 5:1. O objetivo deste método é oferecer um compromisso entre eficiência e tempo, a fim de facilitar a comparação de dados de destilação entre diferentes laboratórios. São detalhados os procedimentos para obtenção de gás liquefeito, frações de destilação e resíduo de forma padronizada em que os dados analíticos possam ser obtidos para a determinação das quantidades de cada fração do petróleo desejada por massa ou por volume. A curva de destilação obtida de temperatura x massa é definida como curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) ou TBP (*True Boiling Point*). A Figura 2.1 mostra um esquema geral do aparato utilizado nesta destilação.

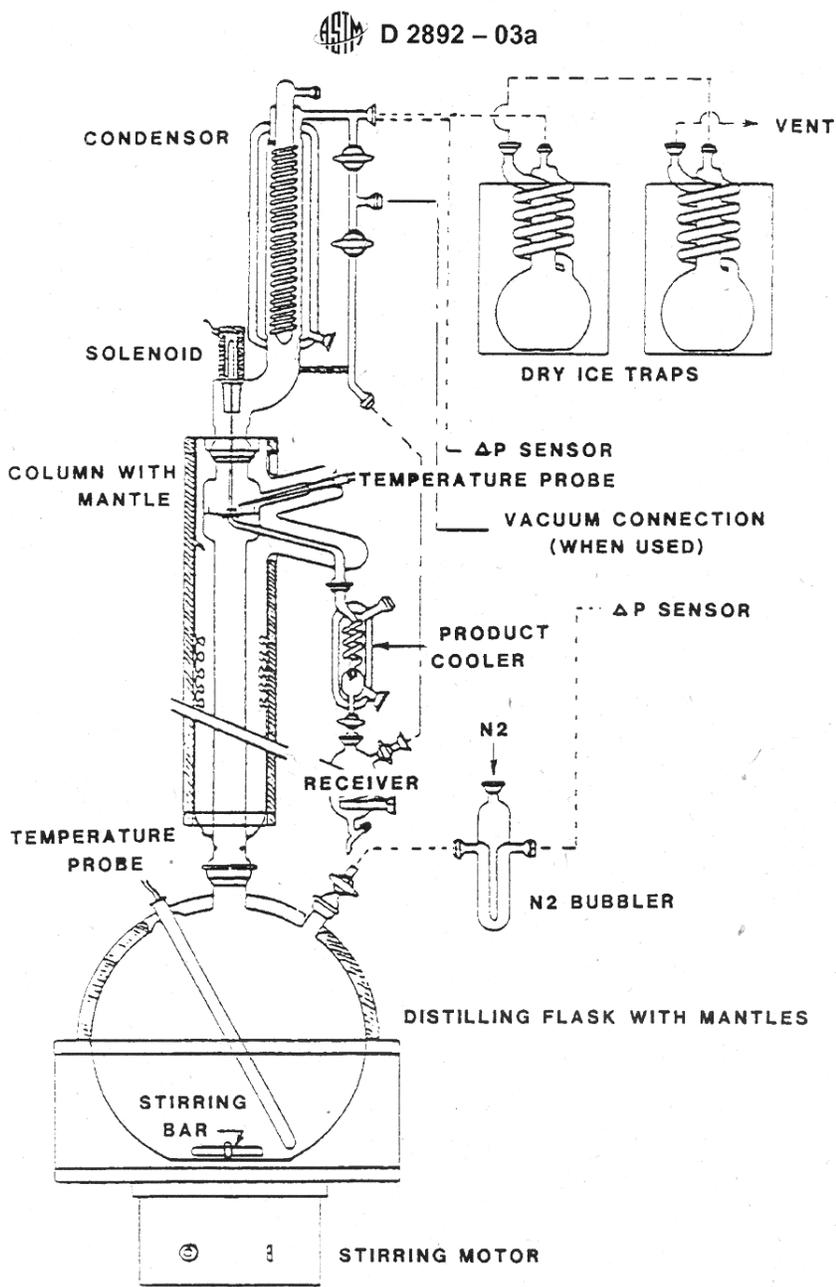


Figura 2.1. Destilador Batelada para ASTM 2892. Fonte: Norma ASTM 2892.

2.1.1.2 Método ASTM D 5236

Este método define o procedimento para destilação misturas de hidrocarbonetos pesados com pontos iniciais de ebulição superiores a 150 °C. É utilizado um vaso com separador operado em condições de total *take off* e com baixa

perda de carga. O método define o procedimento padrão para destilação de gasóleos e óleos lubrificantes ou de mesma faixa. O método atinge as mais altas Temperaturas Equivalentes Atmosféricas ou AET (*Atmospheric Equivalent Temperature*) de 565 °C, na maioria dos casos.

2.1.2 Fundamentos da Destilação Multicomponente em Batelada

A operação de destilação em batelada envolve a separação de uma mistura colocada inicialmente em um refulvador e o fracionamento é feito até que certa quantidade de produto desejado seja destilada. A composição do topo varia durante a operação e um certo número de retiradas (cortes) de produtos são feitas. Alguns destes cortes serão os produtos desejados, os outros serão cortes intermediários fora de especificação que podem ser estocados para futuras separações ou reciclados, isto é, misturados com uma nova carga do processo e então separados. A fração residual do fundo pode ou não ser recuperada como produto final.

A coluna de destilação em batelada, dita convencional (Figura 2.2), é composta dos seguintes equipamentos:

- Refulvador, pote ou “*reboiler*” onde a mistura líquida a ser destilada é colocada e também onde será fornecido o calor necessário à separação
- Uma coluna de retificação colocada sobre o refulvador. Esta coluna pode ser de pratos ou de recheio.
- Acoplado à coluna um condensador, total ou parcial.
- Vários tanques para estocar os produtos especificados, bem como os cortes intermediários (fora de especificação).

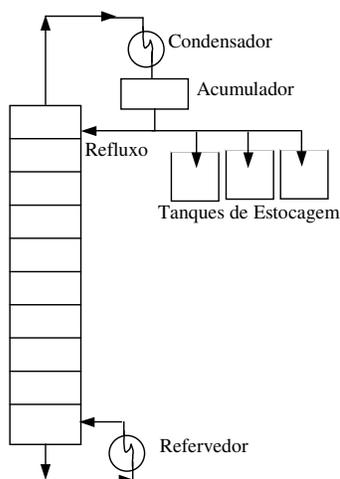


Figura 2.2 Configuração do equipamento de destilação em batelada convencional.

A destilação em batelada é um processo dinâmico por natureza. A operação da coluna é dividida em dois períodos:

- Partida: Considerando-se uma coluna de destilação em batelada convencional, onde inicialmente o refeedor e a coluna estão vazios, a partida da coluna ocorrerá segundo uma seqüência:

- 1 – O material a ser processado é colocado no refeedor e aquecido até sua temperatura de bolha.
- 2 – Formação dos acúmulos (*holdups*) dos pratos e do acumulador (tambor de refluxo).
- 3 – A coluna opera sem retirada de destilado (refluxo total) até atingir o estado estacionário ou até que a composição do destilado chegue à pureza especificada para o produto inicial.

A formação dos acúmulos pode ser feita de duas maneiras: usando o líquido do refeedor no ponto de bolha que, conseqüentemente, significa que as composições nos pratos e no condensador são inicializadas com a composição da carga inicial. Ou, operar a coluna sem refluxo, isto é, com um só estágio teórico, onde os vapores são

condensados e estocados no acumulador até que este tenha líquido suficiente para completar os holdups do acumulador e dos pratos da coluna (modelo de Luyben, 1971).

- Retirada de produtos – Produção propriamente dita: Etapa que inicia quando a retirada de destilado começa. O procedimento de operação desta etapa está diretamente relacionado com a especificação do produto desejado. A operação nesta fase pode ocorrer das seguintes maneiras:

- Quando a composição do destilado atinge a composição especificada encerra-se a fase de partida a refluxo total. A partir deste momento, inicia-se a coleta de destilado e a composição do mesmo é mantida constante pela variação da razão de refluxo até que certa quantidade de produto seja estocada. A operação segue até o momento em que a razão de refluxo atinja um valor muito alto, isto é, um valor anti-econômico. Este procedimento é conhecido como operação a refluxo variável ou operação com composição constante do destilado.
- A partida do refluxo total pára quando a coluna chega ao estado estacionário, isto é, as composições na coluna tornam-se constantes ao longo do tempo. A retirada do destilado (corte) ocorre com razão de refluxo constante até que a composição do produto acumulado chegue à pureza especificada. Este procedimento é chamado de operação a refluxo constante.
- Um terceiro tipo de operação pode ocorrer. Este seria uma composição entre as duas anteriores. Neste caso, uma política ótima de refluxo seria escolhida visando satisfazer determinada função objetivo (tempo de destilação mínimo, a produção máxima, lucro máximo, etc), mantendo-se certas restrições (quantidade produzida e pureza) no fim do processo.

Os dois primeiros tipos de operação são referenciados na literatura como convencionais. Na operação a razão de refluxo variável, o controle da coluna fica mais difícil. Já a refluxo constante, o controle torna-se um pouco mais fácil, porém não se deve esquecer que destilação em batelada é um processo descontínuo, portando a operação da coluna fica mais difícil e o processo deve ser sempre bem acompanhado.

Industrialmente, a operação a refluxo constante seria a mais facilmente implantada. Como o terceiro tipo de operação é uma transição entre os outros tipos de operação, neste modo é mais difícil operar e controlar o processo.

2.2 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)

O craqueamento catalítico é o processo mais importante e extensamente usado nas refinarias para a conversão de óleos pesados em produtos mais leves e por tanto mais valiosos. No princípio o craqueamento era feito com adição de calor (craqueamento térmico), mas depois foi substituído quase por completo, pelo processo catalítico, já que em este, é produzida uma gasolina com maior octanagem, assim como uma menor quantidade de óleos pesados e gases com um maior teor de olefinas, como se apresenta na tabela 2.2.

Tabela 2.2 Rendimentos do Craqueamento Térmico versus Craqueamento Catalítico

| Componentes | Craqueamento Térmico | | Craqueamento Catalítico | |
|---------------------------|----------------------|---------|-------------------------|----------|
| | % Peso | %Volume | % Peso | % Volume |
| Carga | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Gás | 6,6 | - | 4,5 | - |
| Propano | 2,1 | 3,7 | 1,3 | 2,2 |
| Propileno | 1,0 | 1,8 | 2,0 | 3,4 |
| Isobutano | 0,8 | 1,3 | 2,6 | 4,0 |
| n-Butano | 1,9 | 2,9 | 0,9 | 1,4 |
| Butileno | 1,8 | 2,6 | 2,6 | 3,8 |
| C ₅ + Gasolina | 26,9 | 32,1 | 40,2 | 46,7 |
| Óleo leve | 1,9 | 1,9 | 33,2 | 32,0 |
| Óleo decantado | - | - | 7,7 | 8,7 |
| Óleo residual | 57,0 | 50,2 | - | - |
| Coque | 0 | - | 5,0 | - |
| Total | 100,0 | 96,5 | 100,0 | 102,2 |

O processo de craqueamento produz carvão na forma de coque, o qual é depositado nas partículas de catalisador, diminuindo rapidamente sua atividade. Para

manter a atividade do catalisador em um nível funcional, é necessário regenerar o catalisador através da combustão do coque com ar. Como resultado, o catalisador é continuamente levado do reator ao regenerador e volta para o reator. A reação de craqueamento é endotérmica e a reação de regeneração é exotérmica, assim algumas unidades são projetadas para aproveitar o calor da regeneração e aquecer a corrente de alimentação ao processo de craqueamento (unidades de balanço térmico).

2.2.1 Descrição do processo

As unidades modernas de FCC consistem em dois componentes básicos: o *riser*, reator onde entram em contato o óleo e o catalisador, e o regenerador onde o coque depositado durante as reações de craqueamento é queimado para regenerar o catalisador. Um esquema de uma unidade de FCC é mostrado na figura 2.3. Outras unidades auxiliares como pré-aquecedores e tubulações de alívio de gás são requeridas para o controle e a ótima operação da unidade. A seguir se apresenta uma descrição detalhada do processo.

2.2.1.1 Sistema de pré-aquecimento da carga

Os gasóleos produzidos na refinaria assim como as matérias primas suplementares são geralmente misturados e armazenados em um tambor que permite o fluxo estável às bombas de alimentação das unidades de FCC. Neste equipamento pode se também separar qualquer quantidade de água ou vapor presente na mistura. A alimentação é aquecida até 270-375°C (550-700°F) normalmente aproveitando o calor removido das correntes de saída de colunas fracionadoras (por meio de “*pumparounds*”), ou em alguns casos mediante o uso de queimadores.

2.2.1.2 Reator

A seção reator-regenerador é a essência da unidade FCC. Quase todos os reatores atualmente em uso consistem de um *riser*, onde a carga tem um tempo curto de contato com o catalisador (menos de 5 segundos). Realmente, todas as reações de craqueamento acontecem no *riser*, porém algumas reações térmicas e não seletivas continuam acontecendo no reator.

A carga que vem do pré-aquecedor entra no riser perto da base, onde começa o contato com o catalisador quente que vem do regenerador. A razão catalisador/óleo é normalmente mantido na faixa 4:1-9:1 em peso. O calor contido no catalisador fornece a energia necessária para aquecer e vaporizar a alimentação, assim como a energia requerida para as reações endotérmicas de craqueamento. Estas reações começam imediatamente na fase gasosa assim que a carga é vaporizada, e pelo caráter endotérmico das mesmas a temperatura no riser diminui a medida que vão acontecendo.

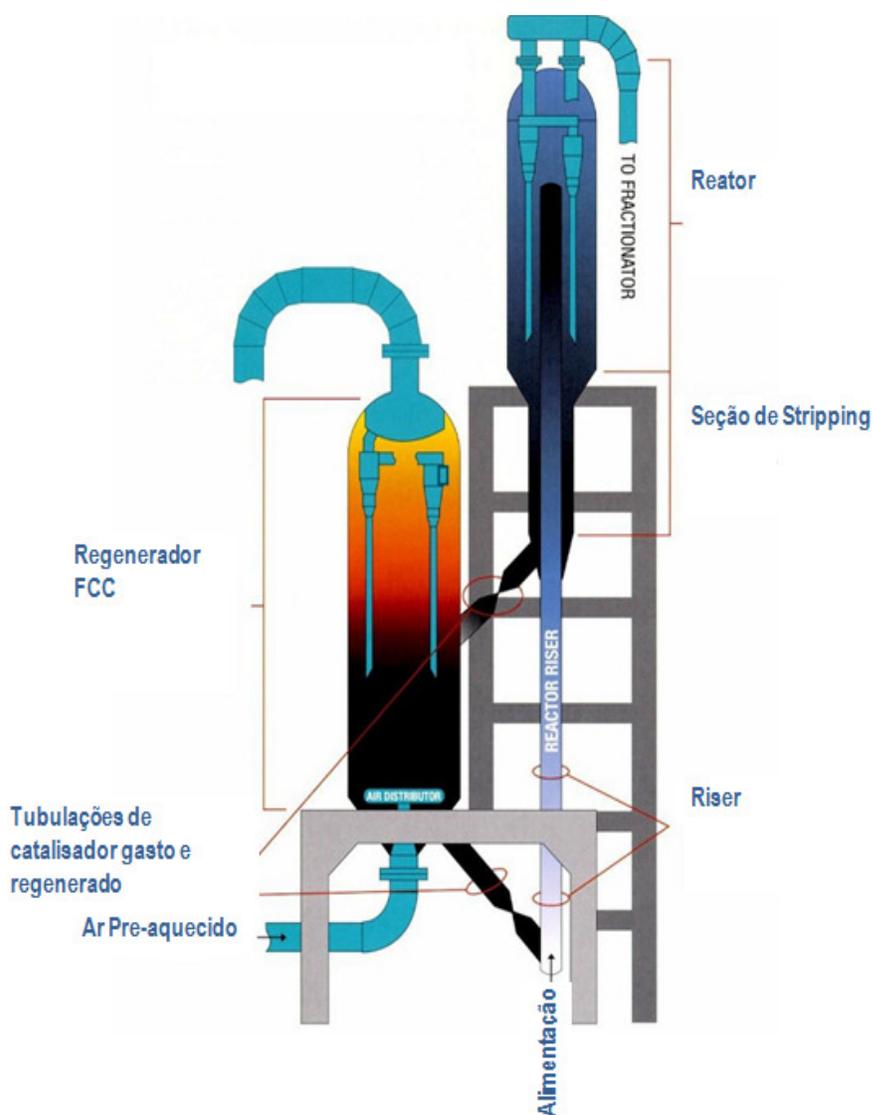


Figura 2.3. Esquema de uma unidade FCC

Tipicamente as dimensões de um riser estão entre 0,5 e 2 metros de diâmetro e de 20 a 35 metros de comprimento. Um riser ideal é um reator de tipo tubular (PFR)

onde o vapor e o catalisador migram ao longo do comprimento do reator, com a mesma velocidade e retro-mistura (back-mixing) desprezível. Porém, na realidade existe deslizamento entre as partículas de catalisador e a corrente gasosa, assim como retro-mistura significativa das partículas de catalisador .

Para atingir as reações de craqueamento desejadas é fundamental um contato eficiente entre a carga e o catalisador, o qual é favorecido mediante o uso de vapor para atomizar o óleo, aumentando a acessibilidade das partículas à superfície ativa do catalisador. Por exemplo, na presença de um catalisador de tipo zeólita (alta atividade) todas as reações de craqueamento têm lugar no riser em um tempo aproximado de 2 a 4 segundos. Normalmente, a velocidade desejada do vapor na saída do riser está na faixa de 15-25 m/s, resultando em um tempo de residência da carga de aproximadamente 2 segundos.

Como consequência das reações de craqueamento, um material com baixo conteúdo de hidrogênio, chamado de coque, é depositado na superfície do catalisador reduzindo sua atividade catalítica.

Ao final do riser, os produtos na fase vapor fluem junto com o catalisador até o dispositivo final do riser (RTD Riser termination Device), o qual separa os produtos da reação do catalisador. Uma rápida separação é essencial para evitar reações secundárias indesejadas. O catalisador separado é enviado ao *stripper* de catalisador desativado, onde é injetado vapor de água para remover vapores de hidrocarbonetos das paredes internas e externas do catalisador minimizando o arraste de hidrocarbonetos valiosos. Os vapores de saída do RTD entram no reator. Nas unidades modernas de craqueamento o reator ocupa um lugar secundário nas reações de craqueamento. Na realidade, as reações que acontecem no reator são geralmente consideradas indesejáveis, é assim que a função primária do reator, hoje em dia, é proporcionar um espaço para o RTD e os ciclones.

2.2.1.3 Regenerador

O catalisador desativado entra no regenerador através de uma tubulação equipada com uma válvula de distribuição, que controla o nível do leito de catalisador

no *stripper*. O regenerador tem duas funções principais, restaurar a atividade do catalisador e fornecer calor para aquecer a alimentação da unidade FCC. O catalisador gasto tem uma quantidade entre 0.25 a 0.8% em peso de coque, dependendo da qualidade da carga alimentada. O coque é uma mistura de hidrogênio, carbono e pequenas quantidades de enxofre e nitrogênio.

Um soprador de ar fornece o oxigênio necessário para a combustão do coque no regenerador. Este equipamento proporciona a velocidade e a pressão do ar necessárias para manter o leito do catalisador no estado fluidizado. O ar entra no regenerador através de um distribuidor localizado na base do equipamento. O catalisador e o ar são bem misturados em um leito fluidizado e o coque depositado no catalisador durante as reações de craqueamento é queimado pela combustão. O calor produzido eleva a temperatura do catalisador, de forma que possa ser usado para pré-aquecer a carga e, assim, fornecer o calor necessário para as reações de craqueamento. Os gases de combustão deixam o regenerador e passam através dos ciclones, onde as partículas de catalisador arrastadas são recuperadas e devolvidas ao regenerador. O catalisador reativado quente entra no riser através de uma tubulação equipada com uma válvula de distribuição que controla a quantidade de catalisador que entra no riser e, assim, a temperatura de saída do mesmo.

Stone & Webster em conjunto com o Instituto Francês de Petróleo (IFP) desenvolveram uma moderna tecnologia, na qual o regenerador faz uso de duas etapas, na primeira a combustão é incompleta e só 60-70% do coque é queimado. Na segunda etapa é completada a combustão usando um excesso de ar (Gupta et al., 2005).

2.2.1.4 Sistema de gases de combustão

Os gases de combustão quentes que abandonam o regenerador têm uma quantidade considerável de energia. Tem-se vários esquemas propostos para a recuperação desta energia. Em algumas unidades os gases são enviados a um aquecedor, onde tanto os calores sensíveis como de combustão são usados para gerar um sistema de alta pressão. Em outras unidades os gases são usados para trocar calor

com correntes de água usadas para gerar vapor em trocadores de carcaça e tubos, como também em Turbo Expansores para geração de energia elétrica.

2.2.1.5 Tratamento do catalisador

As partículas de catalisador que têm um tamanho menor de 20 microns escapam do reator e do regenerador. As que escapam do reator são coletadas no fundo do tanque de armazenamento de produto, e as que saem do regenerador são recuperadas pelos ciclones do precipitador eletrostático, caso exista. As perdas de catalisador são geralmente associadas ao arraste pelos vapores de hidrocarbonetos, as velocidades dos gases de combustão, as propriedades físicas do catalisador e o atrito.

A atividade dos catalisadores decresce com o tempo. A diminuição da atividade é atribuída principalmente a impurezas na carga da unidade, tais como níquel, vanádio, e enxofre, e a desativação térmica e hidrotérmica. Para manter a atividade do catalisador em um nível desejável, é necessária a adição contínua de catalisador novo à unidade. Este catalisador é armazenado em um depósito alimentador, e em algumas unidades é adicionado automaticamente ao regenerador. O catalisador circulante na unidade FCC é chamado de catalisador em equilíbrio (E-cat) e periodicamente quantidades de E-cat tem que ser removidas.

2.3 CATALISADORES PARA FCC

Comercialmente, os catalisadores empregados nas reações de craqueamento tem-se dividido em três classes: (1) os alumino-silicatos naturais tratados com ácido, (2) as combinações sintéticas amorfas sílica-alumina e (3) os cristais sintéticos sílica-alumina, conhecidos como zeólitas, (Figura 2.4). Muitos dos catalisadores empregados hoje em unidades comerciais de FCC são da classe 3 ou misturas entre a 3 e a 2. As vantagens dos catalisadores de zeólita, sobre os naturais e sintéticos amorfos são:

- Alta atividade;
- Altos rendimentos de gasolina;

- Produção de gasolina com uma alta porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos;
- Baixa produção de coque;
- Aumento na produção de isobutano ;
- Habilidade de atingir altas conversões sem sobrecreaqueamento.

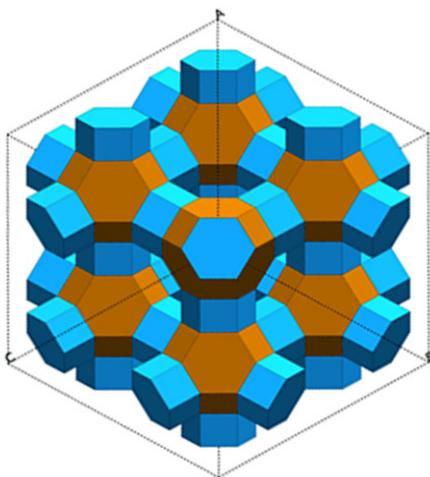


Figura 2.4. Diagrama da estrutura da zeólita *Fauzassite*. Fonte: *APPLE.COM*

Nas tabelas 2.3 e 2.4 são apresentadas uma comparação entre os rendimentos atingidos usando um catalisador de tipo sintético amorfo e usando um de tipo zeólita, assim como as principais vantagens de alguns tipos de catalisador zeolítico tipo Y.

Tabela 2.3. Comparação entre um catalisador de tipo amorfo e um de tipo zeólita em termos de rendimentos. Fonte: Avidan et al., 1990b.

| Rendimentos | Tipo Amorfo | Tipo Zeólita |
|-------------------------|-------------|--------------|
| Coque, % peso | 4 | 4 |
| Conversão, % volume | 55 | 65 |
| C5 + gasolina, % volume | 37 | 51 |
| C3 gás, % peso | 7 | 6 |
| Os C4, % volume | 17 | 16 |

Tabela 2.4. Tipos de Catalisadores Zeólita Y. Fonte: Avidan et al., 1992.

| Zeólita tipo Y | Principais características |
|-----------------------------------|--|
| Rare earth exchanged Y (REY) | Alto rendimento de gasolina |
| Ultrastable Y (USY) | Alta octanagem, baixa transferência de hidrogênios, melhor seletividade ao coque |
| Rare earth exchanged USY (RE USY) | Balanço gasoline-octanagem, melhor seletividade ao coque |

A alta atividade do catalisador zeolítico no craqueamento permite menores tempos de residência e, como resultado, muitas unidades industriais têm sido adaptadas à operação de craqueamento em reatores tipo riser (Hemler et al., 1979). Neste ponto o efeito adverso na atividade do catalisador e na seletividade causado pela deposição de carbono na superfície é minimizado devido à quantidade desprezível de catalisador que é retro-misturada no riser.

O efeito catalítico do catalisador tipo zeólita é atingido com somente 10 a 25% deste tipo de catalisador e o resto com catalisador de tipo amorfo (Knowlton et al., 1970). Estes últimos têm alta resistência ao atrito e são menos custosos que os zeolíticos. Muitos catalisadores comerciais contêm aproximadamente 15% de zeólitas, obtendo assim o benefício da alta atividade e a seletividade pela gasolina a um custo relativamente baixo.

O envenenamento dos catalisadores é causado principalmente pelos seguintes componentes presentes no óleo: ferro, níquel, vanádio e cobre (Anon, 1969). O nitrogênio reage com os centros ácidos do catalisador e diminui a atividade catalítica. Os metais se depositam e acumulam na superfície do catalisador causando diminuições no rendimento devido ao aumento na formação de coque e a diminuição da quantidade queimada na combustão por unidade de ar ao catalisar esta reação seletivamente para a formação de CO_2 em vez de CO .

É geralmente aceito que o níquel tem um efeito quatro vezes maior que os outros componentes metálicos na diminuição da atividade catalítica. Para levar isso em

conta algumas indústrias empregam um fator de $4Ni+V$ (expresso em ppm) para correlacionar o efeito dos metais na atividade do catalisador (Davey et al., 1998).

Hoje em dia, tem-se uma ampla gama de catalisadores disponível para suprir as necessidades de cada operação particular. Têm-se misturas para obter altos índices de octanagem, catalisadores resistentes à desativação por presença de enxofre e metais na carga, catalisadores para transferir enxofre do regenerador ao reator e, assim, reduzir as emissões de compostos sulfurados nos gases de combustão. Para cada operação e carga devem ser analisados aspectos tanto ambientais como econômicos a fim de fazer uma escolha que garanta o sucesso da operação de craqueamento a um baixo custo e minimize os efeitos ambientais.

Catalisadores criados especialmente para o processamento de resíduos nas unidades de FCC devem ter uma faixa de distribuição de tamanho de poro para tratar as grandes moléculas presentes nos resíduos ($>30 \text{ \AA}$), mas também poros pequenos para garantir uma alta atividade. Avidan (1990b) estudou a necessidade de ter uma alta matriz de atividade para a conversão de fundos, através de uma distribuição de poros grandes ($>100 \text{ \AA}$) com baixa atividade para controlar a formação de coque e gás, poros intermediários ($30-100 \text{ \AA}$) com alta atividade, e poros pequenos ($<20 \text{ \AA}$) com uma grande atividade. Os poros intermediários foram os mais efetivos para reduzir fundos provenientes de cargas aromáticas e naftênicas e os poros pequenos para fundos de cargas parafínicas.

2.4 MODELAGEM DO REATOR TIPO RISER

A modelagem detalhada do reator tipo riser é uma tarefa desafiante, não somente devido á complexa hidrodinâmica e a presença de milhares de hidrocarbonetos desconhecidos na carga, mas também porque diferentes tipos de reações ocorrem simultaneamente. Acredita-se que o craqueamento catalítico começa com a formação do íon carbênio ($R1-CH_2^+-R2$ ou $R-CH_3^+$) pela interação das moléculas olefínicas com os sítios ácidos no catalisador, seguido da separação beta (β) do íon. Na reação de divisão β , o enlace β do íon carbênio é rompido para formar olefinas e um novo íon carbênio o qual pode ser mais facilmente craqueado. A olefina

também pode ser craqueada, depois de se converter em um íon carbênio através de adição de hidrogênio. Desta forma, largas cadeias de hidrocarbonetos podem ser craqueadas repetidamente produzindo hidrocarbonetos menores. No entanto, como as cadeias de hidrocarbonetos começam a ser menores, as velocidades de craqueamento também diminuem. Ao mesmo tempo um íon pequeno de menor reatividade pode transferir sua carga a uma molécula maior e mais reativa mediante transferência de hidrogênios, fazendo as reações de craqueamento das grandes moléculas mais rápidas (Wilson, 1977).

Como a descrição detalhada da química do craqueamento catalítico envolve um grande número de componentes desconhecidos presente na carga é muito difícil sua inclusão em modelos matemáticos do reator FCC em escala industrial.

A abordagem tradicional e global da modelagem da cinética do craqueamento é baseada no uso da estratégia de “lumping”: espécies químicas com comportamento similar são agrupadas formando um pequeno número de espécies “pseudo” (Coxson e Bischoff, 1987).

Em geral, existem duas técnicas básicas para o lumping do craqueamento catalítico. No primeiro método os lumps são grupos de pseudo-componentes dependendo do corte na destilação e são consideradas reações químicas entre eles. Estes lumps são usualmente a carga e os produtos finais do craqueamento, como gasolina, LCO (Ligth cycle oil) , gases leves e o coque. No segundo método, os lumps se agrupam de acordo com a família química como parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos. Este método pode ser usado para descrever os diferentes caminhos de reação (Pitault et al., 1994).

Estas duas categorias de modelos não incluem informação química, como o tipo de reação e a estequiometria da mesma e, o número de constantes cinéticas é rapidamente aumentado com o número de lumps. Todos estes modelos assumem que a alimentação à unidade FCC e os produtos são compostos de certo número de lumps, e os parâmetros cinéticos para estes lumps são estimados empiricamente considerando

a conversão de um lump em outro. Nestas duas categorias, a cinética de reação é considerada como “conversão” de um lump em outro, em vez de “craqueamento” de um só lump.

Como a reatividade da carga depende de sua composição, e a composição e reatividade do catalisador são importantes na determinação da conversão e seletividade dos produtos, os valores das constantes de velocidade de reação obtidos nos tipos de modelos anteriormente descritos dependem do par particular de carga e catalisador utilizados na determinação e, por conseguinte, estes valores não podem ser usados para conjuntos carga e catalisador diferentes.

Outros esquemas de modelagem incluem modelos baseados no conceito de reação em misturas contínuas (Aris, 1989), lumping orientado à estrutura (Quam e Jaffe, 1992), e craqueamento de “*single event*” (Feng, et al., 1993). No entanto, a aplicação destes modelos ao craqueamento catalítico de cargas industriais (gasóleo de vácuo) não tem sido possível devido à complexidade analítica e as limitações computacionais. Liguras e Allen (1989a) propuseram um modelo cinético que utilizava os dados de craqueamento de componentes puros para prever o craqueamento catalítico de misturas de óleos. Os autores em sua subsequente pesquisa (Liguras e Allen, 1989b) dividiram a carga de alimentação em um número de pseudo-componentes, os quais foram caracterizados pelo agrupamento dos componentes da carga e a seleção de um grupo de componentes fixos dentro de uma classe de componentes, atribuindo as concentrações dos componentes representativos. Este método de caracterização de pseudo-componentes precisa do uso extensivo de procedimentos analíticos e apresenta as mesmas desvantagens dos modelos anteriormente citados. Uma compilação mais detalhada de vários esquemas de lumping, assim como seu uso em modelagem avançada e controle na unidade FCC é apresentada por Gupta et al., (2005).

Ainda hoje, na modelagem avançada do riser FCC são usados esquemas de três ou quatro lumps para evitar as complexidades matemáticas e, assim, os

requerimentos de cálculo computacional ao aumentar o número de lumps considerados no esquema cinético (Gupta et al., 2007).

A modelagem do reator riser em uma unidade FCC é uma tarefa bastante complexa devido à presença das três fases (sólido, líquido e vapor) no riser, envolvendo cálculo de propriedades físicas e químicas, e à grande interação do reator com o regenerador. No entanto, consideráveis esforços têm sido realizados por vários pesquisadores em todos os aspectos da modelagem do riser. Na tabela 2.5 é apresentada um resumo das principais características de alguns modelos do riser FCC (Gupta e Subba Rao , 2001).

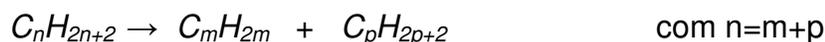
Tabela 2.5. Resumo das características principais em alguns modelos de riser em FCC. Fonte: Gupta e Subba Rao (2001)

| Característica | Corella e Frances, 1991 | Martin, et al., 1992 | Flinger et al., 1994 | Ali et al., 1997 | Derouing et al., 1997 | Theologus et al., 1999 |
|--------------------------------------|--|--|---|--|--|---|
| Vaporização | Instantânea | Instantânea | Instantânea | Instantânea | Instantânea | Vaporização seguida do craqueamento |
| Variação da Temperatura | Adiabático | Isotérmico | Isotérmico | Adiabático | Isotérmico | Adiabático |
| Expansão Molar | Considerada | Considerada | Não considerada | Não considerada | Considerada | Não considerada |
| Holdup axial do catalisador | Fator de escorregão entre 1,05 e 1,15 através da altura do riser | Correlação entre fator escorregão e altura do riser ajustada com dados de planta | Aproximação modelo cluster | Constante | Correlação entre fator escorregão e altura do riser ajustada com dados de planta | Dinâmica partículas separadas |
| Resistência à transferência de massa | Não considerada | Não considerada | - | Não considerada | Não considerada | Não considerada |
| Modelo Cinético | Cinco lumps | Cinco lumps | Três lumps | Quatro lumps | Nove lumps | Três lumps |
| Desativação do Catalisador | Baseada no <i>time on stream</i> do catalisador | Baseada na concentração de coque no catalisador | Baseada no <i>time on stream</i> do catalisador | Varição através da altura do riser não considerada | Baseada na concentração de coque no catalisador | Baseada no <i>time on stream</i> do catalisador |

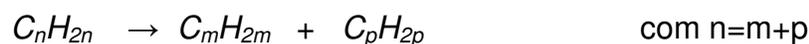
2.4.1 Cinética do Riser

A descrição do mecanismo cinético do craqueamento das frações de petróleo, tem sido e continua sendo um desafio para os pesquisadores no campo da modelagem do craqueamento catalítico fluidizado (FCC). A presença de milhares de componentes desconhecidos na alimentação ao riser, e as reações em série e paralelo destes componentes fazem com que a modelagem cinética seja muito difícil. A seguir é apresentada uma classificação das reações químicas importantes que acontecem durante o craqueamento feita por Gates et al., (1979).

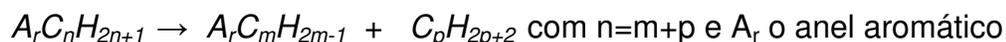
- Craqueamento de alcanos:



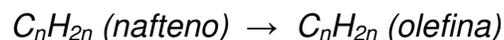
- Craqueamento de alquenos:



- Ruptura β das cadeias aromáticas alquílicas:



- Craqueamento de cicloalcanos:



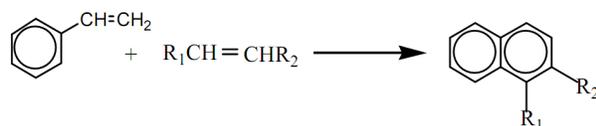
- Transferência de hidrogênios:



- Isomerização:



- Reações de condensação:



As três últimas correspondem às reações secundárias que podem acontecer depois das reações iniciais de craqueamento.

Greensfelder e Voge (1945) observaram as seguintes características importantes das reações de craqueamento de hidrocarbonetos puros:

- As parafinas são craqueadas preferencialmente em lugares onde possam produzir fragmentos com ligações de três ou mais átomos de carbono. Com parafinas normais, o craqueamento acontece nas ligações gama (γ) carbono-carbono ou nos sítios de baixa reatividade perto do centro da molécula, e o gás de produto é correspondentemente baixo em conteúdo de metano e etano. As cadeias longas tendem a se craquear simultaneamente em vários lugares, resultando em produtos com uma faixa de massa molar muito mais baixa do que a carga;
- Os naftenos também têm tendência a produzir fragmentos com três ou mais átomos de carbono. Eles são craqueados no anel e na cadeia lateral, especialmente quando o último contém três ou mais átomos de carbono;
- Em aromáticos substituídos, a ligação com o anel é seletivamente atacado, e no caso mais simples de aromáticos monoalquílicos o grupo substituinte é quebrado para formar o aromático sem substituição e a olefina complementar. Esta reação é extensível aos grupos substituintes com três ou mais átomos de carbono;
- As olefinas são craqueadas da mesma forma que as parafinas, só que mais rapidamente.

Adicionalmente às reações de craqueamento têm-se reações secundárias e auxiliares que são importantes na determinação da natureza dos produtos. Dentro de este tipo encontram-se isomerização, saturação por transferência de hidrogênio, polimerização e condensação, dehidrogenação e formação de coque (Kumar, 1987).

O primeiro modelo de lumping foi proposto por Weekman e Nace (1970) e consistia num modelo que agrupava a carga e os produtos em três lumps, a matéria prima, a gasolina (faixa C_5 -410°F) e os remanescentes (gases e coque). Este modelo foi modificado posteriormente por Yen et al., (1987) obtendo-se uma aproximação mais sólida mediante um modelo de quatro lumps, onde os gases e o coque foram separados. Uma abordagem mais complexa foi feita por Jacob (1976), na qual a carga foi descrita mais detalhadamente mediante um modelo de 10 lumps (ver figura 2.5). Este modelo tem muita importância na modelagem de FCC devido a que as constantes de velocidade de reação não dependem em particular da composição da carga.

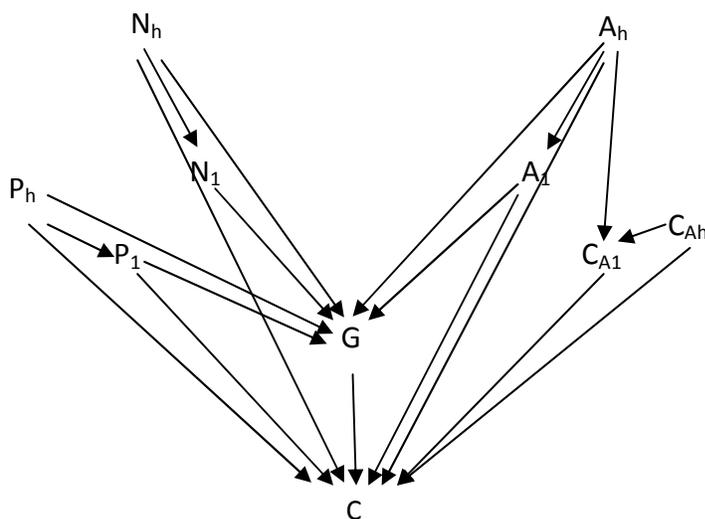


Figura 2.5. Esquema modelo cinético de 10 lumps. Fonte: Jacob (1976)

Onde:

- P_1 : Porcentagem em peso de moléculas parafínicas 220°C-343°C
- N_1 : Porcentagem em peso de moléculas naftênicas 220°C-343°C
- C_{A1} : Porcentagem em peso de átomos de carbono no meio de anéis aromáticos 220°C-343°C
- A_1 : Porcentagem em peso de substituintes aromáticos 220°C-343°C
- P_h : Porcentagem em peso de moléculas parafínicas 343°C⁺

- N_h : Porcentagem em peso de moléculas naftênicas 343 °C⁺
- C_{Ah} : Porcentagem em peso de átomos de carbono no meio de anéis aromáticos 343 °C⁺
- A_h : porcentagem em peso de átomos de carbono no meio de anéis
- G: Gasolina (C₅-220 °C)
- C: Coque (C₁ até C₄ e coque)
- $C_{A1} + P_1 + N_1 + A_1 =$ Frações leves (LFO)
- $C_{Ah} + P_h + N_h + A_h =$ Frações pesadas (HFO)

Com respeito à distribuição dos produtos, a composição dos gases foi reportada em detalhe no modelo desenvolvido por John e Wojciechowski (1975a e 1975b). Propileno, n-butano e buteno foram considerados como produtos primários e secundários e o coque, metano, etano, etileno e isobutano foram postulados como os produtos secundários. Este modelo foi modificado depois por Corma et al (1984) considerando o propano e o isobuteno como produtos primários e secundários.

Takatuska et al., (1987) implementaram um modelo de seis lumps incluindo a carga pesada (resíduo de vácuo), o gasóleo de vácuo, o óleo pesado (HCO), o óleo leve (LCO), a gasolina, os gases leves e o coque.

Em 1990, Kraemer et al., propuseram o modelo de oito lumps, no qual a carga foi separada em frações leves e pesadas: a) parafinas, naftenos e aromáticos pesados com pontos de ebulição na faixa de 343 °C⁺ e b) parafinas, naftenos e aromáticos leves com pontos de ebulição na faixa entre 220 °C até 343 °C. Neste modelo foi assumido que os lumps dos óleos pesados podem se craquear nos lumps de óleos leves, gasolina, gases leves e o coque. Também se considerou que os lumps de óleos leves podem formar gasolina, gases leves e coque, e a gasolina por sua vez se craquear em gases leves e coque. O número reduzido de parâmetros cinéticos fez deste modelo uma metodologia mais manejável em termos computacionais.

Durante a década dos anos 90 houve uma tentativa de desenvolver a segunda geração dos modelos de lumps, baseados no mecanismo de reação e o conceito de passos elementares (Liguras e Allen, 1990). Froment e outros pesquisadores propuseram o modelo de “*single event*” envolvendo uma descrição detalhada do craqueamento catalítico do gasóleo de vácuo (Vynckier e Froment, 1991; Feng et al., 1993). Este modelo considerava entre outros fatores, um mecanismo de reação que incluía os íons carbenium. A segunda geração dos modelos de FCC apresentava muitas desvantagens devido ao excessivo requerimento de cálculos computacionais. Além disto, muitas reações importantes, como por exemplo a transferência de hidrogênio e a formação de coque não foram levadas em conta, causando maiores problemas nas predições.

No ano 1994, Pitault et al., propôs um modelo onde os lumps foram classificados por famílias químicas (parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos) e massa molar ou faixa de ebulição. Esta aproximação foi aplicada aos gases leves, gasolina, LCO e cortes da carga. É importante enfatizar que este modelo tinha a flexibilidade de incluir reações importantes como o coqueamento e a transferência de hidrogênio. Ordens de reação e estequiometria para diferentes lumps de reações foram definidas e avaliadas com dados experimentais.

2.4.1.1 Modelo de três lumps

Este modelo utiliza um lump para a carga (gasóleo, gasóleo de vácuo ou qualquer outra carga pesada) e dois lumps para os produtos, gasolina e coque com gases leves. O lump da gasolina contém frações entre C_5 até hidrocarbonetos com pontos de ebulição de 220°C e o lump do coque e os gases leves, contém coque, hidrocarbonetos C_4 e mais leves do que C_4 . Este modelo pode se representar como se mostra na figura 2.6.

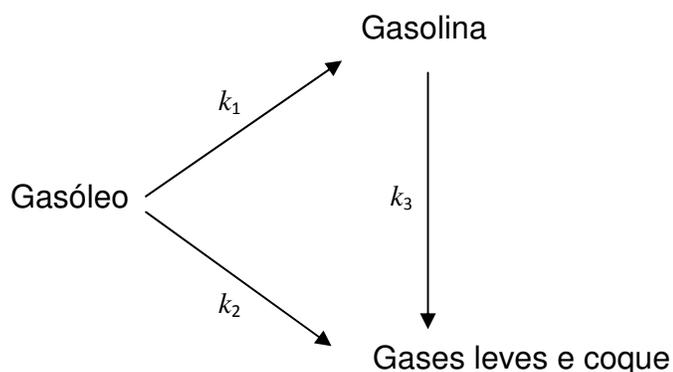


Figura 2.6. Descrição do modelo de três lumps. Fonte: Weekman e Nace (1970)

A ordem de reação atribuída aos três lumps baseia-se na craqueabilidade das diferentes pseudo-espécies que formam cada lump. Devido a que a carga (VGO ou gasóleo) contém uma mistura de vários milhares de componentes com propriedades diferentes, foi sugerido que uma reação de segunda ordem precisava ser atribuída ao craqueamento do VGO. No entanto, dado que a gasolina é formada por hidrocarbonetos dentro de uma faixa restrita de massas molares (C_5 até C_{12}) argumentou-se que uma reação de primeira ordem descrevia o craqueamento da gasolina (Weekman e Nace, 1970). Esta atribuição de ordens de reação é ainda recomendada por muitos pesquisadores (Corma e Martinez-Triguero, 1994).

Dentro deste contexto, podem se considerar as seguintes equações para representar o craqueamento dos lumps:

- Craqueamento do gasóleo

$$-r_{go} = k_{T0}\phi_1 C_{go}^2 \quad \text{Eq. (2.1)}$$

- Formação de gasolina

$$r_g = k_{T1}\phi_1 C_{go}^2 - k_{T3}\phi_2 C_g \quad \text{Eq. (2.2)}$$

- Gases leves e coque

$$r_c = k_{T2}\varphi_1 C_{g0}^2 - k_{T3}\varphi_2 C_g \quad \text{Eq. (2.3)}$$

Pode se dizer que numerosos estudos tanto experimentais como analíticos tem sido desenvolvidos usando o modelo de três lumps (Shah et al., 1977; Paraskos, 1976; Corella et al., 1986). Em 1971, Nace et al., analisaram o modelo para um amplo números de cargas e examinaram a influência da composição da carga nas constantes cinéticas e na desativação do catalisador. Estes autores concluíram que geralmente a constante de velocidade de craqueamento do gasóleo de vácuo (VGO) é muito maior do que a constante de velocidade de craqueamento da gasolina para diferentes composições do VGO (Tabela 2.6). Além disso, encontraram que ao aumentar a proporção de parafinas e naftenos diminuía a velocidade de formação de gasolina e o seu sobre craqueamento, e se aumentava a desativação do catalisador. Os autores reportaram também que apesar de que a velocidade da reação podia variar em um fator de 5, dentro de uma faixa de composição estudada, a seletividade pela gasolina não variava substancialmente.

Em 1978, Wojciechowski et al., realizaram a cabo um estudo experimental da atividade para o craqueamento e a seletividade pela gasolina, para dois catalisadores diferentes que continham zeólitas LaX e LaY, respectivamente, a diferentes temperaturas. Eles concluíram que o catalisador da zeólita LaY tinha maior atividade e seletividade que as encontradas para o catalisador da zeólita LaX, e também que a constante de velocidade do craqueamento da gasolina era quase desprezível ao se comparar com a constante do craqueamento do VGO.

Corella et al., (1986) aplicaram o modelo de três lumps para estudar a cinética do craqueamento do VGO em uma unidade piloto de FCC. Estes autores conseguiram o desenvolvimento de um modelo que pretendia simular unidades comerciais de FCC.

Tabela 2.6. Constantes de velocidade estudadas para diferentes composições do VGO mediante o modelo de três lumps (Nace et al., 1971).

| Carga | Constantes de velocidade de reação (F/h ⁻¹) | | | | |
|-------|---|------------------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|
| | K _{T0} ¹ | K _{T1} ² | K _{T3} ³ | K _{T2} ⁴ / K _{T1} | K _{T3} / K _{T1} |
| P1 | 231.8 | 26.3 | 1.83 | 0.83 | 0.06 |
| P2 | 232.7 | 26.2 | 1.09 | 0.80 | 0.03 |
| P3 | 334.0 | 28.0 | 1.86 | 0.82 | 0.05 |
| N1 | 139.2 | 33.5 | 1.54 | 0.85 | 0.04 |
| N2 | 234.2 | 29.4 | 2.35 | 0.86 | 0.07 |
| N3 | 236.2 | 31.0 | 2.02 | 0.85 | 0.06 |
| PN33 | 236.4 | 30.9 | 1.94 | 0.85 | 0.05 |
| PA31 | 324.7 | 21.0 | 2.87 | 0.85 | 0.12 |
| PA32 | 322.9 | 18.6 | 1.95 | 0.81 | 0.09 |
| PA33 | 322.1 | 17.6 | 1.48 | 0.80 | 0.07 |
| PA331 | 315.5 | 12.6 | 2.66 | 0.81 | 0.17 |
| PA34 | 322.1 | 17.8 | 1.78 | 0.81 | 0.08 |
| PA37 | 310.3 | 7.71 | 2.18 | 0.75 | 0.21 |
| PA38 | 321.1 | 16.6 | 1.66 | 0.79 | 0.08 |
| AA45 | 412.3 | 9.3 | 2.28 | 0.76 | 0.19 |
| PC32 | 319.3 | 15.0 | 1.15 | 0.78 | 0.06 |

Em 1988a, Kramer e de Lasa, estudaram a cinética do craqueamento parafínico do VGO sob condições operacionais similares às encontradas em reatores comerciais de tipo riser. Baseados no modelo de três lumps e assumindo que o reator operava como um reator Batch, foi possível desenvolver um modelo confiável para prever a conversão do VGO em parafinas.

¹ Constante de velocidade do craqueamento do VGO

² Constante de velocidade de formação de gasolina

³ Constante de velocidade do craqueamento da gasolina

⁴ Constante de velocidade de formação de coque e gases

2.4.1.2 Modelo de quatro lumps

No ano de 1987, Yen et al., introduziram o modelo de quatro lumps, dividindo os gases leves e o coque em dois lumps separados. Estes autores utilizaram um modelo de reação de segunda ordem para descrever o craqueamento do VGO. Os parâmetros cinéticos foram determinados a partir dos dados obtidos do riser em uma planta piloto sob condições operacionais, e correlacionados com as características da carga. Este modelo pretendia prever efetivamente o rendimento do coque a partir do craqueamento do VGO tanto em plantas piloto de FCC como em unidades comerciais.

Em 1994, Gianetto et al., estudaram o efeito do tamanho do cristal da zeólita na composição da gasolina. Eles usaram um simulador do riser para realizar o trabalho experimental. O modelo de 4 lumps foi aplicado como se mostra na figura 2.7.

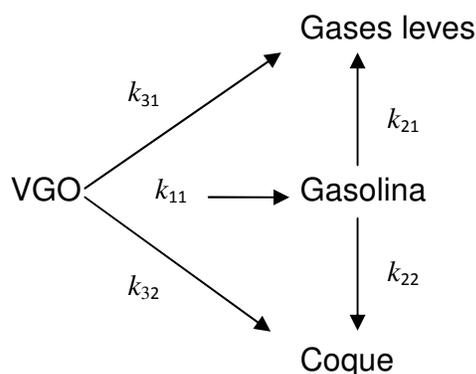


Figura 2.7. Descrição do modelo de quatro lumps. Fonte: Yen et AL (1987).

As velocidades de formação e consumo da gasolina foram descritas como se mostra a seguir:

- Velocidade de craqueamento do gasóleo

$$-r_{go} = k_{11}\varphi C_{go}^2 \quad \text{Eq. (2.4)}$$

- Velocidade de formação de gasolina

$$r_g = k_{11}\varphi C_{go}^2 - \varphi(k_{21} + k_{22})C_g \quad \text{Eq. (2.5)}$$

- Velocidade de formação de gases leves

$$r_{gl} = k_{31}\varphi C_{go}^2 + k_{21}\varphi C_g \quad \text{Eq. (2.6)}$$

- Velocidade de formação de coque

$$r_c = k_{32}\varphi C_{go}^2 + k_{22}\varphi C_g \quad \text{Eq. (2.7)}$$

Os autores encontraram que os catalisadores com cristais pequenos de zeólita eram moderadamente mais ativos que aqueles com grandes cristais. Além disso, eles indicaram que o craqueamento da gasolina foi insignificante para os dois tamanhos de cristal, dando como resultado constantes de reação muito pequenas.

Em 1994, Farag et al., estudaram o efeito da adição de elementos metálicos no catalisador FCC mediante corridas experimentais em um reator microcatalítico de leito fixo. Eles concluíram que a adição de elementos metálicos beneficiou o rendimento em gasolina e o melhoramento do índice de octano. O modelo de quatro lumps foi usado para calcular as constantes cinéticas de reação. As equações desenvolvidas a partir do modelo foram confiáveis na avaliação das constantes de adsorção para VGO, gasolina e gases leves. Também foi reportado que os valores das constantes cinéticas do craqueamento da gasolina em coque e gases leves foram quase zero.

Recentemente, Ali e Rohani (1997) desenvolveram um modelo dinâmico simples para descrever o comportamento dinâmico da unidade FCC (riser, regenerador e suas interações). O modelo de quatro lumps foi empregado para simular as reações de craqueamento. Este modelo foi capaz de simular os dados de uma unidade a escala industrial com uma precisão razoavelmente boa.

Juarez et al., (1997) estenderam o modelo de quatro lumps para cinco lumps dividindo os gases em dos lumps diferentes: gás seco e gás liquefeito do petróleo (GLP). É importante ressaltar que o GLP pode ser formado diretamente a partir do craqueamento do gásóleo ou como produto secundário a partir do craqueamento da gasolina. O gás seco (H_2 , C_1 , C_2) pode se formar diretamente do craqueamento do gásóleo ou também como produto secundário a partir do craqueamento da gasolina ou do GLP. O modelo de cinco lumps pode ser esquematicamente representado como se mostra na figura 2.8.

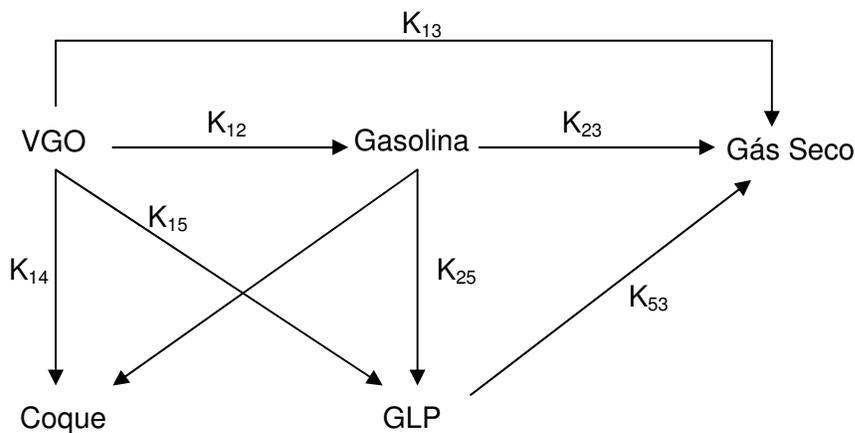


Figura 2.8. Representação esquemática do modelo de cinco lumps. Fonte: Juarez et al (1997)

2.4.1.3 Modelo de Seis lumps

Takatsuka et al.(1987), expandiram o modelo de craqueamento catalítico de três lumps a um modelo de seis lumps (figura 2.9) o qual leva em conta também a desativação do catalisador. O reator foi modelado como múltiplas etapas de reatores CSTR. O craqueamento catalítico de óleos residuais pode ser simulado satisfatoriamente por este modelo, o qual prediz os efeitos do *Velocidade Mássica Espacial* Horária (WHSV), a relação catalisador/óleo, a temperatura de reação, e a retro-mistura (backmixing) na qualidade do produto.

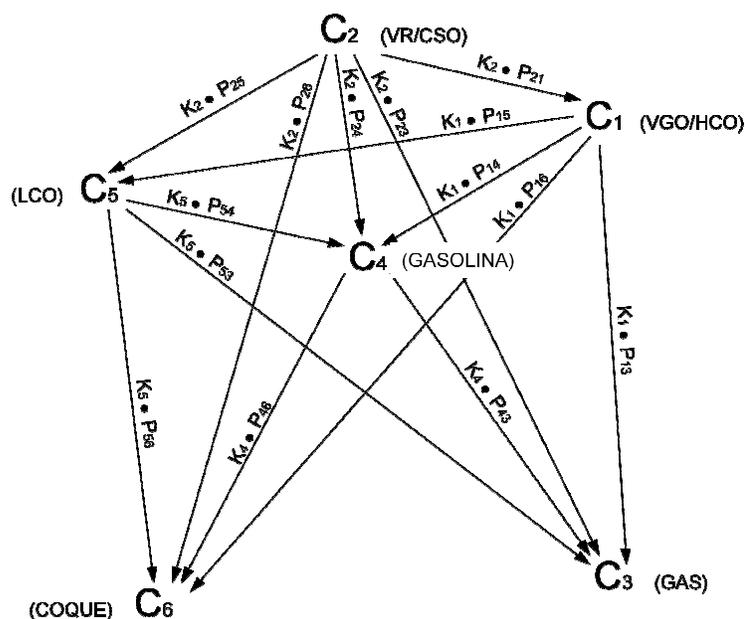


Figura 2.9. Representação esquemática do modelo de seis lumps.
 Fonte: Takatsuka et al (1987)

Onde:

- = Porcentagem em peso de moléculas de 650 até 1000°F
- = Porcentagem em peso de moléculas de 1000°F +
- = Porcentagem em peso de -
- = Porcentagem em peso de até 430°F
- = Porcentagem em peso de moléculas de 430 até 650°F
- = COQUE

2.4.1.4 Modelo de Sete lumps

Recentemente Ou-Guan et al. (2006), desenvolveram um modelo cinético de 7-lumps (figura 2.10) que descreve o craqueamento catalítico de óleo residual, no qual o coque é tomado como um lump independente para uma predição precisa. O reator é modelado como uma combinação de um reator tubular (PFR) e um reator agitado continuamente (CSTR). O modelo permite obter uma boa percepção do desempenho de um riser industrial o que é de grande utilidade para a otimização do craqueamento catalítico óleos residuais.

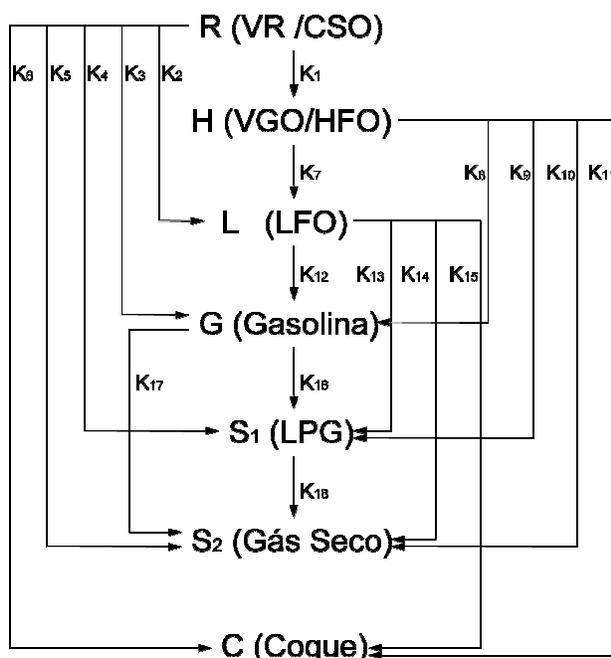


Figura 2.10. Representação esquemática do modelo de sete lumps.
 Fonte: Ou-Guan et al (2006)

2.4.2 Hidrodinâmica do Riser

O riser da unidade de FCC pode-se dividir em duas zonas com diferentes funções. Uma é a zona de injeção de alimentação no fundo do riser, onde as partículas do catalisador são aceleradas e acontece a vaporização do óleo de alimentação e as reações de craqueamento são iniciadas. A outra zona inclui as seções média y superior do riser (Gates et al., 1979; Mauleon e Courelle, 1985)

Na zona de injeção do alimento os hidrocarbonetos de alimentação espalhados em forma de gotas através dos bocais de alimentação entram em contato com o catalisador quente regenerado. O contato íntimo entre alimentação e o catalisador quente vaporiza rapidamente o gasóleo aumentando a quantidade de vapor e diminuindo a densidade do sistema de fluxo (Murphy, 1992). Esta parte do riser portanto consiste em três fases: o catalisador (sólido), vapores dos hidrocarbonetos (gás), e gotas de hidrocarbonetos (líquido). Na entrada da alimentação a corrente atomizada e o catalisador quente regenerado geram uma alta velocidade do fluido e gradientes de temperatura e concentração nesta zona. Nas seções média e superior, só os vapores

dos hidrocarbonetos e catalisador sólido estão presentes já que todas as gotas da alimentação se vaporizam depois de migrar 2 a 4 metros desde a entrada da corrente de alimentação (Gao et al., 2001).

O comportamento de um leito de partículas sólidas pode se classificar dependendo da relação entre o diâmetro médio das partículas e sua densidade, por meio do diagrama de Geldart, (Geldart, 1986), como:

- Grupo A: partículas com diâmetro entre 30 e 150 μ e massa específica menor que 1500 kg/m³. Em leitos constituídos por estas partículas, um aumento da velocidade do gás é acompanhado por um aumento da queda de pressão causada pelo leito até que se alcance a velocidade mínima de bolhas. A partir de então a queda de pressão se mantém constante. Para essas partículas, a velocidade mínima de bolhas será sempre superior à velocidade mínima de fluidização. A este grupo pertencem os catalisadores empregados nas unidades FCC.
- Grupo B: partículas com diâmetro entre 150 e 500 μ e massa específica entre 1500 e 4000 kg/m³. Um leito formado com essas partículas apresenta comportamento semelhante ao do grupo A, mas começa a formar bolhas assim que a velocidade do gás ultrapassa a mínima de fluidização ($U_{mf} = U_{mb}$) e a fração de gás da fase emulsão se mantém aproximadamente constante ao longo do leito.
- Grupo C: partículas com diâmetro inferior a 30 μ e que apresentam coalizão.
- Grupo D: materiais com diâmetro muito elevado e muito densos.

2.4.2.1 Hidrodinâmica do escoamento gás-sólido vertical ascendente

As pesquisas encontradas na literatura normalmente procuram descrever o comportamento axial e radial dos sólidos e do gás. A seguir apresentam-se as principais características destes comportamentos.

Comportamento axial dos sólidos

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

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

Quando, em um sistema como o riser, a taxa de circulação de sólidos é superior à capacidade de arraste do gás, forma-se uma fase densa na parte inferior do reator. Martin et al. (1992) verificaram que a relação (catalisador/óleo) deve ser superior a 25 para que isto aconteça. Como na indústria petroquímica esta relação oscila entre 4 e 15, concluíram que o riser trabalha em condições diluídas. Medidas de dispersão axial de sólidos mostraram que o fluxo de sólido esta próximo de "plug flow". A velocidade de deslizamento é da ordem de 3m/s. O "backmixing" é maior do que para o gás.

Comportamento radial dos sólidos

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

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

Amostras de hidrocarbonetos e catalisador coletadas junto a parede, meio raio e linha central do reator industrial a 4m da zona de alimentação, indicam que a conversão é maior junto a parede devido a maior concentração de catalisador neste local. No entanto, a produção de coque (conteúdo de coque no catalisador multiplicado pela relação total catalisador/óleo) exibe um perfil plano. Como o coque é cataliticamente produzido e permanece ligado ao catalisador, os autores concluíram que a mistura radial de sólido é suficientemente eficiente para propiciar propriedades radiais constantes ao sólido (Lansarin, 1997).

Comportamento do gás

Bader (1988) com fluxos de massa de 177 kg/m²s e velocidades superficiais de 6,10 m/s, encontrou valores entre 0,00381 e 0,00361m²/s para o coeficiente de dispersão radial para o gás, mas concluiu que este coeficiente aumenta com o diâmetro do riser. Nesse mesmo trabalho, usando medidas de variação de pressão

por unidade de comprimento, verificou que o perfil radial de vazios é parabólico com valores elevados no centro (0,96-0,98), caindo para 0,70-0,75 no anel.

A velocidade do gás varia ao longo do riser devido a expansão molar. Segundo Martin et al., (1992), o fluxo total está próximo de plug flow e 75% da massa gasosa flui na parte central, correspondente a 45% da área total. Centro e anel possuem coeficientes de dispersão radial muito próximos, podendo-se tomar como único. Este coeficiente varia muito pouco com a velocidade superficial do gás, tendendo a aumentar com a taxa de circulação de sólidos.

2.4.3 Modelos para o Riser encontrados na literatura

Um dos primeiros trabalhos que procuram modelar o riser foi publicado por Pratt (1974). Trata-se de um modelo extremamente simples, construído para fluxo pistonado, reação de primeira ordem, irreversível e isotérmica, ignorando a dispersão e a desativação do catalisador. Esse modelo foi ampliado por Varghese e Varma (1979) com o objetivo de investigar o efeito do diâmetro da partícula no desempenho do reator.

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

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

Em 1992, Arandes e Lasa publicaram um artigo onde o riser é modelado como um reator em fluxo pistonado adiabático com cinética de três lumps de Weekman. Ainda nesse ano, Theologos e Markatos (1992) publicaram um trabalho

cujo principal objetivo é prever os efeitos térmicos e hidrodinâmicos existentes na zona de entrada do riser. Consideraram apenas previstos o fluxo, a temperatura e a concentração em ambas através de modelo tridimensional.

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

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

Posteriormente, Zheng (1994) descreveu o riser através de um modelo cinético de cinco lumps, com gás e sólido escoando em fluxo pistonado, sem diferença de velocidade entre eles. A principal deficiência desse trabalho é o uso da cinética de cinco lumps para o riser pois, suas constantes variam em demasia com o tipo de gásóleo alimentado.

Em um trabalho mais recente, Kumar et al (1995) construíram um simulador para a unidade FCC. Nesse artigo foi usada a cinética de dez grupos para o riser, porém as constantes cinéticas foram estimadas com base em um estudo feito em 1945 para hidrocarbonetos puros e o riser foi tratado como um reator isotérmico.

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

- Estado estacionário;
- Reator adiabático em fluxo pistonado com temperatura uniforme na seção radial;
- Cinética de dez lumps com desativação de catalisador descrita por Weekman (1970)

- Não há diferença de velocidade entre as fases e também não há limite difusional;
- Os calores específicos dos componentes da mistura reacional, assim como a massa específica da mistura não variam ao longo do riser.

Portanto, entre 1974 e 1992, a modelagem do riser evoluiu de fluxo pistonado isotérmico com uma única reação irreversível para adiabático, modelo de três lumps com desativação. O trabalho de Theologos e Markatos, em 1992, representou real avanço no estudo do reator por oferecer uma idéia adequada do comportamento hidrodinâmico da mistura na base, embora falhe na previsão dos produtos e do calor absorvido pelas reações de craqueamento. O esforço feito por Kumar em 1995 para incorporar o modelo cinético de Jacob representou pequeno avanço, por se tratar de modelo isotérmico.

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

Um modelo extensivo da unidade de FCC foi apresentado por Han e Chung (2001). Seu modelo descreve a unidade de FCC incluindo um riser, stripper, regenerador e linhas de transporte de catalisador com válvulas de deslizamento. Além dos balanços de energia e massa para o riser, os autores também escreveram as equações de momento para o gás e as partículas de catalisador, o que permite determinar os perfis de velocidade ao longo do riser e determinar a velocidade de deslizamento.

Elnashaie et al., (2004) apresentaram um modelo dinâmico para o sistema riser-regenerador parecido com o desenvolvido por Arbel et al. (1995). Eles se focalizam principalmente na bifurcação e multiplicidade dos estados estacionários na unidade FCC que surgem das reações de combustão altamente exotérmicas e da retro-mistura no regenerador.

Monroy e Isunza (2006) desenvolveram um modelo do processo em estado estacionário que descreve um reator riser com transporte de duas fases que inclui uma seção de stripping e usa um esquema cinético de lumps para modelar o craqueamento das diferentes cargas caracterizadas baseado no conteúdo parafínico, aromático e naftênico. A seção do stripping foi modelada como um reator CSTR no qual ocorre principalmente o craqueamento térmico das espécies adsorvidas. O modelo prediz os rendimentos de produtos do craqueamento catalítico de três diferentes óleos, os dados mostram boa concordância com os industriais.

Fernandes et al., (2008) Apresentaram um modelo para o sistema reator-regenerador de uma unidade UOP com um regenerador de alta eficiência. O modelo é está baseado em princípios fundamentais, previas publicações e, um modelo diferente de desativação do craqueamento. A região diluída do regenerador é explicitamente tratada também. O modelo resultante concorda com dados industriais, usando correlações novas para estimar as constantes cinéticas de craqueamento e outros parâmetros importantes no balanço de calor do FCC.

Praveen e Shishir (2009) estudaram o efeito da pressão do regenerador no nível do leito denso do regenerador mediante a simulação de um modelo matemático de FCC. Os resultados mostraram que a pressão do regenerador junto com o ar jogam um papel importante na determinação da altura da fase densa.

2.4.4 Desativação do catalisador

A perda de atividade experimentada pelo catalisador durante as reações de craqueamento é ocasionada principalmente pelo seguinte:

- Transformação do estado sólido;
- Envenenamento;
- Deposição de coque.

Transformações do estado sólido referem-se à desativação produzida por mudanças físicas e estruturais, por exemplo, a distribuição no tamanho dos poros e a aglomeração do catalisador como resultado das altas temperaturas das reações. Por outra parte, a desativação do catalisador causado por envenenamento é o resultado de um processo irreversível causado pelas impurezas introduzidas com a carga. Estas

substâncias geralmente são: contaminantes não metálicos como enxofre, nitrogênio e oxigênio e contaminantes metálicos como níquel e vanádio (Larocca et al., 1990). Finalmente a desativação devida ao coque ocorre pela deposição deste nos sítios ativos do catalisador à medida que transcorrem as reações de craqueamento.

De acordo com os objetivos do presente estudo somente será descrito a seguir a desativação do catalisador produzida pela deposição do coque.

2.4.4.1 Função de decaimento da atividade catalítica

De acordo com Yates (1983) a rápida desativação do catalisador é causada pela deposição na superfície do catalisador de sólidos, tais como, hidrocarbonetos poliméricos de alta massa molar, geralmente conhecidos como coque. A formação do coque tem sido atribuída aos seguintes mecanismos:

- Formação de resíduos na superfície do catalisador de hidrocarbonetos com vários núcleos condensados como resultado das reações catalíticas de craqueamento, por exemplo, transferência de hidrogênio;
- Formação térmica de coque via pirólise da fase gasosa, freqüentemente caracterizada pelo número de “Carbono Conradson”;
- Quantidades adicionais de coque formado como resultado das características da carga, tais como conteúdo de nitrogênio e metais contaminantes como níquel e vanádio (Venuto e Habib, 1979).

O coque considerado neste estudo é o coque formado por causa das reações de craqueamento (fenômenos descritos nos dos primeiros pontos). A forte adsorção de coque nos sítios ativos do catalisador implica uma redução da atividade catalítica e é evidenciada em uma diminuição da conversão total.

Para representar o efeito da deposição do coque no decaimento da atividade catalítica duas abordagens têm sido utilizadas. Uma delas é baseada em medições da concentração de coque no catalisador (COC ou C_C) (Froment e Bischoff, 1961, 1962) e a outra é baseada no “time-on-stream” (TOS) (Wojciechowski, 1968; 1974).

2.4.4.2 Modelo de decaimento Coque no Catalisador (COC)

O uso de um modelo cinético que inclua o decaimento da atividade catalítica como uma função do coque no catalisador (COC) pode se considerar mais como um modelo fenomenológico ao se comparar com o modelo TOS. Froment e Bischoff (1961;1962) basearam suas análises em um mecanismo de reação simples, onde o coque depositado em um único sítio ácido começava a controlar o fenômeno. Então, a função de desativação foi definida como a fração de sítios ativos ainda presentes na superfície catalítica. Além disso, Froment e Bischoff assumiram que a função de desativação podia se relacionar com o coque no catalisador (COC) por meio das seguintes relações empíricas:

$$\varphi = \exp(-\alpha_d C_c) \quad \text{Eq. (2.8)}$$

$$\varphi = \frac{1}{(1+\alpha_d C_c)} \quad \text{Eq. (2.9)}$$

Pitault et al., (1994) consideraram também uma função de desativação empírica levando em conta vários fenômenos, como, cobertura do sítio, obstrução de poro, e controle da difusão pelo obstrução de poro. A função de desativação foi dada por:

$$\varphi = (B + 1)/(B + \exp(AC_c)) \quad \text{Eq. (2.10)}$$

Onde C_c é a concentração de carbono expressa em porcentagem em peso, e A e B constantes determinadas a partir de dados experimentais (Tabela 2.7). Estas constantes são diferentes para cada carga, devido às diferentes coberturas dos sítios e obstruções dos poros.

Tabela 2.7. Constantes de Desativação Fonte: Pitault et al. (1994)

| Carga | A | B | $C_m(\%)^5$ |
|------------|------|-------|-------------|
| Aramco | 2,18 | 22,28 | 1,59 |
| Montmirail | 1,40 | 6,71 | 1,26 |
| Nigeria | 1,12 | 2,17 | 1,39 |

⁵ Máximo conteúdo de coque observado (Kg coque/Kg catalisador)

Forissier et al. (1991) postularam que a desativação do catalisador pela formação de coque devia se representar por outro tipo de função:

$$\varphi_2 = \frac{\varphi(C_{cm} - C_c)}{C_{cm}} \quad \text{Eq. (2.11)}$$

onde, C_{cm} corresponde ao máximo conteúdo de carbono em porcentagem em peso. Esta função leva em conta o rápido decréscimo da formação de coque com o conteúdo de coque e os limites de coque observados. De fato, esta função modificada estabelece que existe um determinado conteúdo máximo de coque no catalisador e que depende da pressão e o tipo de carga (Turlier et al., 1993). Quando o C_{cm} é atingido, o catalisador não pode promover mais a formação de coque, porém ainda é ativo para promover outras reações catalíticas de craqueamento (Pitault et al. 1994).

2.4.4.3 Modelo de decaimento Time on stream (TOS)

O modelo mais simples é uma relação linear entre o catalisador e o tempo de fluxo (TOS); no entanto, existem modelos representados por equações diferenciais de diferentes ordens, como a lei mais geral, postulada por Szepe e Levenspiel (1971):

$$-\frac{d\varphi}{dt} = k_D a^m \quad \text{Eq. (2.12)}$$

Na equação anterior quando m é igual a 1 a função se converte em uma lei de decaimento exponencial:

$$\varphi = \exp(-k_D t_r) \quad \text{Eq. (2.13)}$$

Integrando a equação 2.12 com as condições limite $a=1$ para $t=0$, obtém se a forma matemática da lei:

$$\varphi = \left(\frac{1}{1+G \cdot t_r} \right)^n \quad \text{Eq. (2.14)}$$

Onde $G=(m-1)k_D$ e $n=1/(m-1)$ e $m \neq 1$.

Esta forma da função de decaimento têm sido satisfatoriamente empregada na representação dos dados de muitos pesquisadores (Campbell e Wojciechowski, 1971; John e Wojciechowski, 1975a).

É importante notar que as equações 2.13 e 2.14 são similares às equações 2.8 e 2.9, com a única diferença que as primeiras contêm a concentração de coque no catalisador como a variável independente e as duas últimas tem o “*time on stream*” do catalisador.

Comparando as equações baseadas nos dados COC e TOS, pode se concluir que as expressões que contêm o “*time on stream*” são mais simples do que as que têm o conteúdo de coque no catalisador. As funções de decaimento COC requerem uma equação adicional de velocidade para a determinação da formação de coque como resultado da atividade catalítica.

2.5 MODELAGEM DO REGENERADOR

O regenerador ocupa um papel muito importante no processo de craqueamento catalítico, já que fornece o calor requerido para as reações endotérmicas de craqueamento e reativa as partículas de catalisador mediante a queima com ar do coque depositado na superfície catalítica. Apesar de que nas unidades comerciais de FCC têm-se diversas configurações do reator, o regenerador é essencialmente o mesmo, com algumas pequenas diferenças no sistema de distribuição de ar. Na figura 2.11 se mostra um esquema de um regenerador típico.

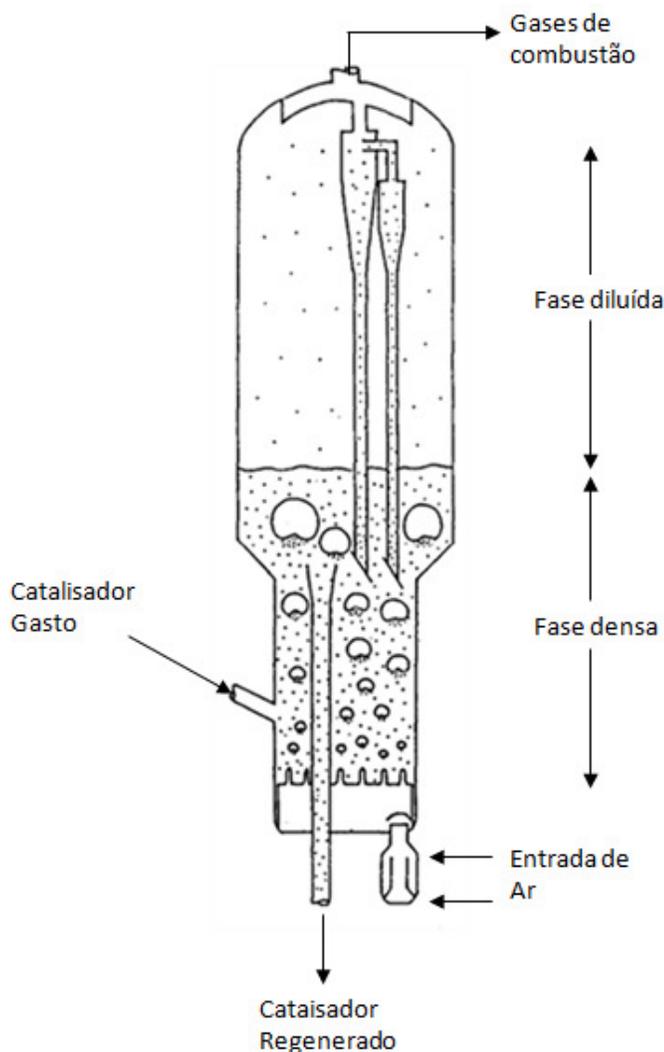


Figura 2.11. Esquema do regenerador. Fonte: Lee (1989).

2.5.1 Cinética do Regenerador

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

O hidrogênio presente no coque será convertido a vapor, e o carbono pode ser convertido tanto a monóxido como a dióxido de carbono. Sendo o calor liberado pela formação do dióxido, aproximadamente, três vezes maior que o liberado pela formação do monóxido, a relação entre as quantidades produzidas destes gases determina o balanço térmico (Arbel et al, 1995a e 1995b). Ambos são formados na superfície do catalisador, mas parte do monóxido continua reagindo, tanto na superfície como na fase gasosa, produzindo mais dióxido (Arthur, 1951; Weisz, 1966; Morley e De Lasa, 1988).

Sabe-se que a combustão do coque, nas condições em que operam os regeneradores, é um processo controlado pela cinética (raio da partícula inferior a 0,01m e depósito de coque inferior a 6% em peso - Weisz e Goodwin, 1966b).

2.5.1.1 Cinética da combustão de coque de FCC

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

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

Krishna e Parkin (1985) trabalhando em uma planta piloto, obtiveram uma relação de primeira ordem para os dois reagentes envolvidos na reação

heterogênea. No entanto, as constantes de velocidade não foram fornecidas pelos autores.

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



$$-\frac{dy_c}{dt} = (k_1 + k_2)y_c p_{O_2} = k_s y_c p_{O_2} \quad \text{Eq. (2.17)}$$

onde:

y_c : kg de coque/kg de catalisador

p_{O_2} : pressão parcial de oxigênio

k_s : constante cinética de reação descrita pela equação de Arrhenius, cujos parâmetros determinados por diversos autores estão resumido na tabela 2.8.

Tabela 2.8. Parâmetros cinéticos para a reação de combustão de carbono na superfície do catalisador. Fonte: Lansarin, 1997

| Autor | Material | Temp. [°C] | A_0 [atm*min] ⁻¹ | E_0 [cal/gmol] |
|---------------|----------|------------|-------------------------------|------------------|
| Hano, 1975 | Zeólita | 400-760 | $1,8 \times 10^7$ | 26200 |
| Weisz, 1966 | Amorfo | 400-650 | 4×10^7 | 36700 ± 1600 |
| Pansing, 1956 | Amorfo | 498-580 | - | 35000 |

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



$$\frac{d(CO)}{dt} = -k_3 p_{CO} (p_{O_2})^2 \quad \text{Eq. (2.19)}$$

Onde:

P_{CO} : pressão parcial de monóxido de carbono

k_3 : constante cinética de reação descrita pela equação de Arrhenius, cujos parâmetros não foram fornecidos pelos autores.

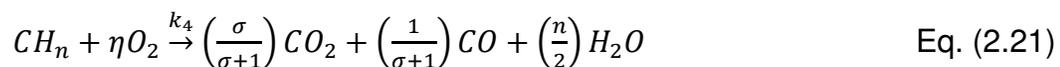
Avidan e Shinar (1990b) registraram uma energia de ativação da ordem de 70 kcal/mol para a reação homogênea, sendo a mesma de primeira ordem com relação a ambos os reagentes:

$$\frac{d(CO)}{dt} = -k_3 p_{CO} p_{O_2} \quad \text{Eq. (2.20)}$$

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

Existem duas formas diferentes de abordar o estudo cinético da combustão do coque de FCC. A primeira delas considera, separadamente, as três reações envolvidas. A segunda, considera uma equação global para a taxa da reação, cujos parâmetros são calculados a partir das concentrações de oxigênio, monóxido e dióxido de carbono nos produtos da reação.

Nesta segunda linha, encontram-se na literatura os trabalhos de De Lasa et al. (1981a, 1981b):



$$\eta = \frac{\sigma+0,5}{\sigma+1} + \frac{n}{4} \quad \text{Eq. (2.22)}$$

$$\sigma = \frac{\text{mol de } CO_2}{\text{mol de } CO} \quad \text{Eq. (2.23)}$$

De esta forma:

$$-\frac{dy_c}{dt} = -k_4 y_c p_{O_2} \quad \text{Eq. (2.24)}$$

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

$$\sigma = 1 + 0,001797(T - 803) \quad \text{Eq. (2.25)}$$

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

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

Apesar disto, seus valores não diferem o suficiente para impedir que se construa um modelo capaz de reproduzir o comportamento de um determinado regenerador (Lansarin, 1997).

2.5.2 Hidrodinâmica do Regenerador

Duas seções principais conformam o regenerador, a primeira uma fase densa onde a combustão do coque ocorre, e a segunda, uma fase diluída acima do leito compacto, compreendida entre a parte superior deste e a entrada aos ciclones internos no topo do regenerador (ver Figura 11). Nesta seção são separadas as partículas de catalisador arrastadas pelos gases de combustão. À medida que os gases ascendem

através da região, o monóxido de carbono é convertido em dióxido de carbono por uma reação posterior de combustão. O calor que é gerado pela reação eleva a temperatura dos gases e das partículas de catalisador carregadas neles. A quantidade de partículas arrastadas é uma função da velocidade do gás, no entanto, a quantidade de sólidos arrastados é usualmente muito pequena ao se comparar com a quantidade total de catalisador retida no regenerador. A maioria do coque contido nas partículas de catalisador é queimado na fase densa. Além disto, a presença de ar em excesso no leito do regenerador favorece uma reação de combustão completa. Dessa forma é assumido que o coque é diretamente convertido em dióxido de carbono ao invés do monóxido de carbono. Dentro deste contexto Ali e Rohani (1997) assume que o efeito da região diluída no balanço global de energia no regenerador é desprezível.

A fase densa do regenerador é suposta como um leito fluidizado por bolhas. Esta suposição é avaliada analisando o regime de fluxo do gás através de leitos de partículas sólidas no diagrama proposto por Grace (1990). Neste diagrama se observa que o leito do regenerador opera perto e na direção do limite superior da zona de leito fluidizado por bolhas. Este fato permite o uso da teoria do leito fluidizado por bolhas no desenvolvimento de um modelo para o regenerador (Kunii e Levenspeil, 1991), a qual é a formulação física aceita mais simples na descrição do fluxo complexo no regenerador. De acordo com esta teoria o leito compacto é dividido em duas fases, a primeira uma fase em emulsão no começo da fluidização, e a segunda a fase de bolha. O ar em excesso é requerido para começar a fluidização, passando as bolhas através do leito.

As bolhas exercem um papel muito importante no regenerador, já que são responsáveis pela remoção dos produtos da combustão e fornecem mais oxigênio à emulsão mediante transferência de massa. Outra função importante é prover uma boa mistura entre as partículas de catalisador e a emulsão. No entanto, perdas de calor são atribuídas às bolhas pela transferência de calor entre as duas fases. As bolhas ascendem através do leito em fluxo pistonado.

Na fase em emulsão, os distribuidores de ar, as bolhas e os ciclones, produzem suficiente turbulência para assumir que o regenerador se comporta como um tanque continuamente misturado. A velocidade mínima de fluidização (u_{mf}), para caracterizar o

leito fluidizado gás-sólido é calculada mediante a seguinte equação (Kunni e Levenspiel, 1991):

$$\frac{1.75}{(\epsilon_{mf})^3 \theta_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_{gG}}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1-\epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^2 \theta_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_{gG}}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_{gG} (\rho_s - \rho_{gG}) g}{\mu^2} \quad \text{Eq. (2.26)}$$

Os fluxos volumétricos nas fases emulsão (G_{IG}) e de bolha (G_{CG}), podem ser calculados através de:

$$G_{IG} = u_{mf} * A_G \text{Eq.} \quad \text{Eq. (2.27)}$$

$$G_{CG} = (u_a * A_G) - G_{IG} \quad \text{Eq. (2.28)}$$

A fração de volume de bolhas é descrita por:

$$\epsilon_{hG} = \frac{G_{CG} * t_a}{A_G * L_G} \quad \text{Eq. (2.29)}$$

De acordo com Lee e Grooves (1985) e Kunni e Levenspiel (1991), na ausência de dados experimentais, um valor de 0,4 para a porosidade do leito do regenerador à velocidade mínima de fluidização é uma boa aproximação. Usando este valor pode se calcular a velocidade mínima de fluidização, e os fluxos volumétricos na fase bolha e a fase de emulsão a partir das equações 2.26, 2.27, 2.28 e 2.29, respectivamente.

2.5.3 Modelos para o regenerador encontrados na literatura

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

- O leito denso;
- A região próxima à grade de distribuição, onde se formam “jets” que penetram no leito até uma determinada altura;
- A região “freeboard”;
- O acoplamento riser-regenerador

Em unidades nas quais gás e sólidos são transportados juntos até o leito denso, existe a possibilidade que ocorra conversão de carbono antes mesmo da entrada no regenerador (De Lasa, 1981a)

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

Também em 1979 foi difundido o trabalho de Errazu et al (1979) que trata da modelagem do regenerador levando em consideração a região próxima ao distribuidor. Na figura 2.12 se mostra um esquema do regenerador modelado pelos autores. O gás que atravessa a grade penetra no leito na forma de “jets”. Tais “jets” foram considerados de tamanho constante, em fluxo pistonado e sem reação química, pois apresentam baixa concentração de sólidos. O leito denso foi separado em emulsão e bolhas. Ao comparar seu modelo com um CSTR sem “*by pass*” de gás concluíram que a inclusão da região da grade e uma descrição mais detalhada do leito não são necessárias para uma boa reprodução do comportamento do regenerador em operação na Destilaria La Plata, Argentina.

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

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

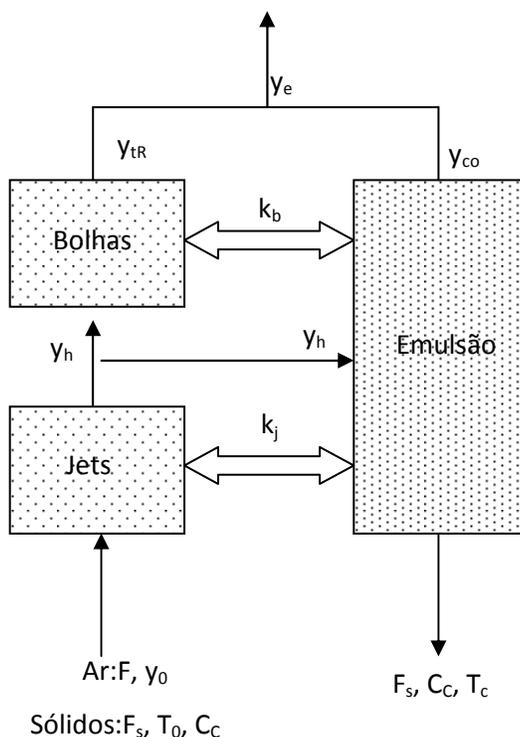


Figura 2.12. Esquema da fase fluidizada, incluindo a região de jets, bolhas e a fase em emulsão. Fonte: Errazu (1979).

No ano 1989b, Lee et al. estudaram três modelos para descrever a região fluidizada, chamados: modelo de efeito de malha, modelo de dois regiões e modelo de bolha, os quais foram comparados com dados obtidos em um regenerador de porte industrial (Kaohsiung Oil Refinery em Taiwan), concluindo que o modelo de bolha descrevia o comportamento do regenerador com o menor grau de erro. A influência de variáveis de operação, tais como, a vazão de catalisador, temperatura de entrada do catalisador, conteúdo de coque inicial, e vazão de ar na conversão do coque, foram analisadas.

Kunii e Levenspiel (1990) atualizaram o seu modelo de leito fluidizado borbulhante para partículas finas e, estenderam a análise para outros tamanhos de partículas e apresentaram um modelo para a conversão que ocorre na região do “freeboard”. Os autores assumiram bolhas esféricas com diâmetro constante acompanhadas por ondas. Bolha, nuvem e emulsão foram tratadas como regiões separadas, estando as regiões densas próximas das condições mínimas de

fluidização. Ignoraram o sólido contido nas bolhas ascendentes e consideraram que os sólidos são ejetados para o “freeboard” na forma de nuvem e se dispersam progressivamente enquanto retornam ao leito. Nestas condições, a maior porção de sólidos retorna diretamente ao leito e a densidade de sólidos cai exponencialmente no “freeboard”.

2.6 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

2.6.1 Simulação em engenharia de processos

A simulação é uma atividade fundamental na engenharia química e de processos. A seguinte definição expressa as características essenciais:

“Simulação é um processo de “design” de um modelo operacional de um sistema e a condução de experimentos com este modelo com a finalidade de proporcionar um melhor entendimento do comportamento do sistema ou de avaliar estratégias alternativas para o desenvolvimento ou operação do sistema. O modelo deve ser capaz de reproduzir aspectos selecionados do comportamento do sistema modelado com uma precisão aceitável.”

A principal atividade de simulação em engenharia de processos é o “flowsheeting”, que é o *uso de computadores para a execução de balanços de massa e energia em estado estacionário, dimensionamento e cálculo de custos para um processo químico (Dimian, 2006).*

A revolução atual em tecnologia da informação, assim como também, os impressionantes progressos em modelagem e simulação têm um impacto significativo em engenharia de processos. Um novo paradigma surgiu, no qual a simulação é envolvida através de todas as etapas do ciclo de vida de um processo, partindo da “ideia”, passando pelos experimentos de laboratório e plantas piloto, até o processo de projeto e operação da planta (Dimian 2006). A figura 2.13 ilustra esta metodologia.

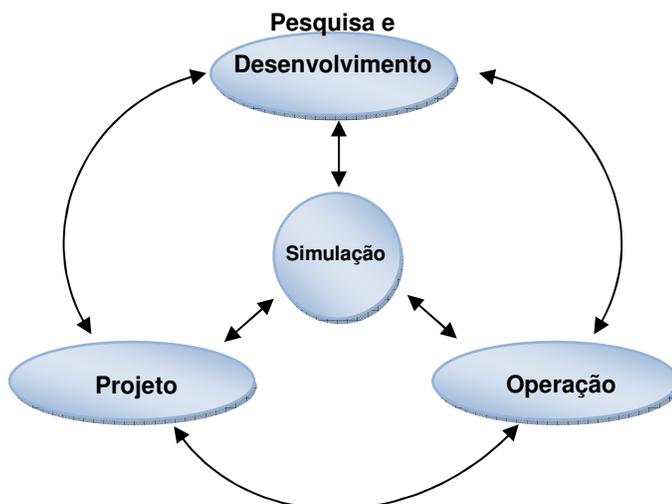


Figura 2.13. Esquema da simulação no ciclo de vida de um processo. Fonte: Dimian (2006).

2.6.2 Integração de ferramentas de simulação

A simulação computacional cobre hoje praticamente todas as atividades referentes a processos de engenharia. “Flowsheeting” é a atividade chave, mas não é a única. Outras ferramentas computacionais são necessárias para tomar vantagem desta. Algumas ferramentas de natureza conceitual podem ser situadas antes do “flowsheeting”, como análises termodinâmicas e sínteses de processos. Outras podem ser situadas depois, como desenhos detalhados de unidades e análises econômicas, e outros seriam executados no mesmo nível de desenho, como integração energética.

Além disso, a simulação está cada vez mais relacionada com sofisticados sistemas de computação para operações em tempo real e treinamento de operadores. O “software” para gerenciamento e planejamento de negócios pode também ser integrado com pacotes de “flowsheeting”, sabendo que estas ferramentas precisam de informação essencial de balanços de calor e massa, disponíveis em “softwares” de simulação rigorosa. Estes componentes formam o centro dos sistemas com computação integrada para manufatura que se têm hoje.

A variedade de aplicações mencionadas anteriormente é o reflexo de um grande número de ferramentas de pequena e grande extensão. No entanto, a única maneira de assegurar um uso eficiente é a sua integração em um sistema coerente. Pode-se pensar em três abordagens:

1. Integração de produtos complementários em torno de um sistema central de “flowsheeting”;
2. Geração de uma interface para comunicação dos produtos fornecidos por diferentes vendedores mediante um sistema de arquivos para uso deste;
3. Agrupamento de diferentes pacotes dentro de um ambiente gráfico e um sistema de bases de dados, guiado por padrões gerais aceitados.

2.6.2.1 Simuladores comerciais integrados

Hoje em dia, a abordagem de integração que domina o mercado da simulação é a primeira, porém muito poucos sistemas tem sobrevivido à forte competência (Figura 2.14). Os principais sistemas de simulação integrados são:

- ASPEN ONE ® da ASPENTECH.
- INVENSY SimSci-Esscor

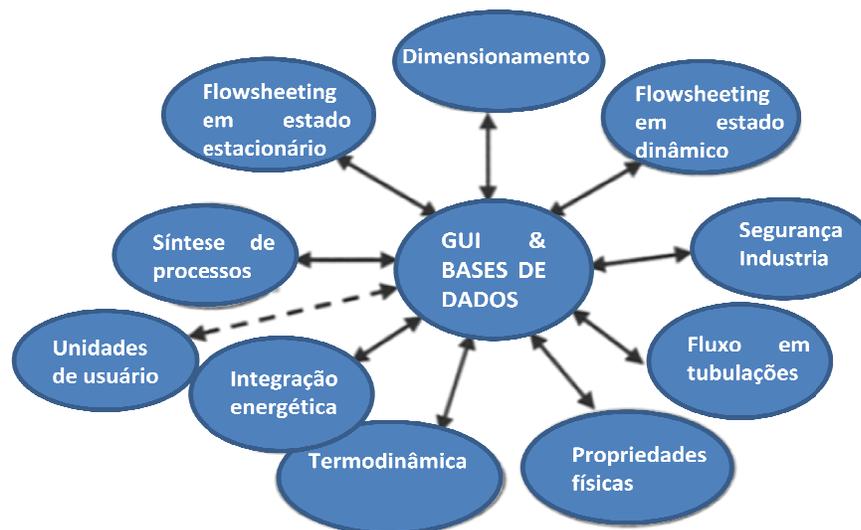


Figura 2.14. Sistema de “software” integrado ao redor de um ambiente de base de dados.
 Fonte: Dimian (2006).

2.6.2.2 Arquitetura de software aberto (CAPE-OPEN)

Além da existência de poderosos sistemas de “software” integrados, tem-se a necessidade de integrar a modelagem de processos em uma base mais robusta. Segundo os especialistas na tecnologia da informação, dois tipos de ferramentas podem ser de interesse para os usuários: componentes para modelado de processos

(PMC) e ambientes para modelagem de processos (PME). A primeira categoria é muito extensa, inclui não somente os modelos de unidades de operação dos maiores fornecedores de “software”, também inclui modelos especializados de engenharia e companhias operadoras, assim como também desenvolvedores, companhias consultoras e centros de pesquisa acadêmicos. A oferta dos PMC em um “ambiente compartilhado” pode ser potencialmente maior comparado como as opções disponíveis hoje nos produtos comerciais. Por outra parte, a oferta nos ambientes de simulação é muito limitado.

Uma das recentes iniciativas é o consórcio CAPE-OPEN. Este tem a colaboração de algumas das maiores companhias operadoras, fornecedores de “software”, e universidades, com o suporte da União Europeia (Barunschweig et al., 2000). O objetivo final é transformar a modelagem de processos em uma atividade cooperativa que consista no compartilhamento de um grande número de componentes provenientes de varias fontes. Além disso, a simulação poderia ser vista como um processo interativo executado em diferentes computadores via internet ou facilidades da intranet.

Os “Standards” CAPE-OPEN são os protocolos para o desenvolvimento de interfaces que permitam a ligação de componentes de “software” de simulação de processos para o uso em atividades de design e operação de processos químicos. As principais características são as seguintes:

- Está baseado nas tecnologias universalmente reconhecidas COM (Microsoft-Windows) e CORBA (Object Management Group-UNIX);
- O standard CAPE-OPEN é aberto, multi-plataforma, uniforme e de distribuição livre;
- Está descrito em um conjunto de documentação formal que cobre os aspectos referentes a operações unitárias, propriedades físicas e “solvers” numéricos;
- Permite a vinculação de componentes de “software” fornecidos por terceiros, tais como pacotes de propriedades físicas ou modelos de equipamentos, para ser usados em modo “plug-and-play” em ferramentas de simulação comerciais.

Isto, elimina a maior barreira para a construção de modelos robustos de processos específicos. Na figura 2.15 é apresentado um esquema geral de uma ferramenta típica de modelagem CAPE-OPEN.

Hoje em dia, existem vários simuladores de processo comerciais que permitem a utilização de módulos com a interface CAPE-OPEN. Os principais produtos são:

1. ASPEN PLUS, ASPEN HYSYS de ASPENTECH;
2. PROII de Invensys Simulation;
3. COCO e COFE da AmsterChem Simulation;
4. gPROMS;
5. UniSim Design, da Honeywell Process Solutions;
6. ProSimPlus da ProSim S.A.

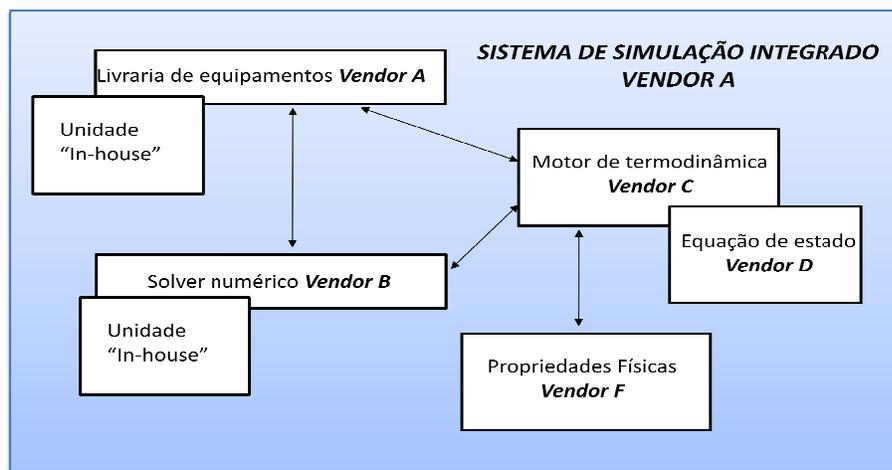


Figura 2.15. Esquema geral de uma ferramenta típica de modelagem CAPE-OPEN.
 Fonte: Dimian (2006)

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DA UNIDADE FCC

3. CARACTERIZAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DA UNIDADE FCC

O objetivo deste capítulo é descrever as características principais do projeto de desenvolvimento do “software” para a simulação das unidades de destilação batelada do CENPES (BATPETRO), o qual está sendo realizado paralelamente com o presente trabalho. Inicialmente é apresentado o modelo matemático do BATPETRO, continuando com uma descrição do “software” comercial ASPEN BATCH DISTILLATION® V.7 (ASPEN BD®). Finalmente será apresentada a avaliação dos resultados fornecidos pelo BATPETRO com os resultados obtidos no ASPEN BD®.

3.1 SIMULADOR BATPETRO

Para simular as unidades de destilação em batelada do CENPES está sendo desenvolvido o “software” BATPETRO, em linguagem Fortran. O objetivo do BATPETRO é simular, de forma robusta, o que acontece nos destiladores em batelada da ASTM 2892 e 5236 do CENPES de uma forma rápida, eficaz e segura. Isto vai facilitar a realização de estudos de otimização do procedimento experimental em tempo curto e a baixo custo.

O desenvolvimento do simulador BATPETRO envolve três etapas básicas: quebra dos dados da curva PEV e de densidade em pseudo-componentes, cálculos de equilíbrio termodinâmico da mistura de pseudo-componentes e simulação do processo de destilação em batelada. A seção de quebra de pseudo-componentes é de fundamental importância na caracterização da corrente de alimentação no processo de FCC. A figura 3.1 mostra a interação que se deseja obter futuramente entre o BATPETRO e o simulador da unidade FCC baseado em CAPE-OPEN (CO-FCC)

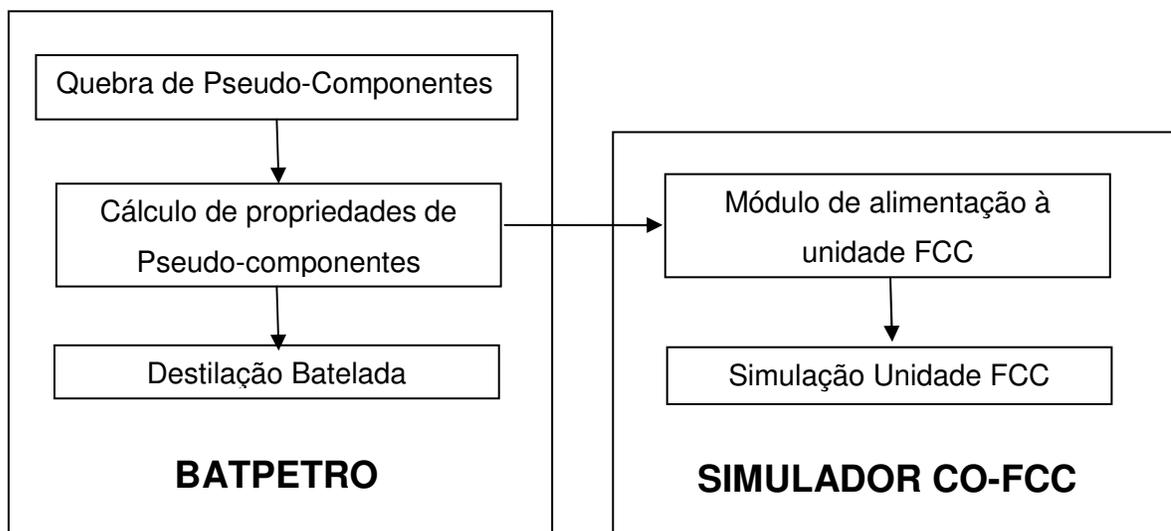


Figura 3.1. Esquema de interação entre os módulos do BATPETRO e o CO-FCC.

3.1.1 Descrição dos módulos de simulação do BATPETRO

Foram desenvolvidos dois programas em linguagem Fortran: O primeiro programa quebra uma carga em um número desejado de pseudo-componentes e calcula as propriedades físicas e termodinâmicas necessárias para a modelagem e, o segundo programa simula o processo da destilação em batelada usando os resultados do primeiro programa.

3.1.1.1 Módulo de Quebra de Pseudo-componentes

O BATPETRO divide a carga com propriedades definidas (densidade e curva PEV) em certo número de pseudo-componentes mediante o método integral. O método integral para caracterização de petróleo foi desenvolvido por Miquel, Hernandez e Castells (1992). A Fração molar, o peso molecular e a densidade dos pseudo-componentes são encontradas assumindo constante o fator de caracterização K_w .

O programa quebra uma carga em até 25 pseudocomponentes para um máximo de 21 pontos na curva PEV. Os resultados deste programa são o ponto de partida para a rotina de destilação em batelada do BATPETRO.

3.1.1.2 Módulo de Cálculo de propriedades

Propriedades dos pseudo-componentes são calculadas pelo BATPETRO baseado nas recomendações de Aladwani e Riazi (2005). O ponto de ebulição normal é calculado com o API TDB (1997) Procedimento 2B2.1. As propriedades críticas e o fator acêntrico são calculadas com as equações de Lee e Kesler (1976). O Fator acêntrico é calculado com a equação de Lee e Kesler (1975).

$$z = z^{(0)} + \frac{W}{W^{(h)}} (z^{(h)} - z^{(0)}) \quad \text{Eq. (3.1)}$$

Os sobrescritos 0 e h indicam fluido simples e fluido pesado de referência respectivamente.

A densidade do líquido é calculada com a equação modificada de Rackett (Spencer, Danner, 1973):

$$\frac{1}{\rho} = \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) Z_{RA} [1 + (1 - Tr)^{2/7}] \quad \text{Eq. (3.2)}$$

A pressão de vapor é calculada com o API TDB 1997 procedimento 5A1.16.

3.1.1.3 Módulo de Destilação em batelada

Para simplificar o modelo sem perder exatidão e, conseqüentemente, diminuir o tempo computacional, na modelagem matemática são feitas as seguintes hipóteses:

- Coluna adiabática;
- Holdup do vapor desprezível;
- Condensação total;
- Estágios teóricos o eficiência constante;
- Pressão de operação constante em cada estágio;
- Dinâmica da temperatura nos estágios é desprezível.

Baseando-se na configuração da coluna mostrada na Figura 2 e no modelo do estágio dado pela Figura 3.2, são apresentadas as equações do modelo.

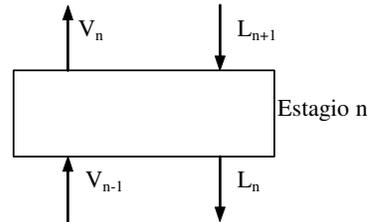


Figura 3.2. Modelo do estágio da coluna de destilação em batelada

Refrervedor:

$$\frac{dM_0}{dt} = L_1 - V_0 \quad \text{Eq. (3.3)}$$

$$\frac{dM_0 X_{0,j}}{dt} = L_1 X_{1,j} - V_0 Y_{0,j} \quad \text{Eq. (3.4)}$$

$$\frac{dT}{dt} M_0 PM Cp = L_1 H_{L,1} - V_0 H_{V,0} + Q \quad \text{Eq. (3.5)}$$

Estágio n:

$$\frac{dM_n}{dt} = L_{n+1} - L_n + V_{n-1} - V_n \quad \text{Eq. (3.6)}$$

$$\frac{dM_n X_{n,j}}{dt} = L_{n+1} X_{n+1,j} - L_n X_{n,j} + V_{n-1} Y_{n-1,j} - V_n Y_{n,j} \quad \text{Eq. (3.7)}$$

$$L_{n+1} H_{L,n+1} - L_n H_{L,n} + V_{n-1} H_{V,n-1} - V_n H_{V,n} = 0 \quad \text{Eq. (3.8)}$$

Condensador:

$$\frac{dM_D}{dt} = V_{NT} - S - D \quad \text{Eq. (3.9)}$$

$$\frac{dM_D X_{D,j}}{dt} = V_{NT} Y_{NT,j} - (S + D) X_{D,j} \quad \text{Eq. (3.10)}$$

$$\sum_j X_{i,j} = 1 \quad \text{Eq. (3.11)}$$

$$\sum_j Y_{i,j} = 1 \quad \text{Eq. (3.12)}$$

O fluxo de vapor é calculado com a equação (3.13) tomada de Luyben (1973)

$$V = K_{MT} (P_v - P) \quad \text{Eq. (3.13)}$$

O fluxo de líquido é calculado com a equação de Francis:

$$h_w = \frac{4 M_n P M}{\pi d^2 \rho} - W_h \quad \text{Eq. (3.14)}$$

$$L_n = 3.33 W_L h_w^{1.5} \quad \text{Eq. (3.15)}$$

3.2 “SOFTWARE” ASPEN BATCH DISTILLATION® V.7.

ASPEN BD® é uma ferramenta que faz parte do pacote de produtos de simulação do ASPENONE®, que serve para projeto e otimização de colunas de destilação em batelada. O “software” permite determinar “designs” ótimos e definir políticas de operação para processos de destilação em batelada. Também é usado para reduzir tempos de batelada ou melhorar a recuperação de produtos enquanto que é mantida a pureza de produtos.

Neste trabalho o “software” foi utilizado para avaliar o desempenho do BATPETRO nas etapas de refluxo total e retirada de produtos.

3.2.1. Caracterização da alimentação à coluna de destilação em batelada.

A caracterização das correntes de entrada à coluna de destilação foi feita por meio do ASPEN PROPERTIES® que é um outro programa da suíte ASPENONE. Com a finalidade de fazer uma comparação do desempenho do BATPETRO e do ASPEN BD® foi realizada a simulação com o mesmo caso de estudo apresentado anteriormente.

Para a caracterização da corrente a destilar, como se trata de uma corrente de petróleo, é necessária a densidade ou o grau API e uma curva de destilação (PEV, ou

alguns testes ASTM). Além disso, deve se especificar o pacote termodinâmico para resolver o equilíbrio, que no caso foi selecionado o SRK. Com esses dados e as temperaturas dos pseudo-componentes que querem se criar (Figuras 3.3 e 3.4) o sistema fica em condições para iniciar a etapa de configuração da coluna.

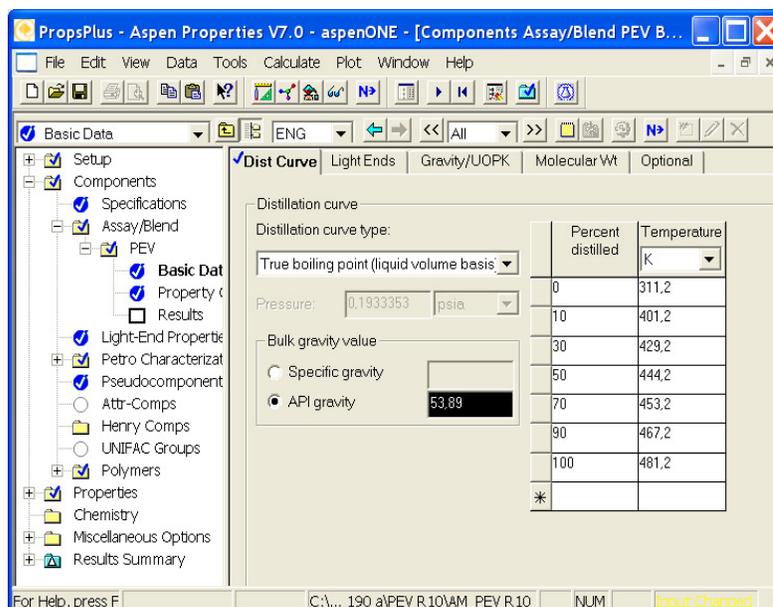


Figura 3.3. Dados para caracterização da corrente de entrada no ASPEN PROPERTIES®.

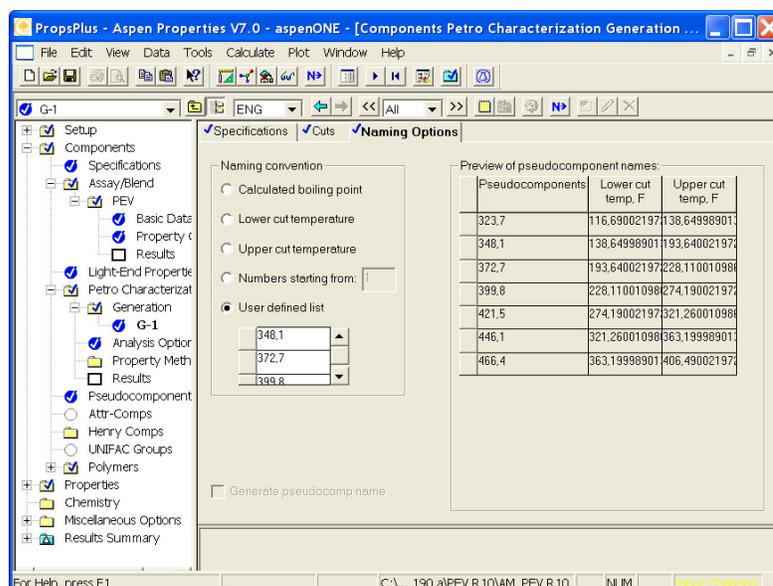


Figura 3.4. Temperaturas dos cortes para criar os pseudo-componentes no ASPEN PROPERTIES®.

3.2.2 Metodologia para simulação da coluna de destilação em batelada

Os passos necessários para realizar a simulação da coluna de destilação foram:

1. Ligação do sistema de componentes e pacote de propriedades criados no ASPEN PROPERTIES;
2. Introdução do bloco coluna no “flowsheet” (Figura 3.5);
3. Definição do número de pratos, geometria do refeedor e do condensador;
4. Seleção da opção de aquecimento;
5. Definição do número de recipientes de coleta de destilados;
6. Estabelecimento das condições iniciais: Composição e quantidade molar ou volumétrica da carga (Figura 3.6);
7. Criação das etapas de operação: Refluxo total, e 6 etapas de destilação (Figura 3.7);
8. Rodada de inicialização;
9. Rodada de destilação;
10. Revisão e análise de resultados.

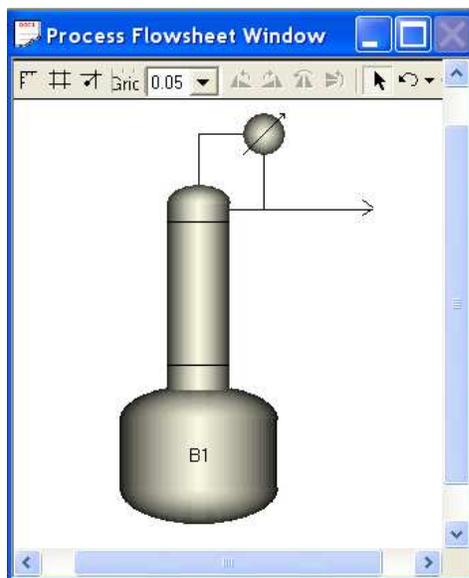


Figura 3.5. Flowsheet com a coluna de destilação em batelada no ASPEN BD v.7.0 ©.

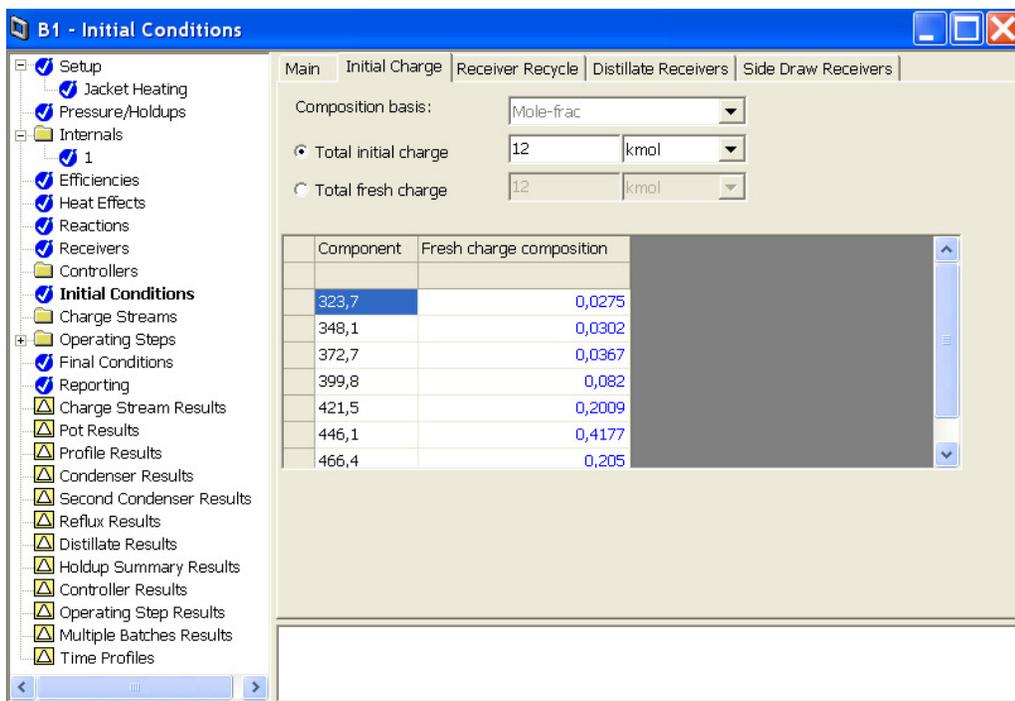


Figura 3.6. Janela de configuração das condições iniciais no ASPEN BD v.7.0 ®.

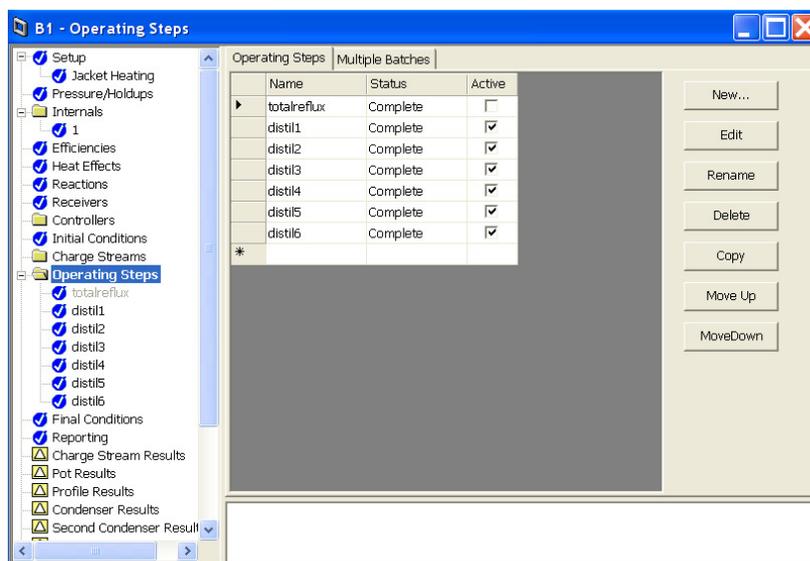
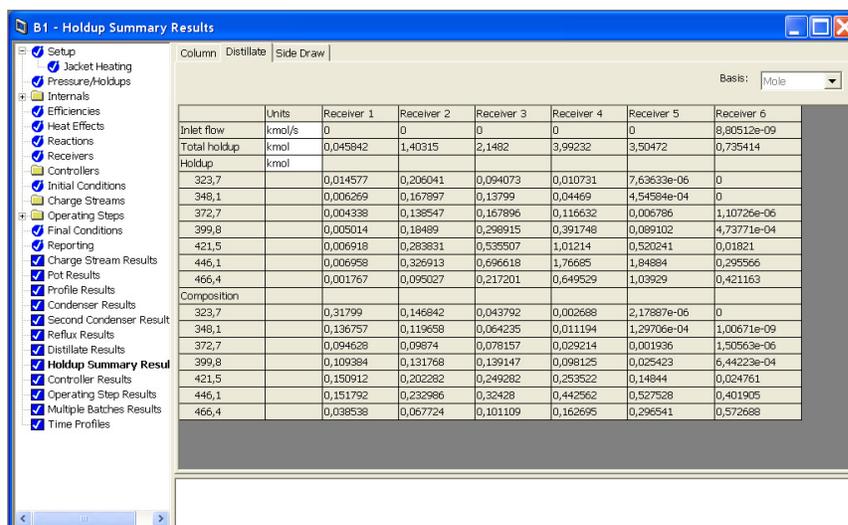


Figura 3.7. Etapas de operação da coluna no ASPEN BD v.7.0 ®.

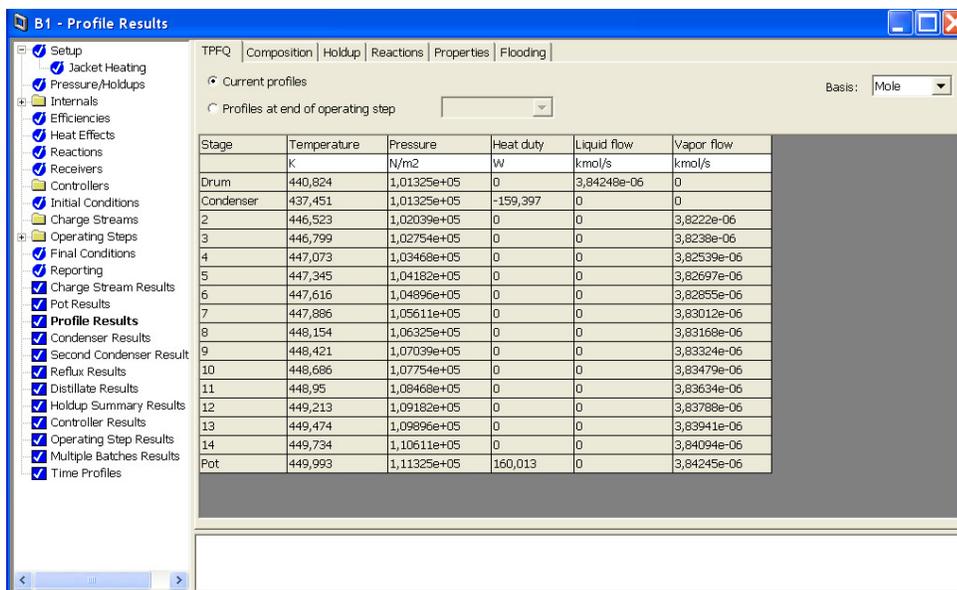
Entre os principais dados fornecidos pelo simulador se encontram: perfis de concentração e de propriedades como pressão, temperatura (Figura 3.8), viscosidade e densidade nos diferentes estágios da coluna, fluxos de líquido e vapor (Figura 3.9),

entre muitos outros. Todos eles podem ser obtidos para qualquer tempo da destilação. Estes resultados podem ser obtidos em forma gráfica, mas serão apresentados na seguinte seção para facilitar a comparação dos resultados dos dois softwares.



| | Units | Receiver 1 | Receiver 2 | Receiver 3 | Receiver 4 | Receiver 5 | Receiver 6 |
|--------------|--------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| Inlet flow | kmol/s | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8,80512e-09 |
| Total holdup | kmol | 0,045842 | 1,40315 | 2,1462 | 3,99232 | 3,50472 | 0,735414 |
| Holdup | kmol | | | | | | |
| 323,7 | | 0,014577 | 0,206041 | 0,094073 | 0,010731 | 7,63633e-06 | 0 |
| 348,1 | | 0,006269 | 0,167897 | 0,13799 | 0,04469 | 4,54584e-04 | 0 |
| 372,7 | | 0,004338 | 0,138547 | 0,167896 | 0,116632 | 0,006786 | 1,10726e-06 |
| 399,8 | | 0,005014 | 0,18489 | 0,298915 | 0,391748 | 0,089102 | 4,73771e-04 |
| 421,5 | | 0,006918 | 0,283831 | 0,535507 | 1,01214 | 0,520241 | 0,01821 |
| 446,1 | | 0,006958 | 0,326913 | 0,696618 | 1,76685 | 1,84884 | 0,295566 |
| 466,4 | | 0,001767 | 0,095027 | 0,217201 | 0,649529 | 1,03929 | 0,421163 |
| Composition | | | | | | | |
| 323,7 | | 0,31799 | 0,146842 | 0,043792 | 0,002688 | 2,17887e-06 | 0 |
| 348,1 | | 0,136757 | 0,119658 | 0,064235 | 0,011194 | 1,29706e-04 | 1,00671e-09 |
| 372,7 | | 0,094628 | 0,09674 | 0,078157 | 0,029214 | 0,001936 | 1,50563e-06 |
| 399,8 | | 0,109384 | 0,131768 | 0,139147 | 0,098125 | 0,025423 | 6,44223e-04 |
| 421,5 | | 0,150912 | 0,202282 | 0,249282 | 0,253522 | 0,14844 | 0,024761 |
| 446,1 | | 0,151792 | 0,232986 | 0,32428 | 0,442562 | 0,527528 | 0,401905 |
| 466,4 | | 0,038538 | 0,067724 | 0,101109 | 0,162695 | 0,296541 | 0,572688 |

Figura 3.8. Composição e acúmulo de cada pseudo-componente nos recipientes no ASPEN BD v.7.0 ®.



| Stage | Temperature | Pressure | Heat duty | Liquid flow | Vapor flow |
|-----------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|
| Drum | 440,824 | 1,01325e+05 | 0 | 3,84248e-06 | 0 |
| Condenser | 437,451 | 1,01325e+05 | -159,397 | 0 | 0 |
| 2 | 446,523 | 1,02039e+05 | 0 | 0 | 3,8222e-06 |
| 3 | 446,799 | 1,02754e+05 | 0 | 0 | 3,8238e-06 |
| 4 | 447,073 | 1,03468e+05 | 0 | 0 | 3,82539e-06 |
| 5 | 447,345 | 1,04182e+05 | 0 | 0 | 3,82697e-06 |
| 6 | 447,616 | 1,04896e+05 | 0 | 0 | 3,82855e-06 |
| 7 | 447,886 | 1,05611e+05 | 0 | 0 | 3,83012e-06 |
| 8 | 448,154 | 1,06325e+05 | 0 | 0 | 3,83168e-06 |
| 9 | 448,421 | 1,07039e+05 | 0 | 0 | 3,83324e-06 |
| 10 | 448,686 | 1,07754e+05 | 0 | 0 | 3,83479e-06 |
| 11 | 448,95 | 1,08468e+05 | 0 | 0 | 3,83634e-06 |
| 12 | 449,213 | 1,09182e+05 | 0 | 0 | 3,83788e-06 |
| 13 | 449,474 | 1,09896e+05 | 0 | 0 | 3,83941e-06 |
| 14 | 449,734 | 1,10611e+05 | 0 | 0 | 3,84094e-06 |
| Pot | 449,993 | 1,11325e+05 | 160,013 | 0 | 3,84245e-06 |

Figura 3.9. Perfis de temperatura, pressão e fluxos de vapor e líquido na coluna no ASPEN BD v.7.0 ®.

3.3 VALIDAÇÃO DO BATPETRO COM ASPEN BATCH DISTILLATION® V.7.

Para realizar a validação dos resultados fornecidos pelo simulador em desenvolvimento (BATPETRO), foi selecionada a carga apresentada na tabela 3.1, para gerar os perfis de composição e a curva PEV nos dois simuladores.

Tabela 3.1. Características da carga à coluna de destilação.

| V (%) destilado | PEV (K) |
|---|---------|
| 0 | 311.2 |
| 10 | 401.2 |
| 30 | 429.2 |
| 50 | 444.2 |
| 70 | 453.2 |
| 90 | 467.2 |
| 100 | 481.2 |
| Densidade = 761.7 Kg/m³ | |

Os parâmetros geométricos da coluna e condições operacionais são apresentados nas tabelas 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2. Parâmetros geométricos da coluna.

| | |
|-----------------------------|-------------|
| Diâmetro da coluna | 5 in |
| Longitude da bandeja | 3 in |
| Altura da bandeja | 0.1 in |
| Número de estágios | 15 |

Tabela 3.3. Condições operacionais.

| | |
|-----------------------|------------------|
| Pressão | 14.7 PSIA |
| Carga inicial | 40 Litros |
| K_{MT} | 20.0 |

3.3.1 Quebra de pseudo-componentes com o BATPETRO

Esta carga foi dividida em sete componentes e as propriedades foram calculadas assumindo constante o fator de caracterização K_w . As características estão na tabela 3.4.

Tabela 3.4. Características dos pseudo-componentes.

| Componente | Fração molar | Tb (K) | PM | Densidade (kg/m ³) |
|------------|--------------|--------|-------|--------------------------------|
| 1 | 0.0275 | 323.7 | 78.7 | 690.7 |
| 2 | 0.0302 | 348.1 | 90.1 | 707.7 |
| 3 | 0.0367 | 372.7 | 102.2 | 723.9 |
| 4 | 0.082 | 399.8 | 116.5 | 741.1 |
| 5 | 0.2009 | 421.5 | 128.5 | 754.3 |
| 6 | 0.4178 | 446.1 | 142.8 | 768.6 |
| 7 | 0.205 | 466.9 | 155.4 | 780.4 |

Os dados de temperatura de ebulição, massa molar e densidade são as propriedades principais usadas na modelagem do reator da unidade FCC.

3.3.2 Perfis dinâmicos obtidos com o BATPETRO

Inicialmente, a destilação é feita com reciclo total até atingir o estado estacionário, aproximadamente três horas de operação. (Figura 3.10). O valor do fluxo de vapor é pequeno já que a temperatura é próxima à temperatura inicial de ebulição e a fra de compostos leves é pequena. Depois de esta etapa, o destilado é removido a uma taxa de 1/3 da quantidade de vapor condensado.

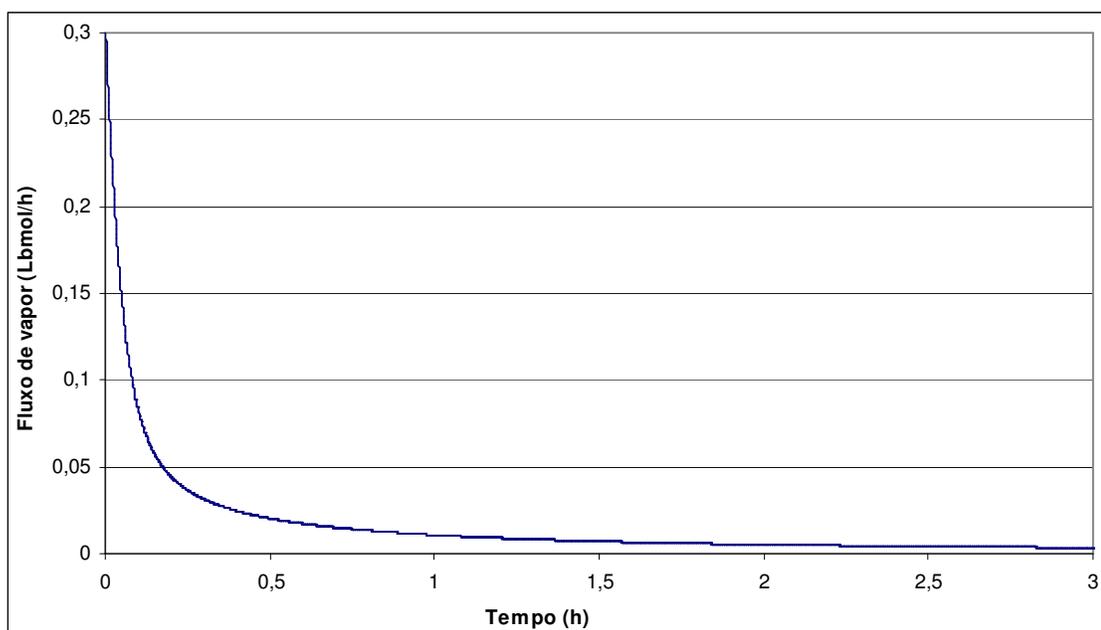


Figura 3.10. Quantidade inicial de vapor,reciclo total.

Na figura 3.10 pode se observar que o processo a reciclo total atinge um estado estável onde a vaporização e a concentração permanecem constantes. Na figura 3.11 se apresenta o fluxo de liquido nos pratos 1, 8 e 15. Inicialmente o fluxo é zero, o vapor sobe, condensa e começa a encher os pratos de para baixo. No estado estacionário, o fluxo de liquido é igual em todos os pratos.

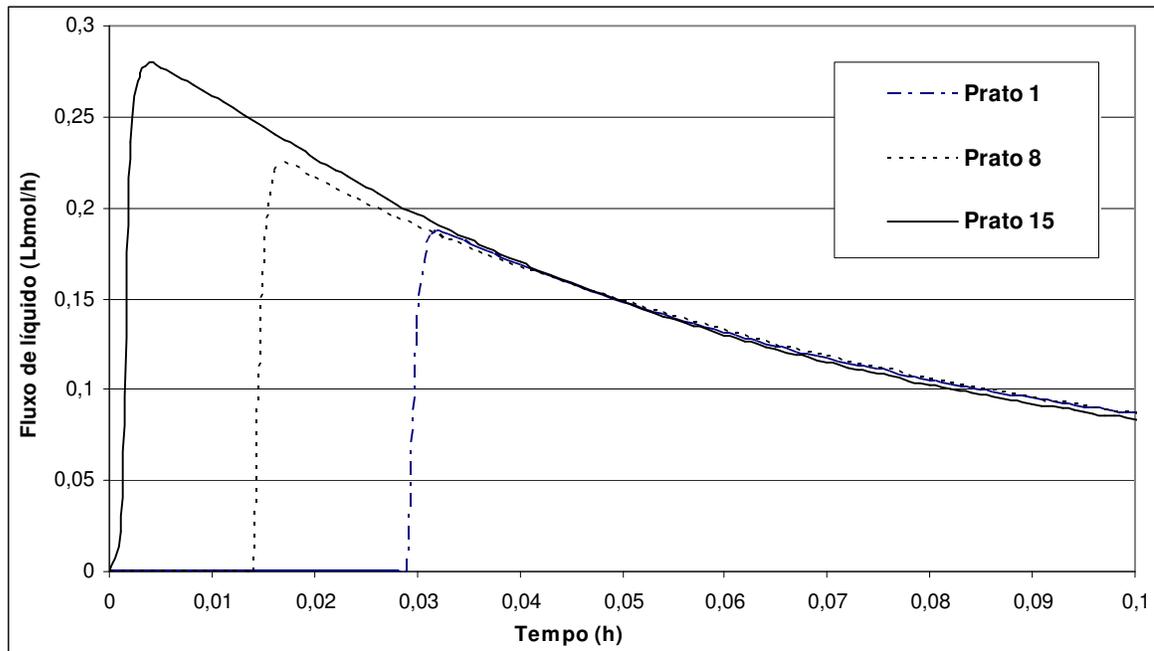


Figura 3.11. Fluxo de líquido inicial, reciclo total.

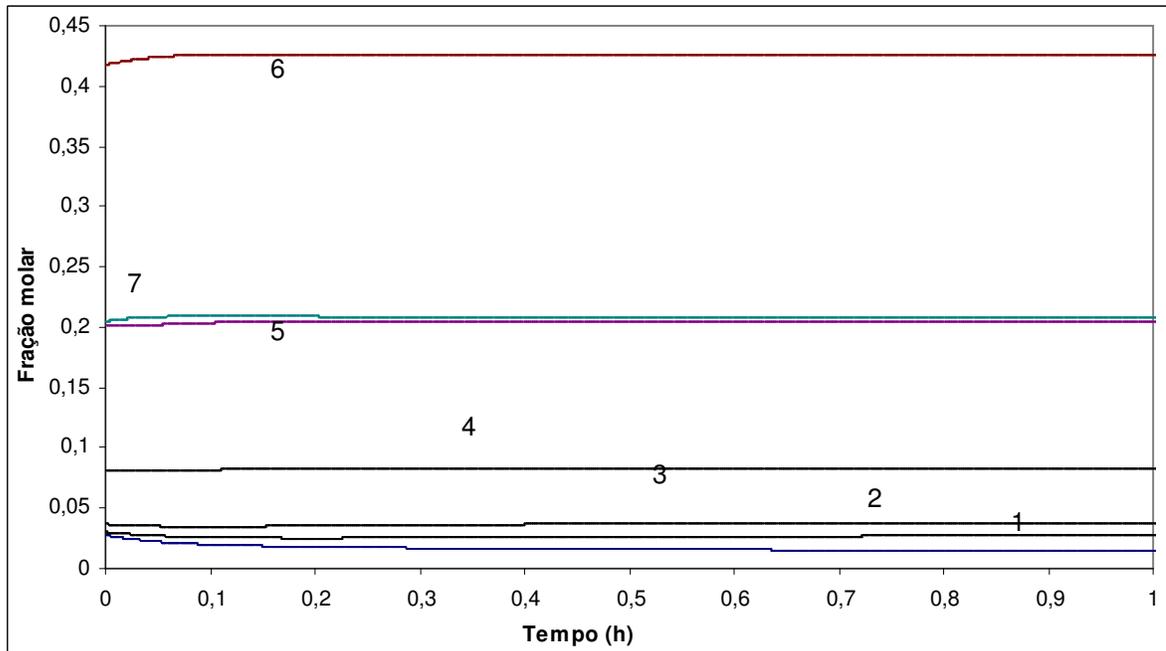


Figura 3.12. Concentração inicial no refeededor, reciclo total.

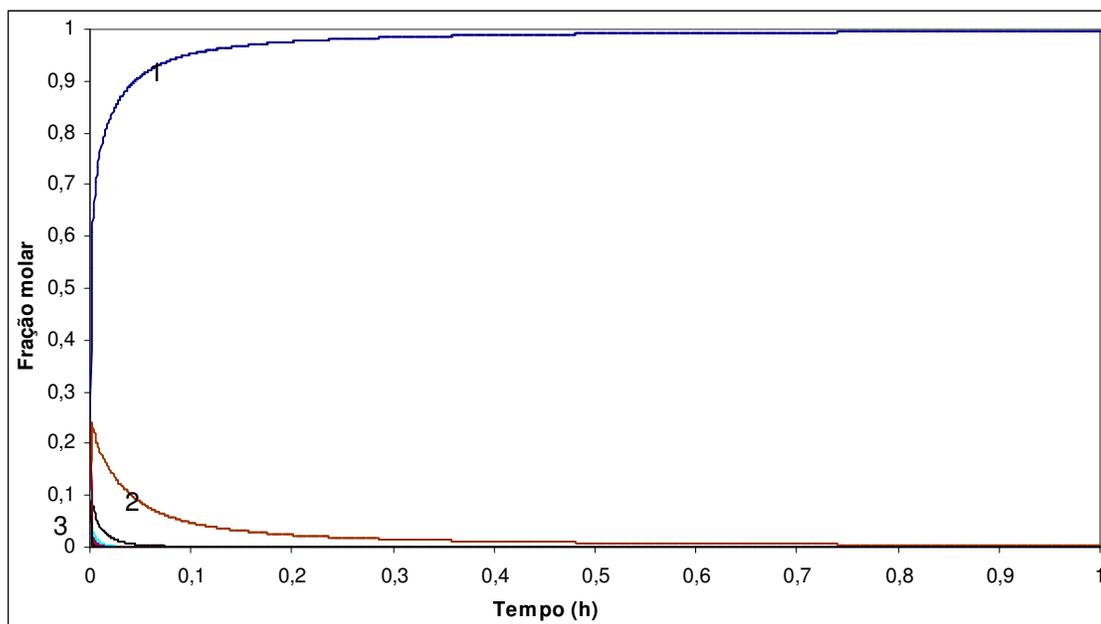


Figura 3.13. Concentração inicial no destilado, reciclo total.

Nas figuras 3.12 e 3.13 mostra-se como a concentração dos componentes atinge rapidamente um valor constante. No refeedor a concentração permanece quase constante já que o reciclo é total. No destilado a concentração é muito maior em componentes leves, a concentração dos pesados é tão pequena que não aparece na figura 3.13.

Após esta etapa a temperatura tem que aumentar para continuar o processo. A temperatura foi aumentada como um degrau, no entanto, a temperatura pode ser facilmente arranjada para aumentar em função do tempo.

A condição para aumentar a temperatura foi aumentar 10 graus Kelvin quando a taxa de vaporização for menor que 0.0001 lbmol/h. O perfil de temperatura obtido é apresentado na figura 3.14.

O aumento em escala de temperatura gera picos na taxa de vaporização (figura 3.15). O processo total de destilação dura aproximadamente 23,5 horas. A duração total do processo pode ser diminuída alterando certos parâmetros como a condição da taxa de vaporização para o aumento da temperatura, que é bem pequena para este caso de estudo. No entanto, outros parâmetros têm que ser ajustados com dados experimentais, como o parâmetro K_{MT} (Pseudo-coeficiente de transferência de massa).

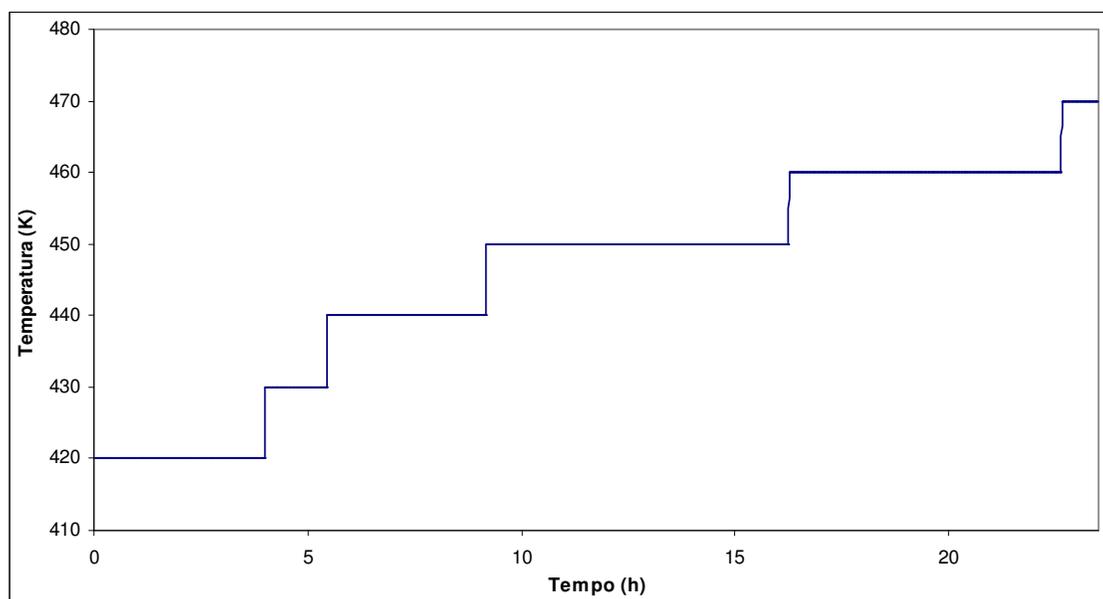


Figura 3.14. Perfil da temperatura na destilação.

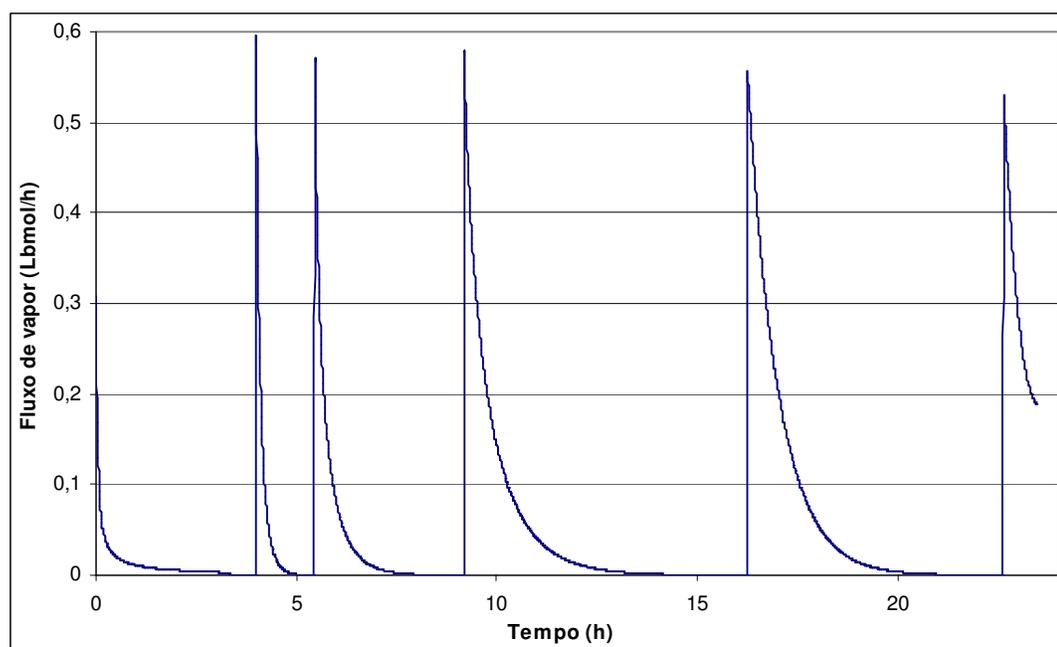


Figura 3.15. Perfil do fluxo de vapor na destilação.

Os componentes leves são destilados muito mais rápido do que os mais pesados, como observa-se nas figuras 3.16 e 3.17. À medida que a concentração no refeedor é maior em componentes pesados o tempo de processo aumenta.

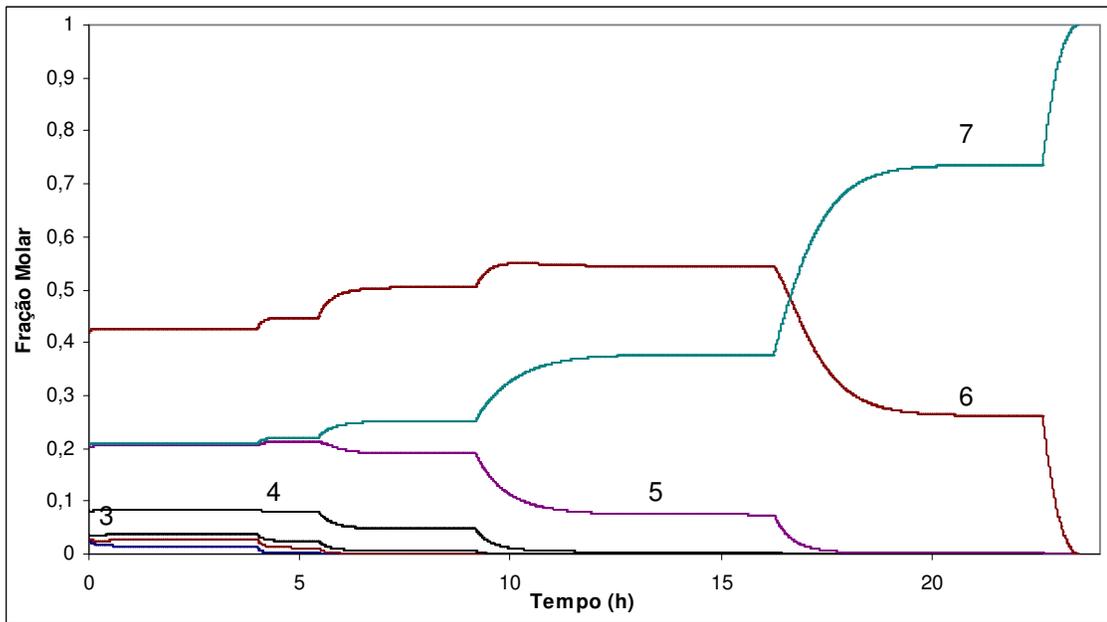


Figura 3.16. Perfil da concentração no refeedor.

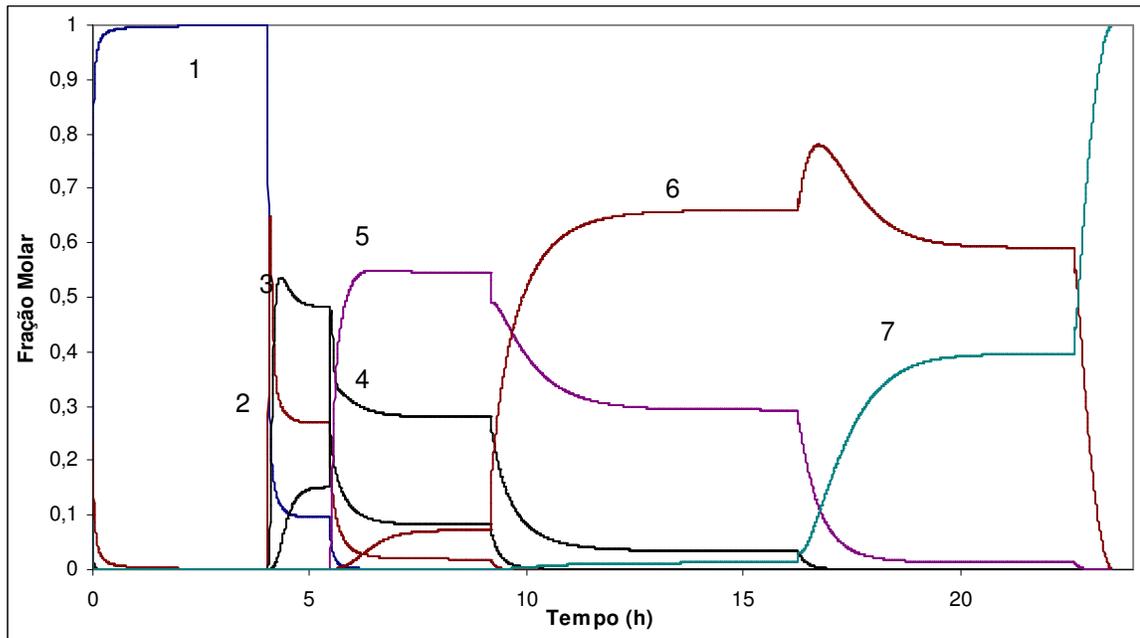


Figura 3.17. Perfil da concentração no destilado.

3.3.3 Curva PEV obtida com o BATPETRO

Na figura 3.18 é apresentada a curva PEV calculada pelo modelo e a real. A maior diferença está no ponto inicial. A causa é que a partir da curva PEV real são calculados apenas 7 pseudo-componentes e o ponto inicial de ebulição é a temperatura de ebulição do primeiro pseudo-componente.

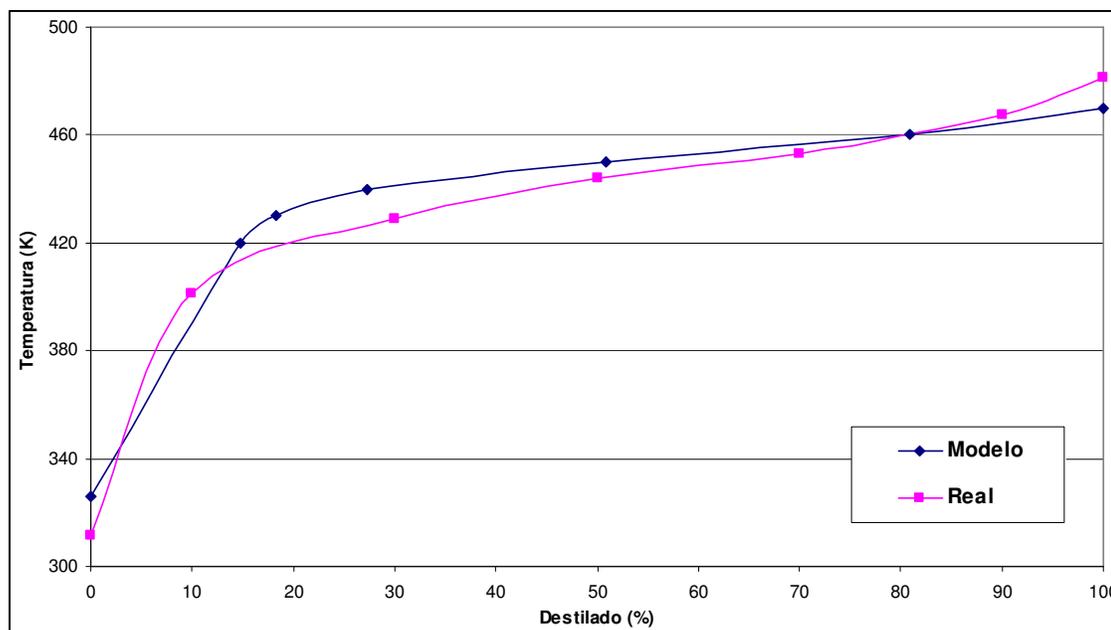


Figura 3.18. Curva PEV gerada com BATPETRO.

3.3.4 Quebra de pseudo-componentes com o ASPEN BD®

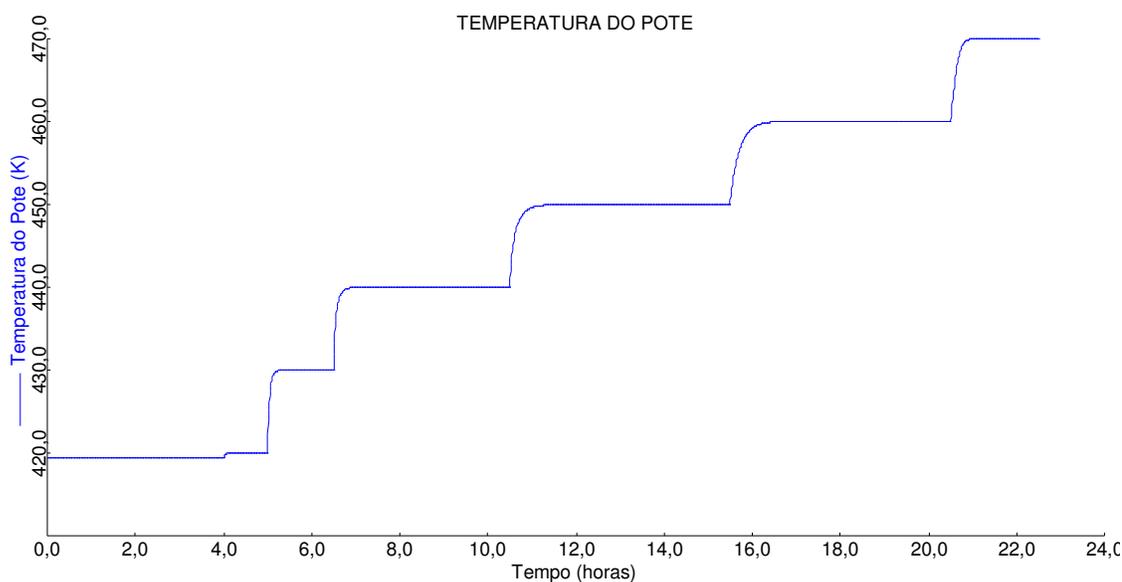
Com a finalidade de realizar a validação do BATPETRO, serão apresentados só alguns dos resultados fornecidos pelo ASPEN BD®. A tabela 3.5 mostra os resultados da quebra em pseudo-componentes realizada com o ASPEN PROPERTIES®, os quais servem de entrada para a destilação em batelada e também para a modelagem do reator da unidade FCC.

Tabela 3.5. Características dos pseudo-componentes obtidos com ASPEN PROPERTIES®.

| Pseudo-Componentes | Normal boiling Point K | API Gravity | Specific gravity | Molecular weight |
|--------------------|---------------------------|-------------|------------------|------------------|
| | K | | | |
| 1 | 321,974673 | 73,410443 | 0,69054558 | 75,8012213 |
| 2 | 348,123148 | 68,1458844 | 0,70875491 | 87,7537337 |
| 3 | 372,746356 | 63,6492384 | 0,7250861 | 99,7563979 |
| 4 | 399,916655 | 59,1257208 | 0,74229227 | 117,483015 |
| 5 | 421,593664 | 55,8009461 | 0,75546869 | 129,812368 |
| 6 | 446,495184 | 52,252139 | 0,77005906 | 145,200694 |
| 7 | 466,930468 | 49,5314063 | 0,78163233 | 158,850362 |

3.3.5 Perfis dinâmicos obtidos com o ASPEN BD®

A temperatura do refeedor foi incrementada desde 420 K até 470 K cada 10 K. A figura 3.19 mostra o perfil de temperatura do refeedor com respeito ao tempo. Este perfil não é igual ao perfil fornecido pelo BATPETRO (Figura 3.14) devido a que o ASPEN BD® leva em conta a resistência à troca de calor, razão pela qual a temperatura não aumenta instantaneamente.


Figura 3.19. Perfil da temperatura na destilação segundo o ASPEN BD®.

A seguir são apresentados os perfis de composição de cada pseudo-componente com respeito ao tempo em cada um dos seis recipientes coletores (Figuras

3.20 a 3.25) e no refervedor (figura 3.26), os quais são a base para a geração da curva PEV e a realização da comparação com a curva PEV fornecida.

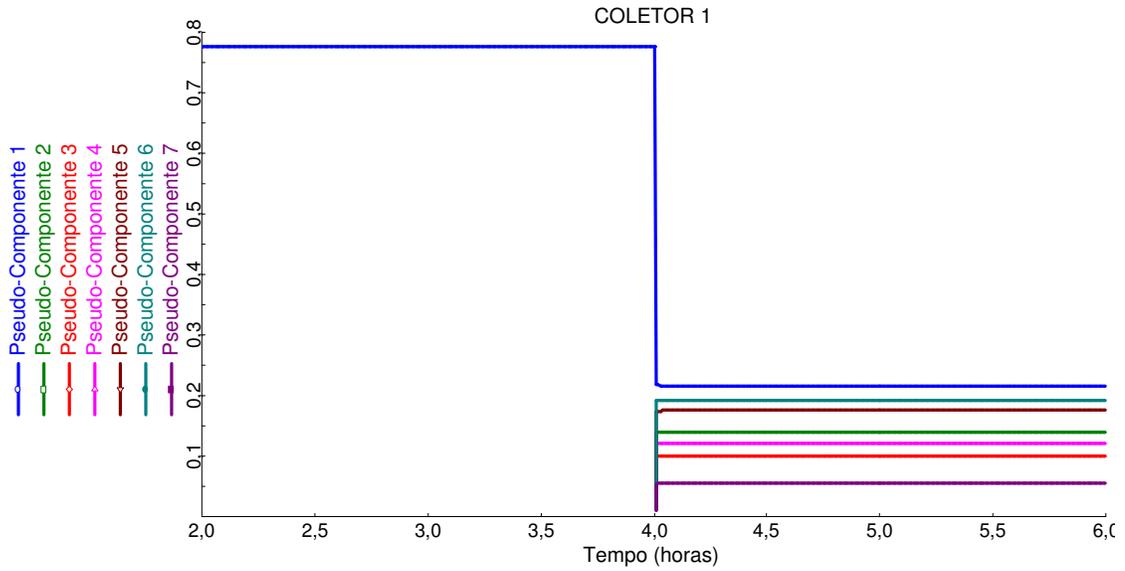


Figura 3.20. Perfil de composição de pseudo-componentes no coletor 1.

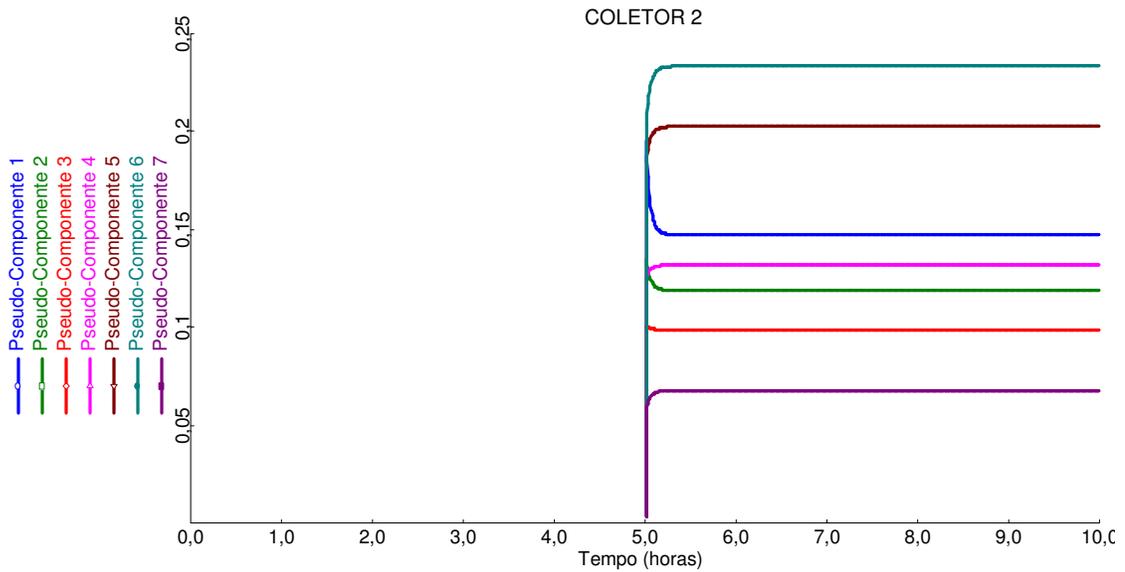


Figura 3.21. Perfil de composição de pseudo-componentes no coletor 2.

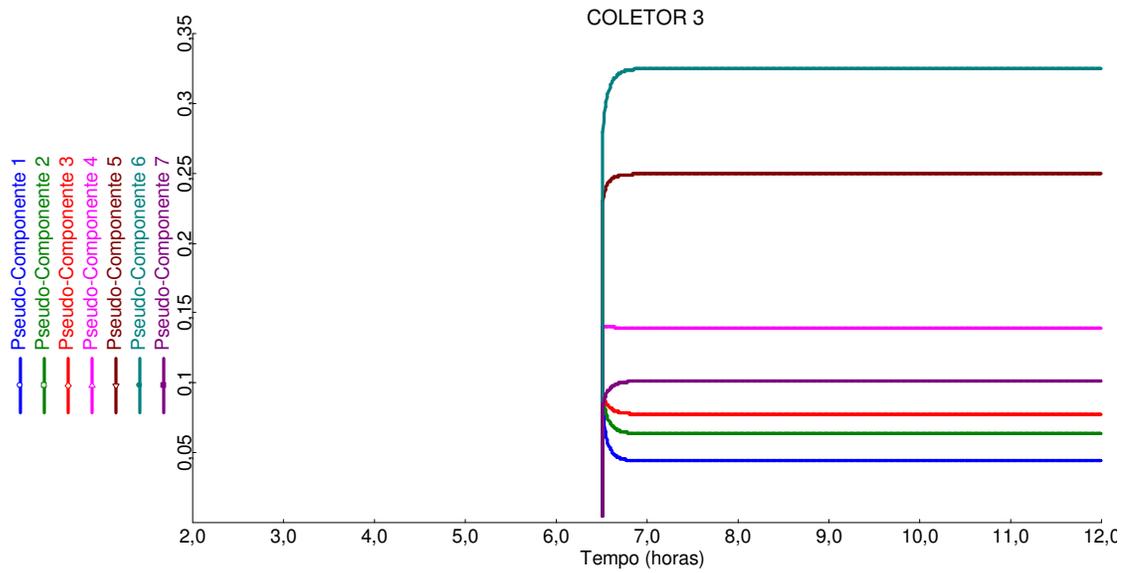


Figura 3.22. Perfil de composição de pseudo-componentes no coletor 3.

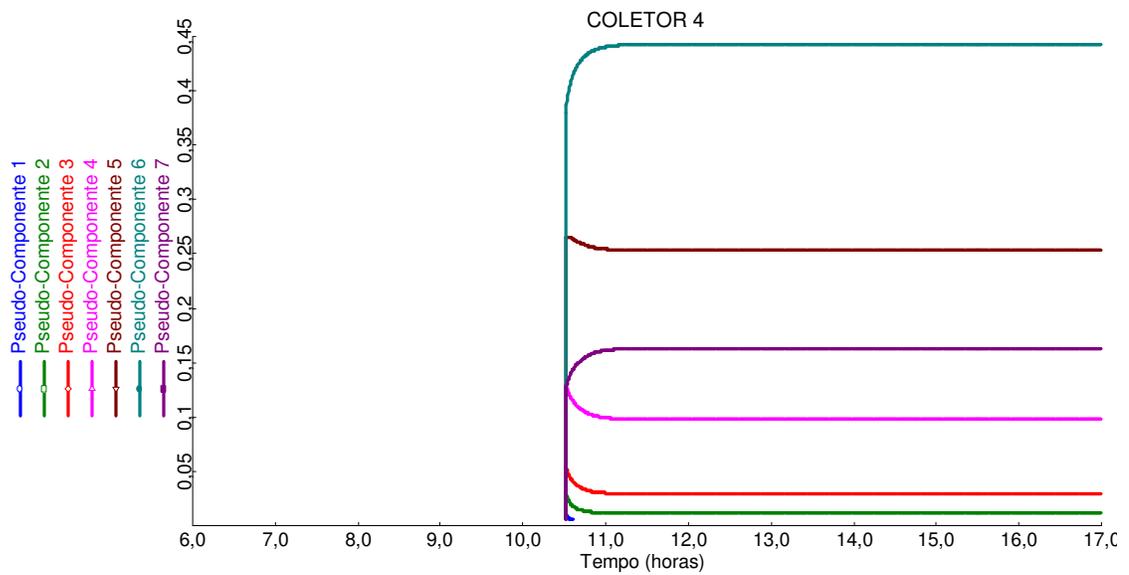


Figura 3.23. Perfil de composição de pseudo-componentes no coletor 4.

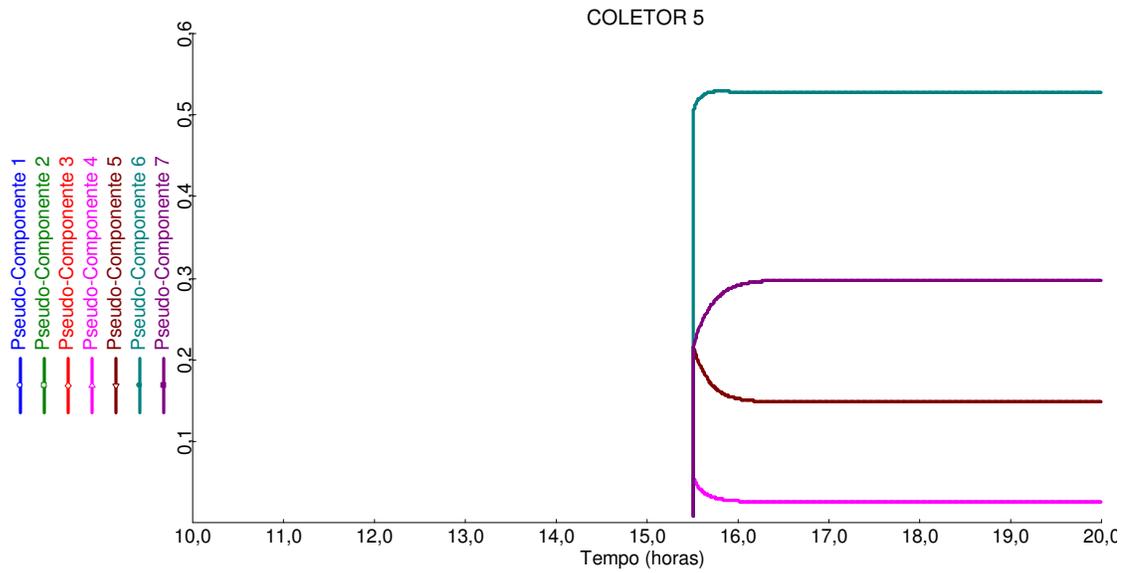


Figura 3.24. Perfil de composição de pseudo-componentes no coletor 5.

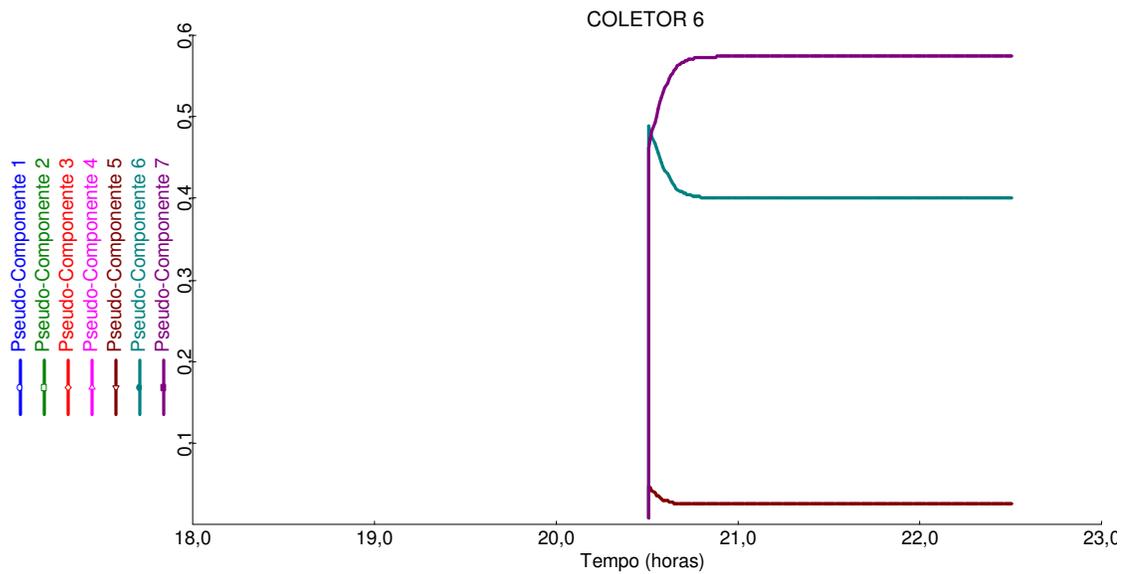


Figura 3.25. Perfil de composição de pseudo-componentes no coletor 6.

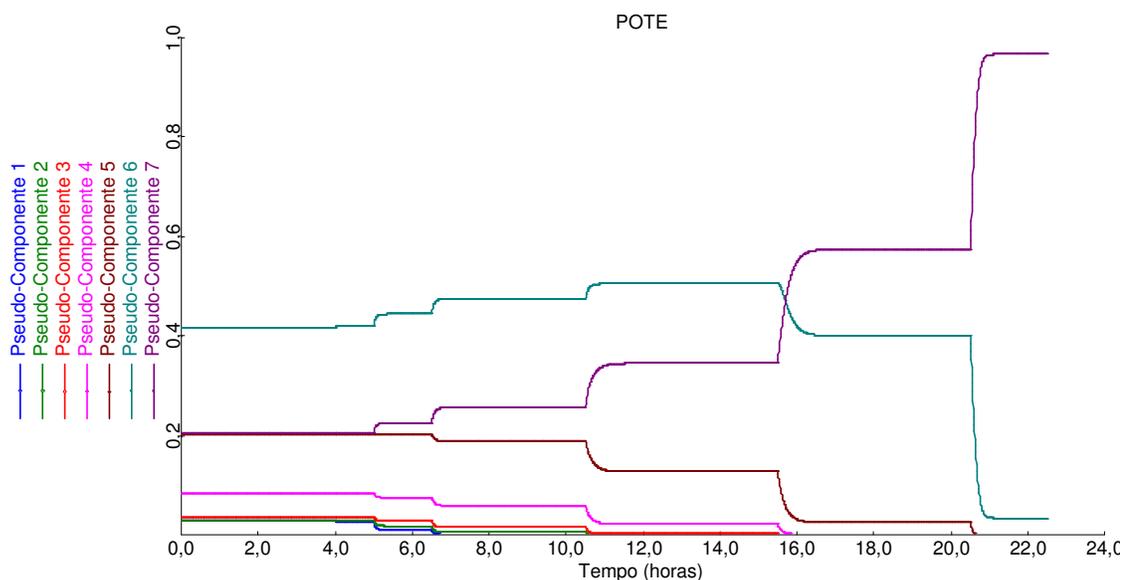


Figura 3.26. Perfil de composição de pseudo-componentes no refervedor.

3.3.6 Curva PEV obtida com o ASPEN BD®

Para a construção da curva PEV (Figura 3.27) foram usadas as composições molares de cada um dos pseudo-componentes nos coletores (Tabela 3.6).

Tabela 3.6. Frações molares dos pseudo-componentes em cada coletor da destilação.

| Pseudo-Componente | Coletor 1 | Coletor 2 | Coletor 3 | Coletor 4 | Coletor 5 | Coletor 6 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 0,2556 | 3,9661 | 1,81917 | 0,212645 | 1,78E-04 | 0 |
| 2 | 0,19241 | 3,70843 | 3,04583 | 0,993137 | 0,0107 | 2,78E-08 |
| 3 | 0,157054 | 3,49295 | 4,22557 | 2,93389 | 0,173679 | 3,32E-05 |
| 4 | 0,2225 | 5,50691 | 8,89325 | 11,6182 | 2,6455 | 0,014389 |
| 5 | 3,56E-01 | 9,35461 | 17,6471 | 33,2498 | 17,0407 | 0,589126 |
| 6 | 4,38E-01 | 12,0592 | 25,73 | 65,1164 | 67,9772 | 10,6283 |
| 7 | 0,135039 | 3,83304 | 8,78687 | 26,2408 | 42,0037 | 16,654 |

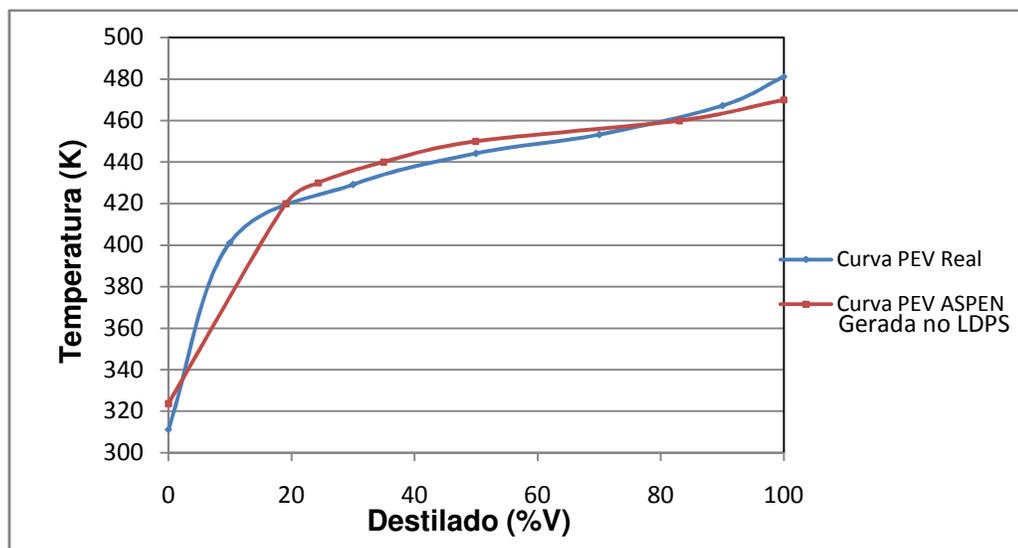


Figura 3.27. Curva PEV gerada a partir dos resultados de ASPEN BD®.

Nas duas curvas PEV (a gerada pelo simulador BATPETRO e a gerada pelo ASPEN BD®), observam-se pequenos desvios com respeito à curva PEV real. Aumentando o número de pseudo-componentes o cálculo da PEV melhora como é apresentado na figura 3.28 para uma carga de petróleo JUBARTE usando 40 pseudo-componentes.

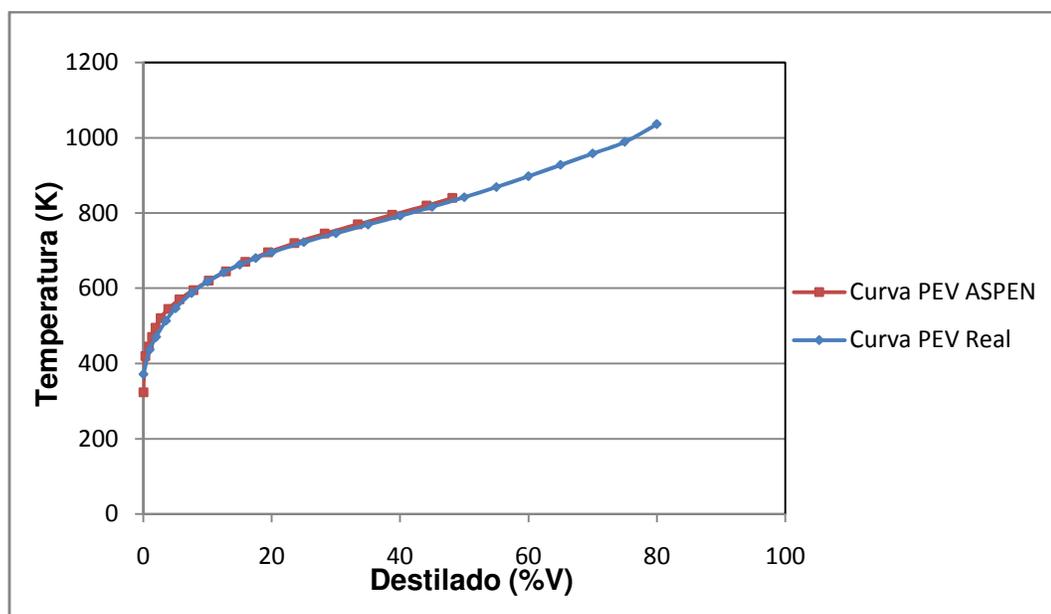


Figura 3.28. Curva PEV de um Petróleo JUBARTE com 40 pseudo-componentes.

Na figura 3.28 observa-se que a curva construída com os dados da destilação batelada fornecidos pelo ASPEN BD® chegam até o 50% da curva. A partir deste ponto o programa apresentou instabilidade e não entregou resultados com o método matemático escolhido.

3.3.7 Discussão dos resultados dos simuladores de destilação em batelada.

A seguir são apresentadas observações sobre o desempenho do simulador BATPETRO em comparação com o ASPEN BD®:

- A curva PEV foi gerada para uma primeira validação de cada um dos programas. Se a curva gerada se ajustar à curva real pode-se afirmar que a batelada está em principio bem simulada. Em cada um dos casos, a curva PEV gerada apresentou um bom ajuste com a curva PEV real, e os desvios são devidos ao pequeno número de pseudo-componentes. No entanto, a curva PEV gerada pelo ASPEN tem um melhor ajuste que a do BATPETRO;
- No aspecto dos tempos de destilação, os dois programas geram resultados muito parecidos. No caso de estudo realizado, o tempo total da batelada calculado pelo BATPETRO foi superior em 1 hora que o calculado pelo ASPEN BD®. Isto é devido ao fato da temperatura no BATPETRO aumentar instantaneamente, pois a resistência à troca de calor entre a jaqueta de aquecimento e o refeedor é considerada desprezível.

CAPÍTULO 4

DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO DO SIMULADOR

4. DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO DO SIMULADOR

O objetivo deste capítulo é apresentar o modelo matemático desenvolvido para a construção do simulador da unidade FCC. O capítulo está dividido em três partes: a primeira, apresenta as considerações gerais da modelagem, a segunda refere-se ao riser e, a terceira faz referência à modelagem do regenerador. Para cada uma das partes, é apresentada inicialmente uma descrição dos princípios do desenvolvimento do modelo matemático para o sistema de reações, depois são detalhadas as considerações na modelagem, e por último, são apresentadas as equações propostas para o modelo.

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS DA MODELAGEM

O desenvolvimento de um modelo matemático para representar uma unidade industrial requer um alto grau de entendimento e conhecimento dos processos físicos e químicos que ocorrem na unidade. Tais processos incluem os mecanismos e velocidades de transferência de massa e calor, cinéticas de reação e termodinâmica, assim como uma descrição apropriada do fluxo dos fluidos dentro da unidade.

Idealmente para desenvolver o modelo, todos os processos mencionados são descritos mediante equações separadamente e depois estas são combinadas no modelo. No entanto, em situações reais esta tarefa pode ser dificultada. É por isso que alguns modelos não estão totalmente baseados em formulações matemáticas detalhadas e incorporam fórmulas empíricas simplificativas. A presença destas equações limita a generalidade do modelo. Além disso, os modelos costumam incluir algum número de suposições que visam à simplificação, as quais não devem comprometer a veracidade e capacidade preditiva do modelo. O número de simplificações adotadas é determinado pela precisão requerida do modelo.

O procedimento adotado neste trabalho para a construção do modelo matemático é descrito a seguir:

- A primeira fase na modelagem matemática foi a identificação da configuração da unidade, o ambiente, e a forma em que os componentes interagem entre si;
- O seguinte passo foi a identificação das variáveis de estado relevantes que descrevem os processos da unidade;
- Depois foram determinados os princípios básicos que governam as velocidades dos processos em termos das variáveis de estado e foram identificadas as variáveis de entrada que atuam no sistema;
- A segunda fase foi a formulação das equações do modelo, baseadas nos balanços de massa, energia e momento. Nesta etapa foram introduzidas as suposições simplificativas. O passo seguinte foi a criação do algoritmo apropriado para a solução das equações.

Apresenta-se um diagrama esquemático do modelo do conjunto riser-regenerador na figura 4.1. Na realidade o reator é formado por duas partes. O riser que é o lugar onde as reações de craqueamento ocorrem, e uma fase fluidizada superior onde os produtos na fase vapor e os componentes pesados são separados do catalisador através de correntes de “stripping”. Para efeitos de simplicidade o modelo riser-regenerador não leva em conta a fase superior, e assume que o catalisador que abandona o riser entra diretamente no regenerador.

O regenerador foi dividido em duas partes (como descrito no Capítulo 2), a região densa e a região diluída.

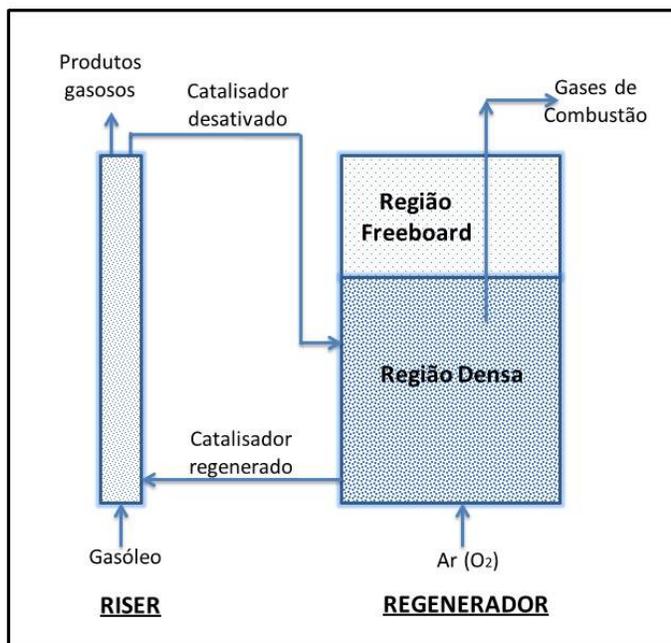


Figura 4.1. Esquema do modelo da unidade FCC (Riser-Regenerador)

4.2 MODELO MATEMÁTICO DO RISER

Gasóleo é misturado com o catalisador regenerado a alta temperatura na entrada do riser, o qual ocasiona a vaporização instantânea do gasóleo. O aumento de volume associado à mudança de fase eleva rapidamente a velocidade, enquanto diminui a densidade da mistura de vapores que suspendem algumas partículas de catalisador para cima.

4.2.1 Cinética do riser

Para a modelagem do riser foi selecionado o esquema de 4 lumps (figura 4.2), o qual é bastante simples e trata o coque e os gases como lumps separados. Neste esquema se assume que as reações de craqueamento são de segundo ordem. As velocidades de reação estão descritas pelas seguintes equações:

Eq. (4.1)

Eq. (4.2)

Eq. (4.3)

Eq. (4.4)

Nas anteriores equações y_j representa a porcentagem em peso de cada um dos lumps e φ_D é a função de desativação. As constantes cinéticas de reação se relacionam com a temperatura mediante a lei de Arrhenius.

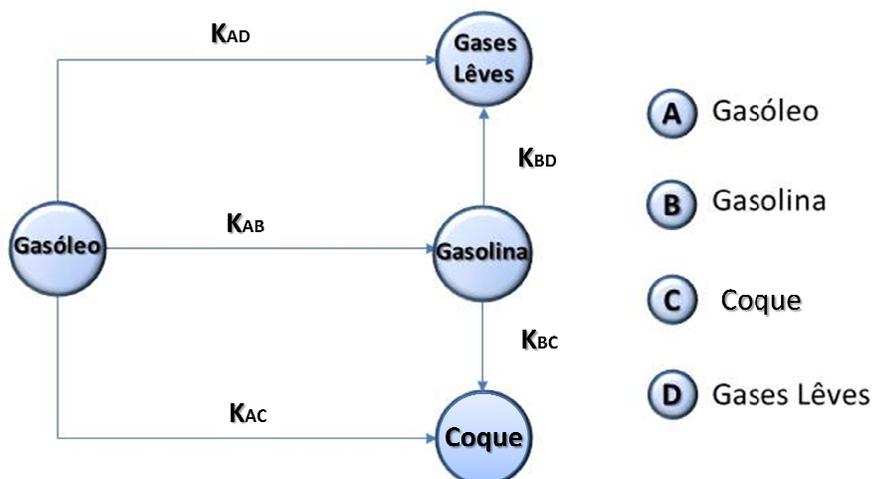


Figura 4.2. Esquema do modelo cinético empregado para o riser

Como foi mencionado no Capítulo 2, a desativação do catalisador devido à formação de coque, tem sido o alvo de numerosas pesquisas. Neste trabalho, para o desenvolvimento do modelo cinético escolheu-se o modelo cinético de Weekman (1970), devido à simplicidade, popularidade na modelagem de FCC, e a abundância de dados disponíveis na literatura. No esquema cinético de quatro lumps adotado, o decaimento da atividade do catalisador foi representado pela função φ_D , a qual depende da temperatura do riser e do tempo de residência do catalisador, como se mostra na seguinte equação:

$$\phi_D = \exp(-\alpha\tau_C) \quad \text{Eq. (4.5)}$$

Na equação 4.5 α é o coeficiente de decaimento da atividade do catalisador, o qual, também é relacionado com a temperatura do riser através da equação de Arrhenius.

4.2.2 Hidrodinâmica do riser

O fator de deslizamento “Slip ratio” foi calculado usando a correlação de Patience et al. (1992), na qual o valor numérico para o fator é definido como a relação entre a velocidade intersticial de gás e a velocidade média das partículas de catalisador, pode ser estimado mediante a seguinte equação:

$$\psi = \frac{U_o}{\varepsilon_g \cdot V_p} = 1 + \frac{5.6}{Fr} + 0.47 Fr_t^{0.47} \quad \text{Eq. (4.6)}$$

A velocidade média de partícula no riser V_p é definida mediante a equação 4.7.

$$V_p = \frac{G_s}{\rho_s \cdot \varepsilon_g} \quad \text{Eq. (4.7)}$$

Combinando as equações 4.6 e 4.7 e reorganizando, tem se uma expressão (equação 4.8) para o deslizamento em termos da velocidade de fluxo mássico do catalisador, velocidade superficial do gás, diâmetro do riser, e propriedades físicas do catalisador. Estas propriedades são conhecidas na operação de uma unidade de FCC. Esta expressão descreve a fração volumétrica de catalisador no riser.

$$\varepsilon = 1 - \frac{G_s \cdot \psi}{U_o \cdot \rho_s + \psi \cdot G_s} \quad \text{Eq. (4.8)}$$

4.2.3 Considerações no desenvolvimento do modelo

- Vaporização instantânea do gasóleo alimentado pelo contacto com o catalisador a alta temperatura. Esta suposição é válida, dado que a vaporização completa do gasóleo leva 0,1 s aproximadamente;

- Balanços de massa e energia unidimensionais: Um estudo detalhado da modelagem tridimensional dos padrões de fluxo das duas fases e a transferência de calor em reatores tipo riser para o FCC, foi apresentado por Theologos e Markatos (1993). Eles concluíram que o desempenho global do riser pode ser predito a partir de balanços unidimensionais de massa e energia;
- O riser é modelado como um reator com escoamento pistonado (PFR), de acordo com a revisão bibliográfica da hidrodinâmica do mesmo, apresentada no Capítulo 2;
- As mudanças devido à expansão molar não foram levadas em conta, assumindo que o volume molar dos hidrocarbonetos é constante ao longo do riser. Esta suposição simplifica a derivação das equações mediante uma idéia justificável, como foi provado por Theologos e Markatos (1992);
- Considera-se que todas as reações de craqueamento acontecem no riser. Esta consideração é razoável devido ao fato que o catalisador de zeólita e os aditivos do catalisador, aumentam significativamente a velocidade das reações de craqueamento. Além disso, a formação de coque diminui severamente a atividade catalítica em direção à saída do riser;
- O modelo foi desenvolvido usando o esquema de reação de quatro lumps que representa as reações do gasóleo, gasolina, coque e gases. A escolha deste esquema foi discutida anteriormente;
- A desativação do catalisador seguiu o modelo de Weekman (1970) como já explicado;
- No leito fluidizado do riser, têm-se uma alta velocidade de fluxo e um tempo de residência curto. Assim, pode-se dizer que a dinâmica associada à concentração da fase vapor, formação de coque e temperatura do riser é

desprezível ao se comparar com a dinâmica da queima de coque e da temperatura no regenerador. Então, os balanços de massa e energia foram considerados no estado estacionário;

- O efeito do vapor usado para dispersar a alimentação na entrada do riser é levado em conta, apesar de que a quantidade usada é pequena ao se comparar com a carga, representando 8% da mesma, aproximadamente;
- As perdas de calor no riser são um parâmetro empírico, usualmente 2 ou 3% no balanço de energia, que corresponde ao valor geralmente reportado na literatura (Pierce, 1983; Sadegbiede, 1995);
- As vazões mássicas da fase sólida e vapor variam com a posição no riser, por meio do cálculo do “*slip ratio*” ao longo do comprimento;
- Os calores de reação são assumidos constantes assim como outras propriedades térmicas (capacidade calorífica do gás Cp_g , e capacidade calorífica do catalisador Cp_s);
- A viscosidade da carga é assumida constante;
- A queda de pressão através do comprimento do riser deve-se à pressão estática do catalisador no riser;
- O coque depositado no catalisador não afeta o fluxo do fluido;
- Em cada seção do riser, o catalisador e a corrente gasosa tem a mesma temperatura (Martin et al., 1992; Ali e Rohani., 1997);
- O coque têm o mesmo calor específico que o catalisador.

4.2.4 Equações do Modelo matemático

Levando em conta as hipóteses simplificativas, foram desenvolvidas as equações para o riser usando o esquema de quatro lumps.

Balanco de massa

A equação para o balanço de massa do gásóleo foi derivada tomando um incremento de área transversal A_R com um comprimento muito pequeno Δz (figura 4.3).

Aplicando o princípio de conservação de massa ao incremento, têm-se:

$$\frac{F_{gR}[y_{A|Z_R} - y_{A|Z_R + \Delta Z_R}]}{\Delta Z_R} = A_R F_{gR} \rho_{gR} (-r_A) \quad \text{Eq. (4.9)}$$

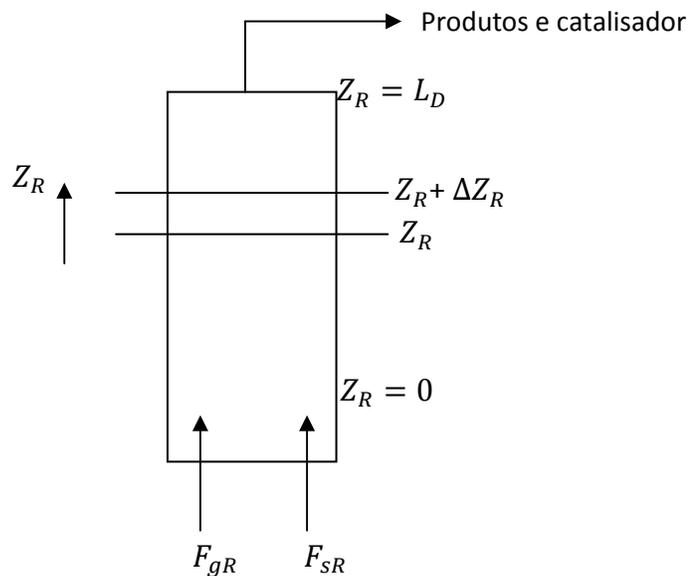


Figura 4.3. Esquema para o balanço de massa no riser

Fazendo o limite quando ΔZ_R tende ao 0:

$$-F_{gR} \frac{dy_A}{dz_R} = A_R \varepsilon_R \rho_{gR} (-r_A) \quad \text{Eq. (4.10)}$$

Reorganizando a equação 4.10 e substituindo o termo da reação, o balanço de massa para o gásóleo transforma se em:

$$\frac{dy_A}{dz_R} = \frac{-A_R \varepsilon_{gR} \rho_{gR} \phi_D}{F_{gR}} (k_{AB} + k_{AC} + k_{AD}) y_A^2 \quad \text{Eq. (4.11)}$$

A equação 4.11 foi normalizada dividindo o comprimento axial do riser pelo comprimento total. A equação final do balanço de massa para o gásóleo é:

$$\frac{dy_A}{dZ} = \frac{-A_R L_R \varepsilon_{gR} \rho_{gR} \phi_D}{F_{gR}} (k_{AB} + k_{AC} + k_{AD}) y_A^2 \quad \text{Eq. (4.12)}$$

Aplicando o procedimento anterior para a gasolina, o coque e os gases têm-se as seguintes expressões dos balanços de massa para o riser:

Balanço de massa para a gasolina, B:

$$\frac{dy_B}{dZ} = \frac{-A_R L_R \varepsilon_{gR} \rho_{gR} \phi_R}{F_{gR}} [(k_{BD} + k_{BC}) y_B - k_{AB} y_A^2] \quad \text{Eq. (4.13)}$$

Balanço de massa para o coque, C:

$$\frac{dy_C}{dZ} = \frac{+A_R L_R \varepsilon_{gR} \rho_{gR} \phi_R}{F_{gR}} (k_{AC} y_A^2 + k_{BC} y_B) \quad \text{Eq. (4.14)}$$

Balanço de massa para os gases, D:

$$\frac{dy_D}{dZ} = \frac{+A_R L_R \varepsilon_{gR} \rho_{gR} \phi_R}{F_{gR}} (k_{AD} y_A^2 + k_{BD} y_B) \quad \text{Eq. (4.15)}$$

Balanço de energia no riser

Devido à natureza endotérmica das reações de craqueamento catalítico, existe uma queda de temperatura ao longo do riser. O balanço de energia obtido para um elemento diferencial de altura dz do riser é:

$$(F_{gR} C_{p_{gR}} + F_{sR} C_{p_{sR}}) \frac{dT}{dz_R} = - \sum \phi_R (\Delta H_i) (-r_i) + A_R \varepsilon_{gR} \rho_{gR} - H_{IR} \quad \text{Eq. (4.16)}$$

A temperatura T é normalizada com T_{refR} e Z com L_R e o termo $\sum \Delta H_i (-r_i)$ é substituído, obtendo-se a forma final do balanço de energia no riser:

$$\frac{dT_R}{dZ} = \frac{-\phi_R A_R L_R \varepsilon_{gR} \rho_{gR}}{(F_{gR} C_{p_{gR}} + F_{sR} C_{p_{sR}}) T_{refR}} [(\Delta H_{AB} k_{AB} + \Delta H_{AC} k_{AC} + \Delta H_{AD} k_{AD}) y_A^2 + (\Delta H_{BC} k_{BC} + \Delta H_{BD} k_{BD}) y_B] + H_{IR} \quad \text{Eq. (4.17)}$$

Com as seguintes condições limite em $Z=1$:

$$y_A(0)=1$$

$$y_i(0)=0; i=B,C \text{ e } D$$

$$T_R = T_{RF}$$

Balanco de energia na entrada do riser

Com o propósito de especificar a temperatura do gasóleo na entrada ao riser (depois da mudança de fase pelo contato com o catalisador quente) T_{RF} é necessário fazer um balanço de energia entre a carga nova e o catalisador quente na entrada do riser. O balanço é descrito na equação 4.18.

$$F_{SR}Cp_s(T_0 - T_s) + F_{gR}Cp_l(T_b - T_f) - F_{gR}Cp_v(T_0 - T_b) + F_{gR}\Delta H_{vap} + Cp_{gR}(T_0 - T_b) = 0 \quad \text{Eq. (4.18)}$$

Na equação anterior T_b é a temperatura de ebulição do gasóleo e T_f é a temperatura que é alimentada no riser.

Balanco de momento

Assumindo que as variações de pressão ao longo do comprimento do riser deve-se à pressão hidrostática das partículas de catalisador. O balanço de pressão obtido é:

$$-\frac{dP}{dz} = \rho_s \cdot g \cdot (1 - \varepsilon_g) \quad \text{Eq. (4.19)}$$

4.3 MODELO DO REGENERADOR

O modelo completo do regenerador consiste em dois sub-modelos, a saber, o modelo da fase densa e o modelo da fase diluída ou “freeboard”. Acima da região densa, encontra-se a região diluída, a qual é caracterizada pelo baixo arraste de catalisador. Na figura 4.4 apresenta-se um esquema do regenerador usado para desenvolver as equações que descrevem seu funcionamento.

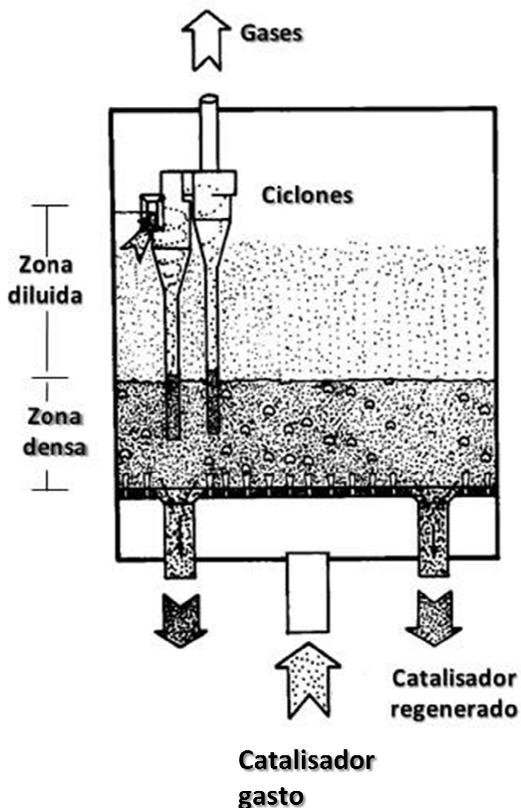


Figura 4.4. Esquema do regenerador usado na modelagem

4.3.1 Cinética do Regenerador

No presente estudo foi selecionado o modelo cinético da combustão do coque desenvolvido por Arbel et al. (1995).

Considerou-se que tomam lugar as seguintes reações de combustão no regenerador:

1. Eq. (4.20)
2. Eq. (4.21)
3. (Combustão de CO heterogênea) Eq. (4.22)
4. (Combustão de CO homogênea) Eq. (4.23)
5. Eq. (4.24)

A combustão de coque dada pelas equações 4.20 e 4.21 é proporcional à quantidade de coque no catalisador dentro do regenerador (C_{rgc}) e a pressão parcial do O_2 no regenerador (p_{O_2}). A combustão de CO (equações 4.22 e 4.23) é proporcional a p_{O_2} e a pressão parcial de CO no regenerador (p_{CO}). As expressões de velocidades de reação se apresentam a seguir (Arbel et al. 1995):

Cinética da reação 1

$$r_1 = (1 - \varepsilon_{grg})\rho_s k_1 \frac{C_{rgc} f_{O_2}}{MW_c f_{total}} P_{rg} \quad \text{Eq. (4.25)}$$

Cinética da reação 2

$$r_2 = (1 - \varepsilon_{grg})\rho_s k_2 \frac{C_{rgc} f_{O_2}}{MW_c f_{total}} P_{rg} \quad \text{Eq. (4.26)}$$

Cinética das reações 3 e 4

$$r_3 = (x_{pt}(1 - \varepsilon_{grg})\rho_s k_{3c} + \varepsilon_{grg} k_{3h}) \frac{f_{O_2} f_{CO}}{f_{total}^2} P_{rg}^2 \quad \text{Eq. (4.27)}$$

onde x_{pt} é a velocidade relativa de combustão catalítica de CO.

A relação inicial de CO/CO₂ na superfície do catalisador utilizada é dada por (Weisz, 1966a):

$$\left(\frac{CO}{CO_2}\right)_{superficie} = \frac{k_1}{k_2} = \beta_C = \beta_{CO} \exp\left(\frac{-E_\beta}{RT}\right) \quad \text{Eq. (4.28)}$$

Se k_c é a velocidade de combustão de coque geral, tem-se que:

$$k_c = k_1 + k_2 = k_{CO} \exp\left(\frac{-E_C}{RT}\right) \quad \text{Eq. (4.29)}$$

Onde:

$$k_1 = \frac{\beta_C k_c}{\beta_C + 1} = \frac{\beta_C k_{CO} \exp\left(\frac{-E_C}{RT}\right)}{\beta_C + 1} \quad \text{Eq. (4.30)}$$

$$k_2 = \frac{k_c}{\beta_C + 1} = \frac{k_{CO} \exp\left(\frac{-E_C}{RT}\right)}{\beta_C + 1} \quad \text{Eq. (4.31)}$$

4.3.2 Considerações do modelo

O desenvolvimento de um modelo em estado estacionário do regenerador levou em consideração as seguintes suposições:

- O fluxo de gás é pistonado em todo o leito e está em equilíbrio térmico com os arredores do leito;
- O catalisador na fase densa está perfeitamente misturado em condição isotérmica e tem a mesma quantidade de coque em cada partícula de catalisador;
- O tamanho das partículas de catalisador é 60μ ;
- A resistência à transferência de massa da fase gasosa à fase sólida é desprezível;
- As capacidades caloríficas dos gases e do catalisador permanecem constantes sobre toda a faixa de temperatura ao longo do regenerador;
- Todo o catalisador arrastado é removido pelos ciclones.

4.3.3 Equações do modelo

4.3.3.1 Fase densa

O catalisador utilizado no reator entra na fase densa do regenerador, na qual o coque é queimado na presença de ar, produzindo CO, CO₂ e H₂O. A oxidação do hidrogênio foi assumida como instantânea e completa e, por conseguinte, a quantidade de oxigênio disponível para as reações de combustão de carbono na entrada da fase densa é a que permanece após a combustão do hidrogênio.

Apresenta-se a seguir os balanços de massa e energia feitos sobre um elemento diferencial de altura dz no regenerador:

Balanço de massa diferencial

$$\frac{df_{O_2}}{dz} = -A_{rg} \left(\frac{r_1}{2} + r_2 + \frac{r_3}{2} \right) \quad \text{Eq. (4.32)}$$

$$\frac{df_{CO}}{dz} = -A_{rg} (r_3 - r_1) \quad \text{Eq. (4.33)}$$

$$\frac{df_{CO_2}}{dz} = -A_{rg}(r_2 + r_3) \quad \text{Eq. (4.34)}$$

Balço de energia diferencial

$$\frac{dT_{rg}}{dz} = 0 \quad \text{Eq. (4.35)}$$

Condições iniciais:

$$f_{H_2O} = F_{rgc}(C_{sc} - C_{rgc}) \frac{C_H}{MW_H} \quad \text{Eq. (4.36)}$$

$$f_{O_2}(0) = 0,21 \cdot f_{ar} - \frac{1}{2} f_{H_2O} \quad \text{Eq. (4.37)}$$

$$f_{CO}(0) = f_{CO_2}(0) = 0 \quad \text{Eq. (4.38)}$$

$$f_{N_2} = 0,79 \cdot f_{ar} \quad \text{Eq. (4.39)}$$

O fluxo total de gás em qualquer seção transversal do regenerador foi calculado por:

$$f_{total} = f_{H_2O} + f_{O_2} + f_{CO} + f_{CO_2} + f_{N_2} \quad \text{Eq. (4.40)}$$

Hidrodinâmica da fase densa

Densidade molar do gás:

$$\rho_{grg} = \frac{P_{rg}}{RT} \quad \text{Eq. (4.41)}$$

Velocidade linear superficial do gás:

$$u = \frac{f_{ar}}{\rho_{grg} \cdot A_{rg}} \quad \text{Eq. (4.42)}$$

A fração de volumétrica de gás foi calculada com a seguinte correlação (Ewell e Gadmer, 1978):

$$\varepsilon_{grg} = \frac{0,305 \cdot u^* + 1}{0,305 \cdot u^* + 2} \quad \text{Eq. (4.43)}$$

onde u^* é a velocidade linear superficial do gás em ft/s.

A altura da fase densa é calculada usando a correlação apresentada por Ewell e Gadmer (1978):

$$Z_{leito} = 0,3048 \cdot TDH \quad \text{Eq. (4.44)}$$

$$TDH = TDH_{20} + 0,1(D - 20) \quad \text{Eq. (4.45)}$$

$$\log_{10}(TDH_{20}) = \log_{10}(20,5) + 0,07(u^* - 3) \quad \text{Eq. (4.46)}$$

Balanco de massa global

O balanço global de carbono obtido para a fase densa do regenerador é expresso na equação 4.47.

$$C_{rgc} = \frac{F_{sc} \cdot C_{sc}(1 - C_H) - (f_{CO(z_{leito})} + f_{CO_2(z_{leito})})MW_c}{F_{rgc}(1 - C_H)} \quad \text{Eq. (4.47)}$$

Balanco de energia global

Aplicando o balanço de energia através da fase densa do regenerador é obtida a seguinte expressão para a temperatura da fase densa:

$$T_{rg} = T_{base} + \left\{ \frac{f_{CO(z_{leito})} \cdot H_{CO} + f_{CO_2(z_{leito})} \cdot H_{CO_2} + f_{H_2O} \cdot H_{H_2O} + \frac{f_{ar} \cdot C_{par}(T_{ar} - T_{base}) + F_{sc} \cdot C_{ps}(T_{sc} - T_{base}) - Q_{lrg}}{F_{rgc} \cdot C_{ps} + f_{CO_2(z_{leito})} \cdot C_{pCO_2} + f_{CO(z_{leito})} \cdot C_{pCO} + f_{O_2} \cdot C_{pO_2} + f_{H_2O} \cdot C_{pH_2O} + f_{N_2} \cdot C_{pN_2}}}{1} \right\} \quad \text{Eq. (4.48)}$$

A temperatura do catalisador gasto pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$T_{sc} = T_{tr} - \Delta T_{st} \quad \text{Eq. (4.49)}$$

4.3.3.2 Fase diluída

A cinética do reator na fase diluída foi modelada assumindo escoamento “plug flow”. A principal reação que tem lugar na fase diluída é a oxidação de CO ao CO₂. Como resultado a concentração de carbono e a temperatura variam ao longo da fase diluída. A seguir se apresentam os balanços feitos sobre elementos diferenciais.

Balanco de massa

$$\frac{df_{O_2}}{dz} = -A_{rg} \left(\frac{r_1}{2} + r_2 + \frac{r_3}{2} \right) \quad \text{Eq. (4.50)}$$

$$\frac{df_{CO}}{dz} = -A_{rg}(r_3 - r_1) \quad \text{Eq. (4.51)}$$

$$\frac{df_{CO_2}}{dz} = -A_{rg}(r_2 + r_3) \quad \text{Eq. (4.52)}$$

$$\frac{df_c}{dz} = -A_{rg}(r_1 + r_2) \quad \text{Eq. (4.53)}$$

Balço de energia

$$\frac{dT_{dil}}{dz} = \frac{1}{f_{total} \cdot Cp_{total}} \left(H_{CO} \cdot \frac{df_{CO}}{dz} + H_{CO_2} \cdot \frac{df_{CO_2}}{dz} \right) \quad \text{Eq. (4.54)}$$

O Cp_{total} pode ser calculado da seguinte forma:

$$Cp_{total} = \left\{ \frac{Cp_{N_2} \cdot f_{N_2} + Cp_{O_2} \cdot f_{O_2} + Cp_{CO} \cdot f_{CO} + Cp_{CO_2} \cdot f_{CO_2} + Cp_{H_2O} + Cp_s \cdot f_{se}}{f_{total}} \right\} \quad \text{Eq. (4.55)}$$

Hidrodinâmica da fase diluída

O arraste de catalisador pela corrente gasosa foi calculado utilizando a correlação desenvolvida por Ewell e Gadmer (1978):

$$Y = \frac{W}{V \rho_f} \quad \text{Eq. (4.56)}$$

$$X = \frac{v^2}{g \cdot D_p \cdot \rho_p^2} \quad \text{Eq. (4.57)}$$

$$\log_{10} Y = \log_{10} 60 + 0,69 \cdot \log_{10} X - 0,445(\log_{10} X)^2 \quad \text{Eq. (4.58)}$$

$$f_{se}' = W \cdot A_{rg} \quad \text{Eq. (4.59)}$$

$$f_{se} = 0,4535 \cdot f_{se}' \quad \text{Eq. (4.60)}$$

A densidade do catalisador e a fração volumétrica de gás na fase diluída foram calculados a partir das seguintes equações:

$$\rho_{dil} = \frac{f_{se}}{A_{rg} \cdot u} \quad \text{Eq. (4.61)}$$

$$\varepsilon_{dil} = 1 - \frac{\rho_{dil}}{\rho_s} \quad \text{Eq. (4.62)}$$

A vazão inicial do coque na fase diluída é dada por:

$$f_C(0) = f_{se} \cdot C_{rgc} \frac{(1-C_H)}{12} \quad \text{Eq. (4.63)}$$

A altura da fase diluída é calculada a partir de:

$$Z_{dil} = Z_{rg} - Z_{bed} \quad \text{Eq. (4.64)}$$

CAPÍTULO 5
DESENVOLVIMENTO DO SIMULADOR

5. DESENVOLVIMENTO DO SIMULADOR

O objetivo deste capítulo é apresentar a implementação do modelo matemático obtido no capítulo anterior na construção dos módulos de simulação em FORTRAN. Inicialmente será explicada a função que desempenha o simulador desenvolvido em FORTRAN na construção de ferramentas de simulação baseadas em protocolos CAPE-OPEN. Depois, serão apresentados os diagramas de fluxo criados para cada um dos módulos e, finalmente serão mostrados os avanços feitos no desenvolvimento do simulador compatível com CAPE-OPEN.

5.1 GENERALIDADES DA CONSTRUÇÃO DO SIMULADOR

Com a finalidade de construir a base de um simulador compatível com os protocolos CAPE-OPEN, são necessárias as seguintes etapas:

1. Desenvolvimento de uma unidade de simulação que resolva o modelo matemático do equipamento a simular, em linguagem FORTRAN ou C++, que são as linguagens aceitas pelos Standards CO;
2. Criação de uma interface CAPE-OPEN para a vinculação das entradas e saídas do módulo desenvolvido com as entradas e saídas do ambiente de simulador comercial compatível com CAPE-OPEN;
3. Desenvolvimento do código em Visual Basic para ligar a interface gráfica criada com uma DLL (Dynamic Library Link) correspondente ao módulo de simulação FORTRAN.

Neste trabalho foram realizadas somente as etapas 2 e 3. Foi desenvolvido um simulador em FORTRAN com três módulos (riser, regenerador e a unidade FCC

integrada), visando a futura implementação em ambientes comerciais compatíveis com CAPE-OPEN (Figura 5.1).

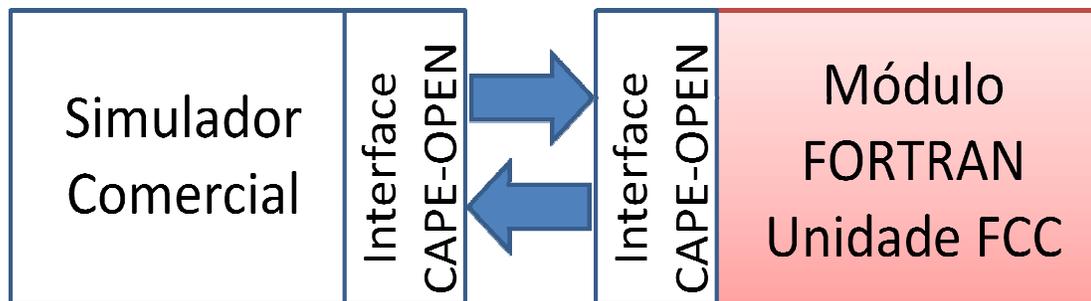


Figura 5.1. Esquema de transferência de dados entre uma unidade própria e um simulador comercial baseado em CAPE-OPEN.

O simulador foi criado, também, com a intenção de ser a base de uma unidade de simulação mais robusta que inclua a caracterização da alimentação da unidade FCC, e a estimação ou predição de parâmetros cinéticos (Figura 5.2).

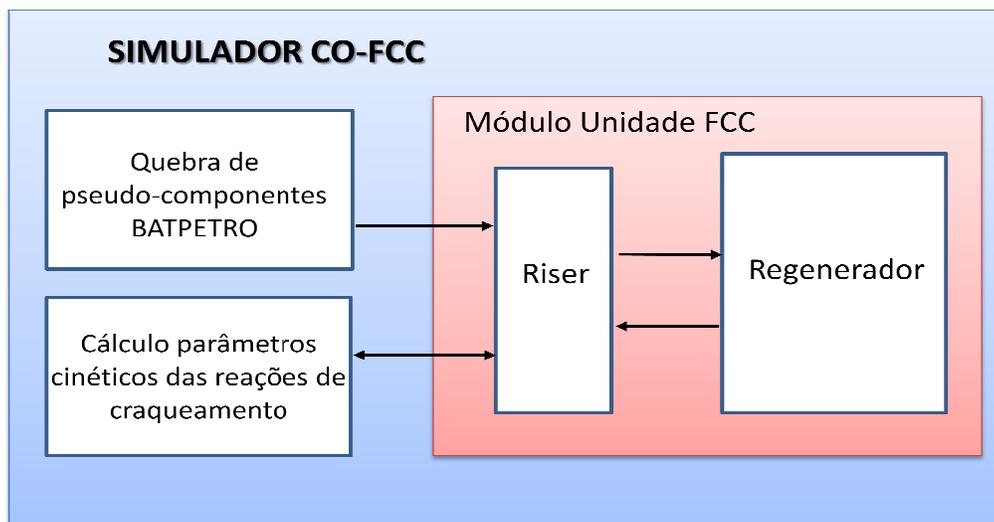


Figura 5.2. Esquema geral de um simulador robusto de uma unidade FCC

5.2 UNIDADE FCC EM FORTRAN

Como foi apresentado na seções 4.2 e 4.3 o resultado final é um sistema de seis equações diferenciais ordinárias para o reator e dois sistemas de equações diferenciais ordinárias para o regenerador (um que representa a fase densa e outro que representa a fase diluída). Os três sistemas descrevem o comportamento da variáveis com respeito à posição axial.

As equações diferenciais do riser são resolvidas por meio do método de Runge-Kutta de quarta-ordem (RK4). Algumas variáveis da solução do riser são as entradas ao sistema de equações da fase densa do regenerador, e estes resultados por sua vez são os valores iniciais do sistema de equações da fase diluída. Este processo se repete até a convergência das unidades. Os códigos foram desenvolvidos em linguagem FORTRAN 90, seguindo os diagrama de fluxo dos modelos desenvolvidos para o riser, o regenerador e a unidade completa são apresentados nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5 respectivamente .

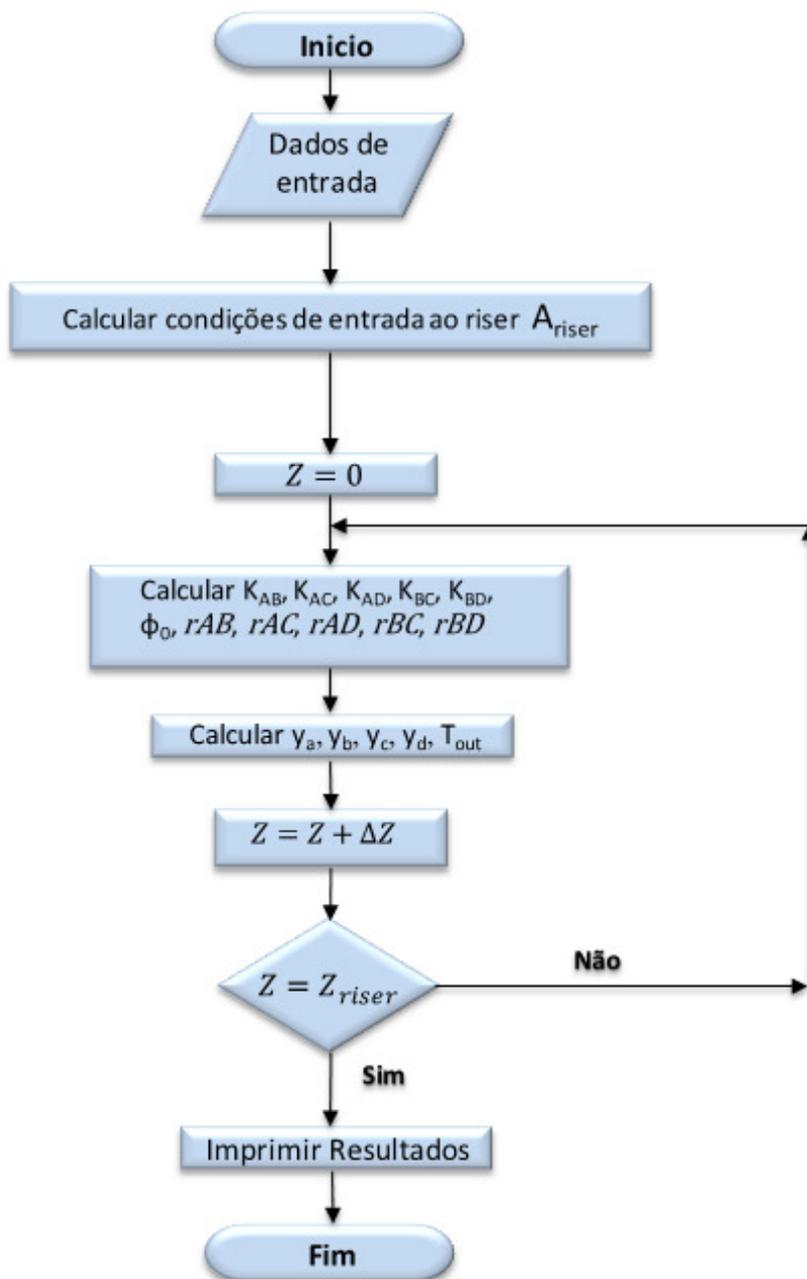


Figura 5.3. Diagrama de fluxo computacional para o modelo do riser

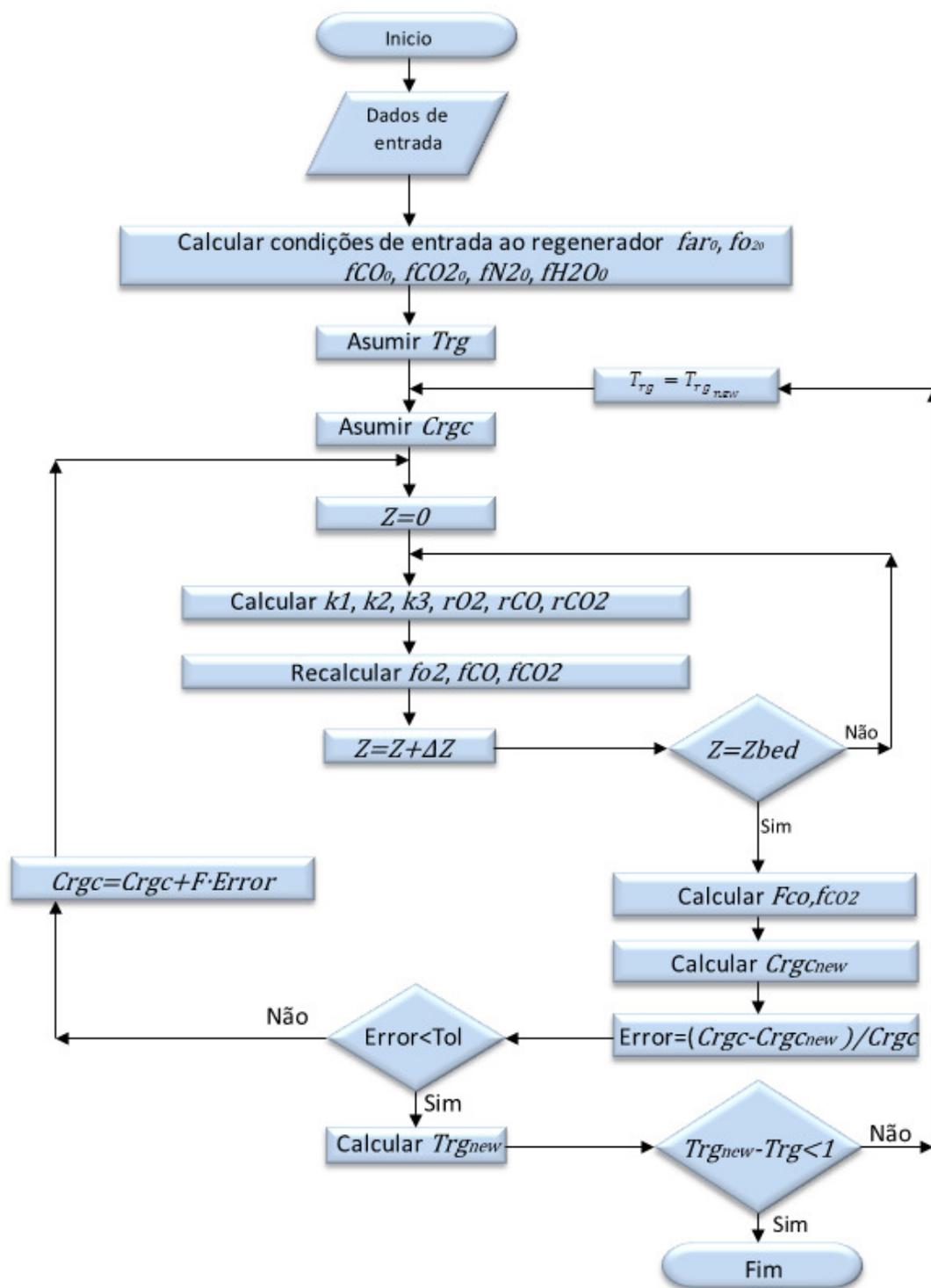


Figura 5.4. Diagrama de fluxo computacional para o modelo do regenerador

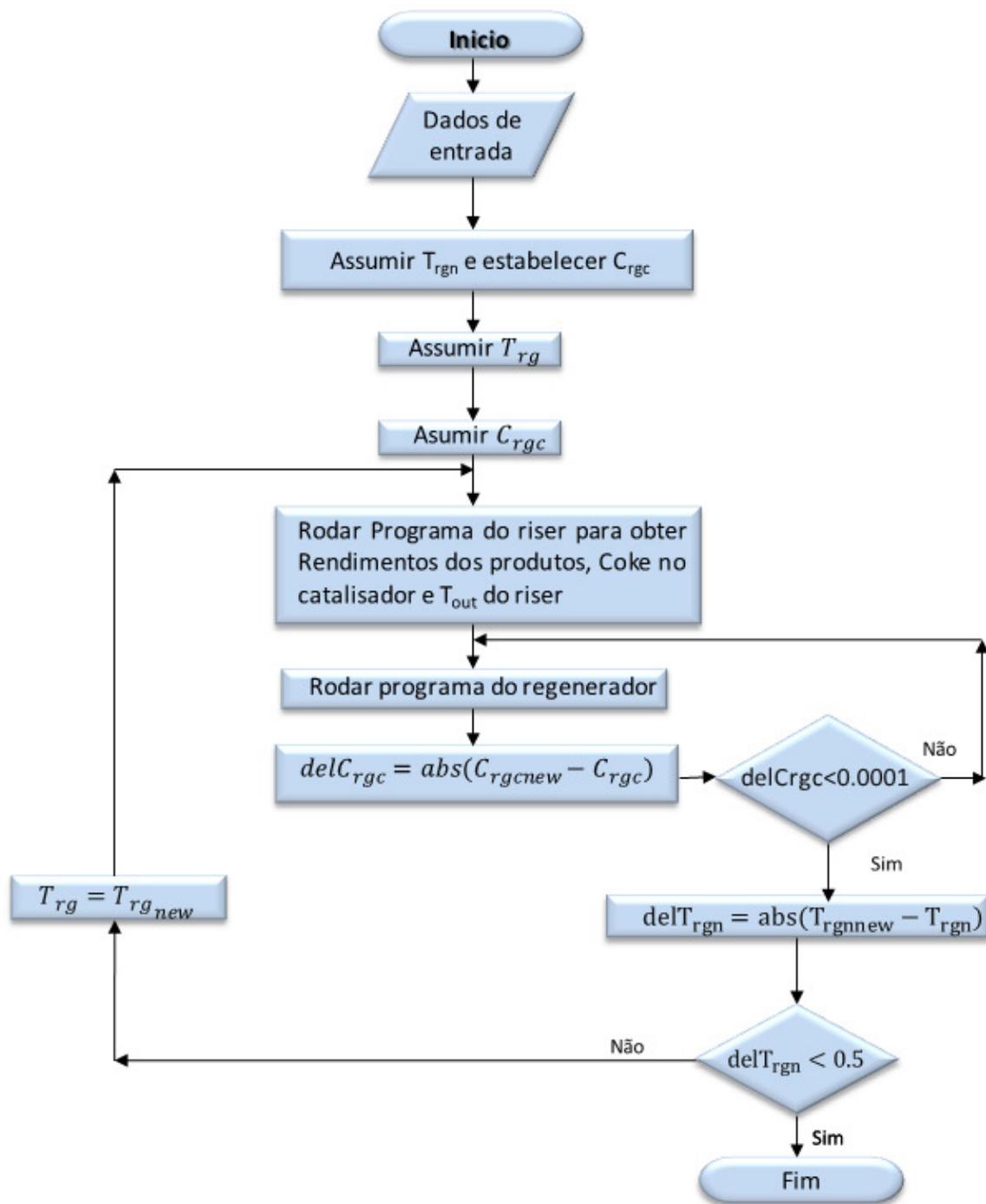


Figura 5.5. Diagrama de fluxo computacional para o modelo da unidade FCC

5.3 INTERFACE CAPE-OPEN

Neste trabalho, foi construída a interface CAPE-OPEN para o módulo do riser desenvolvido em FORTRAN. Este trabalho foi realizado com o assistente para a criação de unidades CAPE-OPEN disponibilizado por CO-LAN (CAPE-OPEN Laboratories Network), (figura 5.6). Este assistente roda sobre a plataforma Microsoft Visual Basic 6.0, na qual é criada a interface gráfica.

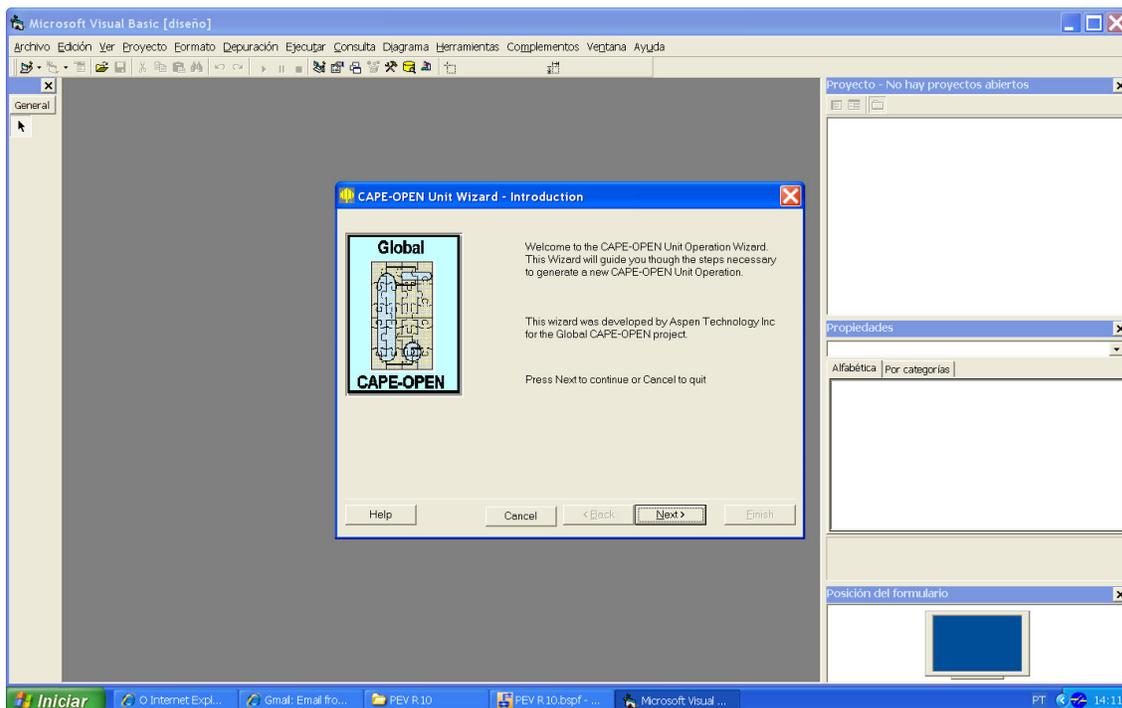


Figura 5.6. Assistente de criação de unidades CAPE-OPEN

A unidade foi criada com só duas correntes (ports), uma de entrada e uma de saída, correspondentes à alimentação do riser e á corrente de produtos gasosos que vão ser direcionados para a fracionadora (Figura 5.7). Foi usado ASPEN HYSYS V.7 ® para realizar os testes de compatibilidade com a versão do assistente do CAPE-OPEN utilizada.

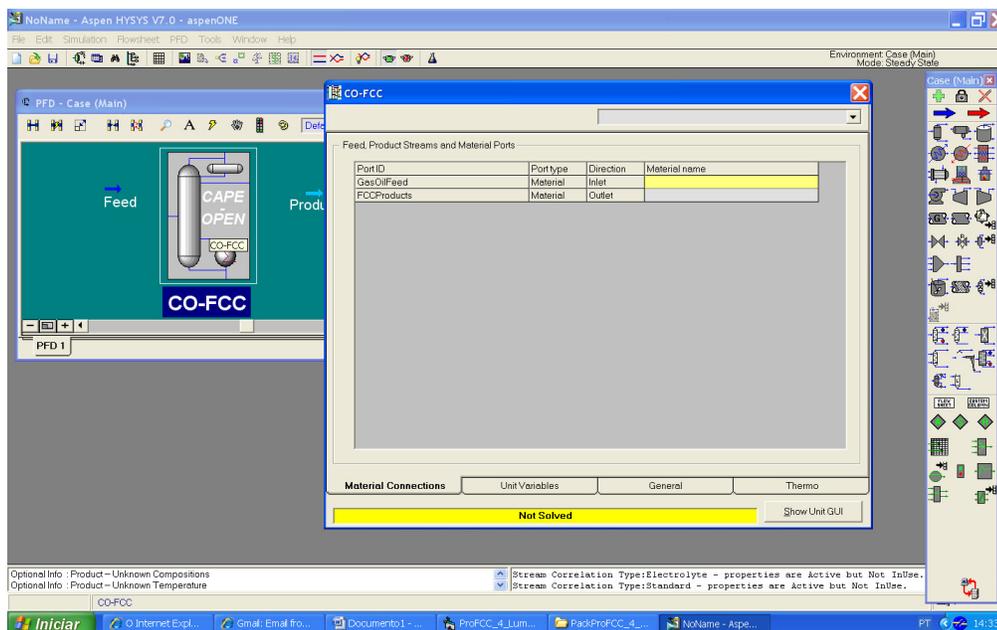


Figura 5.7. Implementação da interface CO-FCC criada.

Foram disponibilizadas na interface criada, as principais variáveis envolvidas no modelo do riser (Figura 5.8). No momento, outros parâmetros podem ser modificados só no código do programa em FORTRAN.

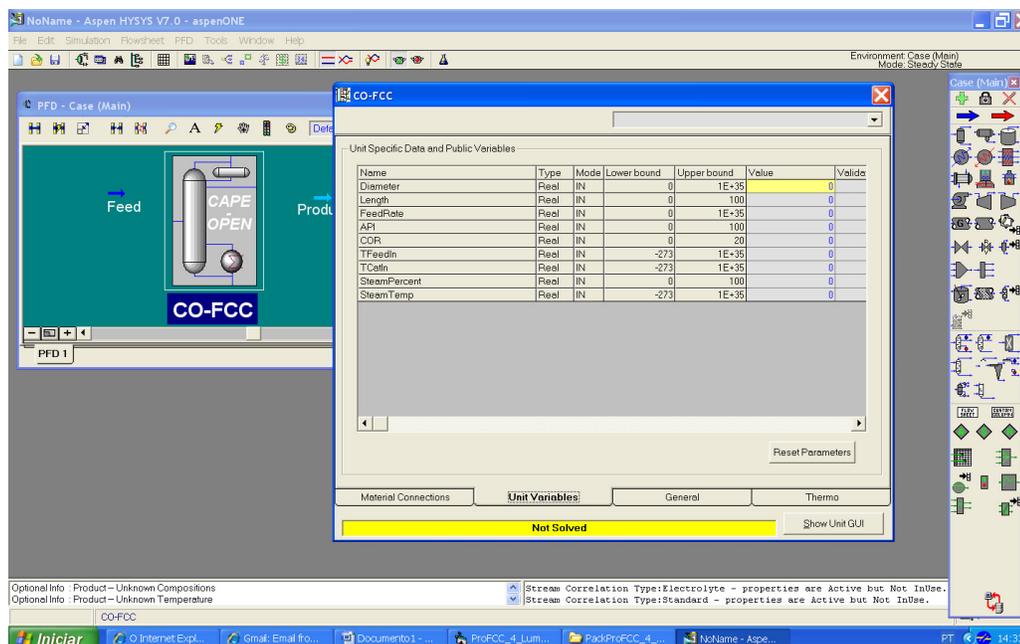


Figura 5.8. Parâmetros de entrada à interface da unidade FCC CAPE-OPEN.

CAPÍTULO 6

CASOS DE ESTUDO, RESULTADOS E DISCUSSÕES

6. CASOS DE ESTUDO, RESULTADOS E DISCUSSÕES

O objetivo do presente capítulo é apresentar os resultados dos casos de estudo realizados com o simulador desenvolvido para a avaliação do seu desempenho. Inicialmente serão apresentados os casos de estudo realizados sobre o módulo do riser, depois, será apresentado um caso de estudo sobre o módulo do regenerador e finalmente o caso de estudo como módulo da unidade FCC.

6.1 SIMULAÇÃO DO RISER

A última fase do presente trabalho foi a validação dos resultados obtidos através da simulação do modelo com dados industriais reportados na literatura. Para avaliar o desempenho do simulador na predição do comportamento do riser de unidades industriais de FCC, foram realizados quatro casos de estudo

As características geométricas da unidade FCC e as condições operacionais do riser foram tomados de Ali e Rohani (1997), e se apresentam nas tabelas 6.1 e 6.2.

Tabela 6.1. Dimensões do Riser usado nos casos de estudo

| Parâmetro | Valor | Unidade |
|-------------------|-------|---------|
| Diâmetro Riser | 0.8 | m |
| Comprimento Riser | 33 | m |

Tabela 6.2. Condições operacionais da unidade FCC

| Parâmetro | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Vazão mássica Carga [kg/s] | 19,95 | 25,7 | 26,9 | 23,6 |
| Densidade [API] | 22,28 | 21,76 | 22,18 | 22,73 |
| COR [kg/kg] | 7,2 | 6,33 | 5,43 | 6,07 |
| Pressão de entrada [Pa] | 294 | 294 | 294 | 294 |
| Temperatura da alimentação [K] | 494 | 494 | 494 | 494 |
| Temperatura entrada Catalisador [K] | 960 | 1033 | 1004 | 1006 |
| Porcentagem de vapor [%p] | 7 | 5,5 | 5 | 5,75 |
| Temperatura do vapor [K] | 773 | 773 | 773 | 773 |

As propriedades físicas e termodinâmicas da carga se do riser apresentam-se na tabela 6.3 (Sadeghzadeh, 2008)

Tabela 6.3. Pesos moleculares e capacidades caloríficas

| Sustância | MW [kg/kmol] | Cp [kJ/kg.k] |
|---------------|--------------|----------------------|
| Gasóleo | 333,0 | 2,67(Liq), 3,3 (Gas) |
| Gasolina | 106,7 | 3,3 |
| Gases | 40,0 | 3,3 |
| Coque | 14,4 | 1,087 |
| Vapor de Agua | 18,0 | 1,9 |
| Catalisador | N/A | 1,087 |

A tabela 6.4 mostra os parâmetros cinéticos utilizados na simulação do módulo do riser. É importante fazer ênfase em que o uso destas constantes cinéticas é limitado à carga e ao catalisador utilizados, sendo necessária a estimação dos parâmetros para cada corrente de alimentação do processo.

Tabela 6.4. Parâmetros cinéticos empregados para o riser (Sadeghzadeh, 2008)

| Reação | Constante pré-exponencial | Energia de Ativação (kJ/mol) | Calor de reação (kJ/kg) |
|---------------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------|
| k_{AB} | 1150,0 | 59,66 | 393 |
| k_{AC} | 1,79 | 30,95 | 795 |
| k_{AD} | 73,6 | 47,82 | 1200 |
| k_{BC} | $5,99 \times 10^{-4}$ | 57,74 | 1150 |
| k_{BD} | 426,0 | 68,83 | 151 |
| α (Desativação do catalisador) | $5,91 \times 10^4$ | 67,21 | ---- |

Baseado nos parâmetros e dados anteriores, o modelo do riser foi comparado com os dados de planta reportados por Ali, Rohani (1997). Obtendo-se os resultados apresentados nas seguintes seções.

6.1.1 Caso de Estudo 1

No caso de Estudo 1 as predições da porcentagem de coque calculadas pelo simulador é maior que os dados da planta em 0,34%. A porcentagem de desvio obtido na temperatura de saída do riser é maior 0,09% que os dados da planta (tabela 6.5).

Tabela 6.5. Comparação dos resultados do simulador com dados industriais do riser para o caso de estudo 1.

| Variável De Comparação | Caso 1 | | |
|-----------------------------------|--------|-------|--------|
| | Planta | Calc. | %Desv. |
| Rendimento Gasolina (%p) | 42,79 | 45,4 | 6,1 |
| Rendimento Coque (%p) | 5,43 | 5,5 | - 5,36 |
| Temperatura de saída do riser (K) | 805 | 795,8 | - 1,14 |

A discrepância entre as predições do simulador e os dados da planta são atribuídos principalmente aos seguintes fatores:

- Hipóteses de simplificação do modelo matemático
- Os parâmetros cinéticos da literatura dependem do tipo de catalisador, atividade do catalisador, tempo em operação do catalisador
- Qualidade da carga.

Os resultados obtidos com o simulador são melhores do que os obtidos por Ali Rohani (1997), devido a que os parâmetros cinéticos utilizados no seu estudo foram da literatura e os usados no presente trabalho foram obtidos de um estudo onde estes parâmetros foram estimados (Sadeghzadeh, 2008)

Neste trabalho, também foram realizados estudos típicos de simulação de unidades FCC. Estes se apresentam nas figuras 6.1 até a figura 6.6 para o caso de Estudo 1.

A figura 6.1 mostra o perfil axial de temperatura no riser. Se observa uma diminuição na temperatura o que reflete a natureza endotérmica das reações de craqueamento. A queda de temperatura é maior no início do riser do que no final devido à rápida diminuição da atividade do catalisador à medida que este migra para a saída do reator.

No perfil de pressão (Figura 6.2), pode se observar um decréscimo quase linear da pressão ao longo do riser com uma queda de pressão total de 35 kPa, aproximadamente.

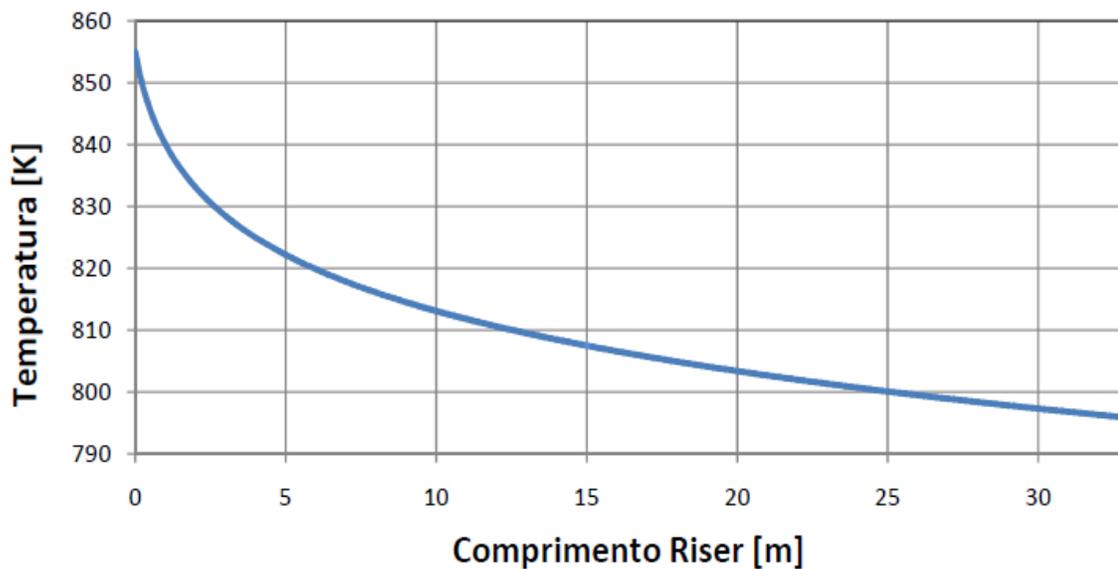


Figura 6.1. Perfil de temperatura no riser.

C

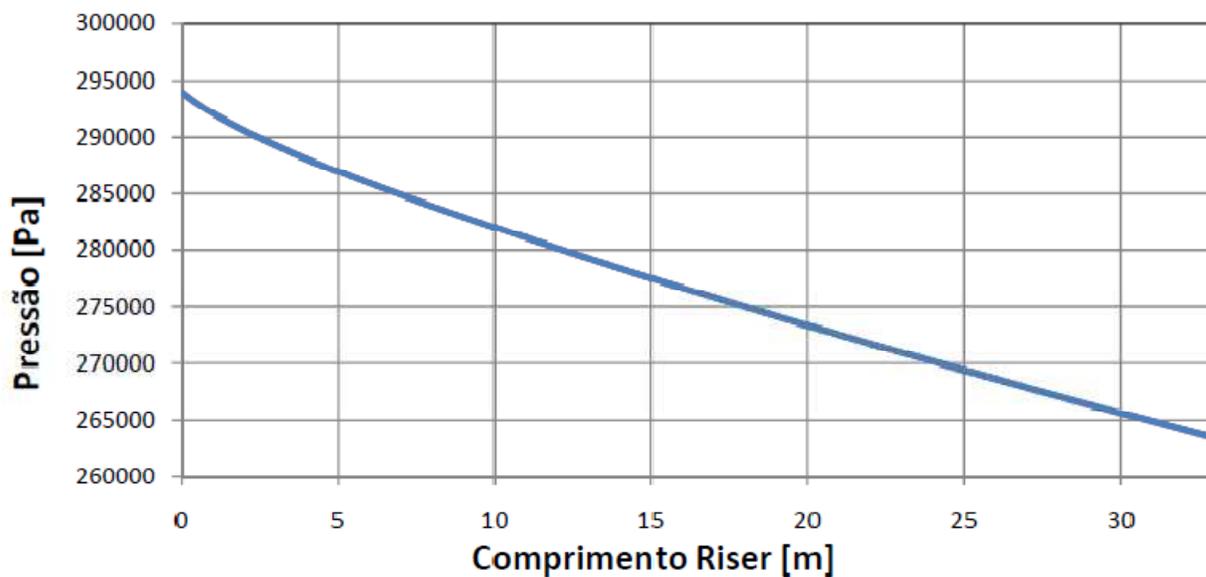


Figura 6.2. Perfil de Pressão no riser.

O rendimento do gásóleo alimentado ao processo é apresentado na figura 6.3 e, os rendimentos dos produtos correspondentes aos lumps usados na modelagem, são mostrados na figura 6.4.

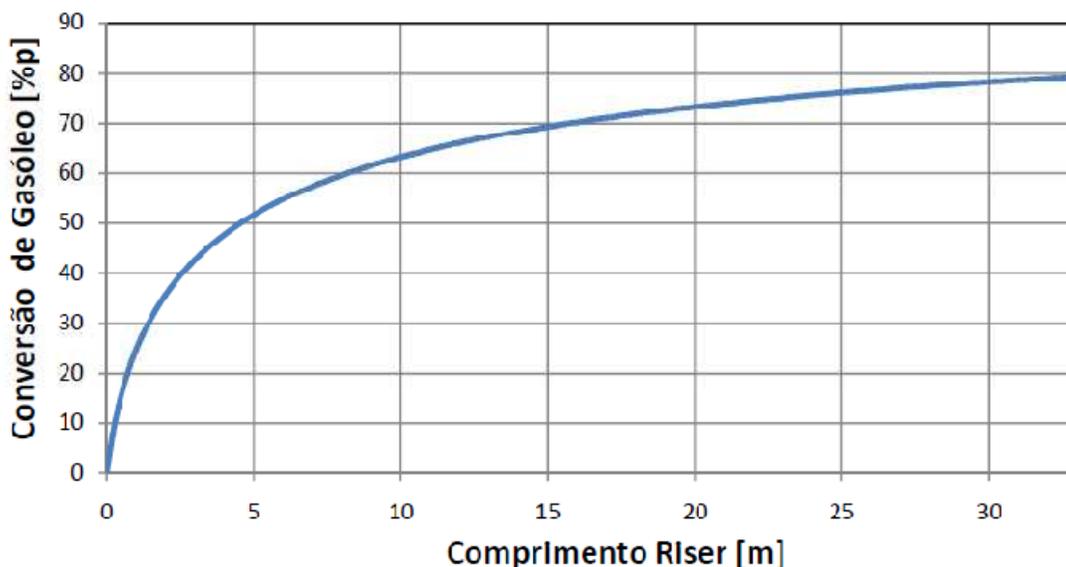


Figura 6.3. Perfil de Conversão do gásóleo no riser.

Uma grande porcentagem do gásóleo alimentado é craqueado nos primeiros 5 metros de altura do riser, o qual concorda com outras simulações de riser (Ali e Rohani 1997, Theologos 1993). Isto se deve principalmente, que na zona de entrada do riser tem-se a maior concentração de catalisador ativo e, como este vem do regenerador, a sua atividade é a maior no reator.

Baseado nos perfis de rendimento, pode se notar que a gasolina não apresenta um máximo de produção ao longo do riser, como se esperaria. Isto é devido ao comprimento do reator. Para um riser mais comprido a predição do simulador mostraria um máximo no rendimento da gasolina.

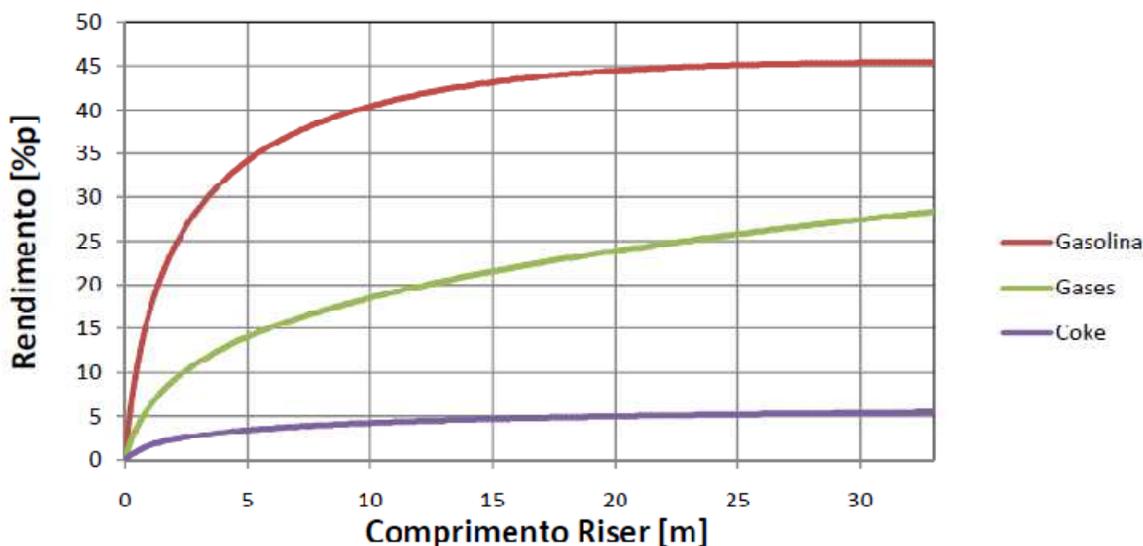


Figura 6.4. Perfil de Conversão dos produtos no riser.

Também, foi estudado o efeito da variação da relação de catalisador/gasóleo (COR) alimentado sobre o rendimento de gasolina e outras variáveis de operação. Na figura 6.5, pode se observar que ao se incrementar o COR obtêm-se maiores temperaturas na saída do riser, o que produz um aumento nas velocidades das reações de craqueamento e portanto um aumento na conversão de gasóleo (Figura 6.6).

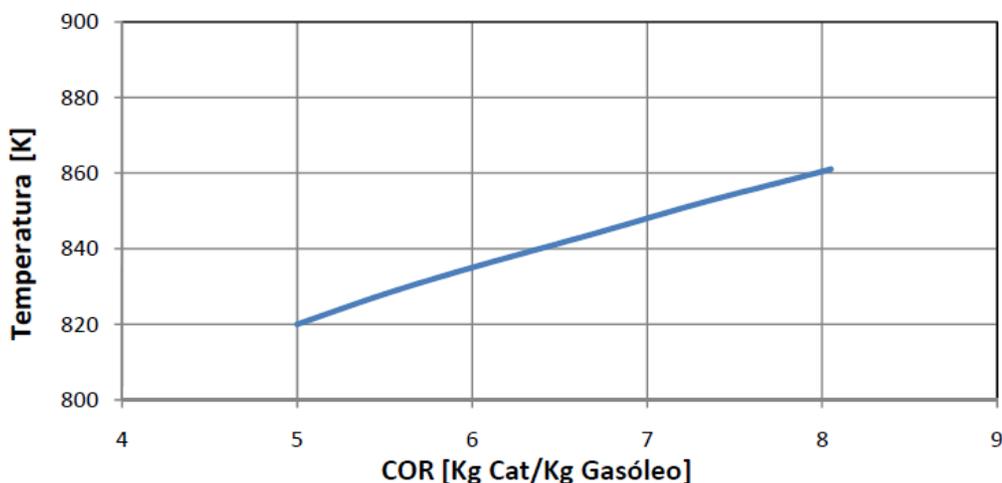


Figura 6.5. Temperatura de saída do Riser vs. Relação catalisador/gasóleo.

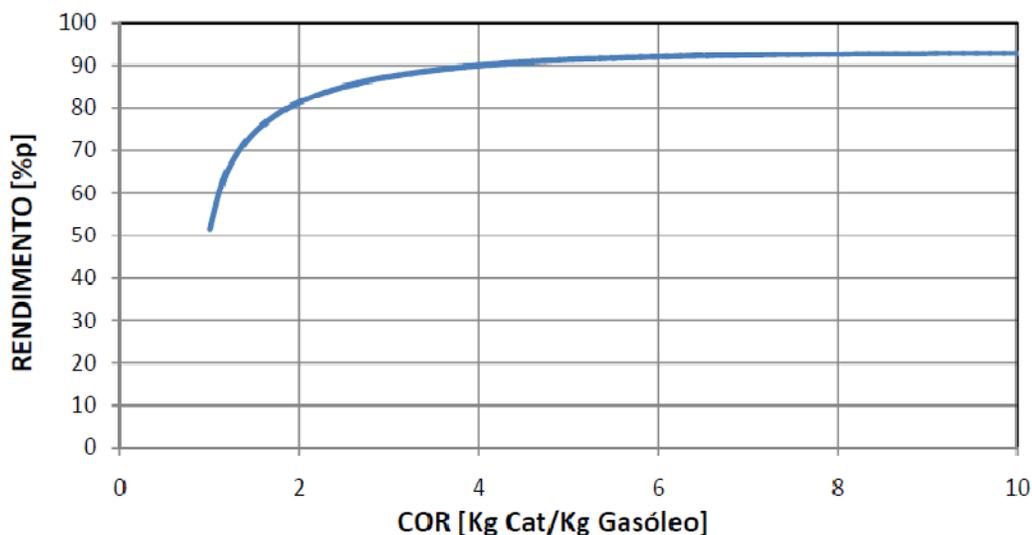


Figura 6.6. Rendimento do gásóleo vs. Relação catalisador/gasóleo.

A figura 6.7 mostra que o rendimento de gasolina atinge um máximo. O valor máximo obtido para a temperatura de catalisador especificada foi de 47% com uma relação de catalisador/gasóleo de 7. É importante observar que este ponto máximo também é função da qualidade da corrente de alimentação (carga), tipo de catalisador e temperatura de entrada do catalisador.

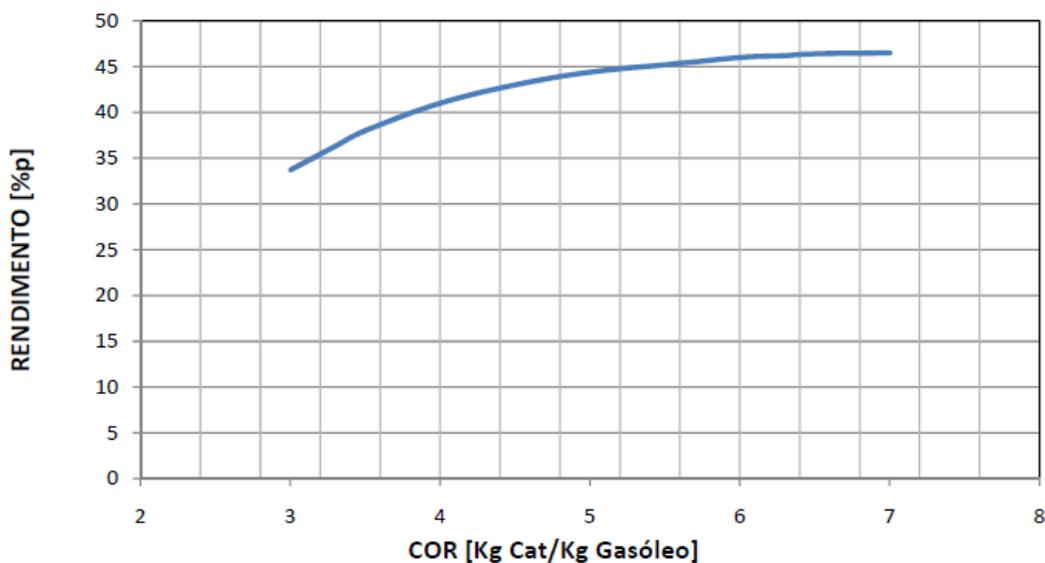


Figura 6.7. Rendimento da gasolina vs. Relação catalisador/gasóleo.

Além dos estudos anteriores, também foram calculados os fatores de deslizamento “Slip Ratio” ao longo do comprimento do riser (Figura. 6.8). Na entrada do

riser são preditos valores altos, e vai diminuindo gradualmente até se estabilizar em um valor de 1.8. Em um riser industrial típico o valor do “slip ratio” está ao redor de 2 (Patience et al, 1992), o qual concorda com os resultados obtidos pelo simulador.

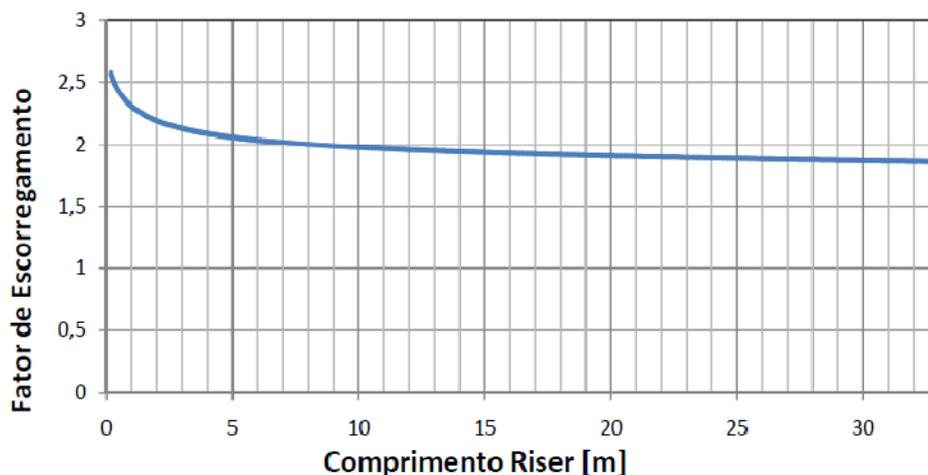


Figura 6.8. Fator de deslizamento VS. Comprimento do riser.

Finalmente, foram calculadas as velocidades do gás e do sólido ao longo do comprimento do riser (Figura 6.9).

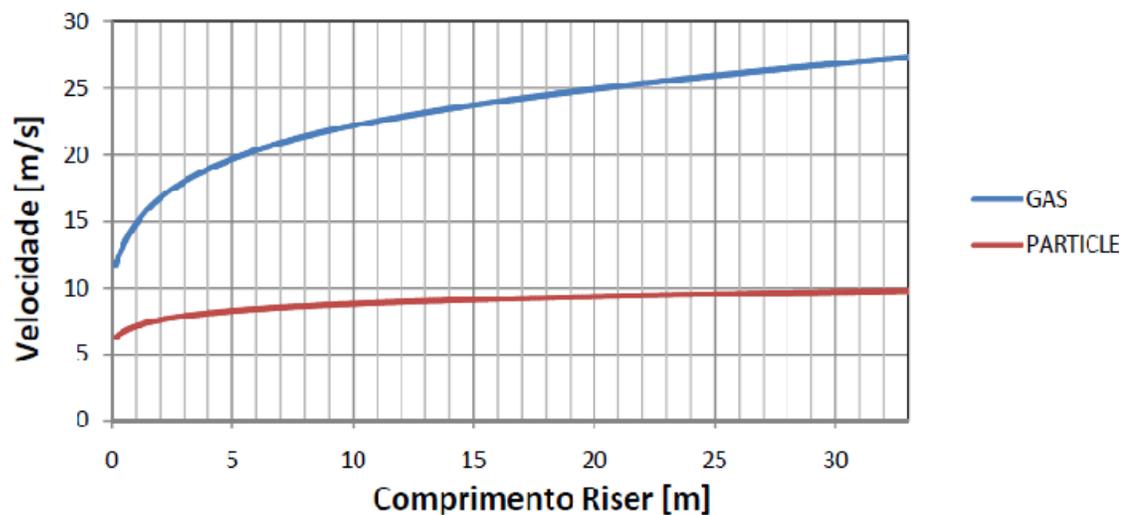


Figura 6.9. Perfil de velocidades do gás e das partículas de catalisador.

6.1.2 Caso de Estudo 2

Tabela 6.6. Comparação dos resultados do simulador com dados industriais do riser para o caso de estudo 2.

| Variável De Comparação | Caso 2 | | |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| | Planta | Calc. | %Desv. |
| Rendimento Gasolina (%p) | 46,9 | 44,36 | -5,20 |
| Rendimento Coque (%p) | 5,34 | 4,98 | -6,70 |
| Temperatura de saída do riser (K) | 808 | 829,71 | 2,70 |

6.1.3 Caso de Estudo 3

Tabela 6.7. Comparação dos resultados do simulador com dados industriais do riser para o caso de estudo 3.

| Variável De Comparação | Caso 3 | | |
|-----------------------------------|--------|-------|--------|
| | Planta | Calc. | %Desv. |
| Rendimento Gasolina (%p) | 43,88 | 44,83 | 0,05 |
| Rendimento Coque (%p) | 5,83 | 5,72 | 0,34 |
| Temperatura de saída do riser (K) | 795 | 795,7 | 0,09 |

6.1.4 Caso de Estudo 4

Tabela 6.8. Comparação dos resultados preditos pelo simulador com dados industriais do riser para o caso de estudo 4.

| Variável De Comparação | Caso 4 | | |
|-----------------------------------|--------|-------|--------|
| | Planta | Calc. | %Desv. |
| Rendimento Gasolina (%p) | 41,78 | 44,76 | 7,10 |
| Rendimento Coque (%p) | 5,69 | 5,35 | -6,00 |
| Temperatura de saída do riser (K) | 806 | 808,9 | -0,40 |

6.2 SIMULAÇÃO DO REGENERADOR.

O regenerador foi simulado usando dados de planta reportados por Dave (2003). As dimensões do regenerador industrial simulado são descritas na tabela 6.9.

Tabela 6.9. Comparação dos resultados preditos pelo simulador com dados industriais do regenerador

| Parâmetro | Valor | Unidade |
|-------------------------|-------|---------|
| Diâmetro Regenerador | 4.52 | m |
| Comprimento Regenerador | 19.34 | m |

A tabela 6.10 apresenta as propriedades físicas e termodinâmicas das substâncias envolvidas nas reações do regenerador (Dave 2003) usados no presente caso de estudo.

Tabela 6.10. Propriedades físicas e termodinâmicas para o regenerador

| Parâmetro | Valor |
|---|----------------------|
| Cp N ₂ (kJ/kmol.K) | 30,530 |
| Cp O ₂ (kJ/kmol.K) | 32,280 |
| Cp H ₂ O (kJ/kmol.K) | 36,932 |
| Cp CO (kJ/kmol.K) | 30,850 |
| Cp CO ₂ (kJ/kmol.K) | 74,400 |
| ΔH_{RXN} CO (kJ/kmol) | $1,087 \times 10^5$ |
| ΔH_{RXN} CO ₂ (kJ/kmol) | $3,933 \times 10^5$ |
| ΔH_{RXN} H ₂ O (kJ/kmol) | $2,42 \times 10^5$ |
| X _{pt} | 0.1 |
| ρ_{cat} (kg/m ³) | 1089.0 |
| C _H (kg/kg) | 0.165 |
| D _p (ft) | 2.0×10^{-4} |

A tabela 6.11 mostra os parâmetros cinéticos utilizados na simulação do regenerador (Arbel et al 1995).

Tabela 6.11 Parâmetros cinéticos empregados no módulo do regenerador.

| Reação | Constante pré-exponencial | Energia de Ativação (E/R [K]) |
|--|---------------------------|-------------------------------|
| B_c | 2512 | 6795 |
| k_C [1/(atm)(s)] | $1,069 \times 10^8$ | 18890 |
| k_{3c} [(kmol CO)/(Kg cat.)(atm ²)(s)] | 117 | 13890 |
| k_{3h} [(kmol CO)/(m ³)(atm ²)(s)] | $5,07 \times 10^{-14}$ | 35555 |

A tabela 6.12 apresenta os resultados das variáveis mais relevantes na operação do regenerador, proporcionados pelo simulador.

Tabela 6.12 Parâmetros cinéticos empregados no módulo do regenerador.

| Variável de comparação | Valor medido | Valor calculado |
|---|--------------|--------------------------|
| Temperatura do regenerador (K) | 930.2 | 930.78 |
| Altura da fase densa(m) | - | 6.452 |
| Coque no catalisador regenerado (kg coque/kg catalisador) | - | $0,55726 \times 10^{-4}$ |
| Vazão de arraste de catalisador(kg/s) | - | 32.609 |
| CO(%Mmol) | | 5.24 |
| CO ₂ (%mol) | 17.7 | 17.92 |

6.3 SIMULAÇÃO DA UNIDADE FCC

Para um determinado estado estacionário todo o calor gerado no regenerador é consumido no riser e o coque gerado no riser é consumido no regenerador. Para a simulação da unidade de FCC foi estabelecido um caso base de estado estacionário com balanço de calor exato e balanço de coque entre o riser e regenerador. O coque no catalisador regenerado (C_{rgc}) foi assumido como 0.001 kg/kg de catalisador (Gupta e Subba Rao, 2001). Todas as simulações da unidade de FCC foram feitas usando este

valor de coque no catalisador regenerado de modo que o nível de temperatura desejado no regenerador possa ser atingido.

O aumento na produção do coque causado pelo incremento da relação do catalisador/gasóleo (COR), aumenta o delta coque (coque no catalisador gasto – coque no catalisador), o qual para um valor fixo de coque no catalisador regenerado (0.1% em peso) aumenta a temperatura do regenerador (figura 6.10). O aumento de temperatura no regenerador aumenta a temperatura na entrada do riser o que aumenta o rendimento dos produtos ao promover as velocidades das reações de craqueamento.

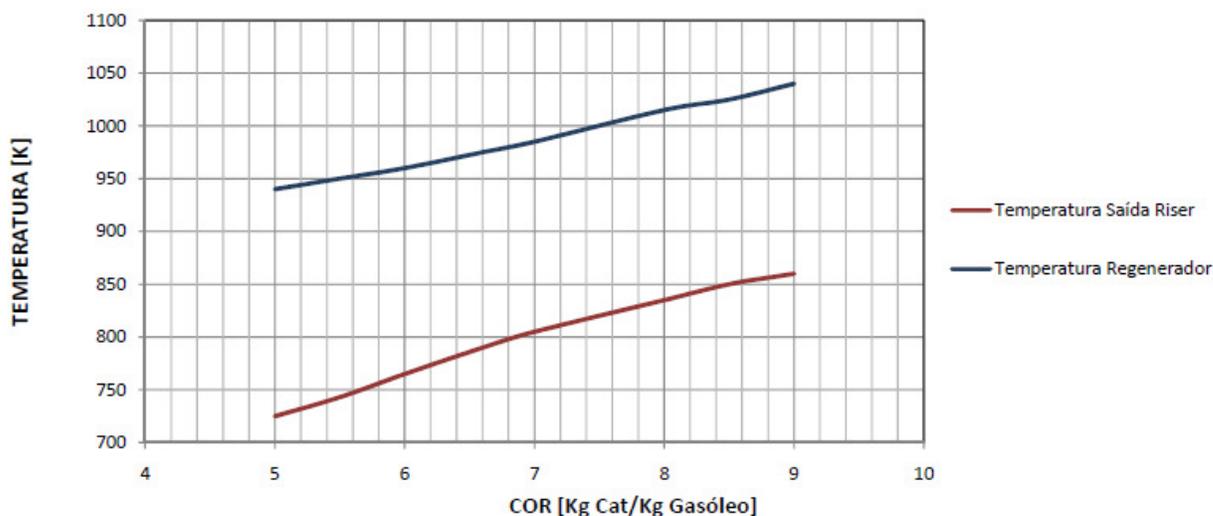


Figura 6.10. Efeito da COR sob as temperaturas do riser e do regenerador.

Apesar de que uma alta temperatura no riser promove as reações de craqueamento secundárias, o rendimento de gasolina do riser continua aumentando com o incremento da COR. O coque no catalisador gasto diminui com o incremento da COR enquanto que a taxa do fluxo de massa do catalisador aumenta com o incremento desta proporção (figura 6.11).

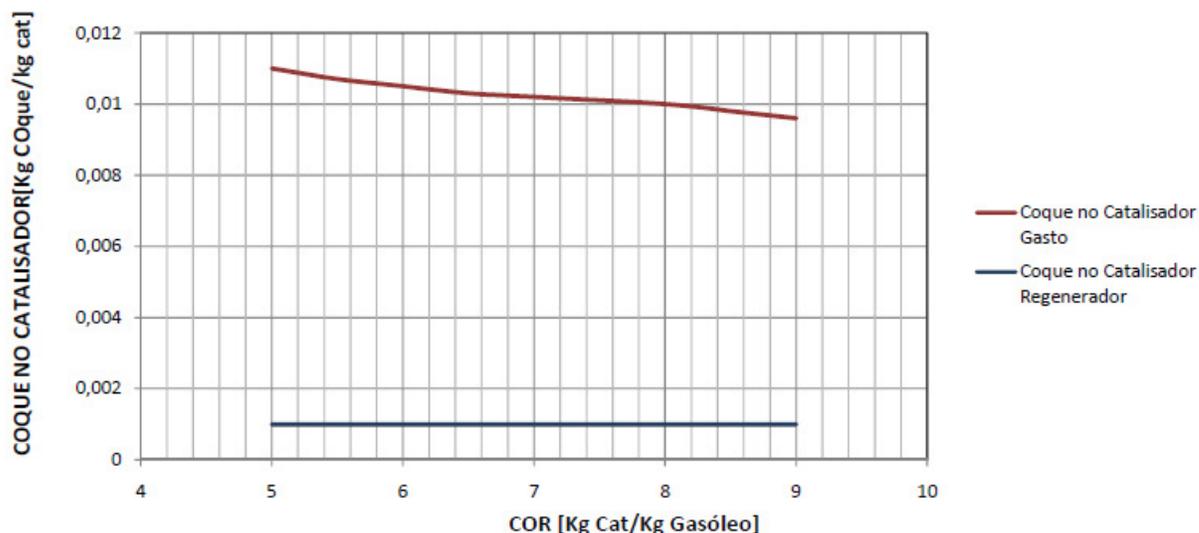


Figura 6.11. Efeito da COR sob a porcentagem de coque no catalisador gasto.

O efeito do fluxo de ar no desempenho da unidade FCC também foi estudado (Figuras 6.12 e 6.13). As figuras mostram que para um fluxo baixo de ar o coque no catalisador regenerado será maior, desde que menos ar está disponível para a combustão do coque no regenerador. Isto produz uma temperatura menor no regenerador assim como na saída do riser. As predições da simulação concordam com as feitas por Han et al. (2000).

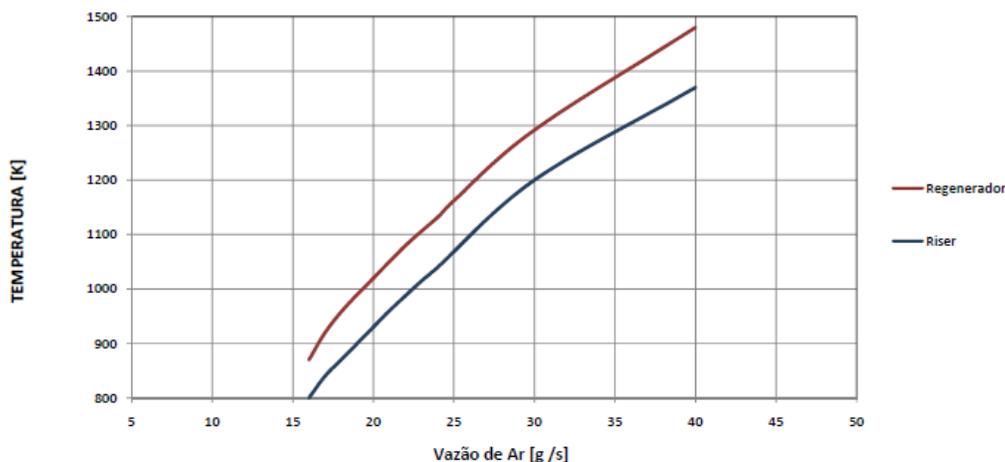


Figura 6.12. Efeito da vazão de ar sob as temperaturas no riser e no regenerador

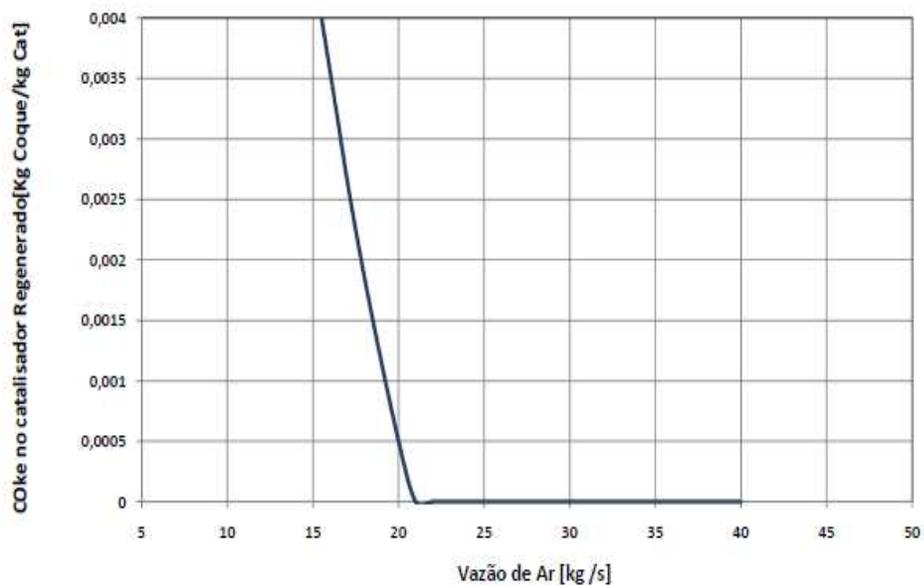


Figura 6.13 Efeito da vazão de ar sob a porcentagem do coque no catalisador regenerado.

CAPÍTULO 7
CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos, os objetivos propostos nesta dissertação foram alcançados, As conclusões dos resultados mais importantes são apresentadas a seguir:

1. Validação do simulador BATPETRO.
 - O desempenho do simulador BATPETRO das unidades de destilação em batelada do GENPES (Desenvolvido paralelamente com este projeto) foi validado utilizando o simulador ASPEN BATCH DISTILLATION®. O BATPETRO apresenta concordância com os tempos de destilação calculados pelo ASPEN BD;
 - Foi analisado o módulo de quebraempseudo-componentes do BATPETRO, e a possível vinculação com o simulador da unidade FCC desenvolvido. Estes podem ser unidos visando a caracterização da corrente de alimentação à unidade FCC.

2. Desenvolvimento do simulador.
 - Neste trabalho foi desenvolvido um simulador modular em FORTRAN 90 que descreve o comportamento em estado estacionário de uma unidade de craqueamento catalítico fluidizado;
 - O riser (reator de craqueamento) foi modelado assumindo mudanças unidimensionais nas variáveis de interesse, combinando o modelo

hidrodinâmico de Patience et al (1992) e um modelo cinético de quatro lumps, onde o coque é um lump independente dos gases;

- O regenerador de catalisador da unidade foi modelado levando em conta as reações de combustão, tanto na fase densa como na fase diluída, assumindo nas duas fases um fluxo pistonado;
- O módulo do riser descreve os perfis de rendimento do gasóleo de alimentação, da gasolina, dos gases e do coque. Também permite conhecer os perfis de temperatura e pressão ao longo do riser;
- O simulador desenvolvido permite fazer estudos dos efeitos da temperatura do catalisador e relação de catalisador/gasóleo sobre o rendimento dos produtos. Os resultados mostram que para as relações de catalisador/gasóleo estudadas, a gasolina passa por um máximo para diferentes temperaturas de entrada do catalisador;
- O simulador desenvolvido permite fazer estudos dos efeitos da Pressão sobre a distribuição das fases densa e diluída no regenerador de catalisador.
- O módulo da unidade FCC permite o estudo das principais variáveis de operação e o efeito da interação entre o reator e o regenerador, assim como a influência no desempenho da unidade.

3. Avanços sobre a interface CAPE OPEN.

- Neste trabalho, foi construída a interface CAPE-OPEN para o módulo do riser desenvolvido em FORTRAN. Isto foi realizado com o assistente para a criação de unidades CAPE-OPEN disponibilizado por CO-LAN (CAPE-OPEN

Laboratories Network), Este assistente roda sobre a plataforma Microsoft Visual Basic 6.0, na qual foi criada a interface gráfica.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Com a finalidade de dar continuidade ao projeto, são apresentadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

1. Testar modelos cinéticos que permitam a descrição de mais produtos das reações de craqueamento. Deve-se testar o modelo de seis lumps desenvolvido por Ou-Guan et al, (2006);
2. Integrar o módulo de cálculo de propriedades e quebra de pseudo-componentes do BATPETRO com o simulador da unidade FCC;
3. Desenvolver um módulo para o cálculo e/ou ajuste de parâmetros visando a construção de um simulador de alta confiabilidade independente da carga à unidade;
4. Desenvolver o código em Visual Basic, necessário para integrar a interface CAPE-OPEN com a DLL do simulador desenvolvido em FORTRAN, conseguindo assim uma unidade de simulação “PLUG-AND-PLAY” compatível com qualquer simulador comercial que tenha disponível a tecnologia CAPE-OPEN.
5. Desenvolver modelos para regeneradores de combustão parcial e total, levando em consideração que nas refinarias brasileiras a maioria dos regeneradores são de combustão parcial.

6. Estender o modelo de estado estacionário a estado dinâmico, com a finalidade de utilizar o desenvolvimento para controle da unidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, H., ROHANI, S., Dynamic Modelling and Simulation of a Riser-Type fluid Catalytic Cracking Unit. *Chemical Engineering Technology*, v. 20, p.118-130, 1997.

ANON, Fluid Catalytic Cracking with Molecular Sieve Catalysts. *Chemical and Petroleum Engineering*, p.12–15, 1969.

APPLE Disponível em
<<http://www.apple.com/science/insidetheimage/palmer/image3.html>>.

ARANDES, M., LASA, H.I., Simulation and multiplicity of steady states in FCCU's. *Chemical Engineering Science*, v.47, n. 9-11, p.25-35, 1992.

ARBEL, A., et al. Dynamic and control of fluidized catalytic crackers. I. Modeling of the current generation of FCC'S. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 34, p.1228-1243, 1995a.

ARBEL, A., et al. Dynamic and control of fluidized catalytic crackers.II. Multiple Steady States and instabilities. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 34, p. 3014-3026, 1995b.

ARIS, R., Reactions in continuous mixtures, *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*, v. 35, p.539–548, 1989.

ARTHUR, J.R., Reaction between carbon and oxygen. *Transactions of the Faraday Society*, v. 47, p.164-178, 1951.

AVIDAN, A. A., EDWARDS, M., OWEN, H. Innovative improvements highlight FCC's past and future. *Oil & Gas Journal*, v.88, n.2, p.33-58, 1990a.

AVIDAN, A.A., SHINNAR, R., Development of catalytic cracking technology, A lesson in chemical reactor desing, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 29, p.931-942, 1990b.

AVIDAN, A.A., FCC is far from being a mature technology. *Oil & Gas Journal*, v. 90, n.10, p.59-67, 1992.

BADER, R., et al., Gas/solid flow patterns in a 30.5 cm diameter circulating fluidized bed. *Circulating Fluidized Bed Technology II*, p123-137, 1988.

BRAUNSCHWEIG, B., PANTELIDES, C., BRITT, I.B., SAMA, S., Process modelling: the promise of open software architecture, *Chemical Engineering Progress*, p 65-76, 2000.

BOLTON, L.W., DAVIDSON, L.F., Recirculation of particles in fast fluidized risers. *Circulating Fluidized Bed Technology II*, editado por Basu, P. e Large, J. F., p.139-146, 1988.

CAMPBELL, D.R. e WOJCIECHOWSKI, B.W., Catalytic cracking of cumene on aging catalysts: I. The mechanism of the reaction, *Journal of Catalysis*, v. 20, n.2, p.217-222, 1971.

CORELLA, J., FERNANDEZ, A. e VIDAL, J.M., Pilot Plant for the Fluid Catalytic Cracking Process: Determination of the Kinetic Parameters of Deactivation of the Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 25, p.554-562, 1986.

CORMA, A., FORMES, V.A., MONTON, J.B., ORCHILLES, A.V., Comparison of the activity, selectivity and decay properties of lay and hylustrable zeolites during the cracking of alkanes, *Applied Catalysis*, v. 12, n.1, p.105-116, 1984.

CORMA, A. e MARTINEZ-TRIGUERO, J., Kinetics of Gas Oil Cracking and Catalyst Decay on SAPO-37 and USY Molecular Sieves, *Applied Catalysis*, v. 118, p.153-162, 1994.

COXSON, P.G., BISCHOFF, K.B. Introduction techniques and applications of cluster analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p.1239-1248, 1987

DE LASA, H.I., Fluidized bed catalytic cracking technology. *Latin American Journal of Chemical Engineering and Applied Chemistry*, v. 12, p.171-184, 1982.

DE LASA, H.I., Influence of the pneumatic transport line in the simulation of a fluidized bed catalytic cracking regenerator, *Latin American Journal of Chemical Engineering and Applied Chemistry*, v. 11, p.139-152, 1981a.

DE LASA, H.I., Analysis of fluidized bed catalytic cracking regenerator models in a industrial scale unit., *Latin American Journal of Chemical Engineering and Applied Chemistry*, v. 59, p.549-553, 1981b.

DE LASA, H.I., GRACE, J.R., The influence of the freeboard region in a fluidized bed catalytic cracking regenerator, *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*, v. 25, n.6, p.984-991, 1979.

DIMIAN, A.C., Integrated desing and simulation of chemical processes. *University of Amsterdam*, Capitulo 2, 2006

ERRAZU, A.F., LASA, H.I., SARTI, F.A., Fluidized bed catalytic cracking regenerator model. Grid effects. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 57, p.191-197, 1979.

EWELL R.B., GADMER, G. Design of Catalytic Cracking by Computers. *Hydrocarbon Process*, v. 57, n.4, p.125, 1978.

FAN, L.S., HWANG, S.J., A heterogeneous model for catalytic reactions in an isothermal pneumatic transport reactor, *Chemical Engineering Science*, v. 36, n10, p1736-1740, 1981a.

FAN, L.S., A homogeneous model for reactant conversions in a vertical pneumatic transport reactor for catalytic reactions, *The Chemical engineering Journal*, v. 21, p 179-185, 1981 b.

FARAG, H., BLASETTI, A., e DE LASA, H., Catalytic cracking with FCCT loaded with tin metal traps. Adsorption Constants for Gas Oil Gasoline and Light Gases. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, p. 3331-3140, 1994.

FENG, W., VYNCKIER, E. e FROMENT, G.F., Single event kinetics of catalytic cracking, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32,p.2997–3005, 1993.

FORD, W.D. et al. Operating cat cracker for maximum profit. *Chemical Engineering Process*, v. 4, p.92-96, 1977.

FORISSIER, M. e BERNARD, J.R., Deactivation of Cracking Catalyst with Vacuum Gas Oil, *Catalyst Deactivation*, Editado por Bartholomew, C.H., e Butt, J.B., p.359-366, 1991

FROMENT, G.F., e BISCHOFF, K.B., Non-steady state behavior of fixed bed catalytic reactors due to catalyst fouling, *Chemical Engineering Science*, v. 16, p.189-201, 1961.

FROMENT, G.F., e BISCHOFF, K.B., (). "Kinetic Data and Product Distribution from Fixed bed Catalytic Reactors Subject to Catalyst Fouling, *Chemical Engineering Science*, v. 17, p. 105-114, 1962

GAO, J., XU, C., LIN, S., YANG, G. e GUO, Y, Simulation of gas-liquid-solid 3-phase flow and reaction in FCC riser reactors, *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal.*, v. 47, p.677-692, 2001.

GATES, B.C., KATZER, J.R. e SCHUIT, G.C., *Chemistry of catalytic processes*, McGraw-Hill, New York, 1979.

GELDART, D., *Gas fluidization technology*. Capítulo 3, Editado por Geldart, Johnn Wiley e Sons Ltda, 1986.

GIANETTO, A., FARAG, H., BLASETTI, A., DE LASA, H., Fluid Catalytic Cracking Catalyst for Reformulated Gasolines. Kinetic Modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, p.3053-3062, 1994.

GRACE, J.R., High-velocity fluidized bed reactors. *Chemical Engineering Science*, v.45, n.8, p.1953-1966, 1990

GREENSFELDER, B.S., VOGEL, H.H., Catalytic cracking of pure hydrocarbons. I. Cracking of paraffins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p.514–520, 1945.

GUPTA, A., SUBBA RAO, D., Model for the performance of a fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor: Effect of feed atomization, *Chemical Engineering Science*, v. 56, p.4489-4503, 2001.

GUPTA, R., KUMAR, V., SRIVASTAVA, V.K., Modeling and simulation of fluid catalytic cracking unit. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 21, n.2, p.95-131, 2005.

GUPTA, R., KUMAR, V., SRIVASTAVA, V.K., A new generic approach for the modeling of fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p.4510-4511, 2007.

GUPTA, R. *Modeling and simulation of fluid catalytic cracking unit*. India: Department of Chemical Engineering, Thapar Institute of Engineering and technology, Deemed University, p.24-28. Tese de Doutorado, 2007.

HANO, T., NAKASHIO, F., KUSUNOKI, K., The burning rate of coke deposited on zeolite catalyst. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 8, n.2, p.127-130, 1975.

HEMLER, C.L., STROTHER, C.W., MCKAY, B.E., MYERS, G.D. Catalytic Conversion of Residual Stocks, *NPRA ANNUAL MEETING*, SAN ANTONIO, TX, 1979.

HORIO, M., Solid distribution and movement in circulating fluidized beds. *Circulating Fluidized Bed Technology II*, editado por Basu, P. Large, J.F., p.47-154, 1988.

JACOB, S.M., A lumping and reaction scheme for catalytic cracking, *AIChE Journal*, v. 22, n.4, p.701-713, 1976.

JOHN, T., e WOJCIECHOWSKI, B.W., Effect of Reaction Temperature on Product Distribution in Catalytic Cracking of Natural Distillates, *Journal of Catalysis*, v. 37, p.348, 1975a.

JOHN, T., e WOJCIECHOWSKI, B.W., On Identifying the Primary and Secondary Products of the Catalytic Cracking of Natural Distillates, *Journal of Catalysis*, v. 37, p.240-250, 1975b.

JUAREZ, J.A., ISUNZA, F.L., RODRIGUEZ, E.A., MAYORGA, J.C.M., “A Strategy for Kinetic Parameter Estimation in the Fluid Catalytic Cracking Process”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, n. 12, p. 5170- 5174,1997.

KNOWLTON, H. W., BECK, R. R., MELNYK, J. J. Operation of the 43-102 type industrial catalytic cracking units using the zeolite-containing catalyst Tseokar-2. *Oil Gas Journal*, v. 68, n.45, p.57–61, 1970.

KRAEMER, D.W., LAROCCA, M., DE LASA, H.I, “Deactivation of Cracking Catalysts in Short Contact Time Reactors: Alternative Models”. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 45, p. 2447-2552, 1990.

KRISHNA, S. A., PARKIN, E. S. Modeling the regenerator in commercial fluid catalytic cracking units. *Chemical Engineering Process*, v.81, p.57-62, 1985.

KUMAR, S., Computer aided simulation of a fluid catalytic unit, Indian Institute of Technology, Kanpur. Tese de mestrado. Faculdade de engenharia química do Indian Institute of Technology, 1987.

KUMAR, et al. process Simulator for an integrated FCC-Regenerator System. *Industrial Engineering and Chemistry*. v.34, p.3737-3748,1995.

KUNII, D., LEVENSPIEL, O., Fluidized reactor models. 1. For bub beds of fine, intermediate and large particles. 2. For the lean phase: freeboard and fast fluidization. *Industrial Engineering & Chemical Research*, v. 29, n.7, p.1226-1234, 1990

KUNII, D., LEVENSPIEL, O. "Fluidization Engineering ", Butterworth – Hienemann Publishers, MA., USA, 1991.

LANSARIN, MARLA AZÁRIO. *Modelagem e simulação da seção de conversão de uma unidade FCC*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, p. 55-59, 99-102. Tese de Doutorado 1997.

LAROCCA, M., NG, S., DE LASA, H., "Cracking Catalyst Deactivation by Nickel and Vanadium Contaminants", *Industrial Engineering & Chemical Research*. v. 29, p. 2181, 1990.

LEE, E. e GROVES, F., Mathematical model of the fluidized bed catalytic cracking plant, *Chemical Engineering Progress*, v. 81, n.4, p.5762, 1985.

LEE, L., YU, S., CHENG, C., PAN, W. Fluidized bed catalytic cracking regenerator modeling and analysis. *Chemical Engineering Journal*. v. 40, p. 71-82, 1989.

LIGURAS, D.K., ALLEN, D.T. Structural models for catalytic cracking. 1. Model compound reactions, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 28, p. 665–673. 1989a.

LIGURAS, D.K., ALLEN, D.T., Structural models for catalytic cracking. 2. Reactions of simulated oil mixtures, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 28. p. 674–683. 1989b.

LIGURAS, D.K., ALLEN, D.T. "Sensitivity of Octane Number to Catalytic Cracking Rates and Feedstock Structure" *AIChE Journal*, v. 36, p. 1617-1621, 1990.

LUYBEN, W. Control of a Distillation Column with a Sharp Temperature Profile, *AIChE Journal*, v. 17, p. 713. 1971.

MARTIN, M. P., TURLIER, P., BERNARD, R., Gas and solid behavior in cracking circulating fluidized beds. *Powder Technology*, v. 70, p, 249-258, 1992.

MAULEON, J. L., COURELLE, J.C. FCC heat balance critical for heavy fuels. *Oil & Gas Journal*. v. 83, p. 64-70. 1985.

MORLEY, K., LASA, H. Regeneration of cracking catalyst. Influence of the homogeneous CO post combustion reaction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.66, p. 570-579, june 1988.

MURPHY, J.R., Evolutionary design changes mark FCC process. *Oil & Gas Journal*, 90(20), p. 49-58, 1992.

NACE, D. M., VOLTZ, S. E. AND WEEKMAN, V. M. "Application of a Kinetic Model for Catalytic Cracking. Effects of Charge Stocks". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 10, p. 530-537, 1971.

OU-GUAN, X., HONG-YE, S., SHENG-JING, M., JIAN, C. 7-lump kinetic model for residual oil catalytic cracking. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, v. 7, n.11, p.1932-1941, 2006.

PARASKOS, J. et al. A kinematic model for catalytic cracking in a transfer line reactor. *Ind Chemical Engineering Process*. v.15, n. 1, p. 165-169, 1976.

PATIENCE et al. Scaling considerations for circulating Fluidized Bed Risers. *Powder Technology*, v.72, p.31-39, 1992.

PITAUULT, I. NEVICATO, D., FORRICIER, M. BERNARD, J.R., 1994, Kinetic Model Based on a Molecular Description for Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 49, No. 24A, pp. 4249-4262, 1994.

PRATT, K. C., Catalytic reactions in transport reactors. *Chemical Engineering Sciences*, v. 29, p. 747-751, 1974.

QUAM R.J., JAFFE S.B., Structure-oriented lumping: describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 31 (1992), pp. 2483–2497.

RHODES, M. J. Measurements of radial & axial solids flux variations in the riser of a circulating fluidized beds. *Circulating Fluidized Bed Technology II*, Editado por Basu, P. e Large, J. F. p. 155-164. 1988.

SADEGHBELGI, R. Estimating hydrogen on FCC coke. *Hydrocarbon Processing.*, p. 38-39, february 1991.

SHAH, V. T. A kinematic model for an adiabatic transfer line catalytic cracking reactor. *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development.* v.16, n.1, p.89-94,1977.

SZEPE, S., LEVENSPIEL, O., "Catalyst Deactivation", *Chemical Reaction Engineering, Proceeding of the Fourth European Symp.*, Brussels, Pergamon Press, Oxford, 265 1971.

TAKATSUKA, T., SATO, S., MORIMOTO, Y.,HASHIMOTO, H. A reaction model for fluidized-bed catalytic cracking of residual oil. *International Chemical Engineering.* v.24, n.1, p.107-116,1987.

THEOLOGOS, K.N., MARKATOS, N. C. Modelling of flow and heat transfer in a fluidized catalytic cracking reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Journal.* v, 70, n.A3, p.239-245, 1992.

THEOLOGOS, K. N., MARKATOS, N. C. Advanced modeling of fluid catalytic cracking riser-type reactors. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 1, v. 39, n.6, p.1007-1017,1993.

TURLIER, P., M. FORISSIER, et al. (1993). "CATALYST FOULING BY COKE FROM VACUUM GAS OIL IN FCC REACTORS." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 206: 18-PETR.

VARGHESE, P., VARMA, A. Catalytic reactions in transport-line reactors. *Chemical Engineering Sciences.* v.34,p. 337-343,1979.

VENUTO, P.; HABIB, E. Catalyst feedstock engineering interactions in fluid catalytic cracking. *Catalyst reviews: Science and engineering*, v. 18, p. 1-150, 1978.

VENUTO, P.B.. AND HABIB. E.T. " Fluid Catalytic Cracking With Zeolite Catalyst" Marcel Dekker, New York, 1979.

VYNCKIER, E. AND FROMENT, G.F, "Modeling of the Kinetics of Complex Processes Based Upon Elementary Steps. In *Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*. Edited by Astarita, G, and Sandlers, S.I., p. 131-161, 1991.

VIITANEN, P. I., Tracer studies on a riser reactor of a fluidized catalyst cracking plant. *Industrial and Engineering Chemistry Journal*. v.32, n.4, p.577-583,1993.

WEEKMAN, V. W., NACE, D. M.Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving and fluid-bed reactors. *American Institute of Chemical Engineers Journal*., v.16, n.3, p.397-404, 1970.

WEISZ, P. B., GOODWIN, R. D. Combustion of carbonaceous deposits within porous catalyst particles I. Diffusion controlled kinetics. *Journal of Catalysis*, v.2, p.397-404, 1963.

WEISZ, P. B. Combustion of carbonaceous deposits within porous catalyst particles III. The C02/CO product ratio. *Journal of Catalysis*, v.6, p.425-430, 1966a.

WEISZ, P. B. GOODWIN, R.D., Combustion of carbonaceous deposits within porous catalyst particles II. Intrinsic burning rate. *Journal of Catalysis*, v.6, p.227-236, 1966b.

WILSON, J.W. *Fluid Catalytic Cracking Technology and Operation*. Oklahoma: PennWell Publishing Co, 1997.

WOJCIECHOWSKI, B.W., "A Theoretical treatment of catalyst decay", *Canadian Journal of Chemical Engineering*., 46, pp48-52, 1968.

WOJCIECHOWSKI, B.W., "The kinetic foundation and practical application of the time on stream theory of catalyst decay", *Catalyst reviews: Science and engineering*, v. 1, p. 79-113, 1974.

WOJCIECHOWSKI, et al. "Two theoretical potential models and the elastic scattering of ^{16}O from $^{63,65}\text{Cu}$ at 40--46 MeV." *Journal Name: Phys. Rev., C; (United States); Journal Volume: 17:6: Medium: X; Size: Pages: 2126-2135.* 1978.

YATES, J. G., *Fundamentals of Fluidized-bed Chemical Process*. Butterworths Monographs in Chemical Engineering, 1983.

Yen, L., Wrench, R., and Ong, A., "Reaction Kinetic Correlation for Predicting Coke Yield in Fluid Catalytic Cracking". Presented at the Katalistisks' 8th Annual Fluid Catalytic, 1987.

ZHENG, Y. Y. Dynamic modeling and simulation of a catalytic cracking unit. *Computers Chemical Engineering*. v.18, n.1, p.39-44, 1994.