

DINÂMICA E ESTABILIDADE DE UM CONVERSOR DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE RESÍDUO

Mônica Einsfeldt

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Jr., D.Sc.

Prof. Enrique Luis Lima, D.Sc.

Prof. Darci Odloak, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
ABRIL DE 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

EINSFELDT, MÔNICA

Dinâmica e Estabilidade de um Conversor de Craqueamento Catalítico de Resíduo [Rio de Janeiro] 2005

XVIII, 130 p., 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2005)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Craqueamento Catalítico 2. Modelo Dinâmico 3. Análise Não Linear

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Ao meu Amado

“Vem depressa, amado meu.”

Cantares de Salomão 8:14

“O Espírito e a noiva dizem: Vem!

Aquele que ouve, diga: Vem!”

“Vem, Senhor Jesus!”

Apocalipse 22:17,20

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Evaristo e Príamo, pai e irmão deste trabalho. Um, com sua experiência, dirigindo, alertando e corrigindo. Outro, com sua persistência, construindo, incentivando e concluindo.

Aos meus gerentes na Engenharia Básica do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras, pela liberação em tempo parcial para este trabalho, mesmo em face de tantas demandas de projetos.

Aos meus colegas e consultores, Fusco, pelas proveitosas discussões sobre a cinética de craqueamento, e Sandes, pela prontidão em disponibilizar dados de testes industriais.

À desenhista Márcia, sempre rápida e solícita na edição de imagens.

Aos meus amigos, de perto e de longe, pelo suporte e encorajamento nos momentos mais extenuantes do trabalho.

Sobretudo, aos meus pais, pelo amor, cuidado e proteção, os mesmos de quando eu ainda era uma estudante, o que, de certa forma, voltei a ser durante este período.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DINÂMICA E ESTABILIDADE DE UM CONVERSOR DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE RESÍDUO

Mônica Einsfeldt

Abril/2005

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Programa: Engenharia Química

Este trabalho realiza uma investigação preliminar do comportamento não linear de um conversor de craqueamento catalítico operando em modo de combustão total ao qual foi acrescentado um resfriador de catalisador. Aplica a teoria de bifurcações e a técnica de continuação paramétrica, através de método de predição-correção, como implementado no programa computacional Auto 97 em ambiente operacional Linux. É avaliada, assim, a influência do fator de caracterização de carga, vazão de ar de combustão, atividade do catalisador, temperatura de carga e operação com resfriador de catalisador na estabilidade e multiplicidade de estados estacionários do processo.

Adicionalmente, desenvolve um modelo matemático para a simulação dinâmica de um conversor de craqueamento catalítico de resíduo a ser futuramente utilizado na análise não linear detalhada deste processo. O modelo é adaptado ao PAC^{RC} (Conversor Avançado Petrobras para Craqueamento de Resíduo). Um simulador dinâmico é gerado em linguagem Fortran incluindo *riser*, vaso separador/retificador, regenerador (fases densa e diluída), resfriador de catalisador e *IsoCat*[®]. O sistema de equações diferenciais é integrado numericamente pelo método *backward differentiation formulas* (BDF) conforme implementado na rotina DDASSL. Os resultados obtidos são comparados com dados de testes industriais da unidade de craqueamento catalítico de resíduo da Refinaria de Capuava (RECAP) da Petrobras.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DYNAMICS AND STABILITY OF A RESID CATALYTIC CRACKING CONVERTER

Mônica Einsfeldt

April/2005

Advisors: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Department: Chemical Engineering

This work performs a preliminary research on the non linear behavior of a catalytic cracking converter operating in total combustion mode, to which a catalyst cooler was added. It applies bifurcation theory and parametric continuation technique through the predictive-corrective method as implemented in Auto 97 computational program in Linux operational system. Thus, the influence of feedstock characterization factor, combustion air flow rate, catalyst activity, feed temperature and catalyst cooler operation on the stability and multiplicity of process steady states is evaluated

In addition, it presents a mathematical model for the dynamic simulation of a resid catalytic cracking converter to be used for detailed non linear analysis of this process. The model is adapted to PAC^{RC} (Petrobras Advanced Converter for Resid Cracking). A dynamic simulator is generated in Fortran language including riser, disengager/stripper, regenerator (dense and dilute phases), catalyst cooler and *IsoCat*TM. The differential equations system is numerically integrated by the backward differentiation formulas (BDF) method as implemented in DDASSL subroutine. Results are compared to industrial test runs in the resid catalytic cracking unit of Petrobras' Capuava refinery.

Índice

Resumo	v
Abstract	vi
Índice	vii
Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xiii
Nomenclatura	xiv
Capítulo 1 Introdução	1
1.1 O craqueamento catalítico no refino de petróleo	1
1.2 Objetivo do trabalho	2
1.3 Estrutura da dissertação	3
Capítulo 2 O processo de craqueamento catalítico	5
2.1 Breve histórico do desenvolvimento do processo	5
2.2 Descrição do PAC ^{RC}	14
2.2.1 Descrição do processo	14
2.2.1.1 Sistema de dispersão de carga	14
2.2.1.2 Sistema de <i>lift</i>	15
2.2.1.3 Sistema de reação	16
2.2.1.4 Sistema de retificação	17
2.2.1.5 Sistema de regeneração	17
2.2.1.6 Sistema de resfriamento de catalisador	18
2.2.1.7 Sistema <i>IsoCat</i> [®]	19
2.2.1.8 Sistema auxiliares	20
2.2.2 Características dos principais equipamentos	22
2.2.2.1 Dispensor de carga <i>UltraMist</i> [®]	22
2.2.2.2 <i>Riser</i>	23
2.2.2.3 Sistema Petrobras de Separação Avançada (PASS [®])	24
2.2.2.4 Retificador	25
2.2.2.5 Regenerador	26
2.2.2.6 Resfriador de catalisador	28
2.2.2.7 <i>IsoCat</i> [®]	29
2.3 Reações	31
2.3.1 Craqueamento	31

	2.3.1.1 Craqueamento catalítico	31
	2.3.1.2 Craqueamento térmico	32
	2.3.1.3 Formação de coque	33
	2.3.2 Combustão do coque	34
2.4	O catalisador	35
2.5	Fluidodinâmica do processo	37
2.6	Variáveis operacionais	38
	2.6.1 Temperatura de carga	38
	2.6.2 Temperatura de reação	39
	2.6.3 Temperatura de fase densa do regenerador	40
	2.6.4 Temperatura de fase diluída do regenerador	41
	2.6.5 Conversão	41
	2.6.6 Relação catalisador/óleo	42
Capítulo 3	Revisão bibliográfica	44
3.1	Introdução	44
3.2	Modelagem do processo	44
3.3	Modelagem de equipamentos	49
	3.3.1 <i>Riser</i>	49
	3.3.2 Regenerador	53
3.4	Análise não linear do processo	54
Capítulo 4	Análise preliminar do comportamento não linear do processo	56
4.1	Introdução	56
4.2	Modelo simplificado do processo	56
	4.2.1 Hipóteses simplificadoras	57
	4.2.2 Balanço de coque	57
	4.2.2.1 Seção de reação	57
	4.2.2.2 Seção de regeneração	58
	4.2.3 Balanço entálpico	59
	4.2.3.1 Seção de reação	59
	4.2.3.2 Seção de regeneração	59
	4.2.4 Método de resolução	60
	4.2.5 Ajuste do modelo	60
	4.2.6 Respostas a perturbações	62
4.3	Análise não linear	63

4.3.1	Método e ferramenta	63
4.3.2	Variação do fator de caracterização de carga	64
4.3.3	Variação da vazão de ar de combustão	64
4.3.4	Variação da atividade do catalisador	66
4.3.5	Variação da temperatura de carga	66
4.3.6	Operação com resfriador de catalisador	67
4.4	Comentários finais	67
Capítulo 5	Desenvolvimento de modelo	69
5.1	Introdução	69
5.2	Seção de reação	70
5.2.1	Região de <i>lift</i> do <i>riser</i>	71
5.2.2	Região de reação do <i>riser</i>	72
5.2.2.1	Balanço de coque	72
5.2.2.2	Balanço entálpico	73
5.2.3	Vaso separador e PASS®	73
5.2.4	Retificador	74
5.2.4.1	Balanço de coque	74
5.2.4.2	Balanço entálpico	75
5.3	Seção de regeneração	75
5.3.1	Regenerador	76
5.3.1.1	Fase densa	78
5.3.1.2	Fase diluída	84
5.3.2	Resfriador de catalisador	88
5.4	Método de resolução	89
Capítulo 6	Resultados de simulações	90
6.1	Introdução	90
6.2	Parâmetros do modelo	90
6.2.1	Dimensões de equipamentos	91
6.2.2	Caracterização da carga e do catalisador	91
6.2.3	Constantes cinéticas	92
6.2.4	Propriedades termodinâmicas	92
6.2.5	Condições operacionais	93
6.2.6	Parâmetros diversos	94
6.2.7	Parâmetros de ajuste	95
6.2.7.1	Rendimento de coque	95

6.2.7.2	Taxa relativa de combustão catalítica do monóxido de carbono	95
6.2.7.3	Perdas de calor para o ambiente	96
6.3	Reprodução de testes industriais	96
6.4	Impacto do resfriamento de catalisador	98
6.5	Comentários finais	101
Capítulo 7	Conclusões e sugestões	103
7.1	Conclusões	103
7.2	Sugestões para trabalhos futuros	104
7.2.1	Modelo do conversor	104
7.2.2	Análise não linear do processo	105
	Referências bibliográficas	106
	Anexo	112

Índice de figuras

Figura 2.1	Unidade industrial do processo Houdry com reatores catalíticos de leito fixo em primeiro plano	6
Figura 2.2	Topo do regenerador em unidade de FCC em Baton Rouge	7
Figura 2.3	Primeiro HOC entrou em operação em 1961	8
Figura 2.4	Modelo Ultra Orthoflow em refinaria na Philadelphia	9
Figura 2.5	Primeiro RCC entrou em operação em 1983	10
Figura 2.6	Primeiro R2R, em Aichi, Japão	11
Figura 2.7	Resfriador de catalisador: (a) Vaporização ascendente. (b) Vaporização descendente	12
Figura 2.8	Montagem de resfriador de catalisador para o <i>IsoCat</i> [®]	13
Figura 2.9	PAC ^{RC}	14
Figura 2.10	Vistas em elevação e planta dos dispersores <i>UltraMist</i> [®]	22
Figura 2.11	Esquema do Sistema Petrobras de Separação Avançada (PASS [®])	24
Figura 2.12	Distribuidor de ar e distribuidor de catalisador gasto	27
Figura 2.13	Resfriador de catalisador	28
Figura 2.14	Sistema <i>IsoCat</i> [®]	30
Figura 3.1	Esquema reacional de craqueamento com dez pseudo-componentes ..	52
Figura 4.1	Previsão de coque no catalisador gasto e regenerado para o caso com ajuste da queima de coque	61
Figura 4.2	Simulação das temperaturas de reação e regeneração para aumento em degrau na temperatura do óleo (carga)	62
Figura 4.3	Simulação das temperaturas de reação e regeneração com óleo (carga) mais leve	63
Figura 4.4	Diagrama de soluções para variação no fator de caracterização de Carga (FSF, % peso)	65
Figura 4.5	Diagrama de bifurcação para variação na vazão de ar de combustão ...	65
Figura 4.6	Diagrama de bifurcação para variação na atividade do catalisador	66
Figura 4.7	Diagrama de bifurcação para variação na temperatura do óleo (carga)	67
Figura 4.8	Diagrama de bifurcação para operação com e sem resfriador de calor em diferentes temperaturas de óleo (carga)	68
Figura 5.1	Esquema das seções do conversor	70

Figura 5.2	Esquema das seção de reação	71
Figura 5.3	Esquema das seção de regeneração	76
Figura 6.1	PAC ^{RC} da RECAP	91
Figura 6.2	Resposta da temperatura nas fases densa e diluída do regenerador para redução na circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador.....	100
Figura 6.3	Resposta da temperatura na saída do <i>riser</i> e no retificador para redução na circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador.....	100
Figura 6.4	Resposta da temperatura de catalisador frio para o regenerador para redução na circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador.....	101
Figura 6.5	Resposta do coque no catalisador gasto e regenerado para redução na circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador.....	102

Índice de tabelas

Tabela 3.1	Resumo de modelos para o FCC encontrados na literatura	50
Tabela 4.1	Caso base de condições operacionais e dados de processo	60
Tabela 4.2	Comparação das previsões do modelo com o caso base	61
Tabela 6.1	Comparação das previsões do modelo para o teste de combustão total	97
Tabela 6.2	Comparação das previsões do modelo para o teste de combustão parcial	97

Nomenclatura

Símbolo	Definição	Unidade
A	área de troca térmica	m^2
API	densidade API	$^{\circ}\text{API}$
c	concentração	$\frac{\text{kgmol}}{m^3}$
C	coque no catalisador	% peso
Cp	capacidade calorífica	$\frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}}$
Cp	capacidade calorífica	$\frac{\text{btu}}{\text{lb} \cdot ^{\circ}\text{F}}$
$d_{15,6/15,6}$	densidade a 15,6 °C / 15,6 °C	-
$d_{20/4}$	densidade a 20 °C / 4 °C	-
E	energia de ativação	$\frac{\text{kcal}}{\text{kgmol}}$
FSF	fator de caracterização de carga	% peso
h	altura	m
ΔH	variação de entalpia	$\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$
$\Delta H_{\text{comb},l}$	calor de combustão ao componente	$\frac{\text{kcal}}{\text{kgmol}}$
ΔH_{craaq}	calor da reação de craqueamento	$\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$
I	inventário de catalisador	kg
k_C	constante global de queima do carbono	$\frac{1}{\text{bar} \cdot \text{min}}$
k_{C0}	fator pré-exponencial da constante global de queima do carbono	$\frac{1}{\text{bar} \cdot \text{min}}$
k_k	constante cinética de combustão	
k_{k0}	fator pré-exponencial da constante cinética de combustão	
k_{qc0}	fator pré-exponencial da constante cinética de queima do coque	$\frac{\text{kg}_{\text{co}} \cdot m^3}{\text{kg}_c \cdot \text{kgmol} \cdot \text{min}}$
k_{ret}	coeficiente do retificador	% peso

K_w	fator de caracterização de Watson	-
M	vazão mássica	$\frac{\text{kg}}{\text{min}}$
MAT	atividade do catalisador	% peso
n	vazão molar	$\frac{\text{kgmol}}{\text{min}}$
N	quantidade molar	kgmol
P	pressão	bar
$PEMC$	ponto de ebulição médio cúbico	R
$PEMV$	ponto de ebulição médio volumétrico	°C
P_p	pressão parcial	bar
PM	peso molecular	$\frac{\text{kg}}{\text{kgmol}}$
Q	carga térmica	$\frac{\text{kcal}}{\text{min}}$
r	taxa da reação	$\frac{\text{kg}}{\text{min}}$
R	constante universal dos gases ideais, 1,987	$\frac{\text{kcal}}{\text{kgmol} \cdot \text{K}}$
R	constante universal dos gases ideais, 0,08314	$\frac{\text{m}^3 \cdot \text{bar}}{\text{kgmol} \cdot \text{K}}$
RCC	resíduo de carbono Conradson	% peso
RCR	resíduo de carbono Ramsbottom	% peso
S	área da seção transversal	m^2
t	tempo	min
T	temperatura	°C
T	temperatura	K
T	temperatura	°F
t_c	tempo de contato na região de reação do <i>riser</i>	s
ΔT_{sep}	queda de temperatura no vaso separador entre a saída dos pseudo-ciclones e o retificador	°C
U	coeficiente global de troca térmica	$\frac{\text{kcal}}{\text{min} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{°C}}$

v	velocidade linear	m/s
V	volume	m ³
X	conversão	–
z	fração molar	–
β	relação de Arthur	–
β_0	fator pré-exponencial da relação de Arthur	–
ε	fração de vazios no leito	–
η	rendimento	% peso
λ	fração mássica de hidrogênio no coque	–
v	coeficiente estequiométrico	–
Δv	variação da quantidade de moles de gases na reação	–
ρ	massa específica	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
χ	taxa relativa de combustão catalítica do monóxido de carbono	–

Subscrito Definição

ad	coque aditivo
ads	adsorção do coque
ag	água
al	água líquida
amb	ambiente
ar	ar de combustão
av	água vaporizada
c	catalisador
C	carbono
ca	catalisador arrastado
cd	catalisador da fase diluída do regenerador
cf	catalisador frio do resfriador para o regenerador
cg	catalisador gasto

ci	catalisador do <i>IsoCat</i> [®]
cin	coque cinético
cir	circulação
co	coque
CO	monóxido de carbono
CO ₂	dióxido de carbono
comb	combustão
cq	catalisador quente para o resfriador de catalisador
cr	catalisador regenerado
craq	craqueamento
ct	catalisador (circulação) total
den	fase densa do regenerador
des	dessorção do coque
dil	fase diluída do regenerador
e	entra
fc	formação de coque
gc	gases de combustão
H ₂	hidrogênio
H ₂ O	água
mc	mistura de catalisador na região de <i>lift</i> do <i>riser</i>
ml	média logarítmica
N ₂	nitrogênio
o	óleo (carga)
O ₂	oxigênio
ol	óleo (carga) líquido
ov	óleo (carga) vaporizado
pg	produtos gasosos
qc	queima do coque
rc	resfriador de catalisador
reg	regenerador
ret	retificador
RG	regeneração
ris	<i>riser</i>
RX	reação (de craqueamento)
s	sai
sup	superfície do catalisador

va vaporização da água
vo vaporização do óleo (carga)

β relação de Arthur

Índice Definição

k reação de combustão:
1 parcial do carbono
2 total do carbono
3 do monóxido de carbono
3c heterogênea do monóxido de carbono
3h homogênea do monóxido de carbono
4 do hidrogênio

l componente dos gases de combustão:
1 monóxido de carbono
2 dióxido de carbono
3 oxigênio
4 nitrogênio
5 água

Capítulo 1

Introdução

1.1 O craqueamento catalítico no refino de petróleo

Na indústria de refino de petróleo os principais derivados obtidos são o gás liquefeito de petróleo (GLP), a nafta (principal componente da gasolina), o diesel e o óleo combustível. Para a obtenção destes produtos o óleo cru deve ser separado em faixas de compostos de interesse. Com esta finalidade é inicialmente submetido a uma separação físico-química por destilação em condições de pressão próximas à atmosférica. A quantidade de produtos obtida através do processo de destilação atmosférica não corresponde à demanda do mercado, sendo necessário reduzir a quantidade do produto mais pesado (óleo combustível) e aumentar a quantidade de produtos mais leves, especialmente o GLP.

Por conseguinte, a corrente mais pesada obtida na destilação atmosférica, o resíduo atmosférico, é, então, enviada a um segundo processo de destilação, desta vez a vácuo. A redução da pressão permite a separação de correntes intermediárias/pesadas adicionais, os gasóleos, sem a necessidade de elevação excessiva da temperatura, que levaria a degradação térmica destas correntes. O resíduo de vácuo é destinado à produção de óleo combustível, enquanto que correntes de gasóleo são enviadas a um processo de transformação química, o

craqueamento catalítico fluido (FCC, do inglês *Fluid Catalytic Cracking*), para obtenção de produtos mais leves.

A unidade de craqueamento catalítico fluido processa frações intermediárias e pesadas de petróleo, gerando produtos mais leves por reações químicas de quebra das moléculas de hidrocarbonetos e outros compostos existentes na carga. No conversor ocorrem as reações químicas catalisadas por sólidos particulados. Também no conversor os produtos são separados dos sólidos e enviados para a seção de fracionamento e recuperação de gases, onde as diversas frações de interesse são obtidas por separações físico-químicas (destilação e absorção). Posteriormente os produtos são enviados para a seção de tratamentos, na qual especificações de produto, especialmente as ligadas a teor de compostos com enxofre, são corrigidas.

MITCHELL, JR., HOFFMAN *et al.* (1993) citam que a adição de resíduo à carga do FCC data pelo menos da década de 50. Naquela época seu propósito era acrescentar calor à unidade quando necessário, ou como um meio de descarte. Na década de 70 duas tendências levaram à necessidade de processar mais resíduo: o rápido aumento do custo do petróleo e o fato de que o próprio petróleo produzido estava se tornando mais pesado. Desde então o craqueamento de resíduo tem crescido ininterruptamente. Segundo LETZSCH e LAURITZEN (2004), representa atualmente aproximadamente 15 % da capacidade mundial de craqueamento instalada.

Como os benefícios econômicos de uma refinaria podem ser consideravelmente aumentados pela implementação de estratégias de controle e otimização adequadas no processo de craqueamento catalítico, o estudo e a compreensão de seu comportamento, tanto estático quanto dinâmico, continua sendo um tópico de interesse na indústria de refino de petróleo.

1.2 Objetivo do trabalho

O objetivo do presente trabalho é desenvolver um modelo matemático dinâmico para um conversor de craqueamento catalítico de resíduo específico, o PAC^{RC} (Conversor Avançado Petrobras para Craqueamento de Resíduo), que possibilite a investigação de seu comportamento não linear, especialmente a existência de multiplicidade de estados estacionários e oscilações auto-sustentadas. São, então, desenvolvidos modelos matemáticos para os seguintes equipamentos deste processo: *riser*, vaso

separador/retificador, regenerador (fases densa e diluída) e resfriador de catalisador. O modelo permite estudar a influência de parâmetros e variáveis operacionais na estabilidade dos estados estacionários. A solução é obtida utilizando a rotina DDASSL (PETZOLD, 1983) como ferramenta de integração numérica do sistema de equações algébrico-diferenciais.

A conveniência de um tal modelo para um estudo mais detalhado é ressaltada a partir de uma investigação preliminar do comportamento não linear de um conversor de craqueamento catalítico operando em modo de combustão total ao qual foi acrescentado um resfriador de catalisador, equipamento distintivo do processamento de resíduo. Nesta investigação utilizou-se um modelo simplificado do processo em conjunto com a técnica de continuação paramétrica como implementada no programa computacional Auto 97 (DOEDEL, CHAMPNEYS *et al.*, 1998).

1.3 Estrutura da dissertação

Neste trabalho, no capítulo 2, “O processo de craqueamento catalítico”, é dada uma visão geral do mesmo, iniciando com um breve histórico de seu desenvolvimento, seguido de uma descrição de um conversor de craqueamento catalítico de resíduo particular, o PAC^{RC} (Conversor Avançado Petrobras para Craqueamento de Resíduo), e encerrando com alguns aspectos específicos como reações envolvidas no processo, seu catalisador, fluidodinâmica e variáveis operacionais.

No capítulo 3, “Revisão bibliográfica”, esta é apresentada descrevendo e discutindo sucintamente a contribuição de outros autores sobre aspectos relacionados ao tema deste trabalho.

O capítulo 4, “Análise preliminar do comportamento não linear do processo”, relata alguns estudos de casos realizados a partir de um modelo simplificado, demonstrando o potencial da ferramenta utilizada.

O capítulo 5, “Desenvolvimento de modelo”, aborda o modelo matemático proposto para descrever o PAC^{RC}, mencionando, além das equações adotadas, suas hipóteses simplificadoras e referências bibliográficas utilizadas.

No capítulo 6, “Resultados de simulações”, são descritos os parâmetros adotados para o modelo, seus ajustes e resultados obtidos, comparando-os com testes industriais.

Finalmente, no capítulo 7, “Conclusões e sugestões”, são apresentados comentários finais sobre o trabalho desenvolvido.

Capítulo 2

O processo de craqueamento catalítico

2.1 Breve histórico do desenvolvimento do processo

Uma excelente revisão histórica do desenvolvimento do craqueamento catalítico foi apresentada por AVIDAN, EDWARDS *et al.* (1990) quando o processo contava cinco décadas de existência. Estes autores relataram, inclusive, os primórdios com o craqueamento térmico em 1913, passando pelo craqueamento catalítico em leito fixo, leito deslizante e leito fluidizado. Abordaram simultaneamente o desenvolvimento paralelo das tecnologias de catalisadores e aditivos, além de modificações específicas de equipamentos (*hardware*), concluindo com previsões de novas fronteiras para este importante processo de refino. O resumo apresentado nesta seção enfoca especialmente o desenvolvimento do processo em relação ao *hardware*.

A primeira unidade industrial do processo de craqueamento catalítico entrou em operação em 1936, como resultado do trabalho pioneiro de Eugene Houdry com o apoio de um grupo de empresas que mais tarde formariam a Mobil Oil. Apenas sete anos após já havia vinte e quatro destas unidades em operação, processando um total de 52.500 m³/d de carga. O processo Houdry utilizava reatores de leito fixo em paralelo (Figura 2.1) operando em diferentes etapas de ciclo operacional: craqueamento, retificação e regeneração. Cada reator era equipado com um sistema de remoção de calor para resfriamento do leito durante a regeneração.



Figura 2.1 – Unidade industrial do processo Houdry com reatores catalíticos de leito fixo em primeiro plano

Ainda que o processo de craqueamento catalítico em leito fixo tenha resultado em melhores rendimentos que o craqueamento térmico, o mesmo estava limitado pelo emprego de pelotas de catalisador. Esta desvantagem conduziu ao desenvolvimento de dois processos contínuos, o processo de leito deslizante com pelotas, craqueamento catalítico Thermoform (*Thermoform Catalytic Cracking – TCC*), e o processo de craqueamento catalítico fluido (*Fluid Catalytic Cracking – FCC*).

Em 1938 foi formado o grupo Catalytic Research Associates (CRA) para desenvolvimento do FCC, tendo inicialmente como membros a Standard Oil Co. of New Jersey (atual EXXON), Standard Oil Co. of Indiana (AMOCO) e M. W. Kellogg. O grupo foi acrescido da Anglo-Iranian Oil Company (atual BP) e da Universal Oil Products (UOP) em 1940. Neste mesmo ano os pesquisadores do CRA conseguiram realizar o escoamento de catalisador fluidizado em *standpipe* (duto) contra um gradiente de pressão, eliminando o uso de parafuso sem fim e outras variantes para o controle de circulação de catalisador. Foi, então, em 1942 que a primeira unidade de FCC entrou em operação, na refinaria da Esso em Baton Rouge, Louisiana (Figura 2.2). A carga era alimentada ao conversor totalmente vaporizada pelo forno e o excesso de calor do processo era removido através de resfriadores de catalisador externos ao regenerador. Ciclones externos eram utilizados para recuperação do catalisador que circulava entre os vasos. Um desenvolvimento deste modelo de conversor foi a introdução da carga líquida no *riser*, sendo ali vaporizada pelo catalisador regenerado, o que possibilitou a eliminação dos resfriadores de catalisador.

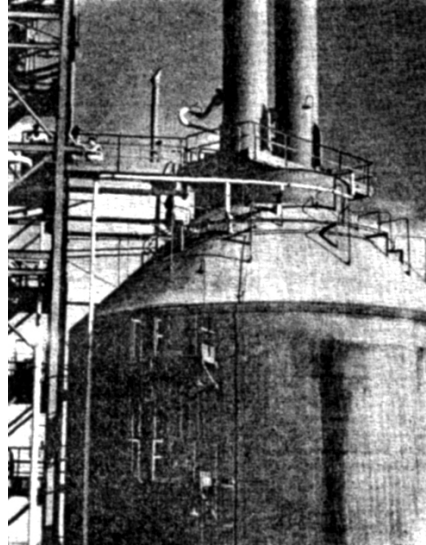


Figura 2.2 – Topo do regenerador em unidade de FCC em Baton Rouge

O desenvolvimento do catalisador sempre teve um papel importante na evolução do processo de FCC. Os primeiros catalisadores, desenvolvidos por Houdry, eram argilas naturais tratadas com ácido. Um primeiro grande avanço ocorreu em 1942 com o surgimento do catalisador de sílica-alumina sintética. Neste período as partículas de catalisador possuíam aparência de seixos quebrados, com superfície irregular e ângulos agudos que quebravam-se facilmente por atrito durante a operação, acarretando perdas elevadas de catalisador. Melhoria significativa das propriedades de fluidização ocorreu com a mudança de tecnologia de fabricação de catalisadores, a partir da introdução da técnica de secagem com *spray* (*spray-drier*) em 1948. As partículas obtidas através deste processo de fabricação possuem formato de micro esferas.

Os primeiros catalisadores de alumina sintética possuíam aproximadamente 13 % em peso de alumina. Inicialmente as tentativas de melhoria da atividade pelo aumento do teor de alumina não alcançaram resultados viáveis, devido a maior seletividade a coque e gás combustível. Apenas em 1955 foram produzidos comercialmente catalisadores contendo 25 a 30 % de alumina, com bons resultados de seletividade. Ainda assim, porém, para obtenção de uma conversão razoável era necessário longo tempo de contato com a carga, devido à baixa atividade destes catalisadores. As unidades eram, então, projetadas para operação de craqueamento em leito fluidizado no reator, com tempo de contato na faixa de minutos e temperatura de reação na faixa de 480 a 510 °C.

FINNERAN, MURPHY *et al.* (1974) relatam como no início da década de 60, a M. W. Kellogg e a Phillips Petroleum iniciaram o desenvolvimento do que começou a ser a nova fronteira do craqueamento catalítico – o craqueamento de resíduo – com o modelo HOC (*Heavy Oil Cracking*) (Figura 2.3). Face ao elevado teor de carbono da carga residual, estas empresas anteviram que para a obtenção do nível de conversão desejado seria necessário operar com resfriador de catalisador, sendo instalados três resfriadores externos e quatro bancos de serpentinas no interior do regenerador. Quando em operação, os resultados deste modelo superaram as expectativas, ou seja, a conversão do resíduo foi comparável a das cargas tradicionais mais leves, os gasóleos. Mesmo assim, ocorria baixa seletividade a produtos nobres, provocada pela presença de elevado teor de metais contaminantes na carga, principalmente níquel, resultando em rendimento excessivo de gás combustível e hidrogênio. Posteriormente, com o desenvolvimento e patenteamento do apassivador de níquel pela Phillips em 1975, foi verificado o efeito da geração de coque devido ao níquel ativo.



Figura 2.3 – Primeiro HOC entrou em operação em 1961

WILSON (1997) cita que uma grande mudança no processo de FCC ocorreu em 1964 com o advento dos catalisadores zeolíticos, resultado do trabalho pioneiro de Plank e Rosinski, da Mobil Oil. Com estes catalisadores mais ativos e com melhor seletividade a produtos nobres, foi possível operar com nível mais elevado de conversão utilizando tempo de contato e relação catalisador/óleo menores. Esta redução foi tão dramática que na maioria das unidades foi eliminado o leito de catalisador no reator, sendo possível alcançar elevada conversão apenas no interior do *riser* de vaporização e transporte pneumático da carga para o antigo leito, onde ocorriam as reações de

craqueamento. As unidades convertidas ou os novos projetos de FCC com estas características foram denominados *all riser cracking*, contemplando tempo de contato da carga com o catalisador da ordem de poucos segundos.

Em 1972 a AMOCO inventou a regeneração em alta temperatura com operação em combustão total, visando tirar maior proveito da seletividade do catalisador através do menor teor de carbono no catalisador regenerado. A M. W. Kellogg, por licença da AMOCO, introduziu o modelo Ultra Orthoflow em combustão total (Figura 2.4). Já em 1974, a Mobil Oil introduziu o catalisador a base de platina como promotor de combustão, facilitando a operação em combustão total pela redução do *afterburn* (aumento de temperatura na fase diluída em relação à fase densa do regenerador causado pela queima do monóxido a dióxido de carbono), mesmo em unidades com projeto inadequado para tal.



Figura 2.4 – Modelo Ultra Orthoflow em refinaria na Philadelphia

Apesar do notável sucesso do modelo HOC, o processamento de resíduo apresentou atratividade econômica apenas com a crise mundial do petróleo, no final da década de 70. Assim, a UOP e a TOTAL apresentaram duas novas tecnologias de processamento de resíduo: a UOP, juntamente com a Ashland, desenvolveu o RCC (*Resid Catalytic Cracking*), e a Total, o R2R. Estes dois processos utilizam, com pequena variante, dois estágios de regeneração, sendo o primeiro estágio em combustão parcial e o segundo em combustão total.

BUSCH, HETTINGER *et al.* (1984) reportam a entrada em operação do primeiro RCC. Neste modelo (Figura 2.5), licenciado pela UOP, os gases efluentes do segundo estágio de regeneração, que fica sob o primeiro estágio, passam através do leito de primeiro estágio juntamente com ar adicional, produzindo apenas uma corrente de gases de combustão para a caldeira de CO. A temperatura da fase densa do segundo estágio é controlada através da remoção de calor com resfriador de catalisador.



Figura 2.5 – Primeiro RCC entrou em operação em 1983

O modelo R2R (Figura 2.6), licenciado atualmente pela Stone & Webster, Total e IFP, possui duas correntes de gases de combustão: uma de combustão parcial, que necessita da caldeira de CO, e outra menor, proveniente do regenerador de combustão total. O modelo R2R, inicialmente idealizado por Jean Mauleon, da Total, tinha como principal característica a queima inicial do hidrogênio no primeiro estágio de regeneração e operação com elevada temperatura no segundo estágio (supostamente com ausência de vapor d'água devido a queima preferencial do hidrogênio no primeiro estágio). O projeto contemplava, por problemas de metalurgia, ciclones externos neste segundo estágio. A elevada temperatura do catalisador na base do *riser*, 730 a 760 °C, segundo o inventor, provocaria a fragmentação térmica das estruturas pesadas de poliaromáticos e asfaltenos da carga para posterior craqueamento catalítico. Na prática, o hidrogênio no coque mínimo da ordem de 5 % em peso produzia quantidades elevadas de vapor d'água e severa desativação do catalisador no segundo estágio de regeneração, que associadas à baixa relação catalisador/óleo decorrente do balanço térmico deste modelo, conduziu a resultados desfavoráveis quando comparados com outras tecnologias que utilizam temperaturas mais baixas do regenerador e maior relação catalisador/óleo. O emprego de injeção de

quench (resfriamento por injeção de corrente externa) no *riser* após a injeção de carga (tecnologia MTC – *Mixed Temperature Control*) e de catalisadores de baixo delta coque trouxeram melhorias para esta concepção de processo.



Figura 2.6 – Primeiro R2R, em Aichi, Japão

Segundo Avidan, Edwards *et al.*, o uso de cargas mais pesadas desencadeou uma série de inovações no *hardware* do FCC. Entre estas se encontram o dispersor de carga, tecnologias de separação dos produtos do catalisador, e o resfriador de catalisador.

Com o advento do craqueamento de cargas residuais e catalisadores de elevada atividade e seletividade foram desenvolvidos diferentes tipos de dispersores de carga ao longo da década de 80, visando aperfeiçoar o contato entre a carga e o catalisador. Entre estes podem ser destacados o Atomax da M. W. Kellogg, o *UltraMist*[®] da Petrobras e o Optimix da UOP.

Visando minimizar o craqueamento térmico no vaso separador e obter maior aproveitamento da seletividade no *riser*, a M. W. Kellogg, junto com a Mobil Oil, introduziu os ciclones fechados no vaso separador em 1985. A UOP (ainda junto com a Ashland) introduziu um separador balístico que, entretanto, não apresentou os mesmos resultados dos ciclones fechados, desenvolvendo posteriormente uma série

de diversos equipamentos, terminando com o *Swirl Separator System* em 1995. Em 1993 entrou em operação o primeiro Sistema Petrobras de Separação Avançada (PASS[®]), em uma das unidades de craqueamento da Refinaria Gabriel Passos. RAMOS, FUSCO *et al.* (1998) mencionam que além de minimizar as reações de sobrecraqueamento, este sistema apresentou notório desempenho face ao dramático aumento de eficiência de retificação, propiciando a operação contínua em combustão total, de acordo com o projeto original da unidade. A operação em combustão total, anteriormente à introdução deste sistema, apresentava resultados econômicos e de confiabilidade operacional desfavoráveis quando comparados com a operação em combustão parcial.

A retomada do desenvolvimento do resfriador de catalisador na década de 80 foi essencial para viabilizar a operação econômica do craqueamento de resíduo. Conforme EINSFELDT (2004), as configurações atualmente disponíveis para este equipamento são uma combinação das alternativas de escoamento de catalisador pelo casco em recirculação (*flow-through*) ou remistura (*backmix*) com escoamento de água e vapor pelos tubos em vaporização ascendente ou descendente (Figura 2.7).

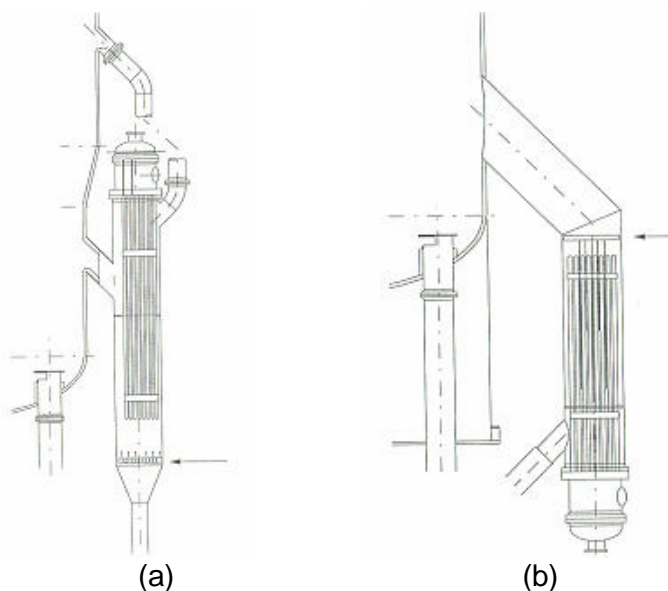


Figura 2.7 – Resfriador de catalisador. (a) Vaporização ascendente.
(b) Vaporização descendente

Em 1994 a Coastal Corporation conduziu um teste comercial da tecnologia *Mili Second Riser*. Os resultados práticos obtidos são desfavoráveis quando comparados com o estado da arte do conversor de FCC convencional.

Em 1995 a Petrobras inventou o *IsoCat*[®], uma abordagem inovadora do balanço térmico do processo de FCC. Segundo RAMOS (1999), o *IsoCat*[®] consiste na alimentação, em condições controladas, de uma pequena corrente de catalisador regenerado frio proveniente do resfriador de catalisador (Figura 2.8), à corrente principal de catalisador regenerado na base do *riser*, antes do contato com a carga. Esta tecnologia tem por objetivo otimizar a rota catalítica de craqueamento.



Figura 2.8 – Montagem de resfriador de catalisador para o *IsoCat*[®]

Como menciona Wilson, a maioria das tecnologias envolvidas no processo de craqueamento catalítico são resultado de mais de 50 anos de desenvolvimento contínuo envolvendo tanto uma melhor compreensão dos processos químicos e físicos envolvidos como os equipamentos necessários para controlar e direcionar o processo aos objetivos desejados. Assim foi produzida uma tecnologia que é madura em muitos aspectos, mas que continua evoluindo para atender as necessidades da indústria de petróleo. Especialmente a disponibilidade cada vez menor de cargas de boa qualidade, levando ao processamento de até 100 % de resíduo de destilação atmosférica, apresenta desafios tanto em termos de melhorias de equipamentos bem como da compreensão dos fenômenos neles envolvidos e sua otimização.

2.2 Descrição do PAC^{RC}

2.2.1 Descrição do processo

Esta seção tem por objetivo fazer uma descrição do processo em um conversor específico, o PAC^{RC} (Conversor Avançado Petrobras para Craqueamento de Resíduo), conforme apresentado por FUSCO, EINSFELDT *et al.* (2000) e esquematicamente representado na Figura 2.9. Características de equipamentos individuais serão mencionadas na seção seguinte.

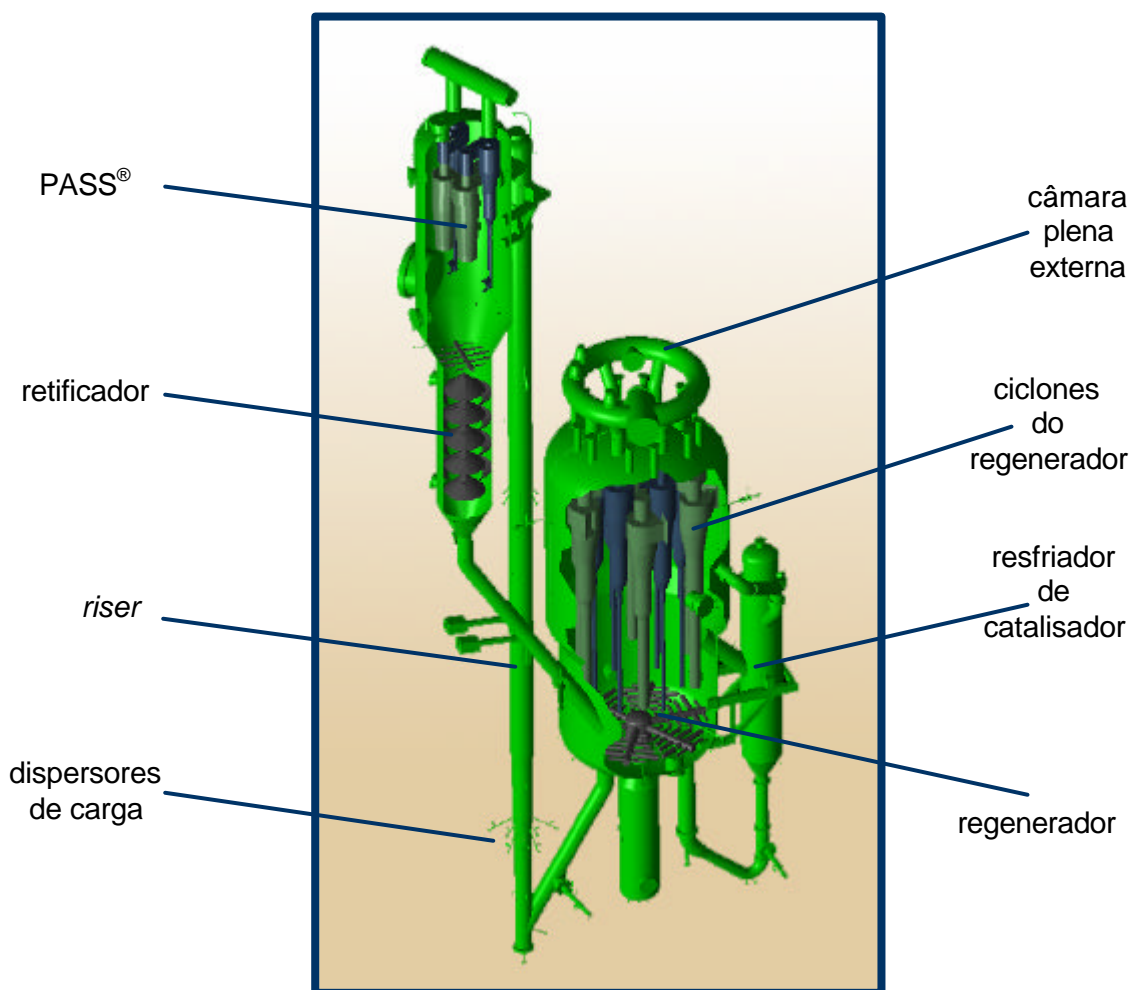


Figura 2.9 – PAC^{RC}

2.2.1.1. Sistema de dispersão de carga

A carga (resíduo) é dividida em linha por válvulas de controle para dois *headers*, de onde é encaminhada por ramais independentes para os dispersores de carga,

posicionados radialmente em dois níveis da região cônica inferior do *riser*. A linha principal de carga possui filtro, a fim de evitar a obstrução dos orifícios do dispersor de carga.

De forma semelhante, vapor de média pressão superaquecido é dividido por válvulas de controle para dois *headers*. A malha de controle destas válvulas mantém a vazão de vapor de dispersão proporcional à vazão de carga. Dos *headers* o vapor de dispersão é encaminhado por ramais independentes, entrando axialmente nos dispersores de carga. O vapor de dispersão atomiza a carga no interior do dispersor. Através da abertura em rasgo na extremidade da câmara de mistura do dispersor, as gotículas de carga com o vapor são injetadas no *riser* com um perfil de leque, para maior cobertura de sua seção transversal.

Em caso de vazão muito baixa de carga ou corte de carga por intertravamento, vapor de média pressão superaquecido é injetado nos ramais de carga através de válvulas de abertura rápida. Este vapor de limpeza auxilia a evitar entrada de catalisador nos dispersores de carga.

2.2.1.2. Sistema de *lift*

O trecho inferior do *riser* anterior à injeção de carga é denominado região de *lift* (elevação). O catalisador regenerado entra no fundo desta região através da peça “Ψ”. Um fluido de *lift* é injetado para auxiliar a elevação do catalisador até a região cônica inferior. O fluido de *lift* normalmente utilizado é vapor de baixa pressão.

Uma injeção axial no fundo da peça “Ψ” tem a finalidade de reduzir a densidade da mistura de catalisador e inertes, sendo denominada *lift* axial. Em casos especiais é possível utilizar água de caldeira para este serviço. Acima da peça “Ψ” existe outra injeção de vapor de *lift*, através de seis bocais radiais igualmente espaçados, sendo, portanto, denominada *lift* radial. Esta injeção tem a finalidade de homogeneizar a densidade de catalisador na seção transversal do *riser*, além de acelerá-lo, permitindo melhor contato com a carga. A vazão de vapor neste caso é controlada por válvula em linha e a distribuição uniforme desta vazão para cada bocal é garantida através de orifício de restrição em cada um dos seis ramais.

2.2.1.3. Sistema de reação

Na região cônica inferior do *riser* o catalisador entra em contato com a carga, fornecendo a energia necessária para seu aquecimento, vaporização e calor de reação. A mistura flui por seções de diâmetros crescentes no *riser*. Na primeira destas regiões, denominada de *pick up*, ocorre a vaporização da carga e o início das reações de craqueamento, que se processam em fase gasosa, simultaneamente com a formação de coque, depositado sobre a área superficial do catalisador. As reações prosseguem pela seção intermediária seguinte, até que, próximo ao final do trecho vertical do *riser*, o diâmetro é novamente aumentado para acomodar a expansão de volume pela geração de produtos mais leves que a carga.

O *riser* entra no costado do vaso separador através de um trecho horizontal, o *crossover*, que conecta o trecho vertical com os pseudo-ciclones localizados no interior do vaso separador. Nos pseudo-ciclones a maior parte do catalisador gasto é separada dos gases e vapores, saindo por sua abertura inferior e descendo em fase diluída dentro do vaso separador para o retificador.

Os gases e vapores prosseguem para os ciclones de primeiro estágio do vaso separador, onde o catalisador arrastado por esta corrente é separado. O catalisador aí coletado é descarregado no fundo do vaso separador através de válvula de contrapeso na saída da perna de cada um dos ciclones de primeiro estágio. Os dutos de interligação entre os pseudo-ciclones e os ciclones de primeiro estágio possuem junta telescópica com folga anular para acomodar dilatações diferenciais durante o aquecimento dos equipamentos na partida da unidade.

A saída de gases de cada um dos ciclones de primeiro estágio do vaso separador está interligada com uma câmara plena externa ao vaso, de onde os gases e vapores com finos de catalisador arrastados prosseguem pela linha de transferência para a fracionadora. No domo do vaso separador existe um anel acima dos ciclones para injeção de vapor com a finalidade de evitar estagnação de hidrocarbonetos nesta região e conseqüente deposição de coque.

A temperatura de reação é uma das principais variáveis de otimização da unidade. O elemento primário desta variável pode ser selecionado entre termopares localizados no topo do trecho vertical do *riser*, saída de gases dos pseudo-ciclones ou, ainda, início da linha de transferência (câmara plena do vaso separador). Normalmente o

termopar no topo do *riser* é utilizado. O baixo tempo de residência dos gases entre estes pontos não se traduz em diferença significativa de temperatura entre os mesmos.

2.2.1.4. Sistema de retificação

O catalisador coletado nos pseudo-ciclones e ciclones de primeiro estágio do vaso separador desce por gravidade para o retificador, no qual se forma um leito em fase densa. Vapor de baixa pressão superaquecido escoar em contracorrente, deslocando algum hidrocarboneto em fase gasosa arrastado entre as partículas de catalisador. O contato entre as fases é promovido por internos que podem ser chicanas tipo “chapéu e aba” ou recheio estruturado, sendo o vapor injetado em duas diferentes elevações do leito:

- no topo, através de um distribuidor de tubos;
- no fundo, através de um ou dois anéis distribuidores.

Uma fração do vapor que é injetado no fundo do retificador é arrastada pelo catalisador para o regenerador. O restante ascende no leito e, juntamente com o vapor injetado no topo e os hidrocarbonetos deslocados, sobe através do vaso separador, saindo deste com os produtos de reação. O escoamento do vapor no vaso separador em contracorrente com o catalisador descarregado pelo fundo dos pseudo-ciclones possibilita uma retificação em fase diluída, reduzindo substancialmente a quantidade de hidrocarbonetos arrastados para o regenerador.

Do fundo do retificador o catalisador desce para o regenerador através de um duto (*standpipe*), escoando devido à coluna estática do leito em fase densa. A circulação se faz através da válvula corredeira de catalisador gasto, que controla o nível no retificador.

2.2.1.5. Sistema de regeneração

O catalisador gasto entra no costado da região inferior do regenerador, onde se forma um leito. A entrada lateral é conectada internamente com um distribuidor de catalisador gasto que uniformiza o fluxo deste catalisador na área transversal da parte superior do leito. Através de contato com ar no leito fluidizado, o coque depositado

sobre o catalisador é queimado, restabelecendo a atividade catalítica. A combustão é total em único estágio.

Os gases de combustão gerados no leito (fase densa) sobem para a região superior (fase diluída) do regenerador, onde o maior diâmetro proporciona uma redução de velocidade e, portanto, redução do arraste de catalisador para os ciclones de primeiro estágio do regenerador. Os gases que deixam o topo destes ciclones prosseguem para os ciclones de segundo estágio do regenerador, e destes para uma câmara plena externa. O catalisador coletado retorna para a seção inferior através das pernas dos ciclones, submersas no leito.

No duto de catalisador que sai do fundo do regenerador, a válvula corredeira de catalisador regenerado regula a circulação de catalisador para controlar a temperatura de reação. O escoamento é estabelecido por diferença de pressão. A válvula corredeira de catalisador regenerado está diretamente conectada à peça “Ψ” do *riser*, de onde o catalisador regenerado reinicia seu ciclo.

2.2.1.6. Sistema de resfriamento de catalisador

O sistema de resfriamento de catalisador remove o excesso de calor gerado na queima do coque no regenerador. O resfriador de catalisador é um trocador de casco e tubos no qual o calor é utilizado para gerar vapor saturado de alta pressão. O casco é montado externamente ao regenerador. O catalisador flui a baixa velocidade no casco enquanto a água e o vapor fluem nos tubos. Os tubos são duplos, tipo baioneta, com a água escoando para baixo no tubo interno e o vapor com água para cima no espaço anular.

O catalisador da fase densa do regenerador flui para o casco do resfriador de catalisador através de um duto de conexão curto. A medida que o catalisador desce pelo casco, calor é transferido para os tubos tipo baioneta.

Ar de fluidização é introduzido na base do casco através de um distribuidor de tubos com a finalidade de garantir escoamento estável e uniforme de catalisador ao longo da altura do casco e em sua seção transversal. O ar de fluidização é originário do soprador de ar. Um respiro no topo do casco permite que este ar juntamente com gases de combustão despreendidos retornem à fase diluída do regenerador. Quando o

sistema *IsoCat*[®] se encontra em operação, o fluido utilizado para este serviço é vapor de média pressão.

Do fundo do casco o catalisador resfriado prossegue por um duto vertical ou inclinado, no qual a válvula corrediça do resfriador de catalisador regula a circulação de catalisador de forma a controlar a temperatura média do leito do regenerador. Quando esta válvula se encontra fechada, praticamente nenhum calor é removido do casco.

Ar isento de umidade (por exemplo, ar de instrumento) é injetado para aeração no cone de transição entre o casco e o duto vertical, bem como ao longo do próprio duto vertical e lateral, a montante e jusante da válvula corrediça do resfriador de catalisador. A distribuição uniforme desta vazão para os diversos bocais é garantida por orifício de restrição em cada ramal.

Da válvula corrediça do resfriador de catalisador o catalisador flui pelo duto lateral e *riser* vertical de retorno. Ar de arraste é injetado na base deste *riser* para reduzir a densidade e transportar o catalisador de volta para o fundo do regenerador. O ar de arraste é originário do soprador de ar. Este ar retorna para o regenerador e, portanto, contribui para o ar de combustão necessário. Em caso de queda do ar de combustão, os serviços de fluidização e arraste são supridos por vapor de alta pressão.

Nos tubos tipo baioneta o escoamento da água é descendente no tubo interno e vapor é gerado no espaço anular quando o fluxo passa a ser ascendente em direção ao tampo superior. A mistura bifásica de água e vapor escoar entre o resfriador de catalisador e o tambor de vapor do resfriador de catalisador por circulação natural ou forçada, dependendo do número de cascos do equipamento.

A água de alimentação de caldeira de alta pressão é admitida no tambor de vapor do resfriador de catalisador sob controle de nível em cascata com controle de vazão. O vapor de alta pressão saturado separado no tambor de vapor do resfriador de catalisador é, então, enviado para superaquecimento.

2.2.1.7. Sistema *IsoCat*[®]

Um duto sai do fundo do tampo inferior de um casco do resfriador de catalisador levando catalisador resfriado à peça “Ψ” do *riser*. A válvula corrediça do *IsoCat*[®] regula

a circulação por este duto para controlar a temperatura de mistura do catalisador a montante da injeção de carga. O escoamento é estabelecido por diferença de pressão.

2.2.1.8. Sistemas auxiliares

Ar de combustão

O soprador de ar succiona ar atmosférico através do filtro de ar de sucção e silenciador de sucção, comprimindo-o para ser utilizado na queima do coque. É acionado pela turbina a vapor do soprador, equipamento de condensação total alimentado por vapor de alta pressão superaquecido. Em casos em que o ar de combustão necessite ser desviado para atmosfera, o silenciador do respiro do soprador de ar reduz o ruído associado.

A injeção do ar no leito do regenerador constitui fator importante na queima do coque. O distribuidor de ar, interno localizado no fundo do regenerador, proporciona cobertura da seção transversal do leito, garantindo o bom contato do catalisador com a corrente gasosa e a consequente queima uniforme do coque.

O forno de ar é utilizado durante fases de aquecimento na partida da unidade. Parte do ar comprimido pelo soprador de ar é utilizada no sistema de resfriamento de catalisador e sistemas de manuseio, carregamento, descarte e transferência de catalisador.

Terceiro estágio de ciclones

Os gases de combustão provenientes da câmara plena externa do regenerador são encaminhados para o vaso de terceiro estágio de ciclones, no interior do qual um conjunto de ciclones separa os finos de catalisador arrastados nesta corrente. Os finos coletados são continuamente transferidos do fundo do vaso para o ciclone de quarto estágio e deste para o acumulador de finos, para onde descarrega. Do acumulador os finos são descarregados para caminhão.

A pequena fração de gases que passa do fundo do vaso de terceiro estágio de ciclones para o ciclone de quarto estágio deixa o topo deste para retornar aos dutos de gases de combustão em um ponto de baixa pressão.

Recuperação de energia dos gases de combustão

Quando os gases de combustão deixam o regenerador, arrastam finos de catalisador que são removidos no sistema de terceiro estágio de ciclones. Tendo reduzido o teor de partículas sólidas é possível recuperar a energia de pressão desta corrente através de um turbo expansor que aciona um gerador síncrono, ao qual está acoplado por um redutor de velocidade.

Uma válvula borboleta de grande porte na entrada do turbo expansor controla por cascata o diferencial de pressão entre o regenerador e o vaso separador, em *split range* com a válvula borboleta no alinhamento de desvio principal da máquina. A válvula borboleta localizada no alinhamento de pequeno desvio do turbo expansor é utilizada principalmente na partida da máquina para controle de seu aquecimento e sincronização do gerador.

Em caso de necessidade de parada do turbo expansor por tempo prolongado, os gases de combustão são enviados do vaso de terceiro estágio de ciclone para uma câmara de orifícios. Quando este alinhamento alternativo é utilizado, o diferencial de pressão entre regenerador e vaso separador é controlado pela válvula corredeira de gases de combustão, localizada na entrada da câmara de orifícios.

Os gases de combustão despressurizados, sejam oriundos do turbo expansor ou da câmara de orifícios, prosseguem para a válvula *diverter*. Esta encaminha o fluxo para um recuperador de calor ou, quando o recuperador está fora de operação, diretamente para chaminé.

No recuperador de calor parte da energia térmica remanescente nos gases de combustão é aproveitada para geração de vapor de alta pressão superaquecido a partir de água de alimentação de caldeira e/ou superaquecimento do vapor gerado no sistema de resfriamento de catalisador. Do recuperador de calor os gases de combustão são emitidos para a atmosfera por chaminé.

Apassivação de metais

Os metais existentes na carga da unidade são depositados no catalisador, reduzindo sua atividade catalítica, aumentando os rendimentos de coque e hidrogênio e reduzindo o rendimento de gasolina. Este efeito é bastante marcante no caso do

processamento de resíduos, quando o teor de metais na carga pode chegar a centenas de ppm, contra apenas algumas unidades de ppm em cargas convencionais (gasóleos). A adição de um apassivador de metais na carga tem por objetivo reduzir o efeito deletério especialmente do níquel.

Promotor de combustão

Para introdução de promotor de combustão no conversor, o mesmo é inicialmente derramado na tremonha de carregamento de catalisador de onde é transferido e armazenado no silo de promotor de combustão. Deste silo o promotor pode ser alimentado continuamente através do sistema de carregamento de promotor de combustão para a linha de carregamento contínuo de catalisador, prosseguindo através desta para o regenerador.

2.2.2 Características dos principais equipamentos

2.2.2.1. Dispensador de carga *UltraMist*[®]

O dispensador de carga tem importante influência no desempenho de um conversor de FCC, especialmente em se tratando do processamento de resíduo. O dispensador *UltraMist*[®] tem por objetivo atomizar o óleo em pequenas gotas em formato de um leque chato transversal ao eixo do *riser*. O arranjo do conjunto de dispersores (Figura 2.10), por sua vez, tem por objetivo promover a adequada distribuição da neblina de óleo atomizado, propiciando total cobertura da seção transversal do *riser*, otimizando o contato da carga com o catalisador, minimizando regiões com elevada concentração de carga ou de catalisador.

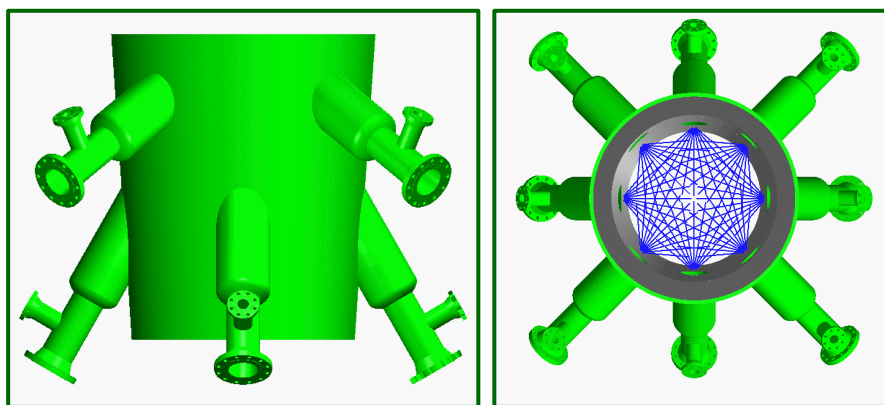


Figura 2.10 – Vistas em elevação e planta dos dispersores *UltraMist*[®]

A ocorrência de bloqueio de um ou mais dispersores conduz a um escoamento preferencial, formação de regiões com elevada concentração de catalisador regenerado e bolsões de carga atomizada, levando a aumento do rendimento de gás combustível, sobre craqueamento da nafta e aumento do delta coque. Portanto, a boa seletividade à nafta craqueada depende, além das condições de operação e severidade do *riser* e das propriedades da carga e do catalisador, também do adequado contato entre estes através da operação eficiente do dispersor de carga.

O projeto do dispersor *UltraMist*[®] contempla a vazão mássica de vapor de dispersão na razão de 4 % peso em relação à carga nominal de projeto. As vazões de vapor de dispersão e *lift* também auxiliam na redução da pressão parcial dos hidrocarbonetos da carga na base do *riser*, favorecendo sua vaporização, minimizando a formação de coque e melhorando a seletividade do craqueamento.

2.2.2.2. Riser

Para o apropriado contato do catalisador regenerado com a carga atomizada é necessária a pré-aceleração do catalisador, visando adequado regime de escoamento do fluxo ascendente de catalisador. Dependendo da velocidade superficial do vapor, o catalisador pode escoar em diferentes regimes de fluidização na parte inferior do *riser*. O mais adequado destes regimes compreende a operação da região de *lift* com velocidade na faixa de 2,1 a 5,0 m/s, garantindo o arraste do catalisador. A operação nesta faixa de velocidade ocorre em regime de transporte pneumático, pré-acelerando o catalisador e favorecendo o contato com a carga atomizada. Abaixo desta velocidade, apesar de mantido o regime de fluidização turbulenta, o escoamento é em fase densa com elevada recirculação e pulsação, desfavorecendo o contato com a carga atomizada e podendo prejudicar a operação dos pseudo-ciclones na terminação do *riser*.

Após a injeção da carga no *riser*, sua vaporização e craqueamento elevam consideravelmente o volume de gases escoando e, conseqüentemente, sua velocidade. A fim de manter a velocidade em valores tais que o catalisador arrastado pela corrente gasosa não provoque erosão excessiva da parede do *riser*, o diâmetro do equipamento é escalonado ao longo de seu comprimento. Especial atenção é dada à parte final, onde a mudança de direção entre o trecho vertical e o horizontal do *riser* pode influenciar o escoamento em boa parte do trecho a montante. Adicionalmente, a

perda de carga provocada por velocidade elevada neste acidente reduz o diferencial disponível para a circulação de catalisador.

2.2.2.3. Sistema Petrobras de Separação Avançada (PASS®)

O Sistema Petrobras de Separação Avançada (PASS®) tem por objetivo eliminar as reações de craqueamento térmico, principalmente de sobrecraqueamento da nafta craqueada para gás, GLP e coque, que ocorrem devido à longa permanência da mistura de hidrocarbonetos reagida e algum catalisador na fase diluída do vaso separador, através da rápida separação entre estas duas correntes.

Existem diversas tecnologias de sistemas de separação, sendo o Sistema Petrobras de Separação Avançada uma tecnologia de ciclones fechados não selados de pressão controlada (Figura 2.11). A principal característica desta tecnologia é a existência de pseudo-ciclones diretamente acoplados ao *riser*, com extremidade inferior aberta para a fase diluída do vaso separador, não dispondo de perna de selagem. Assim, o catalisador coletado é descarregado na fase diluída em ambiente rico em vapor d'água, favorecendo a retificação do catalisador. A saída dos pseudo-ciclones é interligada à entrada dos ciclones de primeiro estágio do vaso separador, que completam o trabalho de separação entre gás e sólidos. Destes ciclones os produtos de reação passam para a linha de transferência e daí para a fracionadora.

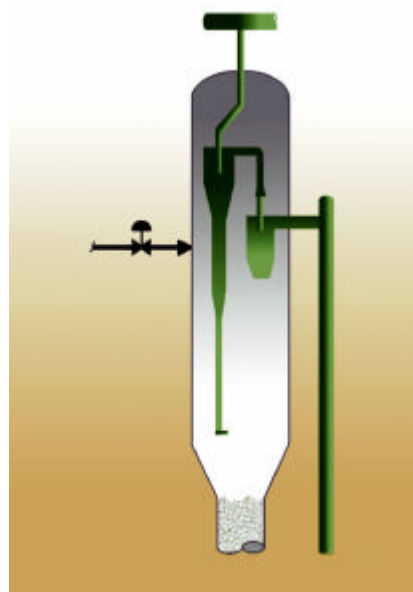


Figura 2.11 – Esquema do Sistema Petrobras de Separação Avançada (PASS®)

Vapor injetado no domo do vaso separador e no retificador em vazões pré-determinadas, calculadas em função das condições de operação do conversor, garante o adequado balanço de pressão em torno dos pseudo-ciclones, permitindo a operação ser controlada entre as seguintes alternativas:

- regime de purga: pequena passagem de vapor do interior do vaso separador para o interior dos pseudo-ciclones através do bocal de descarga de sólidos;
- regime de sangria: pequena passagem da mistura de hidrocarbonetos reagidos e vapor do interior dos pseudo-ciclones para o vaso separador.

As vazões de vapor do projeto prevêem operação com pequena sangria. O regime de purga tem como inconveniente levar à redução da eficiência de coleta dos pseudo-ciclones, devido a entrada dos vapores através do vórtice na região inferior dos pseudo-ciclones. Um regime de sangria muito alta propicia aumento da eficiência dos pseudo-ciclones, porém, apresenta como desvantagem, arraste de hidrocarbonetos para o vaso separador, tendo como conseqüências a possibilidade de passagem de parte destes hidrocarbonetos para o regenerador, aumentando a relação hidrogênio/coque, a ocorrência de sobrecraqueamento da parcela em sangria e a possibilidade de formação de coque em alguma região estagnada e fria do vaso separador. O vapor de domo serve também como fluido de limpeza para a região estagnada do domo do vaso separador, visando minimizar a formação de coque acima das juntas telescópicas do PASS®.

2.2.2.4. Retificador

O catalisador que sai do *riser* contém quantidades significativas de hidrocarbonetos adsorvidos em seus poros. A finalidade do retificador é remover estes hidrocarbonetos do catalisador, evitando sua queima no regenerador como coque.

Os hidrocarbonetos produtos do craqueamento possuem elevada relação hidrogênio/coque, na faixa de 9 a 13 % em peso. Por sua vez o coque formado pelas reações de craqueamento catalítico ou devido às frações pesadas da carga não vaporizadas na base do *riser* possui baixa relação hidrogênio/coque na faixa de 4 a 5 % em peso, possuindo, assim, poder calorífico bastante inferior ao dos hidrocarbonetos. Portanto, os produtos gasosos do craqueamento, quando queimados no regenerador, liberam grande quantidade de energia por seu elevado poder

calorífico devido ao alto teor de hidrogênio. A queima destes hidrocarbonetos, além do prejuízo da perda de produtos, causa aumento da carga térmica do resfriador de catalisador ou, se este estiver no limite, elevação da temperatura de fase densa do regenerador e suas conseqüências danosas ao processo de craqueamento catalítico.

Com a introdução do Sistema Petrobras de Separação Avançada a maior parte dos produtos gasosos é separada do catalisador gasto com alta eficiência por retificação em fase diluída, devido ao contato das partículas de catalisador em queda livre no interior do vaso separador com a corrente ascendente de vapor d'água superaquecido do leito do retificador, podendo-se afirmar que o teor de hidrocarbonetos que acessa o retificador é bastante reduzido quando comparado com o dos sistemas convencionais. Acredita-se, portanto, que a atuação do sistema PASS[®] caracteriza-se por reduzir a parcela de coque conhecida como coque de circulação. Por outro lado, experiências recentes mostraram que com o processamento de cargas tão pesadas como o resíduo atmosférico, o serviço do retificador é ainda essencial, principalmente para remover do catalisador gasto parte da parcela de coque conhecida como coque aditivo, decorrente da absorção de hidrocarbonetos de alto peso molecular existentes na carga, sendo esta função realizada com a utilização de vapor injetado através de anéis localizados no fundo do retificador.

2.2.2.5. Regenerador

Para que este equipamento desempenhe sua função, qual seja, restabelecer a atividade do catalisador pela queima do coque nele depositado, é imprescindível que um bom contato entre o catalisador e o ar de combustão seja obtido. Para tal, dois internos têm papel fundamental: o distribuidor de ar e o distribuidor de catalisador gasto.

O distribuidor de ar introduz o ar de combustão na parte inferior da fase densa, cobrindo toda sua seção transversal. O tamanho das bolhas que se desprendem do jato de ar formado em cada bocal do distribuidor é função do diâmetro destes bocais. O contato entre o catalisador e o ar é otimizado pela existência de grande quantidade de bolhas pequenas. Assim, é desejável que o distribuidor possua elevado número de bocais de pequeno diâmetro.

O distribuidor de catalisador gasto (Figura 2.12) evita que o catalisador que chega à fase densa do regenerador fique acumulado próximo ao bocal de entrada,

ocasionando elevada concentração de coque nesta região. Tal ocorrência indesejável leva a redução de temperatura localizada no leito e consumo do oxigênio do ar nesta região primordialmente para a queima do carbono. Em conseqüência, o monóxido de carbono que passa para a fase diluída, ao encontrar uma atmosfera rica em oxigênio, queima a dióxido de carbono, ocasionando disparo de temperatura localizado. A distribuição homogênea do catalisador gasto na parte superior da fase densa, portanto, além de otimizar a regeneração do catalisador, propicia condições operacionais dentro dos limites físicos dos equipamentos e seus materiais.

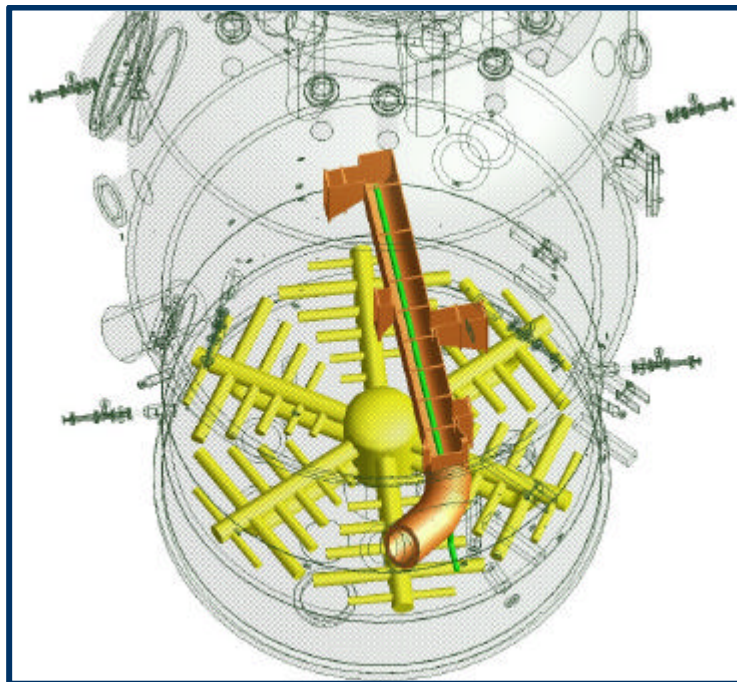


Figura 2.12 – Distribuidor de ar e distribuidor de catalisador gasto

O nível do leito de catalisador no regenerador serve para criar um inventário que propicie suficiente tempo de contato do catalisador gasto com o ar de combustão para queima do coque. Além disto, ele tem efeito sobre o funcionamento do ciclone de primeiro estágio do regenerador e do ciclone de segundo estágio do regenerador, além de um pequeno efeito sobre o balanço de pressão no conversor. Cerca de 75 % do inventário total do conversor está situado no regenerador. O nível de catalisador no regenerador influencia o nível de catalisador no resfriador de catalisador. Portanto, para evitar limitação na carga térmica do resfriador de catalisador, quando necessário é recomendável operar com o nível do regenerador no maior valor possível.

2.2.2.6. Resfriador de catalisador

O resfriador de catalisador (Figura 2.13) é um equipamento essencial no craqueamento de resíduo, não existente em unidades de craqueamento para cargas convencionais. Em condições de equilíbrio, a temperatura do regenerador é controlada pela remoção de calor em excesso. Uma parte do calor é removida pelos gases de combustão que deixam o regenerador. Calor adicional deixa o regenerador com o catalisador regenerado escoando para o *riser* de craqueamento. Calor em excesso ainda remanescente no regenerador é removido através da geração de vapor d'água no resfriador de catalisador externo.

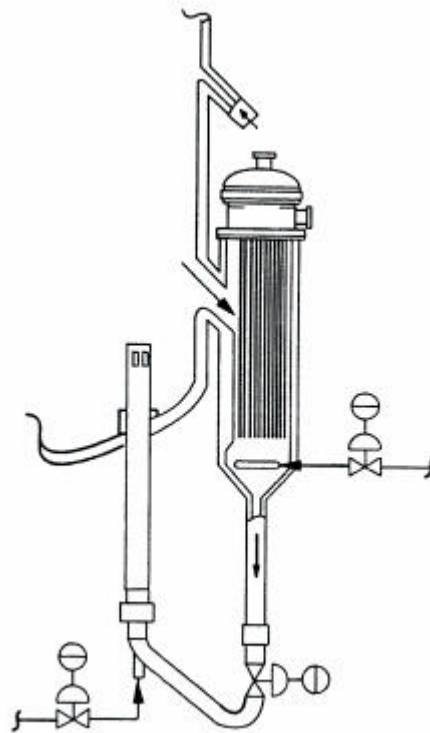


Figura 2.13 – Resfriador de catalisador

O sistema de resfriamento de catalisador permite uma ampla faixa de flexibilidade para alterar a remoção de calor do regenerador. Variações na remoção de calor necessárias para manter o balanço de energia são obtidas pela alteração da quantidade de catalisador quente circulando através do resfriador de catalisador. A produção de vapor d'água é função direta do número de cascos em serviço e da circulação de catalisador através do resfriador. Variando a circulação de catalisador, varia a produção de vapor d'água.

2.2.2.7. IsoCat[®]

Conforme RAMOS (1999), um dos principais objetivos da tecnologia de FCC no craqueamento de cargas pesadas é reduzir o craqueamento térmico na base do *riser*, de modo a direcionar as reações para o craqueamento catalítico, favorecendo o rendimento de produtos nobres. A competição entre as duas rotas, a térmica e a catalítica, ocorre no lapso de alguns milésimos de segundo, no ponto onde a carga é introduzida no *riser* e entra em contato com o catalisador, sendo crítica no caso do craqueamento de resíduo devido principalmente à forte tendência à formação de coque que afeta decisivamente o balanço térmico da unidade e todo o projeto da seção de regeneração.

Para atingir este objetivo no craqueamento de resíduo, é ideal que:

- (a) o catalisador regenerado seja mantido a temperatura não excessiva;
- (b) a relação catalisador/óleo seja suficientemente elevada para assegurar conversão satisfatória;
- (c) a temperatura da carga seja suficientemente alta para que a viscosidade do óleo seja reduzida de forma a permitir que a carga seja bem atomizada e rapidamente vaporizada.

O item (a) pode ser atendido com o resfriador de catalisador, porém a tecnologia convencional de FCC não permite que além disto sejam atendidos simultaneamente os itens (b) e (c). Trata-se de uma limitação imposta pelo balanço térmico do FCC. Se a demanda do *riser* for baixa, a circulação de catalisador se ajusta em um valor baixo e a temperatura do regenerador se equilibra em valor alto. É possível operar com elevada relação catalisador/óleo mas a uma baixa temperatura de carga ou, ao contrário, com baixa relação catalisador/óleo mas alta temperatura de carga.

A tecnologia *IsoCat*[®], patenteada pela Petrobras (RAMOS, FUSCO *et al.*, 2000), permite eliminar estas restrições. Trata-se de direcionar para o *riser*, através de um duto, uma corrente de catalisador regenerado efluente do resfriador de catalisador, sob condições controladas, e misturá-la, antes da injeção da carga, com uma parcela maior de catalisador mais quente proveniente do regenerador (Figura 2.14). O resfriador de catalisador neste caso é dimensionado para que a área de troca térmica seja suficiente para atender este serviço adicional. O catalisador regenerado entra em

contato, então, com a carga a uma temperatura substancialmente mais baixa que a temperatura da fase densa do regenerador. Isto resulta em elevada relação catalisador/óleo mesmo com uma temperatura de carga mais elevada.

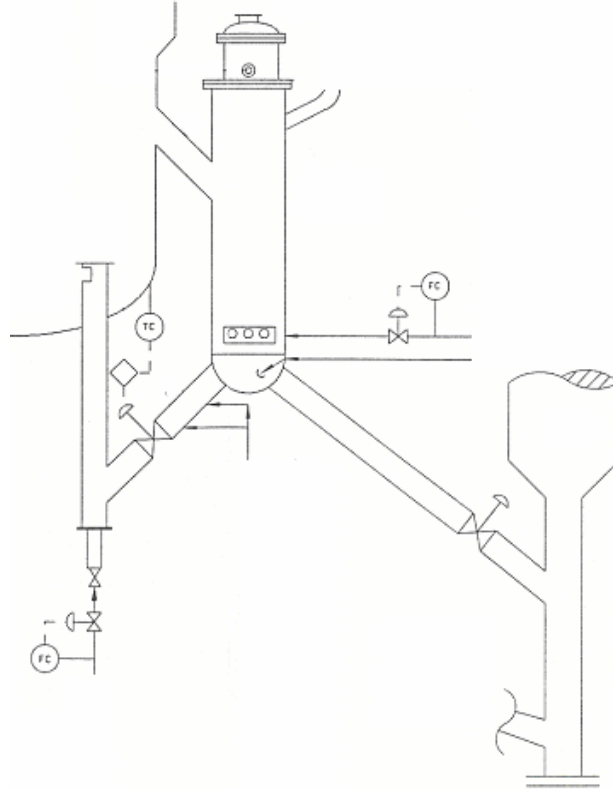


Figura 2.14 – Sistema *IsoCat*[®]

Com o *IsoCat*[®] a diferença de temperatura entre o catalisador regenerado e a carga na região de mistura é reduzida, ficando minimizada a probabilidade de ocorrência de pontos de alta temperatura, o que reduz a possibilidade de craqueamento térmico. Adicionalmente, como uma maior parcela do calor encontra-se na carga, o tempo para vaporizar os hidrocarbonetos se reduz, favorecendo uma rápida migração das moléculas para os poros do catalisador.

Portanto, fica solucionada a limitação imposta pelo balanço térmico, tornando possível ajustar simultaneamente a temperatura de carga para o máximo valor requerido, enquanto se ajusta a relação catalisador/óleo como uma variável independente em um valor elevado e a temperatura de fase densa também em seu valor ótimo.

2.3 Reações

2.3.1 Craqueamento

2.3.1.1. Craqueamento catalítico

Wilson apresenta de forma resumida as reações que ocorrem no craqueamento catalítico, mencionando que consiste na quebra de moléculas de hidrocarboneto com conseqüente formação de moléculas de menor cadeia e núcleos aromáticos. A reação se inicia com a formação de um carbocátion ($R - CH_2^+$) que pode ser gerado tanto pela remoção de um íon hidreto (H) de uma parafina como pela adição de um próton (H^+) a uma olefina. Estes íons são formados por reações entre moléculas de hidrocarbonetos e sítios ácidos no catalisador.

A seguir ocorre a β -cisão do carbocátion, na qual a ligação β de carbono a carbono com o átomo de carbono eletricamente carregado é quebrada formando uma olefina e um novo carbocátion. A β -cisão é a reação dominante no craqueamento. O carbocátion formado pela β -cisão pode sofrer sucessivas reações de craqueamento. A olefina também pode ser craqueada após ser transformada em um carbocátion por adição de hidrogênio. Assim, grandes moléculas de hidrocarbonetos podem ser craqueadas repetidamente produzindo hidrocarbonetos cada vez menores. Porém a medida que as cadeias de hidrocarbonetos ficam menores, as taxas de craqueamento se tornam mais lentas, ou seja, enquanto as reações prosseguem, a taxa global é reduzida.

Carbocátions podem reagir com parafinas através de transferência de hidrogênio. Isto leva a que íons pequenos, menos reativos, transfiram sua carga para moléculas maiores, mas reativas, propagando as reações de craqueamento. Os carbocátions também estão envolvidos na propagação de outras reações além das de craqueamento, incluindo a transferência de hidrogênio, isomerização e ciclização.

A transferência de hidrogênio é uma reação bimolecular que ocorre na superfície do catalisador. Exemplos de transferência de hidrogênio são a reação entre uma parafina e um carbocátion anteriormente mencionada, e a reação entre uma olefina e uma cicloparafina. Nesta última, o hidrogênio é transferido da cicloparafina para a olefina. A olefina é, então, convertida a uma parafina e a cicloparafina se torna uma ciclo-olefina.

A continuação desta transferência de hidrogênio pode levar uma ciclo-olefina a uma molécula aromática.

Reações de isomerização ocorrem quando um carbocátion se rearranja a uma forma terciária e é, então, envolvido em uma transferência de hidrogênio com uma parafina. Os produtos são uma parafina monoramificada e um carbocátion. Como os carbocátions terciários são os mais estáveis, esta reação é bastante comum e responsável pelo grande número de parafinas monoramificadas encontradas nos produtos do craqueamento.

A reação de ciclização transforma uma cadeia aberta olefínica em uma cicloparafina, que pode posteriormente ser transformada em uma molécula aromática por transferência de hidrogênio. Fica claro, assim, que os produtos do craqueamento podem conter moléculas aromáticas mesmo que a carga do processo seja composta inteiramente de moléculas parafínicas.

Anéis aromáticos não são afetados pelo craqueamento catalítico primário. Entretanto, cadeias laterais ligadas a uma molécula aromática podem ser craqueadas para produzir olefinas e alquilaromáticos de cadeia menor. Os anéis aromáticos também podem estar envolvidos em reações secundárias de polimerização, que geralmente levam à formação de estruturas aromáticas de múltiplos anéis que são o principal constituinte do coque catalítico.

2.3.1.2. Craqueamento térmico

Devido às elevadas temperaturas de operação que ocorrem no *riser* (acima de 480 °C), reações térmicas ocorrem em paralelo às muitas reações catalíticas primárias e secundárias. As reações de craqueamento térmico se iniciam com a formação de um radical livre, pela quebra de uma ligação carbono-carbono ou hidrogênio-carbono da carga. A quebra da ligação carbono-carbono é mais comum, pois mais energia é necessária para quebrar uma ligação hidrogênio-carbono.

Quando um radical livre é formado, reage em seguida por β -cisão ou transferência de hidrogênio com outros hidrocarbonetos. Na β -cisão, os produtos são uma olefina e um novo radical livre. Já na transferência de hidrogênio o radical livre extrai um átomo de

carbono de um hidrocarboneto. O novo radical livre formado por β -cisão ou transferência de hidrogênio prossegue reagindo.

Em contraste com os carbocátions, os radicais livres não sofrem isomerização. Portanto, não existe aumento de ramificação e, adicionalmente, algumas diolefinas são formadas. Portanto, devido à pior qualidade dos produtos formados, as reações térmicas são indesejadas.

2.3.1.3. Formação de coque

O catalisador que deixa a seção de reação contém um depósito carbonáceo em sua superfície além de hidrocarbonetos adsorvidos e arrastados que não chegaram a ser removidos no retificador. Estes materiais são coletivamente chamados de coque. VENUTO e HABIB, JR. (1979) mencionam que uma boa classificação do coque formado no processo de craqueamento catalítico pode ser feita em quatro categorias, quais sejam:

1. Coque catalítico ou cinético

Esta parcela de coque é formada em associação com o craqueamento catalisado pelos sítios ácidos. Sendo um subproduto do craqueamento, o coque catalítico aumenta com a conversão e é dependente do tempo de residência. Medida como percentual da carga, esta parcela de coque é usualmente diretamente proporcional à relação catalisador/óleo quando outras condições permanecem constantes.

2. Coque contaminante ou de metais

Entre as reações de craqueamento, a desidrogenação ocorre como resultado de contaminantes depositados sobre o catalisador. O contaminante mais conhecido é o níquel, que é um agente altamente desidrogenante. Outros metais que levam a um maior rendimento de hidrogênio são o cobre e o ferro. Adicionalmente ao maior rendimento de hidrogênio, as reações de desidrogenação também aumentam a formação e condensação de moléculas aromáticas e, portanto, do rendimento de coque.

3. Coque aditivo ou da carga

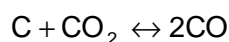
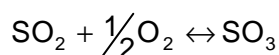
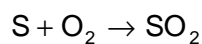
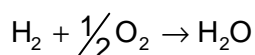
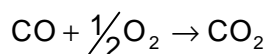
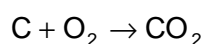
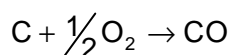
Parcela do coque independente da relação catalisador/óleo e do tipo do catalisador, o coque aditivo está relacionado com o nitrogênio básico e o peso molecular médio da carga, bem como seu resíduo de carbono.

4. Coque de circulação

O coque de circulação é uma medida dos hidrocarbonetos não retificados que são arrastados juntamente com o catalisador que deixa a seção de reação. Estes hidrocarbonetos não são estritamente coque, mas devido à retificação não ideal em processos industriais, são também queimados no regenerador.

2.3.2 Combustão do coque

As reações básicas da combustão do coque no regenerador são:



O carbono pode ser convertido tanto a monóxido como a dióxido de carbono. O calor de combustão a dióxido é da ordem de três vezes o calor de combustão a monóxido de carbono. Todo o hidrogênio é convertido a vapor d'água. O calor de combustão do hidrogênio também é maior do que o de combustão parcial do carbono. Portanto, o calor liberado na queima do coque é uma função forte da composição dos gases de combustão e do teor de hidrogênio no coque, sendo um item crítico para simulação.

A regeneração do catalisador pode ocorrer em modo de combustão parcial ou total. Na combustão parcial o gás de combustão que deixa o regenerador contém pouco ou nenhum oxigênio de excesso e um grande volume de monóxido de carbono,

normalmente cerca de metade do carbono queimado. Na combustão total, uma quantidade suficiente de ar em excesso é suprida ao regenerador para garantir que o carbono é queimado completamente a dióxido de carbono.

2.4 O catalisador

Diversos são os componentes ativos do catalisador de FCC. Primeiramente a zeólita sintética, material extremamente poroso e elemento chave na atividade e seletividade do catalisador, compõe cerca de 15 a 50 % em peso do catalisador fresco. O segundo componente ativo encontrado na maioria dos catalisadores comerciais é alguma forma de alumina, usualmente denominada matriz ativa, também porosa e presente na faixa de 5 a 30 % em peso do catalisador fresco. A matriz ativa promove a conversão dos hidrocarbonetos pesados que não conseguem acessar os pequenos poros da zeólita. O material restante do catalisador é formado por caulim como meio de enchimento, e o aglutinante, tipicamente sílica alumina. Através do balanço do tipo e quantidade de zeólita e da qualidade e teor da matriz ativa, são alcançados os níveis de atividade e de seletividade necessários para um determinado conversor de FCC.

A mistura de ingredientes porosos confere ao catalisador fresco uma área específica da ordem de 250 a 350 m²/g, que no catalisador de equilíbrio existente na unidade, mistura de partículas novas e velhas, atinge a faixa de 110 a 180 m²/g. Da mesma forma, as micro esferas que constituem o catalisador possuem um tamanho de partícula na faixa de 10 a 150 µm, enquanto que o catalisador de equilíbrio possui tamanho médio de partículas na faixa de 70 a 76 µm.

A atividade catalítica representa o poder de conversão em produtos de um determinado catalisador. É determinada experimentalmente através de reator de bancada denominado MAT (*Microactivity Test*). Face às diferentes condições utilizadas no MAT em diferentes laboratórios, uma mesma amostra de catalisador apresenta diferentes valores de MAT, dependentes da empresa que realiza a análise.

Catalisador fresco deve ser adicionado continuamente ao conversor visando a manutenção da atividade e seletividade do inventário, continuamente desativado, principalmente no interior do regenerador, devido às condições extremamente deletérias para os materiais ativos do catalisador. A zeólita, assim como a alumina, é desativada na presença de vapor d'água e temperatura elevada do regenerador e

mais drasticamente sinterizadas na presença de sódio e de vanádio, metais contaminantes existentes na carga e que se depositam sobre o catalisador.

Níquel e ferro presentes na carga também provocam efeitos danosos ao catalisador e à operação da unidade. O níquel, juntamente com o vanádio, possui elevado poder desidrogenante, aumentando a produção de gás combustível e coque, produtos não desejados. No caso do níquel, este efeito é mitigado pelo uso de apassivador a base de antimônio ou de catalisador contendo matriz com propriedade apassivadora. O vanádio, cujo efeito estimado é equivalente a um quarto do efeito do níquel, tem seu poder desidrogenante reduzido através da reação de sinterização com os componentes ativos do catalisador. O ferro, em elevadas concentrações no catalisador de equilíbrio, também é danoso, reduzindo a atividade catalítica devido à reação com a zeólita.

Em conversores de craqueamento catalítico de resíduo, em virtude dos elevados teores de metais presentes na carga, a reposição contínua de catalisador fresco tem importância fundamental na operação quanto a seletividade de produtos nobres em detrimento do gás combustível e coque. Para unidades processando gasóleos ou carga com baixo teor de resíduo, a reposição típica de catalisador fresco é da ordem de $1,0 \text{ kg/m}^3$ de carga. Para unidades processando resíduo este valor pode atingir até $3,5 \text{ kg/m}^3$ de carga, em função do tipo de catalisador, do teor de metais no resíduo, do nível desejado de metais no catalisador de equilíbrio e das condições de operação do regenerador.

As perdas de catalisador são devidas principalmente ao catalisador fresco, sendo parte destas constituída pelo material particulado fino não retido pelos ciclones e parte devido a quebra de partículas maiores por atrito, em regiões de jatos com elevada velocidade. No craqueamento de resíduo a taxa de reposição requerida é superior às perdas, sendo necessário o descarte de catalisador do conversor para manutenção de inventário de catalisador constante.

2.5 Fluidodinâmica do processo

O processo de craqueamento catalítico emprega como catalisador um material particulado que circula continuamente no interior dos diversos equipamentos do conversor, através da adequada utilização dos princípios de fluidização. Este material particulado é denominado de fluido ou fluidizado porque comporta-se como um fluido quando apropriadamente aerado com ar ou vapor, isto é, escoar de um nível mais alto para um nível mais baixo ou de uma região de pressão elevada para outra região de pressão baixa.

Conforme KNOWLTON (2002), quando uma corrente gasosa é introduzida por um distribuidor na base de um vaso contendo um leito de partículas sólidas, como o catalisador de FCC, a medida em que a vazão de gás aumenta, o leito passa por distintos regimes de fluidização, dependendo das propriedades do conjunto de partículas e em menor extensão das propriedades do gás. Para partículas de catalisador de FCC estes regimes são resumidos como:

- leito em mínima fluidização (velocidade de mínima fluidização, U_{mf} , na faixa de 0,003 a 0,005 m/s);
- leito de mínimo borbulhamento, quando se inicia a formação de bolhas (velocidade de mínimo borbulhamento, U_{mb} , tipicamente entre 0,007 e 0,030 m/s);
- leito borbulhante (velocidade de borbulhamento, U_b , na faixa de 0,03 a 0,60 m/s);
- leito turbulento (velocidade do gás superior a 0,60 m/s);
- transporte pneumático (velocidade do gás superior a 3,0 m/s).

A massa específica da mistura é reduzida na medida em que a velocidade do gás aumenta, saindo da faixa de 800 a 980 kg/m³ do catalisador de equilíbrio no estado desaerado, para a faixa de 550 a 600 kg/m³ nos dutos, chegando a uma faixa de 320 a 530 kg/m³ no leito fluidizado, dependendo do grau de fluidização e, finalmente, à faixa de 50 a 80 kg/m³ em transporte pneumático no *riser*.

No retificador, resfriador de catalisador e dutos, o catalisador escoa em regime de fase densa, homogêneamente fluidizado. Utilizando os conceitos acima expostos, podemos dizer que nestes equipamentos o catalisador escoa em regime de fluidização intermediário entre a mínima fluidização e mínimo borbulhamento. A direção do escoamento é determinada pelo sentido do gradiente de diferencial de pressão e a taxa de escoamento, pela grandeza deste diferencial e a área de passagem. A circulação de catalisador entre os equipamentos é controlada através de válvulas corredeiras. Mantido o diferencial de pressão constante, as alterações do fluxo de catalisador são obtidas pela alteração do percentual de abertura da válvula.

A distribuição do tamanho de partículas do catalisador de equilíbrio é um importante indicador das propriedades de fluidização. As características necessárias à boa fluidização são melhoradas com a presença da fração 0 - 40 μm , tipicamente na faixa de 3 a 6 % peso para tamanho médio de partícula (TMP) de 75 μm . No entanto, excesso desta fração significa geração de finos por atrito e aumento das perdas de catalisador.

2.6 Variáveis operacionais

2.6.1 Temperatura de carga

Esta variável independente é fundamental no controle do balanço térmico e das propriedades físicas da carga associadas à sua atomização. Tem ação especial sobre a temperatura de fase densa do regenerador e na relação catalisador/óleo.

Mantendo as demais condições de operação constantes, inclusive a carga térmica do resfriador de catalisador, a redução da temperatura da carga diminui a quantidade de calor disponível e necessária aos processos físico-químicos no *riser*, levando o conversor a ajustar-se em um novo equilíbrio através da busca suplementar de energia pelo aumento da circulação de catalisador. Este efeito, por sua vez, provoca aumento da conversão e também de coque. No entanto, o aumento do rendimento de coque e a energia advinda de sua queima no regenerador é inferior à retirada de calor pelo aumento de circulação, resultando como consequência final o resfriamento da fase densa do regenerador.

No craqueamento de resíduos é desejável operar com a maior temperatura possível, levando em consideração dois mecanismos que concorrem para melhor seletividade do craqueamento catalítico:

- redução da viscosidade e tensão superficial do resíduo, tornando mais efetivo o processo de atomização e vaporização;
- redução do gradiente de temperatura entre o catalisador regenerado e a carga, minimizando o craqueamento térmico e maximizando a produção de produtos nobres em detrimento do coque e gás.

Existe, portanto, uma temperatura de carga ótima a ser buscada na prática, para satisfazer a dualidade da necessidade de maior relação catalisador/óleo versus melhor dispersão/vaporização da carga. Na prática este valor para resíduos pode ser considerado na faixa de 200 a 360 °C.

2.6.2 Temperatura de reação

A temperatura de reação é a principal variável independente do processo de craqueamento catalítico. Tem por objetivo controlar a temperatura na saída do *riser*, uma vez que esta varia ao longo do mesmo. É usada normalmente pela operação para ajuste fino da conversão quando as outras variáveis já foram estabelecidas. O valor da temperatura de reação determina a quantidade de energia a ser fornecida pela circulação de catalisador à seção de reação em função da quantidade de energia da carga alimentada no *riser*. A temperatura de reação é, provavelmente, a mais complexa variável independente do processo de craqueamento catalítico fluido, face à extensa gama de efeitos sobre o balanço de energia da unidade.

O aumento da temperatura de reação significa que uma maior quantidade de energia deve ser transferida para o *riser* e conseqüentemente deve ser gerada no regenerador. Assim uma maior quantidade de coque deve ser queimada para satisfazer esta necessidade. Em unidades dotadas de resfriador de catalisador este equilíbrio é alcançado através do aumento da circulação de catalisador mantendo a temperatura da fase densa do regenerador constante (passo a). Em unidades convencionais ou limitadas em capacidade térmica do resfriador de catalisador, este equilíbrio pode ser alcançado pelo aumento da temperatura da fase densa do regenerador mantendo a circulação constante (passo b). Neste caso, o primeiro

movimento da unidade é através do passo a. Quando a unidade atinge um novo estado estacionário o movimento foi em direção do passo b. Devido a outros fatores associados como, por exemplo, o efeito sobre o coque catalítico, cujo rendimento à conversão constante é menor à temperatura de reação mais elevada, o resultado final deste balanço é um pequeno aumento da temperatura da fase densa, acompanhado do aumento da conversão.

Com o aumento da temperatura de reação os rendimentos de gás combustível e coque aumentam. O rendimento de nafta craqueada, dependendo da região de operação, pode aumentar. Com sucessivo aumento da temperatura de reação, este passa por um ponto máximo e depois decresce, sendo esta última fase conhecida como região de sobre craqueamento. Os rendimentos de óleo leve de reciclo e óleo decantado caem, principalmente o deste último. A amplitude destas variações depende do valor ajustado das demais variáveis independentes, das propriedades da carga e do catalisador em uso.

O projeto do PAC^{RC} permite alcançar temperatura de reação de até 565 °C. No entanto, dependendo da qualidade da carga e de outros ajustes das variáveis independentes, o ponto de máximo rendimento de nafta craqueada deve ficar na faixa de 535 a 550 °C.

2.6.3 Temperatura de fase densa do regenerador

A temperatura de fase densa do regenerador está sob controle do resfriador de catalisador, cuja carga térmica depende das condições de severidade no *riser*, temperatura de reação, temperatura de carga e da vazão e qualidade da carga. Esta temperatura deve ser tão baixa quanto possível, visando maximizar a relação catalisador/óleo, otimizando a rota catalítica e, simultaneamente, minimizando a desativação do catalisador. Entretanto, deve ser observado que existe um valor mínimo em torno de 680 °C abaixo do qual a estabilidade de queima do CO a CO₂ é comprometida, podendo favorecer *afterburn* (queima do CO a CO₂ após a fase densa) nos ciclones de primeiro estágio do regenerador, nos ciclones de segundo estágio do regenerador e na câmara plena. Esta baixa temperatura também desfavorece a queima do coque, podendo ocorrer aumento do teor de coque no catalisador regenerado.

Devido ao elevado teor de vanádio no catalisador de equilíbrio, excursões em temperaturas elevadas na fase densa da ordem de 730 a 750 °C, mesmo por períodos curtos, podem conduzir a severa perda de atividade do inventário. Estas temperaturas são deletérias mesmo na fase diluída, pois em condições normais de operação a velocidade nesta fase proporciona o arraste de uma carga de sólidos da ordem de uma vez e meia a circulação total de catalisador entre as seções de reação e regeneração.

2.6.4 Temperatura de fase diluída do regenerador

Em condições normais de operação é esperada a ocorrência de *afterburn* na fase diluída, propiciando um aumento de temperatura desta fase da ordem de 5 a 15 °C em relação à fase densa.

Na existência continuada de *afterburn* superior a 20 °C é necessário o emprego de promotor de combustão para tornar mais efetiva a queima do monóxido de carbono no leito denso de catalisador, evitando elevada temperatura na fase diluída. Com emprego do promotor, tipicamente verifica-se um aumento de 1 °C na fase densa para uma redução de 7 °C na fase diluída.

Em condição anormal de distribuição granulométrica do catalisador pela perda dos particulados mais finos, com aumento do tamanho médio de partícula para a faixa de 85 a 100 µm, a fluidização do catalisador é prejudicada e tem como consequência a piora na regeneração. O contato inadequado do ar com o catalisador devido à fluidização ineficiente, permite que parte do ar passe pela fase densa sem reagir, aumentando o teor de coque no catalisador regenerado e a temperatura da fase diluída, devido ao aumento do excesso de monóxido de carbono e oxigênio.

2.6.5 Conversão

O termo conversão, historicamente utilizado no processo de FCC, é definido como percentual em volume de carga gasóleo ou resíduo, convertido a produtos outros que não gasóleo (óleo leve de reciclo (OLC) e óleo decantado (OD)). Para este fim, o gasóleo é definido como o destilado de ponto inicial de ebulição volumétrico verdadeiro (PEV) de 221 °C.

$$\text{convers\~{a}o, \%vol} = 100 \cdot \left(1 - \frac{\text{OLC, m}^3/\text{d} + \text{OD, m}^3/\text{d}}{\text{carga, m}^3/\text{d}} \right)$$

A convers\~{a}o, importante vari\~{a}vel dependente do processo de craqueamento catal\~{i}tico, engloba todos os produtos incluindo o g\~{a}s combust\~{i}vel, o GLP (g\~{a}s liquefeito de petr\~{o}leo), a nafta craqueada e o coque. Est\~{a} intimamente ligada \~{a}s propriedades da carga, severidade da rea\~{c}\~{a}o no *riser* e propriedades do catalisador. \xc3\ \xe9 um dos fatores determinantes dos rendimentos de nafta e GLP, sendo extremamente \~{u}til na correla\~{c}\~{a}o de rendimentos e qualidade dos produtos.

Para componentes puros as rea\~{c}\~{o}es de craqueamento s\~{a}o de primeira ordem. No caso de cargas residuais, misturas complexas de hidrocarbonetos, as esp\~{e}cies mais facilmente craque\~{a}veis iniciam a rea\~{c}\~{a}o, sendo seguidas pelas esp\~{e}cies de maior dificuldade de craqueamento. Assim, o resultado final aparenta convers\~{a}o de segunda ordem. Para descrever este comportamento na pr\~{a}tica, s\~{a}o empregadas correla\~{c}\~{o}es emp\~{i}ricas com a convers\~{a}o cin\~{e}tica de segunda ordem, a partir da convers\~{a}o em base m\~{a}ssica, conforme equa\~{c}\~{o}es abaixo:

$$\text{convers\~{a}o, \%peso} = 100 - (\text{OLC, \%peso} + \text{OD, \%peso})$$

$$X = \left(\frac{\text{convers\~{a}o, \%peso}}{100 - \text{convers\~{a}o, \%peso}} \right)$$

onde o termo "X" expressa a convers\~{a}o cin\~{e}tica de segunda ordem.

2.6.6 Rela\~{c}\~{a}o catalisador/\~{o}leo

A rela\~{c}\~{a}o catalisador/\~{o}leo (CTO) \xc3\ \xc9 definida como a raz\~{a}o da vaz\~{a}o m\~{a}ssica de catalisador total circulando no conversor, pela vaz\~{a}o m\~{a}ssica de carga alimentada ao *riser*. A circula\~{c}\~{a}o de catalisador \xc3\ \xc9 calculada atrav\~{e}s do balan\~{c}o de energia do regenerador. \xc3\ \xc9 a vari\~{a}vel dependente mais importante do processo, sendo uma medida direta da extens\~{a}o do processo catal\~{i}tico e tem profundo impacto na convers\~{a}o.

Diversas vari\~{a}veis podem alterar a rela\~{c}\~{a}o catalisador/\~{o}leo, enquanto mantida constante a temperatura de rea\~{c}\~{a}o. Uma vez que a rela\~{c}\~{a}o catalisador/\~{o}leo altera a

conversão, fica claro que a conversão pode ser alterada, mesmo mantida a temperatura de reação constante.

A redução isolada da temperatura de carga ou da temperatura de fase densa do regenerador (atuando-se na carga térmica do resfriador de catalisador) traz como consequência o aumento da CTO. Este efeito de aumento da CTO também pode ser obtido no craqueamento de resíduo através do aumento da temperatura de reação, uma vez que a temperatura de fase densa é mantida constante pelo sistema de controle do resfriador de catalisador.

Capítulo 3

Revisão bibliográfica

3.1 Introdução

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica da modelagem do processo de craqueamento catalítico e de sua análise não linear. Contribuições de outros autores sobre estes assuntos são descritas e discutidas sucintamente. A modelagem de alguns equipamentos específicos é tratada separadamente apenas quando sua complexidade assim o requer, sendo este o caso do *riser* e do regenerador.

3.2 Modelagem do processo

Devido à importância do FCC na indústria de refino de petróleo, inúmeros trabalhos relacionados a este processo podem ser encontrados na literatura aberta. Entre estes muitos apresentam aspectos da modelagem e simulação matemática, estabilidade, otimização e controle ótimo. Trabalhos iniciais sobre a modelagem do FCC tratam principalmente da cinética das reações ou comportamento no estado estacionário. Trabalhos sobre a cinética das reações de queima do coque no regenerador começaram a aparecer na década de 60, enquanto modelos para as reações de craqueamento são reportados na década de 70. Raros são os trabalhos anteriores a estes.

É possível proceder-se a uma classificação destes trabalhos considerando a parte do *hardware* abordada. Assim é que diversos deles tratam de modelos de reação ou craqueamento (seção de reação), enquanto outros tratam de modelos do regenerador (seção de regeneração). Uma terceira categoria de trabalhos aborda modelos integrados, isto é, leva em conta o acoplamento das seções de reação e regeneração. A breve revisão bibliográfica apresentada nesta seção discute trabalhos deste último tipo.

ELNASHAIE e EL-HENNAWI (1979) ao estudar a multiplicidade de estados estacionários de um FCC propuseram um modelo estático no qual o esquema reacional de craqueamento contempla três pseudo-componentes e a cinética de queima de coque é global, ou seja, sem distinção das diferentes reações de combustão dos componentes constituintes do coque. Com o mesmo objetivo, EDWARDS e KIM (1988, 1989) utilizaram um modelo dinâmico no qual, entretanto, a seção de reação foi assumida em estado quase-estacionário, devido ao seu pequeno inventário de catalisador e tempo de residência quando comparados aos da seção de regeneração. A cinética de reação adotada não é apresentada por ser proprietária, mas a cinética de queima de coque é considerada elemento a elemento. Adicionalmente o regenerador foi modelado como um reator de mistura perfeita para os sólidos e fluxo empistonado para os gases, utilizando, por isto, a média logarítmica para a pressão parcial de oxigênio. Assume também que o tempo característico de resposta das válvulas corretoras de catalisador é muito menor que o tempo característico de resposta do sistema como um todo (inventário de catalisador/circulação de catalisador).

Mais recentemente JIA, ROHANI *et al.* (2003) apresentaram uma aplicação em identificação e controle preditivo na qual utilizam modelos estático e dinâmico. Sua cinética de craqueamento considera quatro pseudo-componentes e a cinética de queima de coque por elemento, porém não registram o valor dos parâmetros adotados, inviabilizando a reprodução de seu trabalho. Estes autores referenciam um trabalho de HAN e CHUNG (2001a), mencionando seu elevado detalhamento. Trata-se de um modelo dinâmico e distribuído constituído de cento e oitenta e nove equações, com cinética de craqueamento com quatro pseudo-componentes e cinética de queima de coque por elemento. Modela uma seção de vaporização de carga na entrada do *riser*, inclusive com adição de vapor de dispersão da carga, além dos ciclones do reator e de um retificador com função exponencial. Mostra que a desconsideração do balanço de momento no *riser* (considerado como reator tubular,

sem dispersão radial e axial) leva a um erro de até 9,6 % na conversão. Assume que a principal causa de desativação do catalisador é a deposição de coque sobre o mesmo. O diagrama esquemático do modelo do reator apresenta os produtos (gás úmido) e arraste de catalisador para a fracionadora deixando o vaso separador, quando deveriam sair dos ciclones do reator; entretanto, aparentemente, esta inconsistência não foi mantida nas equações matemáticas. O modelo do regenerador é subdividido em fase densa (fase bolha e fase emulsão) e fase diluída, considerada como um reator tubular, além de ciclones em estado pseudo-estacionário. Os autores ignoram o tempo morto de transporte nos dutos de catalisador. O modelo foi validado por comparação do comportamento no estado estacionário com resultados de modelos prévios. A continuação deste trabalho (HAN e CHUNG, 2001b) apresenta as condições operacionais e parâmetros utilizados em suas simulações.

Por sua vez ANSARI e TADÉ (2000) utilizaram para aplicação em controle não linear multivariável um modelo dinâmico simples com cinética global de craqueamento e cinética global de queima de coque. Aplicaram o método de Runge-Kutta para sua resolução numérica. O modelo por eles proposto aparentemente incorpora conversão de unidades de medida, pois apresenta constantes numéricas em diversos termos das equações. Entretanto, as unidades envolvidas não são mencionadas, nem os valores de parâmetros adotados. A própria nomenclatura das variáveis é incompleta, dificultando a reprodução do trabalho. Contempla balanço dinâmico de coque e energia tanto na seção de reação quanto na de regeneração. Os dutos de circulação de catalisador são assumidos em estado quase-estacionário, pelo baixo valor relativo de sua constante de tempo.

No Brasil a modelagem do FCC foi estudada, entre outros, por LANSARIM e MENDES (1998) que apresentaram os resultados de um simulador estático no qual a cinética de craqueamento é representada por dez pseudo-componentes em reator tubular adiabático. O regenerador de mistura perfeita contempla cinética de queima de carbono e monóxido de carbono. Conquanto o trabalho relacione alguns modelos para *riser*, não explicita as equações utilizadas, impedindo com isto sua utilização. Porém Lansarim e Mendes referenciam o trabalho de ARBEL, HUANG *et al.* (1995) como um marco na história da modelagem do FCC por ser profundamente fundamentado e fazer uso mínimo de equações empíricas.

No modelo de Arbel, Huang *et al.* o *riser* é representado por um conjunto de equações em estado estacionário, com fluxo empistonado adiabático, onde o escorregamento (*slip*) do catalisador pode ser considerado no próprio inventário de catalisador. A temperatura é considerada uniforme na seção transversal, o que é uma hipótese forte e menos realista no fundo. O modelo reacional de craqueamento é de dez pseudo-componentes, quase-estacionário, sem escorregamento do catalisador e sem limites de difusão, com mesma temperatura nas duas fases em cada ponto. As capacidades caloríficas e densidades são tomadas como constantes e o equipamento em si é aproximado por uma cascata de reatores contínuos de mistura perfeita. Quanto ao regenerador, o modelo contempla fases densa e diluída, com fluxo empistonado para o gás nas duas fases e para o catalisador na fase diluída, enquanto o catalisador no leito é considerado como um reator contínuo de mistura perfeita no leito. Adicionalmente, assume estado quase-estacionário para a composição do gás e propriedades do leito, pressão constante, combustão completa e imediata do hidrogênio, fração mássica de hidrogênio no coque constante, combustão do carbono proporcional à concentração de coque no catalisador regenerado e à pressão parcial de oxigênio (tanto para as reações heterogêneas como para as homogêneas), retorno ao leito de todo catalisador arrastado nos gases de combustão, e perdas de calor para a atmosfera modeladas por troca térmica. O modelo inclui ainda um retificador muito simplificado que é assumido como um tanque de mistura perfeita. Como um todo, trata-se de um modelo dinâmico e distribuído utilizado para estudos de multiplicidade de estados estacionários e aplicações de controle.

Também no Brasil, SANTOS, NEUMANN *et al.* (1999) desenvolveram um modelo dinâmico baseado no de Arbel, Huang *et al.*, no qual, entretanto, a fase gasosa no *riser* não é considerada em estado estacionário. O *riser* é assumido como um reator tubular adiabático, sem acúmulo global de massa. O regenerador é modelado como uma série de três reatores de mistura perfeita em série, correspondendo às fases densa, diluída e de gases de combustão. A fração em peso de hidrogênio no coque foi considerada constante e as perdas de calor para a atmosfera computadas como uma fração do calor total de combustão no regenerador. Os autores concluíram que as hipóteses assumidas para o regenerador necessitam de melhorias para descrever melhor a troca de calor entre gás e sólido e promover uma combustão parcial realista.

Posteriormente, então, SANTOS (2000) compara as respostas de três modelos de regenerador. Nos dois primeiros o regenerador é modelado como uma série de três reatores de mistura perfeita, sendo que o segundo modelo utiliza um fator de mistura

para levar em conta as ineficiências de troca de calor entre o ar de combustão e o catalisador, principalmente na fase densa. No terceiro modelo a fase densa é dividida em duas fases: fase emulsão, onde o catalisador está na condição de mínima fluidização e onde ocorrem as reações de combustão do coque, e fase bolha, onde parte dos gases passa em velocidade elevada e há somente transferência de calor e massa com a fase emulsão. Dentre os modelos apresentados, o terceiro é o que melhor representa a regeneração em modo de combustão parcial com *behind burn* (temperatura de fase diluída menor que de fase densa).

Os modelos até agora discutidos se aplicam a um conversor de FCC convencional para processamento de gasóleo. HAN, CHUNG *et al.* (2000) apresentam um modelo que inclui, entre outros equipamentos, um resfriador de catalisador e, portanto, permite a simulação de unidades que processam resíduo. Trata-se de trabalho anterior e bastante similar ao de Han e Chung comentado acima; por este motivo indicamos aqui apenas alguns itens que o tornam distinto do mesmo. O esquema reacional de craqueamento considerado é mais elaborado, contemplando dez pseudo-componentes. Incluem-se como mecanismos de desativação de catalisador além do coqueamento, o envenenamento por nitrogênio e o resíduo de carbono Conradson da carga. O vapor de dispersão não é mencionado na seção de vaporização da carga, o que não significa, entretanto, que não tenha sido considerado. Da mesma forma, também não é mencionada a função do tipo exponencial para o retificador, embora este seja modelado. São acrescentados modelos para o forno de pré-aquecimento de carga, soprador de ar principal, soprador de ar para o resfriador de catalisador, e compressor de gases. O modelo como um todo totaliza duzentas e dezessete equações algébricas e diferenciais (ordinárias e parciais), sendo implementado em um simulador dinâmico com aproximadamente doze mil linhas de código-fonte em Fortran 90, além de rotinas de pacote. Esta breve estatística demonstra a complexidade do modelo elaborado por estes autores. Infelizmente o artigo em si é pouco extenso, não apresentando as equações matemáticas utilizadas e seus parâmetros, impedindo sua reprodução no todo ou mesmo em parte.

Recentemente os mesmos autores (HAN, RIGGS *et al.*, 2004) apresentaram um modelo para otimização do processo de craqueamento catalítico em modo de combustão total e parcial. Para contemplar o custo de utilidades gastas ou geradas no processo, em seu sistema de otimização estes autores acrescentaram ao modelo do conversor e fracionadora principal uma série de equipamentos auxiliares: soprador de

ar, resfriador de catalisador, caldeira de CO (para combustão parcial no regenerador) ou recuperador de calor (para combustão total no regenerador), forno pré-aquecedor de carga, expensor dos gases de combustão e compressor de gases. Para o resfriador de catalisador assumem que a água de alimentação de caldeira é completamente vaporizada a vapor saturado antes de deixar o resfriador. Tal hipótese não condiz com a realidade do processo, no qual a razão de recirculação de água é elevada em relação ao vapor gerado, a fim de evitar que os tubos do permutador venham a secar e assim alcançar temperaturas superiores ao limite de seu material. Mencionam que o modo de combustão total tem sido um modo de operação convencional dos processos de craqueamento catalítico porque a unidade assim operada é tipicamente mais estável e controlável do que no modo de combustão parcial. Entretanto, neste modo é mais provável atingir-se limitações de processo como, por exemplo, a manutenção da concentração de oxigênio nos gases de combustão em um nível suficientemente elevado para não descartar muito monóxido de carbono para a atmosfera. O modo de combustão parcial pode processar cargas mais pesadas, como resíduo, a uma temperatura de regeneração relativamente mais baixa. É bem conhecido que os comportamentos dinâmico e estacionário entre estes dois modos de operação são bem distintos.

A Tabela 3.1 resume os modelos descritos acima.

3.3 Modelagem de equipamentos

3.3.1 Riser

Pelo fato de diversos modelos do processo citados na seção anterior utilizarem um esquema reacional de craqueamento com dez pseudo-componentes, comentaremos tal esquema conforme apresentado por JACOB, GROSS *et al.* (1976). Este trabalho cita o estudo de VOORHIES (1945) como um dos pioneiros sobre cinética de formação de coque e craqueamento, sendo que trabalhos posteriores confirmaram suas conclusões, apesar de alguns discordarem delas no meio tempo.

Tabela 3.1 – Resumo de modelos para o FCC encontrados na literatura

Autores	Tipo do modelo	Aplicação	Seção de reação	Seção de regeneração	Observações
Elnashaie e El-Hennawi (1979)	estático	análise não linear	Cinética de craqueamento com três pseudo-componentes	Cinética global de queima de coque	Faz referência a quatro artigos anteriores de Elnashaie, sozinho ou com outros autores
Edwards e Kim (1988, 1989)	dinâmico	análise não linear	Cinética de craqueamento proprietária Estado quase-estacionário	Cinética de queima de coque por elementos Sólidos: mistura perfeita Gases: fluxo empistonado	Média logarítmica para a pressão parcial de oxigênio no regenerador Tempo característico das válvulas de catalisador bem menor que o do sistema
Jia, Rohani <i>et al.</i> (2003)	estático e dinâmico	identificação e controle preditivo	Cinética de craqueamento com quatro pseudo-componentes	Cinética de queima de coque por elementos	Não registra o valor dos parâmetros adotados
Han e Chung (2001a, 2001b)	dinâmico e distribuído	análise não linear	Região de vaporização da carga (com vapor de dispersão) Reator tubular Cinética de craqueamento com quatro pseudo-componentes Desativação de catalisador por coqueamento Ciclones Retificador com função exponencial	Cinética de queima de coque por elementos Fase densa (bolha + emulsão) e fase diluída (reator tubular) Ciclones em estado pseudo-estacionário	189 equações Erro de até 9,6 % na conversão se desprezar o balanço de momento no <i>riser</i> Ignora o tempo morto de transporte nos dutos de catalisador Validado por comparação do comportamento no estado estacionário com resultados de modelos prévios
Ansari e Tadé (2000)	dinâmico	controle não linear multivariável	Cinética global de craqueamento	Cinética global de queima de coque	É simples e não apresenta valor dos parâmetros adotados Dutos de circulação de catalisador em estado quase-estacionário
Lansarin e Mendes (1998)	estático	simulação	Cinética de craqueamento com dez pseudo-componentes Reator tubular adiabático	Cinética elementar de queima de carbono e CO Mistura perfeita	Apresenta resumo bibliográfico de modelos de <i>riser</i>

Tabela 3.1 – Resumo de modelos para o FCC encontrados na literatura (cont.)

Autores	Tipo do modelo	Aplicação	Seção de reação	Seção de regeneração	Observações
Arbel, Huang <i>et al.</i> (1995)	dinâmico e distribuído	análise não linear e controle	Cinética de craqueamento com dez pseudo-componentes Estado quase-estacionário Retificador	Cinética de queima de coque por elementos Sólidos: mistura perfeita no leito e fluxo empistonado na fase diluída Gases: fluxo empistonado	Bem fundamentado Uso mínimo de equações empíricas
Santos (2000)	dinâmico	controle	Cinética de craqueamento com dez pseudo-componentes Reator tubular Estado não estacionário Vaso separador Retificador	Cinética de queima de coque por elementos Três reatores em série: fases densa, diluída e de gases de combustão (as duas últimas como mistura perfeita) Fase densa com três alternativas: mistura perfeita, mistura perfeita com fator de mistura, ou fases emulsão (fluidização mínima) e bolha	Compressor de gases Válvulas corredeiras de catalisador gasto e regenerado Modelo em linguagem C, implementado em Matlab/Simulink
Han, Chung <i>et al.</i> (2000)	dinâmico e distribuído	simulação	Seção de vaporização da carga Cinética de craqueamento com dez pseudo-componentes Desativação de catalisador por coque, envenenamento por nitrogênio e resíduo de carbono Conradson Reator tubular Ciclones Retificador	Cinética de queima de coque por elementos Dois regimes: fase densa (emulsão e bolha) e diluída Ciclones em estado pseudo-estacionário Resfriador de catalisador	217 equações Simulador de aproximadamente 12000 linhas de código-fonte em Fortran 90, além das rotinas pacote Dutos de catalisador Forno de carga, sopradores de ar e compressor de gases Validado por comparação do comportamento no estado estacionário com resultados de literatura
Han, Riggs <i>et al.</i> (2004)	estático e dinâmico	otimização	Cinética de craqueamento com dez pseudo-componentes Desativação de catalisador por coque e aromáticos pesados, envenenamento por nitrogênio Reator tubular Ciclones Retificador com função exponencial	Cinética de queima de coque por elementos Fase densa híbrida e fase diluída (reator tubular) Ciclones em estado pseudo-estacionário Resfriador de catalisador	Dutos de catalisador Forno de carga, soprador de ar, caldeira de CO/recuperador de calor, expansor, compressor de gases, fracionadora

Jacob, Gross *et al.* foram os criadores do modelo cinético de craqueamento com dez pseudo-componentes, quais sejam: moléculas parafínicas, moléculas naftênicas, átomos de carbono em anéis aromáticos, e cadeias laterais parafínicas e anéis naftênicos (ambos substituintes) ligados a anéis aromáticos, todos estes quatro pseudo-componentes tanto na fração leve como na fração pesada da carga; além de gasolina e coque, este último pseudo-componente incluindo o coque propriamente dito e gás combustível (hidrocarbonetos com até quatro átomos de carbono, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio). Observa-se que no caso dos anéis aromáticos não são mencionados os átomos de hidrogênio associados.

A rede de craqueamento postulada (Figura 3.1) é de natureza irreversível e considera que não existe interação entre os grupos parafínicos, naftênicos e aromáticos. A única etapa de interação reacional no modelo é a formação de anéis aromáticos na fração leve a partir de substituintes ligados a anéis aromáticos na fração pesada. Os anéis aromáticos, tanto na fração leve como na pesada, não formam gasolina, mas apenas o pseudo-componente coque.

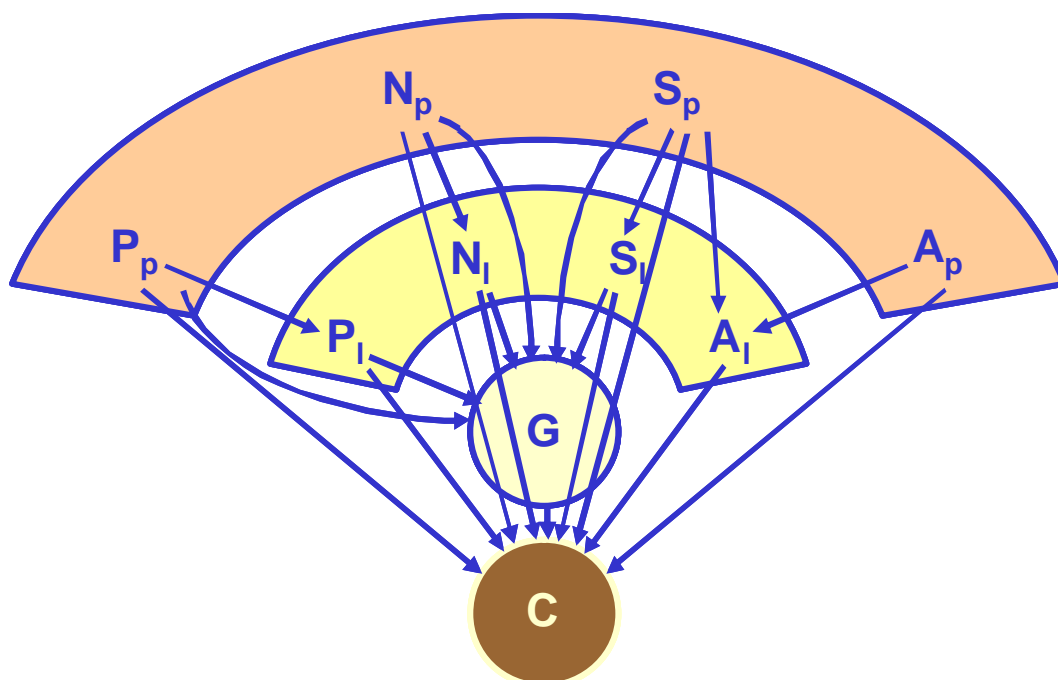


Figura 3.1 – Esquema reacional de craqueamento com dez pseudo-componentes

Os autores advogam que as taxas de reação obtidas em reator de leito denso fluidizado são suficientes para representar o comportamento de seletividade e conversão em unidades comerciais de FCC. A taxa de desaparecimento de uma

espécie química em uma única reação é assumida como sendo proporcional à concentração molar da espécie e à massa específica do catalisador em relação ao volume de gás. Também é considerado que a adsorção de anéis aromáticos pesados e inertes na superfície do catalisador influencia a disponibilidade de sítios ativos e, conseqüentemente, a taxa de reação.

Uma função de desativação de catalisador dependente do tempo de contato do catalisador com o óleo e da pressão parcial de óleo na entrada é apresentada. Pelo fato de que compostos de nitrogênio básico existentes na carga causam envenenamento aos catalisadores de craqueamento ácidos, este efeito foi incorporado no modelo pela adição de um termo de desativação relacionado à absorção de nitrogênio e de uma quantidade escalar nas constantes cinéticas de formação de gasolina.

O rendimento de coque é computado usando a clássica relação de coqueamento de Voorhies, porém não é apresentada a forma da constante representativa da tendência de coqueamento da carga (função das quantidades de pseudo-componentes nela existentes). Aliás, o artigo não apresenta qualquer valor das constantes cinéticas e coeficientes de adsorção utilizados. As únicas grandezas informadas são faixas de energias de ativação para grupos de reações, nos quais não é mencionada a formação de óleo leve a partir de substituintes ligados a anéis aromáticos. Estas energias de ativação permitem considerar efeitos de temperatura no modelo. Efeitos de temperatura também foram incluídos na correlação para coque sem, entretanto, mencionar como. As constantes cinéticas e outros parâmetros são obtidos das patentes de GROSS, JACOB *et al.* (1976 e 1980).

OLIVEIRA (1987) acrescentou dois outros pseudo-componentes ao modelo acima discutido, pela divisão do pseudo-componente coque em coque propriamente dito e mais dois pseudo-componentes gasosos. Tal esquema reacional além de ter reproduzido melhor os dados experimentais é conveniente por permitir que se relacione a atividade do catalisador ao teor de coque nele depositado.

3.3.2 Regenerador

ODLOAK e MOREIRA (1986) propuseram um modelo para regeneradores de craqueamento catalítico onde o leito fluidizado contempla as regiões de jatos e do distribuidor de ar, as fases de bolhas e emulsão e a região acima do leito.

Apresentaram um enfoque para o modelo da região acima do leito, que combina aspectos determinísticos e estocásticos, para descrever realisticamente as porosidades e densidades nesta região. A solução numérica deste modelo forneceu valores bem próximos aos obtidos para o regenerador de craqueamento catalítico da Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão.

Posteriormente PERES (1989) aprimorou este modelo, obtendo resultados também próximos aos de regeneradores de outras refinarias. Com o desenvolvimento e utilização de promotores de combustão, o autor sugere futuro aprimoramento do modelo pela inclusão da reação catalítica de combustão do monóxido a dióxido de carbono.

3.4 Análise não linear do processo

O processo de craqueamento catalítico possui um reator exotérmico, o regenerador, que apresenta possibilidade de multiplicidade de estados estacionários. A maioria das análises sobre multiplicidade de estados estacionários para um processo envolvendo reações exotérmicas é realizada utilizando um modelo de estado estacionário para encontrar os pontos de operação nos quais a taxa de geração de calor iguala a de remoção de calor. Utilizando esta metodologia, EDWARDS e KIM (1988) determinaram que um conversor de craqueamento catalítico pode apresentar até três estados estacionários.

ARBEL, RINARD *et al.* (1995) realizaram uma análise sistemática sobre a questão da multiplicidade de estados estacionários no processo de craqueamento catalítico. Suas conclusões podem ser assim resumidas:

- existem pelo menos três estados estacionários para os projetos atuais de conversores para cargas convencionais, considerando variáveis de entrada fixas;
- os estados superior (aquecido) e inferior (resfriado) são sempre estáveis, enquanto que o estado intermediário é sempre instável.

Por sua vez, HAN e CHUNG (2001b) utilizaram um modelo dinâmico para confirmar a existência de múltiplos estados estacionários no craqueamento catalítico. Estes autores investigaram as trajetórias do sistema sujeito a diferentes condições iniciais,

pois cada estado estacionário tem um domínio de atração único no plano de fases. Desta forma confirmaram a existência dos três estados estacionários mencionados por Arbel, Rinard *et al.* Entretanto, por limitação da metodologia adotada, conseguiram determinar apenas as condições dos estados estacionários estáveis e não as do estado intermediário instável.

ELNASHAIE, ABASAEED *et al.* (1995) mencionam que a multiplicidade de estados estacionários no craqueamento catalítico tem sido investigada desde 1970, sendo atualmente bem estabelecido que tal fenômeno domina o comportamento deste processo. A partir de um modelo dinâmico com seis variáveis de estado estes autores realizam uma análise de bifurcação de uma unidade industrial de FCC, construindo diagramas de soluções pela utilização de uma versão antiga do programa computacional Auto, anterior ao Auto 97 (DOEDEL, CHAMPNEYS *et al.*, 1998). Concluem que a operação do conversor em malha aberta (sem controle) se encontra fora de seu ponto ótimo. O máximo rendimento de gasolina ocorre bem próximo a um ponto de bifurcação de Hopf.

Capítulo 4

Análise preliminar do comportamento não linear do processo

4.1 Introdução

O presente capítulo tem por objetivo descrever uma análise preliminar do comportamento não linear de um conversor de craqueamento catalítico operando em modo de combustão total ao qual foi acrescentado um resfriador de catalisador, equipamento característico do conversor para resíduo quando comparado a um conversor para cargas convencionais. Esta análise tem como base um modelo simplificado do processo. A ferramenta utilizada permite inúmeras avaliações deste sistema, sendo estas, porém, aqui limitadas à investigação da influência na temperatura de regeneração do fator de caracterização de carga, vazão de ar de combustão, atividade do catalisador, temperatura de carga e operação com resfriador de catalisador.

4.2 Modelo simplificado do processo

Sendo a variável de estado escolhida para a análise pretendida uma temperatura, o balanço de energia será equacionado para a seção de reação e a de regeneração do

conversor, nesta última contemplando o regenerador e o resfriador de catalisador. Para este fim faz-se necessário também o equacionamento do balanço material de coque nestas mesmas seções.

4.2.1 Hipóteses simplificadoras

A seguir são listadas as principais hipóteses simplificadoras consideradas neste modelo:

- mistura perfeita de catalisador, tanto na seção de reação como na de regeneração;
- escoamento empistonado dos gases no regenerador;
- capacidades caloríficas constantes;
- calores de vaporização e craqueamento da carga constantes;
- calor de combustão do coque constante;
- combustão total no regenerador;
- rápida difusão de oxigênio na partícula, levando à adoção da concentração média logarítmica de oxigênio na cinética de queima de coque;
- estado quase-estacionário nos dutos de catalisador.

4.2.2 Balanço de coque

4.2.2.1. Seção de reação

O balanço material de coque no *riser* é dado por

$$I_{\text{ris}} \cdot \frac{dC_{\text{cg}}}{dt} = M_{\text{ct}} \cdot (C_{\text{cr}} - C_{\text{cg}}) + 100 \cdot r_{\text{fc}} \quad (4.1)$$

A taxa de formação de coque inclui uma parcela de coque cinético, calculado por equação empírica

$$\eta_{cin} = f(\text{propriedades da carga, MAT, } T_{RX}, M_{ct}, M_o, P_{p_o}, X) \quad (4.2)$$

bem como uma parcela aditiva para levar em conta a formação de coque por deficiência na dispersão e vaporização do óleo (carga). Desta forma a taxa de formação de coque é

$$r_{fc} = \frac{\eta_{cin} + \eta_{ad}}{100} \cdot M_o \quad (4.3)$$

O cômputo da parcela de coque cinético requer o conhecimento da conversão, calculada a partir de equação empírica

$$X = f(\text{propriedades da carga, MAT, } T_{RX}, C_{cr}, M_{ct}, M_o, t_c) \quad (4.4)$$

4.2.2.2. Seção de regeneração

O balanço material de coque no regenerador é dado por

$$I_{RG} \cdot \frac{dC_{cr}}{dt} = M_{ct} \cdot (C_{cg} - C_{cr}) - 100 \cdot r_{qc} \quad (4.5)$$

onde

$$r_{qc} = k_{C_0} \cdot e^{-\frac{E_{gc}}{R \cdot T_{RG}}} \cdot (1 - X_{qc}) \cdot C_{O_2,ml} \cdot I_{RG} \quad (4.6)$$

e

$$C_{O_2,ml} = \frac{C_{O_2,ar} - C_{O_2,gc}}{\ln \frac{C_{O_2,ar}}{C_{O_2,gc}}} \quad (4.7)$$

Para o resfriador de catalisador não é necessário equacionar balanço material de coque, uma vez que devido às baixas temperaturas atingidas no equipamento não

ocorre combustão no seu interior, sendo a quantidade de coque que entra com o catalisador igual à que sai.

4.2.3 Balanço entálpico

4.2.3.1. Seção de reação

O balanço entálpico no *riser* é dado por

$$I_{ris} \cdot C_{p_c} \cdot \frac{dT_{RX}}{dt} = M_{ct} \cdot C_{p_c} \cdot (T_{RG} - T_{RX}) + M_o \cdot \Delta H_o + r_{craq} \cdot \Delta H_{craq} \quad (4.8)$$

onde

$$\Delta H_o = C_{p_o} \cdot (T_o - T_{RX}) + \Delta H_{v_o} \quad (4.9)$$

e

$$r_{craq} = X \cdot M_o \quad (4.10)$$

4.2.3.2. Seção de regeneração

O balanço entálpico no regenerador é dado por

$$I_{RG} \cdot C_{p_c} \cdot \frac{dT_{RG}}{dt} = M_{ct} \cdot C_{p_c} \cdot (T_{RX} - T_{RG}) + M_{ar} \cdot C_{p_{ar}} \cdot (T_{ar} - T_{RG}) + M_{cq} \cdot C_{p_c} \cdot (T_{cf} - T_{RG}) + r_{qc} \cdot \Delta H_{comb} \quad (4.11)$$

Para o resfriador de catalisador o balanço entálpico é

$$I_{rc} \cdot C_{p_c} \cdot \frac{dT_{cf}}{dt} = M_{cq} \cdot C_{p_c} \cdot (T_{RG} - T_{cf}) - U \cdot A_{rc} \cdot \Delta T_{ml} \quad (4.12)$$

onde

$$\Delta T_{ml} = \frac{T_{RG} - T_{cf}}{\ln \frac{T_{RG} - T_{av}}{T_{cf} - T_{av}}} \quad (4.13)$$

4.2.4 Método de resolução

O sistema de cinco equações diferenciais ordinárias que constituem o modelo matemático simplificado do processo foi implementado em Fortran e resolvido numericamente pelo método *Backward Differentiation Formulas* (BDF) conforme implementado na rotina DDASSL (PETZOLD, 1989). Este método utiliza passos múltiplos para integração das equações.

4.2.5 Ajuste do modelo

As condições operacionais e dados de processo apresentados na Tabela 4.1 foram estabelecidos a partir de teste industrial como caso base para avaliação do modelo. A Tabela 4.2 compara as previsões do modelo com este mesmo caso base.

Tabela 4.1 – Caso base de condições operacionais e dados de processo

Variável	Caso base
T_o	180,0 °C
T_{RX}	545,0 °C
T_{ar}	219,0 °C
T_{RG}	707,3 °C
M_o	141.800 kg/h
M_{ct}	986.870 kg/h
M_{ar}	116.199 kg/h
P_{RG}	3,72 kgf/cm ² a
I_{RX}	9.000 kg
I_{RG}	95.000 kg
PEMV	434,4 °C
FSF	59,61 % peso
MAT	73,7 % peso
C_{cg}	0,872 % peso
C_{cr}	0,05 % peso

Tabela 4.2 – Comparação das previsões do modelo com o caso base

Caso	Base	Sem ajuste	Com ajuste da queima de coque	Com coque aditivo
$T_{RX}, ^\circ C$	545,0	362,6	365,4	547,8
$T_{RG}, ^\circ C$	707,3	460,2	463,9	726,8
$C_{cg}, \% \text{ peso}$	0,872	0,383	0,434	0,721
$C_{cr}, \% \text{ peso}$	0,05	0,001	0,047	0,000

Observa-se que para o caso sem ajuste o modelo previu uma regeneração praticamente total do catalisador, isto é, teor de coque no catalisador regenerado quase nulo. Este resultado não é consistente com a realidade industrial na qual o valor mínimo possível de ser obtido para esta variável é em torno de 0,05 % peso. Para compensar este desvio, o valor do fator pré-exponencial da constante cinética de queima do coque foi reduzido até obter-se um valor que ajustasse o teor de coque no catalisador regenerado no estado estacionário final da simulação.

Ainda que o valor final de C_{cr} nesta simulação tenha sido da ordem do valor desejado, a Figura 4.1 mostra que nos instantes iniciais este valor continuou praticamente nulo. Ou seja, não foi possível comprovar a prática industrial com este tipo de ajuste do modelo, pois não existem disponíveis análises do valor de C_{cr} no transiente. Um aspecto interessante a se observar na Figura 4.1 é o comportamento oscilatório do sistema, não condizente com as condições do teste industrial avaliado uma vez que o conversor opera com os controladores em malha fechada, levando ao amortecimento de oscilações porventura existentes.

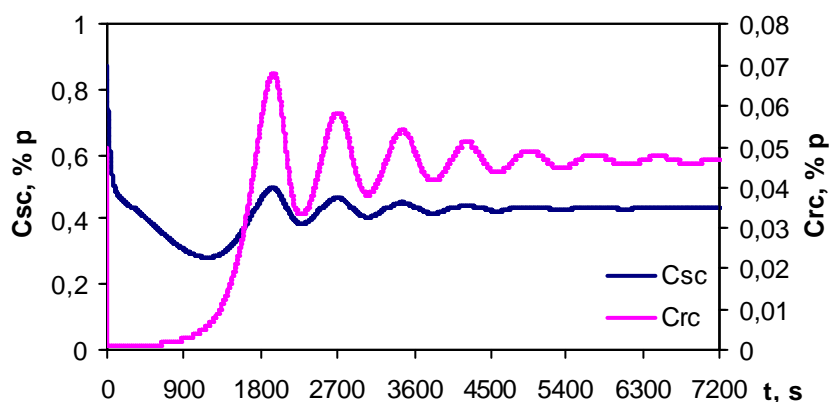


Figura 4.1 – Previsão de coque no catalisador gasto e regenerado para o caso com ajuste da queima de coque

Outro desvio observado no modelo com este ajuste foi a grande queda das temperaturas avaliadas, denotando que o rendimento de coque previsto não está sendo suficiente para suprir as necessidades térmicas do processo. De fato, o valor de coque no catalisador gasto para os casos sem ajuste ou com ajuste da queima de coque está bem menor que para o caso base. A previsão do rendimento de coque somente por mecanismo cinético não é suficiente para reproduzir a variedade de fenômenos envolvidos na formação do coque. A inclusão de uma parcela aditiva de coque (coque da carga) melhora significativamente a previsão do modelo, como demonstra o respectivo caso na última coluna da Tabela 4.2.

4.2.6 Respostas a perturbações

Tendo em vista avaliar qualitativamente o desempenho do modelo com relação ao balanço térmico do conversor, foi simulada a resposta das temperaturas de reação e regeneração a um aumento em degrau na temperatura do óleo (carga). O resultado obtido é apresentado na Figura 4.2, qual seja, um aumento nas temperaturas do conversor, como esperado, devido ao maior aporte de energia ao processo.

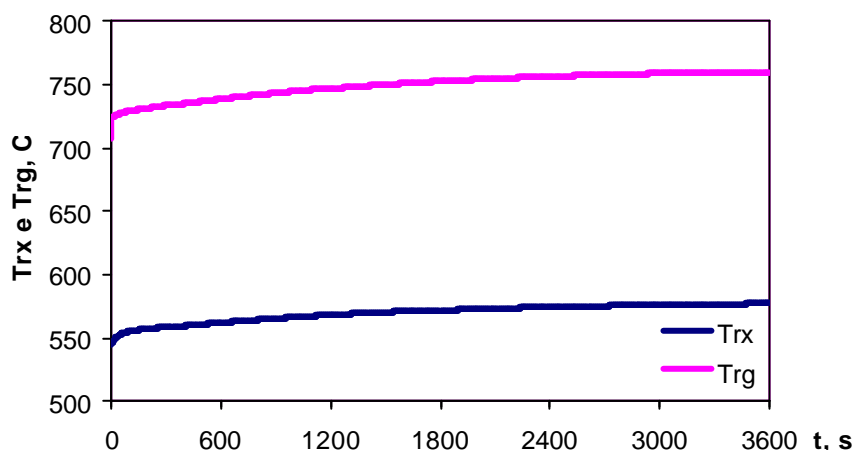


Figura 4.2 – Simulação das temperaturas de reação e regeneração para aumento em degrau na temperatura do óleo (carga)

Outra perturbação freqüente ao processo e que influencia o balanço térmico pela alteração do rendimento de coque é a variação da qualidade do óleo (carga). O resultado obtido para uma carga mais leve, por exemplo, de menor ponto de ebulição médio volumétrico e correspondente maior fator de caracterização de carga é

apresentado na Figura 4.3. A produção de coque cai, levando à correspondente redução das temperaturas no conversor.

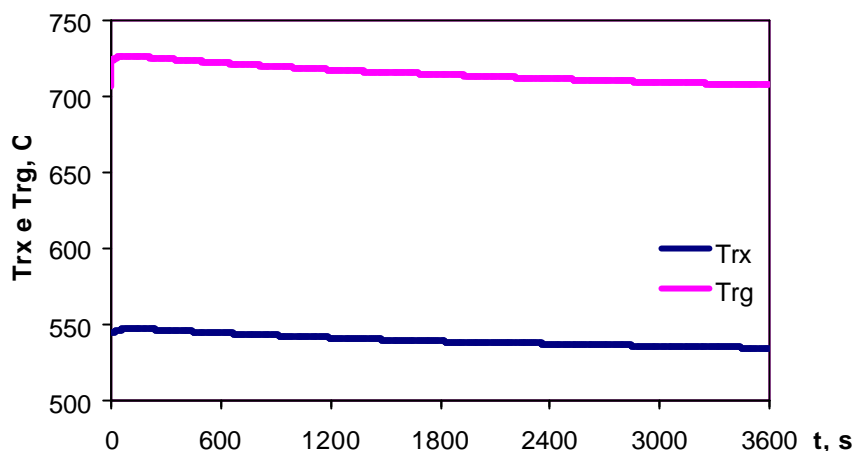


Figura 4.3 – Simulação das temperaturas de reação e regeneração com óleo (carga) mais leve

Resumindo, a excessiva simplicidade do modelo considerado não permite representar adequadamente a realidade industrial na qual o catalisador não é completamente regenerado. Isto, entretanto, não é tão crítico para conversores de combustão total, pois este modo de operação permite alcançar menores teores de coque no catalisador regenerado. Por outro lado, o modelo apresenta tendências corretas nos casos analisados e a previsão obtida pode ser considerada suficiente para uma análise preliminar do comportamento não linear do processo.

4.3 Análise não linear

4.3.1 Método e ferramenta

Para proceder-se à análise não linear serão aplicadas a teoria de bifurcações e a técnica de continuação paramétrica, através de método de predição-correção, como implementado no programa computacional Auto 97 (DOEDEL, CHAMPNEYS *et al.*, 1998) em ambiente operacional Linux.

O principal parâmetro de continuação adotado nesta análise é a circulação de catalisador total, sendo esta variada de 50 a 200 % do caso base. Entre as variáveis

de estado do modelo, é apresentado o comportamento da temperatura de regeneração, pois o regenerador é o reator exotérmico do conversor, passível de apresentar multiplicidade de estados estacionários. Cada um dos casos apresentados a seguir analisa também a variação de um segundo parâmetro perturbado acima e abaixo do caso base constante da Tabela 4.1.

4.3.2 Variação do fator de caracterização de carga

A Figura 4.4 apresenta o diagrama de soluções para alguns valores do fator de caracterização de carga (FSF), cobrindo uma faixa ampla de variação. Este parâmetro, calculado com base em propriedades físico-químicas do óleo (carga), é uma medida indireta e aproximada da quantidade de compostos craqueáveis nela existentes. Nota-se que para um valor baixo deste parâmetro, isto é, para uma carga muito refratária ao craqueamento, obtém-se uma curva monótona que vai se deformando com o aumento do parâmetro. A partir da curva do caso base (FSF de 60 % peso) o processo se torna bastante sensível a variações na circulação de catalisador para valores um pouco inferiores à circulação do caso base; ou seja, a uma pequena redução da circulação de catalisador corresponde uma queda acentuada da temperatura de regeneração, chegando ao extremo de para o máximo fator de carga a curva apresentar uma região quase vertical. Isto leva a considerar que para valores ainda maiores do fator de carga a curva poderia assumir um formato sigmoidal, indicativo de multiplicidade de estados estacionários. Entretanto, como não é possível obter conversão maior que 100 %, valores maiores para este parâmetro não possuem significado físico. Sendo assim, a análise foi conduzida apenas até este extremo. Conclui-se a partir deste diagrama que a melhoria da qualidade da carga pode dificultar o controle do processo.

4.3.3 Variação da vazão de ar de combustão

A Figura 4.5 apresenta o diagrama de bifurcação para variações na vazão de ar de combustão de 50 até 500 % da vazão do caso base. O comportamento geral das curvas é bastante semelhante entre si, com uma região de elevada sensibilidade à variação da circulação de catalisador deslocando-se para uma faixa de maior circulação a medida que a vazão de ar aumenta. Esta sensibilidade do processo aumenta com o aumento da vazão de ar, chegando a ponto de encontrar-se multiplicidade de estados estacionários em uma faixa estendida de circulação de catalisador além da faixa preliminarmente investigada.

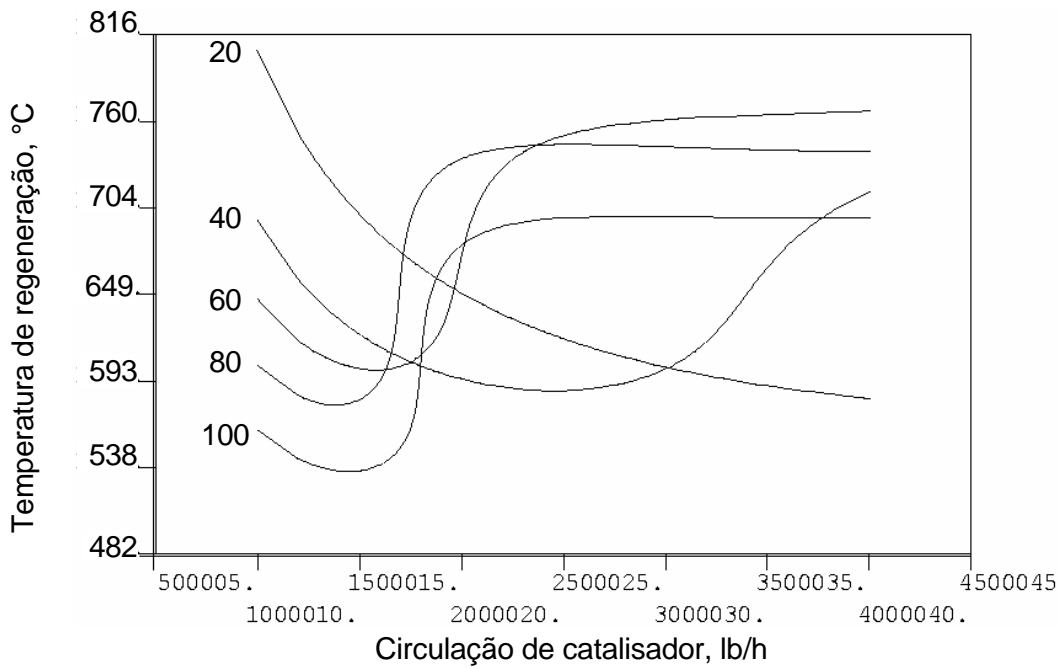


Figura 4.4 – Diagrama de soluções para variação no fator de caracterização de carga (FSF, % peso)

O resultado para a vazão de ar menor que a do caso base deve ser interpretado com bastante cautela, uma vez que para uma vazão tão reduzida a queima do coque ocorre em combustão parcial, enquanto que o modelo utilizado limita-se ao modo de combustão total.

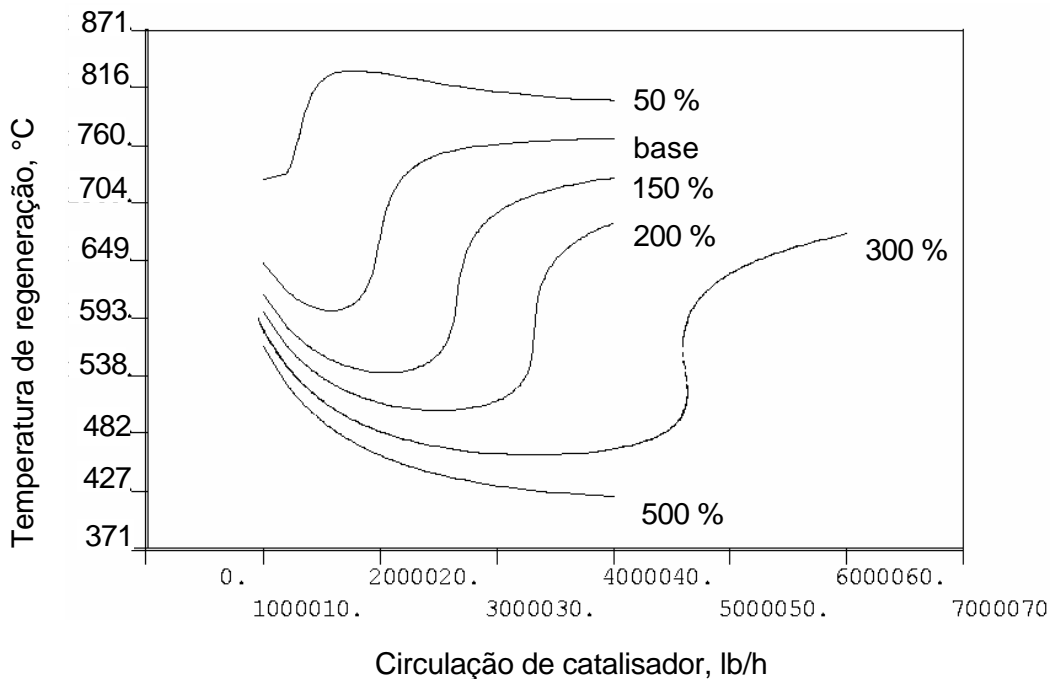


Figura 4.5 – Diagrama de bifurcação para variação na vazão de ar de combustão

4.3.4 Variação da atividade do catalisador

A Figura 4.6 apresenta o diagrama de bifurcação para três valores da atividade do catalisador: um de baixa atividade, outro conforme o caso base, e o último de elevada atividade. Observa-se que uma região de sensibilidade do processo desloca-se para uma faixa de menor circulação de catalisador a medida que a atividade do catalisador aumenta. Para o catalisador de alta atividade encontrou-se multiplicidade de estados estacionários com grande diferença de temperaturas entre si. Com o desenvolvimento de catalisadores mais ativos, a análise das condições de operação para sua utilização pode requerer avaliação prévia da estabilidade do estado estacionário desejado para o processo.

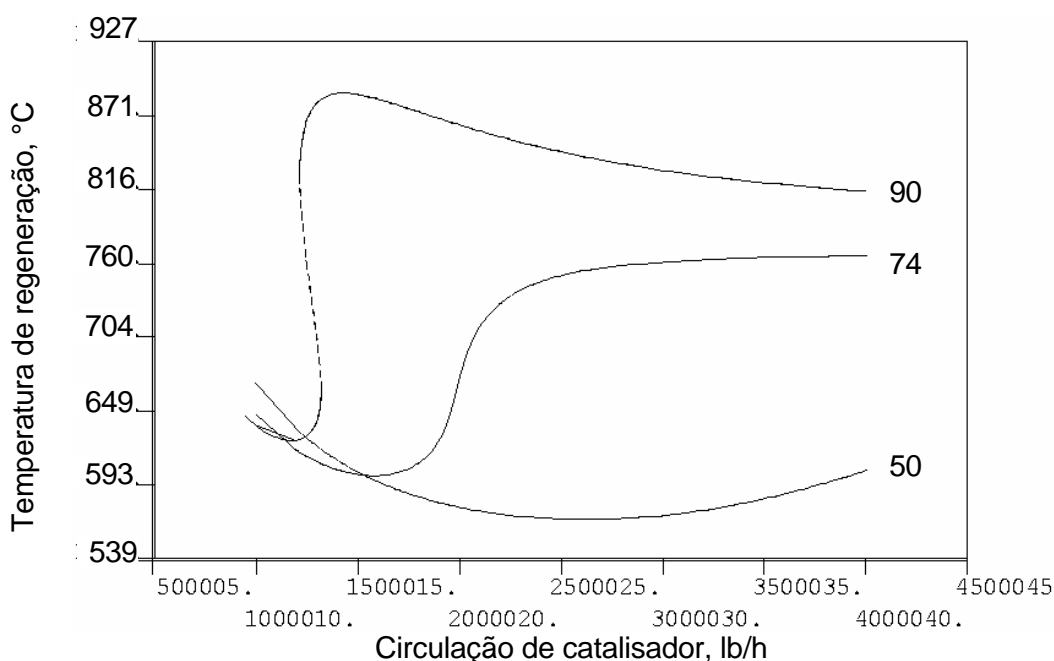


Figura 4.6 – Diagrama de bifurcação para variação na atividade do catalisador

4.3.5 Variação da temperatura de carga

A Figura 4.7 apresenta o diagrama de bifurcação para três valores da temperatura de carga, com o valor intermediário correspondendo ao caso base. Embora a análise tenha sido conduzida para os mesmos valores extremos de circulação de catalisador originais, os resultados apresentados neste diagrama limitam-se a uma variação menor da circulação para proporcionar uma melhor visualização da multiplicidade de estados estacionários encontrada. Depreende-se que o aumento de temperatura de carga, desejável especialmente no caso de craqueamento de resíduo, torna o processo mais robusto.

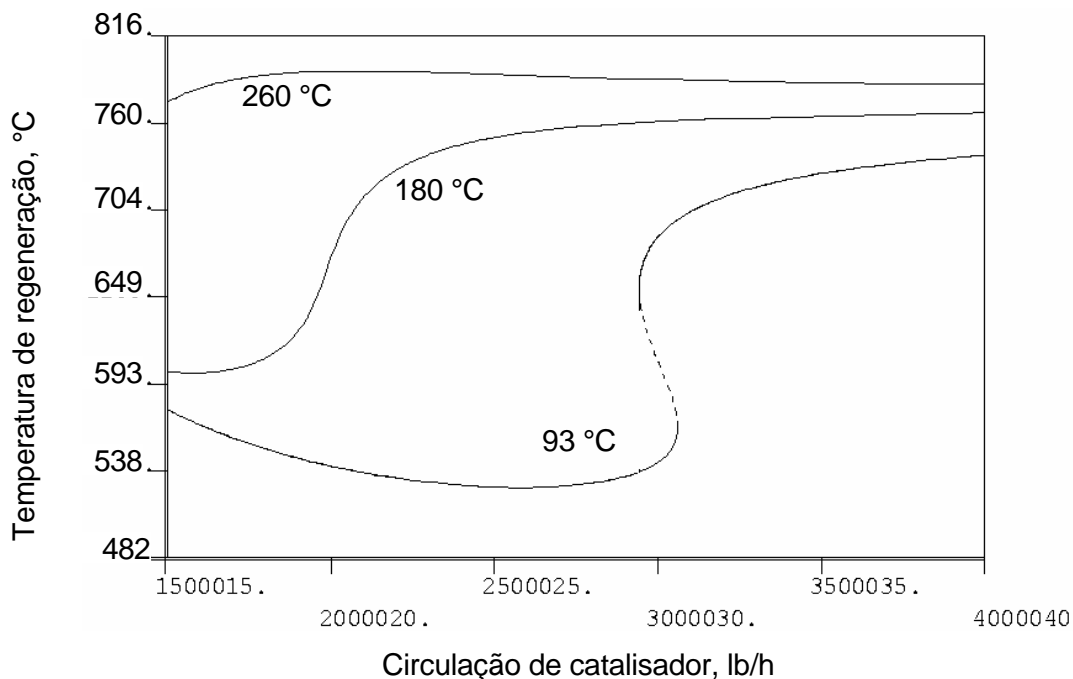


Figura 4.7 – Diagrama de bifurcação para variação na temperatura do óleo (carga)

4.3.6 Operação com resfriador de catalisador

A Figura 4.8 apresenta o diagrama de bifurcação com e sem a utilização do resfriador de catalisador para as duas menores temperaturas de carga analisadas na seção anterior. A redução da temperatura de regeneração causada pela remoção de calor do leito do regenerador desloca as curvas para uma faixa de maior circulação de catalisador. Isto pode significar que, dependendo do ponto operacional desejado, o resfriador de catalisador pode tornar o processo mais sensível a variações na circulação de catalisador.

4.4 Comentários finais

Mostrou-se que a análise não linear de um conversor de craqueamento catalítico de resíduo como realizada neste capítulo é uma ferramenta útil para a determinação de faixas de operação seguras para variáveis e parâmetros operacionais deste processo. Os resultados aqui obtidos devem ser interpretados com cautela devido às limitações do modelo utilizado, especialmente pelo fato de algumas correlações adotadas por vezes excederem os valores para os quais foram estabelecidas. Ainda assim, tendências gerais auxiliam na compreensão das interações entre as diversas variáveis envolvidas, facilitando o diagnóstico e solução de eventuais dificuldades operacionais decorrentes da elevada não linearidade do processo.

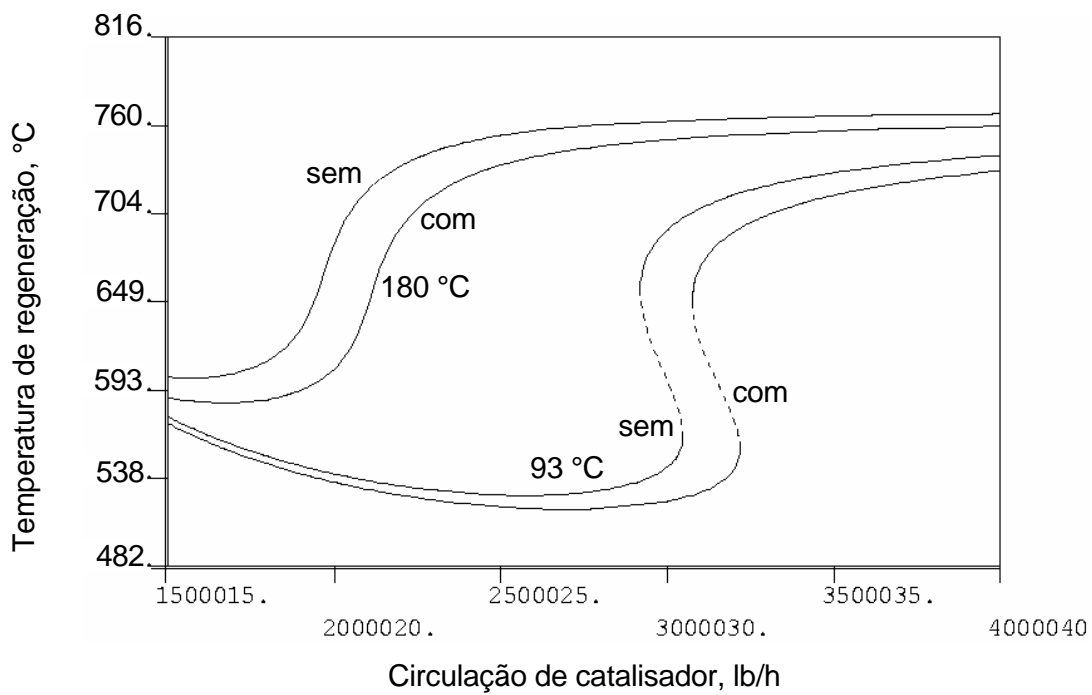


Figura 4.8 – Diagrama de bifurcação para operação com e sem resfriador de catalisador em diferentes temperaturas do óleo (carga)

Capítulo 5

Desenvolvimento de modelo

5.1 Introdução

O modelo desenvolvido neste capítulo tem por objetivo a análise não linear do PAC^{RC} (Coversor Avançado Petrobras para Craqueamento de Resíduo). Esta análise será realizada particularmente através do comportamento das temperaturas em diversos equipamentos deste conversor. Para tal, uma boa representação do balanço térmico é necessária e, portanto, da formação e combustão do coque. Adicionalmente, tendo em vista que a alteração de parâmetro do modelo para realização da análise não linear, mantidos outros parâmetros e variáveis de entrada constantes, afeta o modo de operação do regenerador, é imprescindível que o modelo seja capaz de representar não apenas os modos de combustão parcial e total isoladamente, mas também a transição entre os mesmos.

No modelo proposto as pressões são consideradas constantes, no vaso separador pelo rápido controle no topo da fracionadora (compressor de gases), e no regenerador pelo controle da vazão de gases de combustão. Também não se considera variação do nível de catalisador nos vasos (retificador e regenerador), já que os mesmos não são utilizados como variáveis manipuladas e, assim, não são parâmetros de grande interesse para a análise não linear em questão.

O conversor pode ser subdividido em duas seções: a de reação e a de regeneração, como mostrado esquematicamente na Figura 5.1. Na seção de reação entram como correntes externas o óleo (carga) e, eventualmente, água na base do *riser*, saindo os produtos gasosos das reações de craqueamento. Na seção de regeneração entra como corrente externa o ar de combustão, saindo os gases de combustão. A interação entre as duas seções se dá pelos fluxos de catalisador: catalisador gasto da seção de reação para a de regeneração, e catalisador regenerado e catalisador do *IsoCat*[®] no sentido inverso. É adotada a hipótese simplificadora de estado quase-estacionário nos dutos de catalisador.

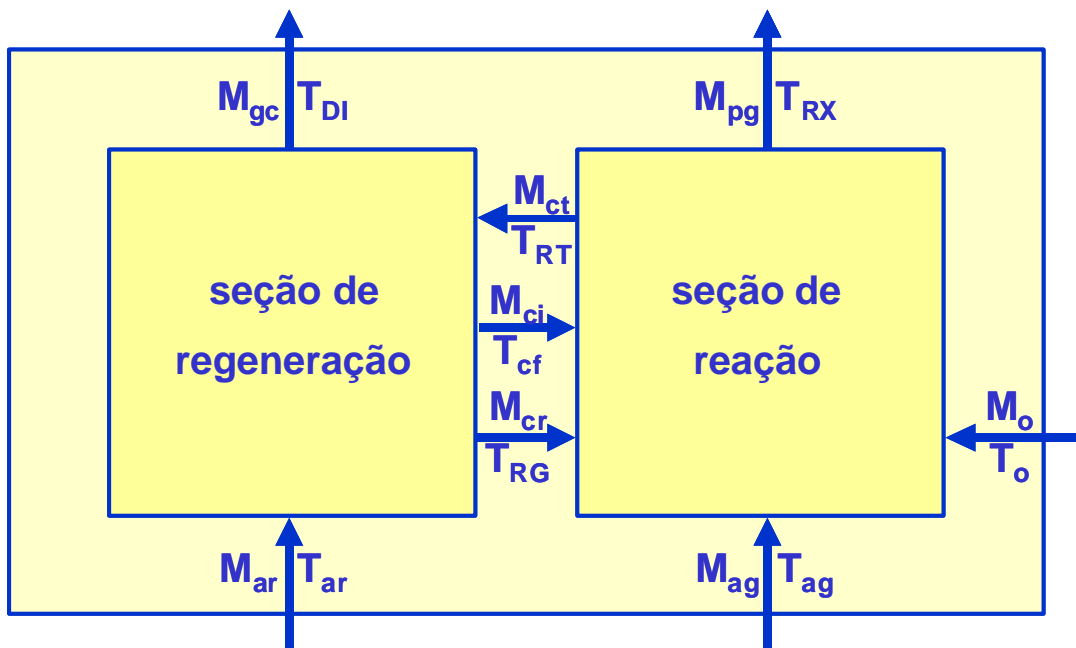


Figura 5.1 – Esquema das seções do conversor

5.2 Seção de reação

A seção de reação é constituída do *riser*, vaso separador com sistema *PASS*[®] e retificador, como mostrado esquematicamente na Figura 5.2. O fluxo de catalisador e produtos gasosos no topo do *riser* passa diretamente ao sistema *PASS*[®], através do qual os produtos gasosos deixam o vaso separador, enquanto o catalisador desce para a parte inferior do vaso separador e retificador.

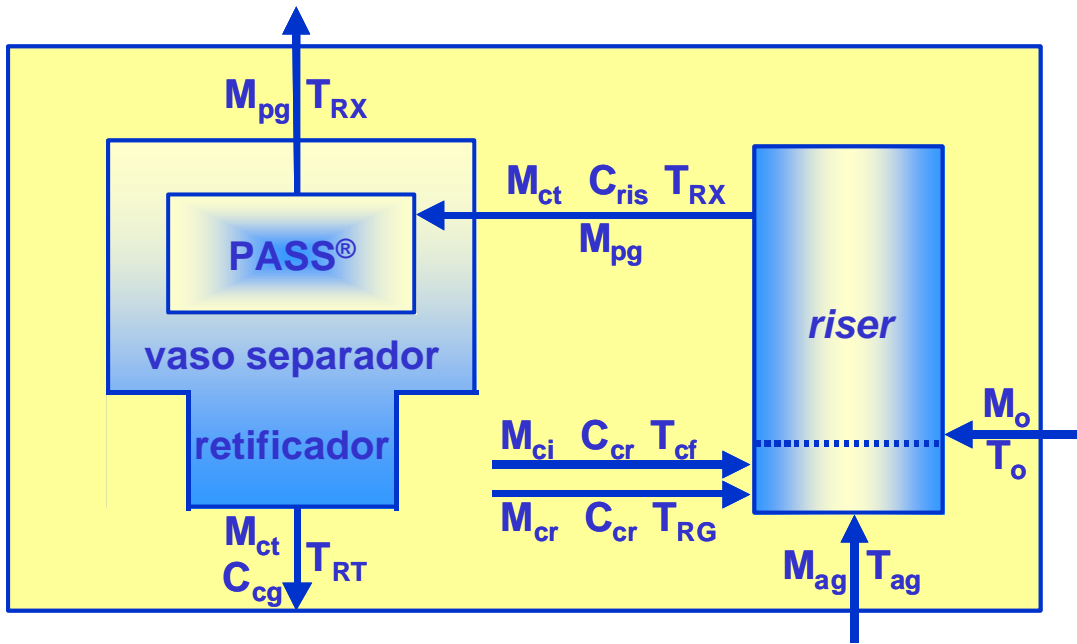


Figura 5.2 – Esquema da seção de reação

5.2.1 Região de *lift* do riser

Devido ao pequeno volume e baixo tempo de residência do catalisador na região de *lift* (da ordem de 1 s), considera-se que esta se encontra em estado quase-estacionário. Desta forma é modelada como um tanque de mistura perfeita no qual o catalisador quente proveniente do regenerador entra em equilíbrio térmico instantâneo com o catalisador frio proveniente do *IsoCat*[®]. A circulação total de catalisador é a soma destas duas correntes.

$$M_{ct} = M_{cr} + M_{ci} \quad (5.1)$$

Assumindo que o catalisador proveniente do *IsoCat*[®] se encontra tão regenerado quanto o catalisador proveniente diretamente do regenerador, o coque no catalisador na saída da região de *lift* é o mesmo das duas correntes de entrada, qual seja, C_{cr} .

Considerando a capacidade calorífica do catalisador constante, o balanço entálpico tomando como base a temperatura de mistura é

$$M_{cr} \cdot C_{p_c} \cdot (T_{RG} - T_{mc}) + M_{ci} \cdot C_{p_c} \cdot (T_{cf} - T_{mc}) = M_{ct} \cdot C_{p_c} \cdot (T_{mc} - T_{mc}) \quad (5.2)$$

do qual é obtida a temperatura de mistura do catalisador.

$$T_{mc} = \frac{M_{cr} \cdot T_{RG} + M_{ci} \cdot T_{cf}}{M_{ct}} \quad (5.3)$$

5.2.2 Região de reação do *riser*

O *riser* é um reator tubular com leito de arraste ascendente. Tem sido modelado como um reator adiabático de fluxo empistonado com difusão interparticular negligenciável e sem limite de difusão intraparticular. Uma vez que o interesse do presente estudo é macroscópico, ou seja para o *riser* deseja-se conhecer as variáveis de estado na sua saída, ele é aqui modelado como um reator de mistura perfeita, o que reduz consideravelmente o número de variáveis de estado necessárias para representá-lo. De fato, as variáveis de interesse nesta região são o coque no catalisador na saída do *riser* e a temperatura de reação.

Com relação à cinética de craqueamento em si, apenas a conversão é calculada, pois a formação de coque é função da mesma. Devido ao reduzido tempo de contato entre o óleo (carga) e o catalisador nesta região, não se considera a dinâmica da conversão, sendo esta calculada a partir de equação empírica

$$X = f(\text{propriedades da carga, MAT, } T_{RX}, C_{cr}, M_{ct}, M_o, t_c) \quad (5.4)$$

e a taxa de craqueamento como

$$r_{craq} = X \cdot M_o \quad (5.5)$$

5.2.2.1. Balanco de coque

O balanço material de coque é dado por

$$I_{ris} \cdot \frac{dC_{ris}}{dt} = M_{ct} \cdot (C_{cr} - C_{ris}) + 100 \cdot r_{fc} \quad (5.6)$$

A taxa de formação de coque inclui uma parcela de coque cinético, calculado por equação empírica

$$\eta_{cin} = f(\text{propriedades da carga, MAT, } T_{RX}, M_{ct}, M_o, P_o, X) \quad (5.7)$$

bem como uma parcela aditiva para levar em conta outros mecanismos de formação de coque como deficiência na dispersão e vaporização do óleo (carga) e metais no catalisador de equilíbrio. Desta forma a taxa de formação de coque é

$$r_{fc} = \frac{\eta_{cin} + \eta_{ad}}{100} \cdot M_o \quad (5.8)$$

5.2.2.2. Balço entálpico

Para o balanço de entalpia são acrescentadas as hipóteses de capacidades caloríficas constantes e entalpias de vaporização e craqueamento da carga também constantes. Este balanço toma como base a temperatura de reação.

$$I_{ris} \cdot C_{p_c} \cdot \frac{dT_{RX}}{dt} = M_{ct} \cdot C_{p_c} \cdot (T_{mc} - T_{RX}) + M_{ag} \cdot \Delta H_{ag} + M_o \cdot \Delta H_o + r_{craq} \cdot \Delta H_{craq} + r_{fc} \cdot \Delta H_{ads} \quad (5.9)$$

onde

$$\Delta H_{ag} = C_{p_{al}} \cdot (T_{ag} - T_{va}) + \Delta H_{va} + C_{p_{av}} \cdot (T_{va} - T_{RX}) \quad (5.10)$$

e

$$\Delta H_o = C_{p_{oi}} \cdot (T_o - T_{vo}) + \Delta H_{vo} + C_{p_{ov}} \cdot (T_{vo} - T_{RX}) \quad (5.11)$$

5.2.3 Vaso separador e PASS®

Dos pseudo-ciclones do PASS® o catalisador proveniente do *riser* é praticamente todo descarregado no vaso separador. A quantidade de catalisador que passa dos pseudo-ciclones para os ciclones convencionais em série com os mesmos é da ordem de 5 % da circulação total de catalisador. Este baixo valor não justifica a inclusão de um modelo que contemple o acúmulo de catalisador nos ciclones na seção de reação.

A parcela de produtos gasosos que escapa dos pseudo-ciclones para o vaso separador é denominada sangria, sendo da ordem de 1 % em peso da vazão de gases. Associando a isto o fato de que o catalisador neste ponto se encontra recoberto de coque, ou seja, possui baixa atividade catalítica, é possível desprezar reações

catalíticas neste equipamento. Restariam reações de craqueamento térmico a serem tratadas; porém, novamente, devido à elevada capacidade de contenção do PASS®, estas reações também não serão consideradas.

5.2.4 Retificador

O leito denso do retificador é modelado como um tanque adiabático de mistura perfeita no qual a quantidade de hidrocarbonetos não retificados é função somente da circulação de catalisador. Esta função pode ser expressa na forma

$$\eta_{\text{cir}} = k_{\text{ret}} \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{ct}}}{M_{\text{o}}}} \quad (5.12)$$

e, portanto,

$$C_{\text{cir}} = k_{\text{ret}} \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{o}}}{M_{\text{ct}}}} \quad (5.13)$$

onde o coeficiente do retificador (k_{ret}) é uma constante que depende da razão de vapor de retificação pela circulação de catalisador e do projeto do equipamento. Esta função simplificada despreza o efeito do inventário de catalisador no retificador em sua eficiência.

5.2.4.1. Balço de coque

O balanço material de coque é dado por

$$I_{\text{ret}} \cdot \frac{dC_{\text{cg}}}{dt} = M_{\text{ct}} \cdot (C_{\text{ris}} + C_{\text{cir}} - C_{\text{cg}}) \quad (5.14)$$

de onde se obtém o rendimento de coque como

$$\eta_{\text{co}} = (C_{\text{cg}} - C_{\text{cr}}) \cdot \frac{M_{\text{ct}}}{M_{\text{o}}} \quad (5.15)$$

Sumarizando, este modelo contempla um rendimento de coque através de três mecanismos:

- coque cinético: produto das reações de craqueamento;
- coque de circulação: pelo arraste de hidrocarbonetos do retificador;
- coque aditivo: parcela única para contemplar outros mecanismos de formação de coque como deficiência na dispersão e vaporização do óleo (carga) e metais no catalisador de equilíbrio.

A fração mássica de hidrogênio no coque que vai para o regenerador é calculada como a média das frações correspondentes às três parcelas citadas acima.

$$\lambda_{co} = \frac{\lambda_{cin} \cdot \eta_{cin} + \lambda_{cir} \cdot \eta_{cir} + \lambda_{ad} \cdot \eta_{ad}}{\eta_{co}} \quad (5.16)$$

5.2.4.2. Balanco entálpico

Para o balanço de entalpia no retificador é desprezado o resfriamento causado pelo vapor de retificação, em virtude de sua vazão ser pequena quando comparada à circulação de catalisador (na faixa de 2 a 5 kg de vapor por tonelada de catalisador). Este efeito, bem como outros não considerados, são englobados em uma parcela que considera uma queda de temperatura constante no vaso separador entre a saída dos pseudo-ciclones (considerada a mesma da saída do *riser*) e o retificador. Portanto

$$I_{ret} \cdot C_{p_c} \cdot \frac{dT_{ret}}{dt} = M_{ct} \cdot (T_{RX} - \Delta T_{sep} - T_{ret}) \quad (5.17)$$

5.3 Seção de regeneração

A seção de regeneração é constituída do regenerador (fases densa e diluída), resfriador de catalisador e *IsoCat*[®], como mostrado esquematicamente na Figura 5.3. O fluxo gasoso que passa da fase densa para a fase diluída do regenerador arrasta catalisador para a parte superior do equipamento. Considera-se que todo o catalisador assim arrastado é coletado nos ciclones do regenerador, retornando para a fase

densa. É desta fase também que uma corrente lateral é retirada para o resfriador de catalisador, parte da qual retorna para o fundo da fase densa do regenerador e o restante é direcionado para o riser pelo IsoCat®.

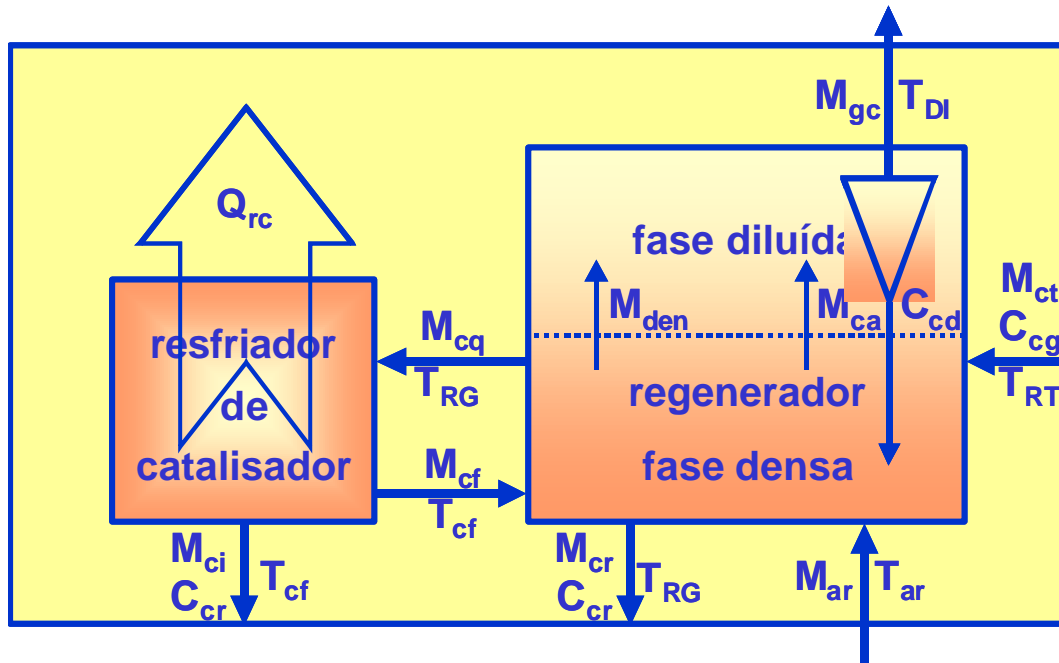
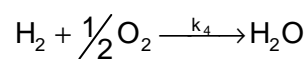
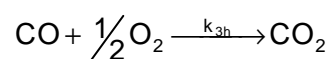
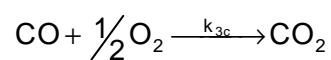
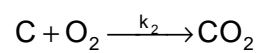
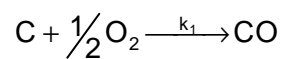


Figura 5.3 – Esquema da seção de regeneração

5.3.1 Regenerador

Para fins de modelagem, dentre as várias reações que ocorrem no regenerador, as quatro principais reações consideradas são



As reações escolhidas denotam que a composição adotada para o coque constitui-se exclusivamente de carbono e hidrogênio.

As duas primeiras reações, quais sejam, a de queima parcial e a de queima total do carbono, são proporcionais à quantidade de coque no catalisador e à pressão parcial de oxigênio, portanto

$$r_1 = k_1 \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{C_{cr}}{100 \cdot PM_{co}} \cdot P_{O_2} = k_1 \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{C_{cr}}{100 \cdot PM_{co}} \cdot z_{O_2} \cdot P_{RG} \quad (5.18)$$

$$r_2 = k_2 \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{C_{cr}}{100 \cdot PM_{co}} \cdot P_{O_2} = k_2 \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{C_{cr}}{100 \cdot PM_{co}} \cdot z_{O_2} \cdot P_{RG} \quad (5.19)$$

onde o peso molecular do coque é calculado em função da fração mássica de hidrogênio nele contido, como

$$PM_{co} = PM_C \cdot \left(1 + \frac{\lambda}{1 - \lambda} \right) \quad (5.20)$$

As reações de combustão do monóxido de carbono são proporcionais às pressões parciais de oxigênio e monóxido de carbono, ocorrendo em duas rotas paralelas, uma heterogênea, nos poros do catalisador, e outra homogênea, na fase gasosa, ou seja,

$$r_3 = k_3 \cdot P_{O_2} \cdot P_{CO} = k_3 \cdot z_{O_2} \cdot z_{CO} \cdot P_{RG}^2 \quad (5.21)$$

onde

$$k_3 = k_{3c} \cdot \chi \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) + k_{3h} \cdot \varepsilon \quad (5.22)$$

A taxa relativa de combustão catalítica do monóxido de carbono (χ) simula a adição de promotor de combustão.

A reação de combustão do hidrogênio é de cinco a dez vezes mais rápida do que as reações de queima do carbono, podendo ser considerada imediata.

As constantes cinéticas das taxas de queima do carbono são dadas por

$$k_1 = \frac{\beta}{\beta + 1} \cdot k_C \quad (5.23)$$

$$k_2 = \frac{1}{\beta + 1} \cdot k_C \quad (5.24)$$

onde β é a relação molar CO/CO₂ na superfície do catalisador, também conhecida como relação de Arthur, e dada por WEISZ (1966) como sendo função apenas da temperatura, sendo expressa na forma

$$\beta = \left. \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \right|_{sup} = \frac{k_1}{k_2} = \beta_0 \cdot e^{\frac{E_\beta}{R \cdot T}} \quad (5.25)$$

A constante global de queima do carbono (k_C) é reportada por WEISZ e GOODWIN (1966) como

$$k_C = k_1 + k_2 = k_{C0} \cdot e^{\frac{E_C}{R \cdot T}} \quad (5.26)$$

As constantes cinéticas da combustão do monóxido de carbono são, para a rota heterogênea

$$k_{3c} = k_{3c0} \cdot e^{\frac{E_{3c}}{R \cdot T}} \quad (5.27)$$

e para a rota homogênea

$$k_{3h} = k_{3h0} \cdot e^{\frac{E_{3h}}{R \cdot T}} \quad (5.28)$$

5.3.1.1. Fase densa

Considerando que o ar de combustão é introduzido no fundo da fase densa através de um distribuidor que propicia boa cobertura da seção transversal, formando bolhas que arrastam e misturam o material particulado do leito, é assumida mistura perfeita para

esta fase. Esta hipótese é corroborada pelo fato de o catalisador ser introduzido através de distribuidor com alcance diametral e lateral da seção do leito.

Fluidodinâmica

As características do leito são calculadas com base na vazão de ar de combustão que entra no regenerador. Desta forma, a velocidade superficial linear no leito é

$$V_{den} = \frac{M_{ar}}{60 \cdot \rho_{ar} \cdot S_{den}} \quad (5.29)$$

onde a massa específica do ar é obtida da lei dos gases ideais

$$\rho_{ar} = \frac{P_{RG} \cdot PM_{ar}}{R \cdot T_{RG}} \quad (5.30)$$

Segundo KING (1989), a fração de vazios na fase densa é dada por

$$\varepsilon_{den} = \frac{V_{den} + 1}{V_{den} + 2} \quad (5.31)$$

Portanto, a massa específica da fase densa é

$$\rho_{den} = \rho_c \cdot (1 - \varepsilon_{den}) \quad (5.32)$$

e seu volume

$$V_{den} = \frac{l_{den}}{\rho_{den}} \quad (5.33)$$

Para um regenerador com diâmetro único, ou para um regenerador com dois diâmetros admitindo que a altura da fase densa não ultrapasse a parte cilíndrica inferior (nível máximo), a altura desta fase é

$$h_{den} = \frac{V_{den}}{S_{den}} \quad (5.34)$$

O catalisador arrastado da fase densa para a diluída é calculado como

$$M_{ca} = \rho_{dil} \cdot S_{dil} \cdot v_{dil} \cdot 60 \quad (5.35)$$

Balanço por componente

O tempo de resposta do regenerador é dominado por seu grande inventário de catalisador, o que leva a que o tempo de resposta de sua temperatura e da quantidade residual de coque no catalisador regenerado seja muito maior do que o tempo de residência do gás ou de mudanças na densidade do leito. Esta característica torna mais complexa a resolução do modelo matemático; entretanto, a fim de obter um resultado mais representativo do comportamento real do sistema, não é adotada a simplificação de estado quase-estacionário em qualquer instante de tempo para a composição do gás.

Descrevendo o sistema reacional dos gases de combustão na fase densa por um reator de mistura perfeita, o balanço molar para cada componente é, de forma genérica,

$$\frac{dN_{i,den}}{dt} = z_{i,ar} \cdot n_{ar} - z_{i,den} \cdot n_{den} + V_{den} \cdot \sum_{k=1}^4 (v_{i,k} \cdot r_k) \quad (5.36)$$

sendo as frações molares de cada componente calculadas como

$$z_{i,den} = \frac{N_{i,den}}{\sum_{l=1}^5 N_{l,den}} \quad (5.37)$$

Devido às condições de baixa pressão e elevadas temperaturas que se estabelecem no regenerador, a quantidade molar de cada componente apresenta comportamento descrito pela lei dos gases ideais e seu valor é

$$N_{i,den} = \frac{P_{i,den} \cdot V_{den} \cdot \epsilon_{den}}{R \cdot T_{RG}} = \frac{z_{i,den} \cdot P_{RG} \cdot V_{den} \cdot \epsilon_{den}}{R \cdot T_{RG}} \quad (5.38)$$

As vazões molares geradas ou consumidas nas reações são

$$n_{\text{CO,den}} = V_{\text{den}} \cdot (r_1 - r_3) \quad (5.39)$$

$$n_{\text{CO}_2,\text{den}} = V_{\text{den}} \cdot (r_2 + r_3) \quad (5.40)$$

$$n_{\text{O}_2,\text{den}} = -V_{\text{den}} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot r_1 + r_2 + \frac{1}{2} \cdot r_3 \right) - \frac{1}{2} \cdot n_{\text{H}_2\text{O,den}} \quad (5.41)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O,den}} = \frac{M_{\text{H}_2}}{PM_{\text{H}_2}} \quad (5.42)$$

onde

$$M_{\text{H}_2} = M_{\text{ct}} \cdot \frac{C_{\text{cg}} - C_{\text{cr}}}{100} \cdot \lambda \quad (5.43)$$

O balanço molar é, então, descrito de forma específica para cada componente, como

$$\frac{dN_{\text{CO,den}}}{dt} = z_{\text{CO,ar}} \cdot n_{\text{ar}} - z_{\text{CO,den}} \cdot n_{\text{den}} + n_{\text{CO,den}} \quad (5.44)$$

$$\frac{dN_{\text{CO}_2,\text{den}}}{dt} = z_{\text{CO}_2,\text{ar}} \cdot n_{\text{ar}} - z_{\text{CO}_2,\text{den}} \cdot n_{\text{den}} + n_{\text{CO}_2,\text{den}} \quad (5.45)$$

$$\frac{dN_{\text{O}_2,\text{den}}}{dt} = z_{\text{O}_2,\text{ar}} \cdot n_{\text{ar}} - z_{\text{O}_2,\text{den}} \cdot n_{\text{den}} + n_{\text{O}_2,\text{den}} \quad (5.46)$$

$$\frac{dN_{\text{N}_2,\text{den}}}{dt} = z_{\text{N}_2,\text{ar}} \cdot n_{\text{ar}} - z_{\text{N}_2,\text{den}} \cdot n_{\text{den}} \quad (5.47)$$

$$\frac{dN_{\text{H}_2\text{O,den}}}{dt} = z_{\text{H}_2\text{O,ar}} \cdot n_{\text{ar}} - z_{\text{H}_2\text{O,den}} \cdot n_{\text{den}} + n_{\text{H}_2\text{O,den}} \quad (5.48)$$

A vazão molar de ar na entrada da fase densa é calculada como

$$n_{\text{ar}} = \frac{M_{\text{ar}}}{PM_{\text{ar}}} \quad (5.49)$$

e a vazão total molar na saída pode ser calculada como

$$n_{\text{den}} = n_{\text{ar}} + V_{\text{den}} \cdot \sum_{k=1}^4 (\Delta v_k \cdot r_k) \quad (5.50)$$

ou seja

$$n_{\text{den}} = n_{\text{ar}} + V_{\text{den}} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot r_1 - \frac{1}{2} \cdot r_3 \right) + \frac{1}{2} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.51)$$

Na equação acima está implicitamente assumido que não existe acúmulo de massa nos gases de combustão da fase densa. Esta é uma hipótese razoável tendo em conta que a quantidade de massa trocada entre o sólido e os gases, ou seja, o coque queimado, é da ordem de menos de 2 % em peso da circulação total de catalisador. A variação da quantidade de moles nos gases de combustão é computada considerando apenas os componentes gasosos.

O peso molecular dos gases na fase densa é

$$PM_{\text{den}} = \frac{\sum_{l=1}^5 (N_{l,\text{den}} \cdot PM_l)}{\sum_{l=1}^5 N_{l,\text{den}}} \quad (5.52)$$

e a vazão mássica de gases que deixa a fase

$$M_{\text{den}} = n_{\text{den}} \cdot PM_{\text{den}} \quad (5.53)$$

Balanço de coque

O balanço material de coque na fase densa do regenerador, considerando que não há acúmulo de sólidos e que todo o catalisador arrastado para a fase diluída retorna à

fase densa através das pernas dos ciclones, é

$$I_{den} \cdot \frac{dC_{cr}}{dt} = M_{ct} \cdot C_{cg} + M_{cf} \cdot C_{cr} + M_{ca} \cdot C_{cd} - M_{cr} \cdot C_{cr} - M_{cq} \cdot C_{cr} - M_{ca} \cdot C_{cr} - 100 \cdot r_{qc} \quad (5.54)$$

que pelas relações existentes entre as circulações de catalisador se reduz a

$$I_{den} \cdot \frac{dC_{cr}}{dt} = M_{ct} \cdot (C_{cg} - C_{cr}) + M_{ca} \cdot (C_{cd} - C_{cr}) - 100 \cdot r_{qc} \quad (5.55)$$

onde a taxa de queima do coque é calculada como

$$r_{qc} = (n_{CO,den} + n_{CO_2,den}) \cdot PM_C + M_{H_2} \quad (5.56)$$

Balanco entálpico

Para o balanço de entalpia é adotada a hipótese de que a capacidade calorífica dos gases não varia com sua composição. Este balanço toma como base a temperatura de regeneração da fase densa.

$$I_{den} \cdot Cp_c \cdot \frac{dT_{RG}}{dt} = M_{ct} \cdot Cp_c \cdot (T_{ret} - T_{RG}) + M_{ca} \cdot Cp_c \cdot (T_{dil} - T_{RG}) + M_{cf} \cdot Cp_c \cdot (T_{cf} - T_{RG}) + M_{ar} \cdot Cp_{ar} \cdot (T_{ar} - T_{RG}) + r_{qc} \cdot (\Delta H_{comb} + \Delta H_{des}) - Q_{amb} \quad (5.57)$$

onde

$$r_{qc} \cdot \Delta H_{comb} = Q_{comb} = n_{CO,den} \cdot \Delta H_{comb,CO} + n_{CO_2,den} \cdot \Delta H_{comb,CO_2} + n_{H_2O,den} \cdot \Delta H_{comb,H_2O} \quad (5.58)$$

O calor necessário para dessorção do coque do catalisador e quebra das ligações individuais interatômicas é denominado simplesmente de calor de dessorção do coque. As perdas de calor para o ambiente são computadas como uma fração do somatório do calor de combustão com o calor de dessorção do coque.

5.3.1.2. Fase diluída

Como o próprio nome desta fase denota, o inventário de catalisador na mesma é pequeno quando comparado ao inventário na fase densa. Por outro lado, sendo a vazão de catalisador arrastado da fase densa para esta fase da ordem de grandeza da circulação de catalisador total do conversor, a queima de coque é também aqui computada.

Neste caso a queima do coque é considerada como consistindo apenas da combustão do carbono, uma vez que a combustão do hidrogênio é assumida como imediata na fase densa. Esta hipótese é reforçada pelo fato de que o coque mais facilmente queimado na fase densa são os hidrocarbonetos arrastados do retificador e adsorvidos mais externamente na superfície do catalisador, sendo eles próprios, a parcela mais rica em hidrogênio. Portanto, o coque que resta para ser queimado na fase diluída possui baixa fração mássica de hidrogênio, sendo seu peso molecular, utilizado no cálculo das taxas de queima parcial e total do carbono nesta fase, considerado como o próprio peso molecular do carbono.

Fluidodinâmica

As características do leito são calculadas com base na vazão de gases de combustão que deixa a fase densa. Então, a velocidade superficial linear na parte superior do regenerador é

$$v_{dil} = \frac{M_{den}}{60 \cdot \rho_{gc} \cdot S_{dil}} \quad (5.59)$$

onde a massa específica dos gases de combustão é obtida da lei dos gases ideais

$$\rho_{gc} = \frac{P_{RG} \cdot PM_{den}}{R \cdot T_{dil}} \quad (5.60)$$

Segundo McFARLANE, REINEMAN *et al.* (1993), a massa específica da fase diluída é dada por

$$\rho_{dil} = 30,6 \cdot v_{dil} - 14,1 \quad (5.61)$$

Portanto, a fração de vazios nesta fase é

$$\varepsilon_{\text{dil}} = 1 - \frac{\rho_{\text{dil}}}{\rho_c} \quad (5.62)$$

Com o volume da fase diluída calculado como

$$V_{\text{dil}} = V_{\text{reg}} - V_{\text{den}} \quad (5.63)$$

resulta para seu inventário de catalisador

$$I_{\text{dil}} = V_{\text{dil}} \cdot \rho_{\text{dil}} \quad (5.64)$$

Balanço por componente

O fluxo de gases que atravessa a fase diluída, em escoamento puramente convectivo, é descrito por um único reator de mistura perfeita, no qual prossegue a combustão de monóxido a dióxido de carbono além da queima do carbono ainda remanescente no catalisador. Da mesma forma que na fase densa, o balanço molar para cada componente é, de forma genérica,

$$\frac{dN_{i,\text{dil}}}{dt} = z_{i,\text{den}} \cdot n_{\text{den}} - z_{i,\text{gc}} \cdot n_{\text{gc}} + V_{\text{dil}} \cdot \sum_{k=1}^4 (v_{i,k} \cdot r_k) \quad (5.65)$$

sendo as frações molares de cada componente calculadas como

$$z_{i,\text{dil}} = \frac{N_{i,\text{dil}}}{\sum_{l=1}^5 N_{l,\text{dil}}} \quad (5.66)$$

Também nesta fase, devido às condições de baixa pressão e elevadas temperaturas que se estabelecem na mesma, a quantidade molar de cada componente apresenta comportamento descrito pela lei dos gases ideais e seu valor é

$$N_{i,\text{dil}} = \frac{P_{i,\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} \cdot \varepsilon_{\text{dil}}}{R \cdot T_{\text{dil}}} = \frac{z_{i,\text{dil}} \cdot P_{\text{RG}} \cdot V_{\text{dil}} \cdot \varepsilon_{\text{dil}}}{R \cdot T_{\text{dil}}} \quad (5.67)$$

As vazões molares geradas ou consumidas nas reações são

$$n_{\text{CO,dil}} = V_{\text{dil}} \cdot (r_1 - r_3) \quad (5.68)$$

$$n_{\text{CO}_2,\text{dil}} = V_{\text{dil}} \cdot (r_2 + r_3) \quad (5.69)$$

$$n_{\text{O}_2,\text{dil}} = -V_{\text{dil}} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot r_1 + r_2 + \frac{1}{2} \cdot r_3 \right) \quad (5.70)$$

O balanço molar é, então, descrito de forma específica para cada componente, como

$$\frac{dN_{\text{CO,dil}}}{dt} = z_{\text{CO,den}} \cdot n_{\text{den}} - z_{\text{CO,gc}} \cdot n_{\text{gc}} + n_{\text{CO,dil}} \quad (5.71)$$

$$\frac{dN_{\text{CO}_2,\text{dil}}}{dt} = z_{\text{CO}_2,\text{den}} \cdot n_{\text{den}} - z_{\text{CO}_2,\text{gc}} \cdot n_{\text{gc}} + n_{\text{CO}_2,\text{dil}} \quad (5.72)$$

$$\frac{dN_{\text{O}_2,\text{dil}}}{dt} = z_{\text{O}_2,\text{den}} \cdot n_{\text{den}} - z_{\text{O}_2,\text{gc}} \cdot n_{\text{gc}} + n_{\text{O}_2,\text{dil}} \quad (5.73)$$

$$\frac{dN_{\text{N}_2,\text{dil}}}{dt} = z_{\text{N}_2,\text{den}} \cdot n_{\text{dil}} - z_{\text{N}_2,\text{gc}} \cdot n_{\text{gc}} \quad (5.74)$$

$$\frac{dN_{\text{H}_2\text{O,dil}}}{dt} = z_{\text{H}_2\text{O,den}} \cdot n_{\text{den}} - z_{\text{H}_2\text{O,gc}} \cdot n_{\text{gc}} \quad (5.75)$$

A vazão de gases de combustão na saída da fase diluída pode ser calculada como

$$n_{\text{gc}} = n_{\text{den}} + V_{\text{dil}} \cdot \sum_{k=1}^4 (\Delta v_k \cdot r_k) \quad (5.76)$$

ou seja

$$n_{\text{gc}} = n_{\text{den}} + V_{\text{dil}} \cdot \left(-\frac{1}{2} \cdot r_3 \right) \quad (5.77)$$

Como na fase densa, na equação acima está implicitamente assumido que não existe acúmulo de massa nos gases de combustão da fase diluída.

Balanço de coque

O balanço material de coque na fase diluída do regenerador, considerando que não há acúmulo de sólidos e que todo o catalisador arrastado da fase densa retorna para a mesma através das pernas dos ciclones, é

$$I_{dil} \cdot \frac{dC_{cd}}{dt} = M_{ca} \cdot (C_{cr} - C_{cd}) - 100 \cdot r_{qc} \quad (5.78)$$

onde a taxa de queima do coque é calculada como

$$r_{qc} = (n_{CO,dil} + n_{CO_2,dil}) \cdot PM_C \quad (5.79)$$

Balanço entálpico

Continua sendo adotada nesta fase a hipótese de que a capacidade calorífica dos gases não varia com sua composição. Este balanço toma como base a temperatura da fase diluída.

$$I_{dil} \cdot Cp_c \cdot \frac{dT_{dil}}{dt} = M_{ca} \cdot Cp_c \cdot (T_{RG} - T_{dil}) + M_{den} \cdot Cp_{gc} \cdot (T_{RG} - T_{dil}) + r_{qc} \cdot (\Delta H_{comb} + \Delta H_{des}) - Q_{amb} \quad (5.80)$$

onde

$$r_{qc} \cdot \Delta H_{comb} = Q_{comb} = n_{CO,dil} \cdot \Delta H_{comb,CO} + n_{CO_2,dil} \cdot \Delta H_{comb,CO_2} \quad (5.81)$$

Novamente as perdas de calor para o ambiente são computadas como uma fração do somatório do calor de combustão com o calor de dessorção do coque.

5.3.2 Resfriador de catalisador

O resfriador de catalisador é um trocador de calor do tipo casco e tubos vertical, no qual o catalisador escoar na descendente no casco. Para fins deste trabalho não é requerido que o perfil de temperaturas ao longo da altura seja determinado e, portanto, o escoamento do catalisador é modelado de forma macroscópica como um tanque de mistura perfeita, utilizando a diferença de temperaturas média logarítmica como potencial da troca térmica. Considera-se que o catalisador proveniente da fase densa do regenerador possui o mesmo conteúdo de coque do catalisador regenerado, não ocorrendo combustão posterior no interior do resfriador devido às baixas temperaturas atingidas.

A circulação total de catalisador pelo resfriador é a soma da corrente fria que retorna à fase densa do regenerador com a corrente do *IsoCat*[®]. Considerando que não há acúmulo de catalisador

$$M_{cq} = M_{cf} + M_{ci} \quad (5.82)$$

Para capacidade calorífica do catalisador constante e vazão de catalisador igualmente distribuída entre os cascos (quando houver mais de um), lembrando que a vaporização da água propicia elevado coeficiente de troca térmica na parede interna do tubo externo, praticamente constante ao longo do tubo, o balanço entálpico tomando como base a temperatura de saída do catalisador é

$$I_{rc} \cdot Cp_c \cdot \frac{dT_{cf}}{dt} = M_{cq} \cdot Cp_c \cdot (T_{RG} - T_{cf}) - U \cdot A_{rc} \cdot \Delta T_{ml} \quad (5.83)$$

onde

$$\Delta T_{ml} = \frac{T_{RG} - T_{cf}}{\ln \frac{T_{RG} - T_{av}}{T_{cf} - T_{av}}} \quad (5.84)$$

5.4 Método de resolução

O sistema de 19 equações diferenciais ordinárias que constituem o modelo matemático apresentado neste capítulo foi implementado em Fortran e resolvido numericamente pelo método *Backward Differentiation Formulas* (BDF) conforme implementado na rotina DDASSL (PETZOLD, 1989). Este método utiliza passos múltiplos para integração das equações.

O número de pontos de integração adotado foi de 500/h de horizonte de simulação, o que corresponde a um intervalo de 7,2 s entre cada ponto de integração obtido como resultado. Testes realizados com um número maior de pontos não apresentaram diferença significativa de resultados, portanto este valor foi considerado como satisfatório.

A listagem do programa gerado bem como os valores das condições e parâmetros utilizados na inicialização do modelo são apresentados no Apêndice.

Capítulo 6

Resultados de simulações

6.1 Introdução

O presente capítulo tem por objetivo descrever como foi realizado o ajuste dos parâmetros do modelo proposto no capítulo anterior e discutir seus resultados.

6.2 Parâmetros do modelo

Para fins da análise não linear, todos os parâmetros e variáveis do modelo que não as variáveis de estado são considerados como parâmetros. Desta forma, os parâmetros existentes no modelo podem ser classificados como:

- dimensões de equipamentos;
- caracterização da carga e do catalisador;
- constantes cinéticas;
- propriedades termodinâmicas;

- condições operacionais;
- parâmetros diversos;
- parâmetros de ajuste.

6.2.1 Dimensões de equipamentos

Para as dimensões dos equipamentos foram utilizadas informações do projeto da U-570, unidade de craqueamento catalítico de resíduo da refinaria de Capuava (RECAP). Este, o modelo pioneiro do PAC^{RC} (Figura 6.1), com projeto básico nacional, entrou em operação em dezembro de 1999, em substituição ao obsoleto TCC desta refinaria. Recentemente, no início de 2005, a unidade foi modernizada para incluir *IsoCat*[®].



Figura 6.1 – PAC^{RC} da RECAP

6.2.2 Caracterização da carga e do catalisador

Dois conjuntos de dados foram utilizados para estes parâmetros, correspondendo a dois testes industriais realizados na U-570 em agosto de 2001 (SANDES, WOLFF *et al.*, 2002), o primeiro com o regenerador em modo de combustão total e o segundo, de combustão parcial.

As análises da carga disponíveis são: densidade a 20 °C / 4 °C, ponto de ebulição médio volumétrico (°C), teor de enxofre (% peso), resíduo de carbono Ramsbottom (% peso), ponto de anilina (°C) e teor de nitrogênio básico (ppm).

A atividade do catalisador é reportada como MAT BR (% peso), utilizando condições de análise adaptadas aos petróleos nacionais.

6.2.3 Constantes cinéticas

As constantes utilizadas para os cálculos da conversão e rendimento de coque cinético foram obtidas de literatura proprietária da Petrobras. Para as reações de combustão no regenerador foram adotados os parâmetros mencionados por ARBEL, HUANG *et al.* (1995). O fator pré-exponencial da constante global de queima do carbono foi alterado, conforme comentado na seção 6.3.

6.2.4 Propriedades termodinâmicas

A capacidade calorífica do óleo (carga) líquido ou vaporizado é estimada pelas equações propostas por WATSON e FALLON (1944) com base em dados experimentais termodinamicamente consistentes.

Para líquidos:

$$Cp_{ol} = \left[0,355 + 0,128 \cdot 10^{-2} \cdot API + (0,503 - 0,117 \cdot 10^{-2} \cdot API) \cdot 10^{-3} \cdot T \right] \cdot (0,05 \cdot K_W + 0,41) \quad (1)$$

Para vapores:

$$Cp_{ov} = 0,0450 \cdot K_W - 0,233 + (0,440 + 0,0177 \cdot K_W) \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,1530 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (2)$$

onde o fator de caracterização de Watson é dado por

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

As capacidades caloríficas da água (líquida e vaporizada), do ar de combustão e dos gases de combustão foram obtidas de KREITH (1981).

Para a capacidade calorífica do catalisador, os valores disponíveis na literatura variam em uma faixa de 0,265 kcal/kg.°C, dado por PIERCE (1978) a 0,31 kcal/kg.°C, dado por Arbel, Huang *et al.* Testes realizados com o modelo mostraram que o valor superior da faixa ajusta melhor os dados dos testes industriais considerados neste trabalho.

O calor de vaporização da água foi obtido de SMITH e VAN NESS (1980), enquanto para o do óleo (carga) foi utilizado o mesmo valor de Arbel, Huang *et al.* Ao contrário do reportado por SANTOS (2000), não houve necessidade de ajustar este valor.

O calor de craqueamento é calculado por Arbel, Huang *et al.* com base no calor de craqueamento de cada reação no esquema de dez pseudo-componentes adotado por estes autores. LANSARIN (1997), com base no mesmo esquema reacional, propõe uma metodologia para cálculo do calor de craqueamento a partir do calor de combustão de moléculas representativas dos pseudo-componentes. Os valores assim estimados são, em geral, bem maiores quando comparados aos adotados por Arbel, Huang *et al.* No presente modelo o calor de craqueamento é estimado com base no trabalho de DART e OBLAD (1954), que relaciona o calor de craqueamento com a conversão. Os valores apresentados por estes autores são mais próximos aos das reações consideradas por Arbel, Huang *et al.*

O calor de combustão dos elementos envolvidos nas reações de queima do coque para formação das espécies moleculares nos gases de combustão, e o calor de dessorção do coque são os apresentados por DUBOIS (1991).

6.2.5 Condições operacionais

As seguintes condições operacionais foram estabelecidas para os casos bases a partir dos testes industriais anteriormente mencionados:

- vazão de óleo (carga);
- relação catalisador/óleo;

- temperatura do óleo (carga);
- vazão de água injetada na base do *riser*;
- temperatura da água injetada na base do *riser*;
- queda de temperatura no vaso separador entre a saída dos pseudo-ciclones e o retificador;
- vazão de ar de combustão;
- temperatura do ar de combustão;
- pressão no regenerador;
- temperatura de vaporização da água nos tubos do resfriador de catalisador;
- circulação de catalisador pelo resfriador de catalisador (estimada a partir da carga térmica do equipamento).

6.2.6 Parâmetros diversos

A seguir são mencionadas as fontes de outros parâmetros utilizados no modelo.

- Massa específica do catalisador: Arbel, Huang *et al.*
- Inventários de catalisador: estimados a partir de massa específica típica e volume de leito nos equipamentos.
- Coeficiente do retificador: determinado a partir do coque de circulação estimado nos testes industriais.
- Fração mássica de hidrogênio no coque aditivo, cinético e de circulação: adotados os valores de 0,048, 0,048 e 0,12 kg de hidrogênio / kg de coque, respectivamente.

- Coeficiente global de troca térmica do resfriador de catalisador: estimado a partir da carga térmica do equipamento.

6.2.7 Parâmetros de ajuste

Os parâmetros abaixo relacionados foram ajustados para reproduzir os testes industriais anteriormente mencionados.

6.2.7.1. Rendimento de coque aditivo

Cargas residuais contêm compostos que se depositam sobre o catalisador como coque quase que imediatamente por decomposição térmica. Arbel, Huang *et al.* consideram que como este coque não é formado em um sítio catalítico, seu efeito na atividade não é tão elevado, sendo as propriedades da carga que levam a isto caracterizadas pela concentração de resíduo de carbono Conradson (RCC). Assumem também que o coque oriundo do RCC afeta somente o valor de coque que entra no retificador, não tendo efeito desativador na taxa de coqueamento ou craqueamento, o que, segundo estes autores, é razoável para pequenas concentrações de RCC (menores que 5 % em massa na carga ou talvez até mais para catalisadores modernos).

O método Ramsbottom para determinação do resíduo de carbono (Resíduo de Carbono Ramsbottom, RCR) apresenta maior precisão do que o método Conradson. Embora requeira instrumental bem mais caro e moderno, é de mais fácil execução, sendo, portanto, adotado como indicativo de ordem de grandeza para o ajuste do rendimento de coque aditivo.

6.2.7.2. Taxa relativa de combustão catalítica do monóxido de carbono

A taxa de combustão catalítica relativa do monóxido de carbono simula a adição de promotor de combustão no inventário de catalisador. A função do promotor de combustão é fazer com que o monóxido de carbono gerado pela queima do coque seja convertido a dióxido de carbono na fase densa do regenerador, reduzindo sua queima na fase diluída com o conseqüente disparo de temperatura nesta fase. É, portanto, indicado para uso na operação do regenerador em modo de combustão total.

Nos testes industriais utilizados como referência para o ajuste do modelo, o teste de

combustão parcial foi realizado em seguida ao de combustão total, com o inventário de catalisador contendo promotor de combustão. A mudança do modo de queima foi obtida pela redução da vazão de ar de combustão, porém a presença do promotor levou a obtenção de uma relação molar de CO_2/CO nos gases de combustão de ordem um pouco superior aos valores típicos para o modo de combustão parcial, ou seja, a combustão neste teste, apesar de não ser total, foi promovida.

O fato de a quantidade de promotor de combustão no inventário de catalisador ser a mesma para os dois testes levou à necessidade de o ajuste da taxa de combustão catalítica relativa do monóxido de carbono ser mantido o mesmo para os dois casos bases. O valor assim determinado é, portanto, moderado.

6.2.7.3. Perdas de calor para o ambiente

No modelo proposto, as perdas de calor para o ambiente são concentradas no regenerador devido a sua maior superfície externa e temperaturas mais elevadas do que o restante do conversor. Estas perdas são computadas como uma parcela do somatório do calor de combustão com o calor de dessorção do coque. Valores encontrados em literatura abrangem uma faixa de 2 a 4 % de perdas.

O regenerador do PAC^{RC} apresenta uma superfície de troca térmica na fase diluída maior que na fase densa pelo fato de sua região superior possuir maior diâmetro e também maior altura em relação à região inferior. Devido a esta particularidade geométrica, foi testada no modelo uma fração de perdas de calor para o ambiente na fase diluída no limite superior da faixa acima mencionada, juntamente com uma fração de perdas na fase densa próxima ao limite inferior da mesma faixa. Todavia, como o calor de combustão na fase diluída é pequeno quando comparado ao da fase densa, tal ajuste em separado não apresentou melhoria significativa na reprodução das temperaturas do conversor. Optou-se, então, em manter-se um parâmetro único para perdas de calor para o ambiente em ambas as fases.

6.3 Reprodução de testes industriais

Com os ajustes discutidos na seção anterior foram comparadas as previsões do modelo para o estado estacionário com os dados operacionais do teste de combustão total (Tabela 6.1) e do teste de combustão parcial (Tabela 6.2).

Tabela 6.1 – Comparação das previsões do modelo para o teste de combustão total

Variável	Teste industrial	Previsão sem ajuste de k_{CO}	Previsão com ajuste de k_{CO}
T_{RX} , °C / % desvio	545,0	541,8 / - 0,6	542,6 / - 0,4
T_{ret} , °C / % desvio	539,0	535,8 / - 0,6	536,6 / - 0,4
T_{RG} , °C / % desvio	715,0	716,6 / + 0,2	718,3 / + 0,5
T_{dil} , °C / % desvio	717,0	730,1 / + 1,8	731,1 / + 2,0
T_{cf} , °C / % desvio	523,0	524,0 / + 0,2	525,1 / + 0,4
X, % peso / % desvio	67,14	64,41 / - 4,1	65,40 / - 2,6
η_{CO} , % peso / % desvio	10,11	10,07 / - 0,4	10,06 / - 0,5
C_{cg} , % peso / % desvio	1,56	1,60 / + 2,5	1,55 / - 0,3
C_{cr} , % peso / % desvio	0,04	0,10 / + 148	0,04 / + 7,5

Tabela 6.2 – Comparação das previsões do modelo para o teste de combustão parcial

Variável	Teste industrial	Previsão sem ajuste de k_{CO}	Previsão com ajuste de k_{CO}
T_{RX} , °C / % desvio	545,0	540,9 / - 0,8	541,2 / - 0,7
T_{ret} , °C / % desvio	539,0	534,9 / - 0,8	535,2 / - 0,8
T_{RG} , °C / % desvio	715,0	716,0 / + 0,1	718,8 / + 0,5
T_{dil} , °C / % desvio	714,0	725,4 / + 1,6	728,5 / + 2,0
T_{cf} , °C / % desvio	547,0	547,7 / + 0,1	549,5 / + 0,5
X, % peso / % desvio	63,56	58,09 / - 8,6	60,76 / - 4,3
η_{CO} , % peso / % desvio	10,29	9,98 / - 3,0	9,88 / - 3,9
C_{cg} , % peso / % desvio	1,74	1,85 / + 6,3	1,67 / + 4,3
C_{cr} , % peso / % desvio	0,15	0,31 / + 104	0,14 / + 8,0

Percebe-se de forma geral uma boa concordância dos valores previstos pelo modelo com os dados industriais, especialmente em relação às temperaturas, principais variáveis de interesse. Entretanto, o modelo não foi capaz de reproduzir o valor do

coque no catalisador regenerado com o valor original do fator pré-exponencial da constante global de queima do carbono apresentado por Arbel, Huang *et al.*

Em seu trabalho de modelagem e otimização do processo de craqueamento fluido, HAN, RIGGS *et al.* (2004) realizam estimação de até 52 parâmetros para validar o modelo do processo, reduzindo o desvio entre o processo e o modelo. No regenerador, os fatores pré-exponenciais das reações de queima de coque são atualizados usando dados de medição (*on-line*) da unidade. Desta forma estes autores estimaram valores para tais fatores pré-exponenciais com diferença de até 28 % entre os dois casos apresentados.

De modo semelhante, para prever o valor do coque no catalisador regenerado com maior precisão, o fator pré-exponencial da constante global de queima do carbono foi alterado, aumentando-o em relação ao valor reportado por Arbel, Huang *et al.* originalmente adotado. Os resultados obtidos com o novo ajuste de parâmetros a partir desta alteração é apresentado na última coluna das tabelas 6.1 e 6.2. Esta nova previsão não apenas reproduz melhor o valor do coque no catalisador regenerado, mas também a conversão, função direta desta variável.

Ambos os ajustes possibilitaram a previsão das temperaturas com desvios menores que 1 % em relação ao processo real, com exceção da temperatura na fase diluída do regenerador, que apresentou desvio de até 2 %. É possível que esta diferença seja explicada pela hipótese de mistura perfeita na fase densa do regenerador adotada no modelo. A investigação de um modelo no qual o ar de combustão que atravessa a fase densa não seja totalmente aquecido até a temperatura média desta fase, pode levar a obtenção de previsões de menores temperaturas na fase diluída, devido ao resfriamento causado pelo ar de combustão (especialmente nitrogênio) que nela entra. Ainda assim, de forma geral o modelo proposto representou de forma adequada os dois testes industriais, mesmo em condições tão diversas quanto a variação dos modos de combustão total e parcial.

6.4 Impacto do resfriamento de catalisador

Uma característica diferencial do *hardware* de um conversor de craqueamento catalítico de resíduo em relação a conversores para cargas convencionais é a existência do resfriador de catalisador. Nesta seção a influência deste equipamento no

processo é abordada pela alteração da carga térmica do resfriador de catalisador através da variação da circulação de catalisador quente pelo mesmo, com retorno total do catalisador frio para o regenerador. Este caso é avaliado a partir do melhor ajuste do modelo para o teste de combustão total, visto ser este o modo normal de operação deste conversor.

Neste caso a circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador é reduzida de 10 % em relação a seu valor original. A avaliação com redução de carga térmica é justificada pelo fato de o teste de combustão total tomado como base haver sido conduzido de forma a maximizar a capacidade da unidade. Um aumento de carga térmica excederia a capacidade nominal do equipamento. Operação contínua em tal condição pode levar a erosão de tubos e, em caso extremo, a rompimento dos mesmos. Tal condição é extremamente indesejável pelo fato de o casco do resfriador de catalisador ser diretamente conectado ao regenerador, sem qualquer bloqueio que permita seu isolamento. Isto significa que qualquer necessidade de manutenção interna neste equipamento requer parada da unidade, com seus conseqüentes prejuízos.

A Figura 6.2 apresenta a resposta da temperatura nas fases densa e diluída do regenerador para uma redução de 10 % na circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador. Como esperado, a redução da remoção de calor da fase densa leva a um aumento de sua temperatura e, em conseqüência, também da fase diluída. O elevado rendimento de coque produzido no craqueamento catalítico de resíduo torna sua operação rentável inviável sem o resfriador de catalisador, entre outros aspectos devido à elevada temperatura atingida na fase diluída do regenerador, podendo ultrapassar os limites admissíveis pelos materiais dos internos do equipamento, especialmente os ciclones do regenerador.

A Figura 6.3 apresenta a resposta da temperatura na saída do *riser* e no retificador para uma redução de 10 % na circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador. Percebe-se que o aumento das temperaturas no regenerador, mantida a circulação total de catalisador constante, reflete em aumento das temperaturas tanto no *riser* como no retificador.

A Figura 6.4 apresenta a resposta da temperatura de catalisador frio que retorna para o regenerador para uma redução de 10 % na circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador. A redução da circulação de catalisador pelo casco do

resfriador implica em aumento do tempo de residência no mesmo, levando a uma queda inicial sensível da temperatura na saída. Entretanto, o aumento gradual da temperatura da fase densa do regenerador e, portanto, do catalisador que entra no resfriador de catalisador, acaba por recuperar parcialmente a queda inicial.

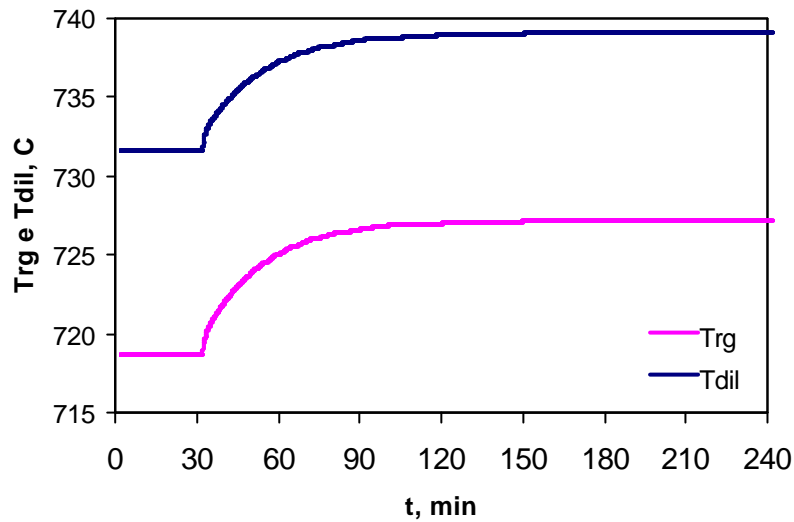


Figura 6.2 – Resposta da temperatura nas fases densa e diluída do regenerador para redução na circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador

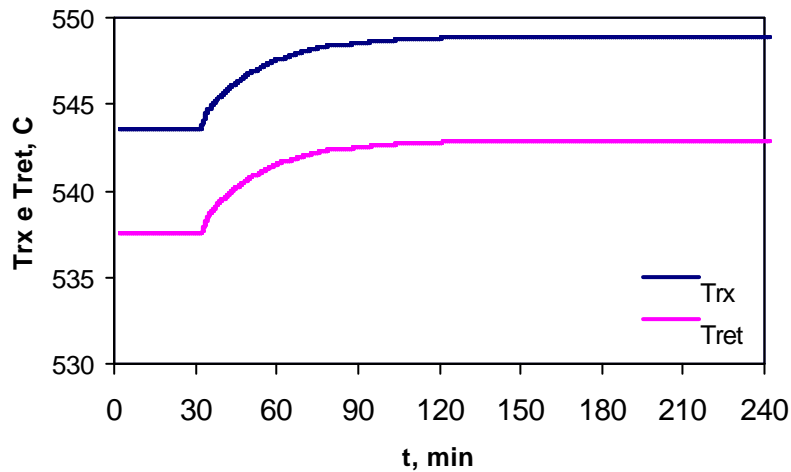


Figura 6.3 – Resposta da temperatura na saída do riser e no retificador para redução na circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador

Ainda assim, fica claro que a redução da carga térmica é menor que a redução da circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador, pois o tempo de residência atua como um amortecedor da variação da carga térmica. Este resultado também mostra que uma redução de carga térmica do resfriador de catalisador por alguma necessidade de processo, por exemplo, processamento de carga mais leve, deve ser acompanhado com atenção pelos operadores da unidade, uma vez que temperaturas de retorno do catalisador frio para o regenerador excessivamente baixas podem causar regiões frias na fase densa e, em conseqüência, regeneração deficiente do catalisador.

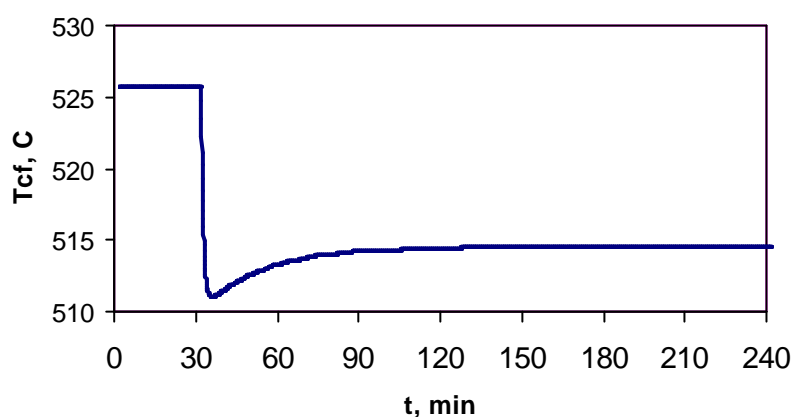


Figura 6.4 – Resposta da temperatura de catalisador frio para o regenerador para redução na circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador

A Figura 6.5 apresenta a resposta do coque no catalisador gasto e regenerado para uma redução de 10 % na circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador. O aumento da temperatura de reação leva a um maior rendimento de coque cinético, com conseqüente aumento do coque no catalisador gasto. Por outro lado, o aumento das temperaturas de fase densa e diluída melhoram a regeneração do catalisador.

Em todas as previsões acima discutidas, o tempo de resposta para atingir o novo estado estacionário está compatível com valores obtidos em testes de identificação do processo em malha fechada realizados no PAC^{RC} da RECAP.

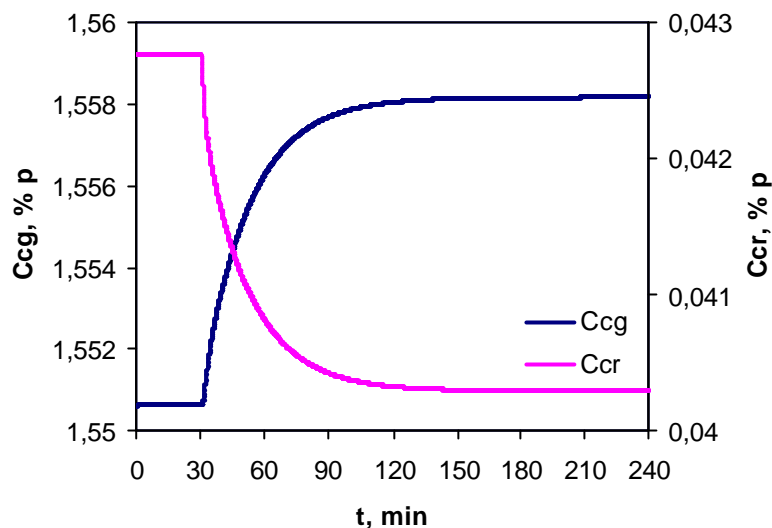


Figura 6.5 – Resposta do coque no catalisador gasto e regenerado para redução na circulação de catalisador quente pelo resfriador de catalisador

6.5 Comentários finais

Os resultados apresentados neste capítulo demonstram que o modelo matemático proposto para o PAC^{RC} apresenta tendências corretas para as temperaturas obtidas nos diversos equipamentos de uma unidade industrial. A temperatura que apresentou o maior desvio (2 %) em relação aos valores esperados foi a de fase diluída do regenerador. O monitoramento desta variável, com limitação de seu valor superior, tem importância para a manutenção da integridade física dos internos da fase diluída do regenerador bem como dos equipamentos do sistema de gases de combustão, especialmente o turbo expansor. Entretanto, sua influência nas demais temperaturas do conversor se limita à temperatura da fase densa do regenerador, pelo retorno de catalisador através das pernas dos ciclones.

Por outro lado, a temperatura de fase densa do regenerador é bem mais sensível e crítica para o modelo, no sentido de que não apenas afeta a operação do *riser* e do resfriador de catalisador, como também é influenciada pelo próprio resfriador de catalisador e pelo retificador. Para esta temperatura obteve-se boa concordância entre a previsão do modelo e valores medidos na prática. Desta forma, o modelo proposto se mostra adequado para a finalidade pretendida para sua utilização, qual seja, a de análise do comportamento não linear do processo, especialmente por sua capacidade de prever tanto o modo de combustão total como o de combustão parcial.

Capítulo 7

Conclusões e sugestões

7.1 Conclusões

Serão resumidas nesta seção as principais conclusões do trabalho e as contribuições geradas em cada uma de suas etapas.

Uma análise não linear simplificada de um conversor de craqueamento para resíduo demonstrou a influência, dentre outros parâmetros, da operação com resfriador de catalisador. A retirada de calor do conversor através deste equipamento desloca o diagrama de soluções podendo, dependendo da condição operacional, alterar a estabilidade do processo.

No desenvolvimento do modelo matemático dinâmico para o PAC^{RC} foram contemplados todos os principais equipamentos deste conversor. Adicionalmente, tanto o *riser* como o regenerador foram divididos cada qual em duas regiões: o *riser*, nas regiões de *lift* e de reação, e o regenerador, nas fases densa e diluída.

No retificador, a determinação da quantidade de coque de circulação permitiu calcular a fração de hidrogênio no coque total, através da ponderação da fração de hidrogênio existente nas parcelas de coque aditivo, coque cinético e coque de circulação.

No regenerador, o cálculo da taxa de combustão do coque através da consideração das reações individuais de seus componentes (assumidos como carbono e hidrogênio) e produto (monóxido de carbono) permitiu avaliação do equipamento tanto no modo de combustão total como no de combustão parcial, além de condições intermediárias entre as mesmas, a combustão parcial promovida.

O modelo desenvolvido mostrou resultados satisfatórios para ser utilizado em uma análise mais detalhada do comportamento não linear do processo de craqueamento catalítico de resíduo.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Nesta seção são apresentadas sugestões para continuidade deste trabalho tanto na linha do modelo do conversor como na linha de sua análise não linear.

7.2.1 Modelo do conversor

A aquisição de maior quantidade de dados industriais para comparação com as previsões do modelo pode levar a um melhor ajuste do mesmo.

Os seguintes desenvolvimentos podem melhorar as previsões do modelo do conversor:

- modelagem da região de injeção de carga no *riser*, contemplando:
 - vaporização (*flash*) adiabática da carga, com pirólise da fração não vaporizada;
 - acréscimo do coque aditivo ao catalisador, impactando na conversão e no rendimento de coque cinético;
 - cálculo da capacidade calorífica da carga em função de sua temperatura, estado físico e propriedades;
- inclusão da influência do inventário de catalisador e do vapor injetado na retificação dos hidrocarbonetos no modelo do retificador;

- avaliação da modelagem do regenerador considerando:
 - fluxo empistonado dos gases tanto na fase densa como na fase diluída;
 - parcela do ar de combustão que atravessa a fase densa não aquecendo até a temperatura média desta fase.

Em uma linha de extensão do trabalho, vislumbram-se as seguintes possibilidades:

- inclusão do perfil de rendimentos de produtos ao modelo do *riser*, permitindo sua utilização também para fins de otimização;
- ampliação do modelo para incluir controles das temperaturas da região de *lift* do *riser*, da saída do *riser* e da fase densa do regenerador.
- adaptação do modelo para representar um conversor de craqueamento catalítico voltado para a produção de petroquímicos.

7.2.1 Análise não linear do processo

O simulador elaborado neste trabalho permite realizar várias outras análises além dos casos aqui apresentados. Mencionamos como exemplos o estudo da influência dos seguintes ciclos de catalisador no comportamento do processo:

- circulação de catalisador pelo resfriador de catalisador;
- circulação de catalisador pelo *IsoCat*[®];
- circulação interna de catalisador no regenerador (arraste de catalisador), função da vazão de ar de combustão.

Posteriormente, sugere-se aplicar a metodologia de análise não linear ao sistema ampliado com a inclusão dos controles de temperatura mencionados na seção anterior.

Referências bibliográficas

- ANSARI, R. M. e TADÉ, M. O., 2000, “Non-Linear Multivariable Control of a Fluid Catalytic Cracking Process”. In: *Non-Linear Model-Based Process Control: Applications in Petroleum Refining*, 1st ed., chapter 7, London, Springer-Verlag London Limited.
- ARBEL, A., HUANG, Z., RINARD, I. H. *et al.*, 1995, “Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers. 1. Modeling of the Current Generation of FCC's”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 34, pp. 1228-1243.
- ARBEL, A., RINARD, I. H. e SHINNAR, R., 1995, “Dynamics and Control of Fluidized Catalytic Crackers. 2. Multiple Steady States and Instabilities”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 34, pp. 3014-3026.
- AVIDAN, A. A., EDWARDS, M. e OWEN, H., 1990, “Innovative Improvements Highlight FCC's Past and Future”, *Oil & Gas Journal*, v. 88, n. 2, pp. 33-58.
- AVIDAN, A. A. e SHINNAR, R., 1990, “Development of Catalytic Cracking Technology. A Lesson in Chemical Reactor Design”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 6, pp. 931-942.
- BUSCH, L. E., HETTINGER, JR., W. P. e KROCK, R. P., 1984, “RCC Complex Now Cornerstone of Ashland Refinery”, *Oil & Gas Journal*, v. 82, n. 50, pp. 79-84.

- DART, J. C. e OBLAD, A. G., 1954, "Heat of Cracking and Regeneration in Catalytic Cracking", *Chemical Engineering Progress*, v. 45, n. 2, pp. 110-118.
- DOEDEL, E. J., CHAMPNEYS, A. R., FAIRGRIEVE, T. F. *et al.*, 1998, *AUTO 97: Continuation and Bifurcation Software for Ordinary Differential Equations (with HomCont)*.
- DUBOIS, A. M., 1991, *Procedimento Analítico para Cálculo do Balanço Térmico de uma UFCC*. Relatório técnico RT-307, PETROBRAS/CENPES/DIPRIND/SECRAQ, Rio de Janeiro.
- EDWARDS, W. M. e KIM, H. N., 1988, "Multiple Steady States in FCC Unit Operations", *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 8, pp. 1825-1830.
- EDWARDS, W. M. e KIM, H. N., 1989, "Comments on Multiple Steady States in FCC Unit Operations", *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 10, pp. 2417-2418.
- EINSFELDT, M., 2004, *Resfriador de Catalisador*. In: Curso Funcional de Craqueamento Catalítico, Rio de Janeiro, Petrobras.
- ELNASHAIE, S. S. E. H., ABASAEED, A. E. e ELSHISHINI, S. S., 1995, "Digital Simulation of Industrial Catalytic Cracking Units–V. Static and Dynamic Bifurcation", *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 10, pp. 1635-1644.
- ELNASHAIE, S. S. E. H. e EL-HENNAWI, I. M., 1979, "Multiplicity of the Steady State in Fluidized Bed Reactors–IV. Fluid Catalytic Cracking (FCC)", *Chemical Engineering Science*, v. 34, pp. 1113-1121.
- FINNERAN, J. A., MURPHY, J. R. e WHITTINGTON, E. L., 1974, "Heavy-Cracking Boosts Distillates", *Oil & Gas Journal*, v. 72, n. 2, pp. 52-55.
- FUSCO, J. M., EINSFELDT, M., MEDEIROS, J. *et al.*, 2000, "PAC^{RC} – Um Marco no Processo de Craqueamento Catalítico Fluido". In: *Anais do 4º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico*, pp. 91-99, Manaus, agosto.
- GROSS, B., JACOB, S. M., NACE, D. M. *et al.*, 1976, *Simulation of Catalytic Cracking Process*, US Patent 3,960,707.

- GROSS, B., JACOB, S. M., NACE, D. M. *et al.*, 1980, *Simulation of Catalytic Cracking Process*, US Patent 4,187,548.
- HAN, I.-S. e CHUNG, C.-B., 2001a, "Dynamic Modeling and Simulation of a Fluidized Catalytic Cracking Process. Part I: Process Modeling", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 1951-1971.
- HAN, I.-S. e CHUNG, C.-B., 2001b, "Dynamic Modeling and Simulation of a Fluidized Catalytic Cracking Process. Part II: Property Estimation and Simulation", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 1973-1990.
- HAN, I.-S., CHUNG, C.-B. e RIGGS, J. B., 2000, "Modeling of a Fluidized Catalytic Cracking Process", *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, pp. 1681-1687.
- HAN, I.-S., RIGGS, J. B. e CHUNG, C.-B., 2004, "Modeling and Optimization of a Fluidized Catalytic Cracking Process under Full and Partial Combustion Modes", *Chemical Engineering and Processing*, v. 43, pp. 1063-1084.
- JACOB, S. M., GROSS, B., VOLTZ, S. E. *et al.*, 1976, "A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 22, n. 4, pp. 701-713.
- JIA, C., ROHANI, S. e JUTAN, A., 2003, "FCC Unit Modeling, Identification and Model Predictive Control, a Simulation Study", *Chemical Engineering and Processing*, v. 42, pp. 311-325.
- KING, D. F., 1989, "Estimation of Dense Bed Voidage in Fast and Slow Fluidized Beds of FCC Catalyst". In: *Fluidization VI, Proceedings of the International Conference on Fluidization*, pp. 1-8, Banff, May.
- KREITH, F., 1981, *Princípios da Transmissão de Calor*. 1ª ed., São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda.
- KNOWLTON, T. M., 2002, "Fluidization Regimes and Transitions". In: *PSRI Fluidization Seminar & Workshop*, pp. A-50 - A-87, Rio de Janeiro, setembro.

- LANSARIN, M. A., 1997, *Modelagem e Simulação da Seção de Conversão de uma Unidade FCC*. Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- LANSARIN, M. A. e MENDES, M. J., 1998, "Relação entre as Variáveis da Seção de Conversão de uma Unidade FCC". In: *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, trabalho 160, pp. 1-10, Porto Alegre, setembro.
- LETZSCH, W. S. e LAURITZEN, J., 2004, "Convert Resid in the Fluid Cat Cracker". In: *Proceedings of the National Petrochemical & Refiners Association*, trabalho AM-04-31, pp. 1-15, San Antonio, March.
- McFARLANE, R. C., REINEMAN, R. C., BARTEE, J. F. *et al.*, 1993, "Dynamic Simulator for a Model IV Fluid Catalytic Cracking Unit", *Computers and Chemical Engineering*, v. 17, n. 3, pp. 275-300.
- MITCHELL, JR., M. M., HOFFMAN, J. F. e MOORE, H. F., 1993, "Residual Feed Cracking Catalysts", *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 76, pp. 293-338.
- ODLOAK, D. e MOREIRA FILHO, A., 1986, "Simulação de Regeneradores de UFCC em Leito Fluidizado". In: *Anais do 3º Congresso Brasileiro de Petróleo*, TT-191, pp. 1-20, Rio de Janeiro, outubro.
- OLIVEIRA, L. L., 1987, *Estimação de Parâmetros e Avaliação de Modelos de Craqueamento Catalítico*, tese de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- PERES, W. B., 1989, *Modelagem Matemática de Regeneradores Industriais de Catalisadores de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado*, tese de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- PETZOLD, L. R., 1989, *Subroutine DDASSL*. Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory.
- PIERCE, E. R., 1978, "Questions Frequently Asked about Cracking Catalysts", *Davison Catalagram*, n. 57, pp. 9-14.

- RAMOS, J. G. F., 1999. "IsoCat. Uma Concepção Inovadora Para o Balanço Térmico em FCC". *Simpósio de Craqueamento Catalítico*, São Paulo, agosto.
- RAMOS, J. G. F., FUSCO, J. M., BAMPI, M. J. *et al.*, 2000, *Process for the Fluid Catalytic Cracking of Heavy Feeds*. US Patent 6,059,958.
- RAMOS, J. G. F., FUSCO, J. M., DUBOIS, A. M. *et al.*, 1998, "Ciclones Fechados: A Tecnologia PETROBRAS". *3^o Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico*, Rio de Janeiro, agosto.
- SANDES, E. F., WOLFF, M. S., TAN, M. H. *et al.*, 2002, "Combustão Parcial: Uma Alternativa para as Unidades de RFCC". *5^o Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico*, Maceió, agosto.
- SANTOS, M. G., NEUMANN, G. A., SOARES, R. P. *et al.*, 1999, "A Dynamic Model to Control a FCC UOP Stacked Converter Unit". In: *Anais do 2^o Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL*, pp. 1-7, Florianópolis, setembro.
- SANTOS, M. G., 2000, *Modelo Dinâmico para o Controle do Conversor de uma Unidade de FCC UOP STACKED*, dissertação de mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- SMITH, J. M. e VAN NESS, H. C., 1980, *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 1^a ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois.
- VENUTO, P. B. e HABIB, JR., E. T., 1979, *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*. 1st ed., New York, Marcel Dekker, Inc.
- VOORHIES, A., 1945, "Carbon Formation in Catalytic Cracking", *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 37, n. 4, pp. 318-322.
- WATSON, K. M. e FALLON, J. F., 1944, "Thermal Properties of Hydrocarbons", *Natl. Petrol. News*, v. 36, R 372-5.
- WEISZ, P. B., 1966, "Combustion of Carbonaceous Deposits within Porous Catalyst Particles. III. The CO₂/CO Product Ratio", *Journal of Catalysis*, v. 6, pp. 425-430.

WEISZ, P. B. e GOODWIN, R. B., 1966, "Combustion of Carbonaceous Deposits within Porous Catalyst Particles. II. Intrinsic Burning Rate", *Journal of Catalysis*, v. 6, pp. 227-236.

WILSON, J. W., 1997, *Fluid Catalytic Cracking Technology and Operations*. 1st ed., Tulsa, PennWell Publishing Company.

C	X	conversão da carga	kg craç / kg óleo
C			
C	Retificador		
C	=====		
C			
C	coçcir	coque de circulação	% peso
C			
C	Regenerador		
C	=====		
C			
C	BETA	relação de Arthur, CO/CO2 molar na superfície do catalisador	-
C	EPSILONden	fração de vazios no leito da fase densa do regenerador	-
C	EPSILONdil	fração de vazios na fase diluída do regenerador	-
C	hden	altura da fase densa do regenerador	m
C	IDI	inventário de catalisador na fase diluída do regenerador	kg
C	k1	const cinética da reação de combustão parcial do C	1/bar.min
C	k1i	correspondente a k1 na fase diluída	1/bar.min
C	k2	constante cinética da reação de combustão total do C	1/bar.min
C	k2i	correspondente a k2 na fase diluída	1/bar.min
C	k3	const. cinética global da reação de comb. CO	kgmol/m3.min.bar2
C	k3i	correspondente a k3 na fase diluída	1/bar.min
C	k3c	constante cinética da reação de combustão heterogênea do CO	kgmol/min.kgc.bar2
C			
C	k3ci	correspondente a k3i na fase diluída	
C	k3hi	constante cinética da reação de combustão homogênea do CO	
C	kC	constante global de queima do carbono	1/bar.min
C	Mar	vazão de ar de combustão	kg/min
C	Mca	vazão mássica de catalisador arrastado	kg/min
C	Mcr	vazão mássica de catalisador regenerado	kg/min
C	Mde	vazão mássica dos gases da fase densa	kg/min
C	MH2	vazão mássica de hidrogênio queimado	kg/min
C	nar	vazão molar de ar de combustão	kgmol/min
C	nCO	taxa global de geração de monóxido de carbono	kgmol/min
C	nCO2	taxa global de geração de dióxido de carbono	kgmol/min
C	nde	vazão molar de gases na fase densa	kgmol/min
C	ngç	vazão molar de gases de combustão	kgmol/min
C	nH2O	taxa global de geração de água	kgmol/min
C	nO2	taxa global de consumo de oxigênio	kgmol/min
C	PRG	pressão no regenerador	bar
C	Qqc	carga térmica da combustão do coque	kcal/min
C	Qqci	carga térmica da combustão do CO na fase diluída	kcal/min
C	Qrc	carga térmica do resfriador de catalisador	kcal/min
C	rl	taxa da reação de combustão parcial do carbono	kgmol/m3.min
C	rli	taxa da reação de comb. parcial do C na fase dil	kgmol/m3.min
C	r2	taxa da reação de combustão total do carbono	kgmol/m3.min
C	r2i	taxa da reação de comb. parcial do C na fase dil	kgmol/m3.min
C	r3	taxa da reação de comb. do monóxido de carbono	kgmol/m3.min
C	r3i	taxa da reação de comb. do CO	kgmol/m3.min
C	RHOar	massa específica do ar	kg/m3
C	RHOden	massa específica da fase densa do regenerador	kg/m3
C	RHODil	massa específica da fase diluída do regenerador	kg/m3
C	RHOgc	massa específica dos gases de combustão	kg/m3
C	rqc	taxa de queima do coque	kg/min
C	rqci	taxa de queima do coque na fase diluída	kg/min
C	Tar	temperatura do ar de combustão	C
C	vden	velocidade linear na fase densa do regenerador	m/s
C	vdil	velocidade linear na fase diluída do regenerador	m/s
C	VOLden	volume da fase densa do regenerador	m3
C	VOLdil	volume da fase diluída do regenerador	m3
C	z	fração molar de componente gasoso no regenerador	-
C	zar	fração molar de componente gasoso na corrente de ar	-
C			
C	Resfriador de catalisador		
C	=====		
C			
C	DTML	diferença de temperatura média logarítmica	C
C	Mçf	vazão mássica de catalisador que retorna ao regenerador	kg/min
C	Mçi	vazão mássica de catalisador pelo IsoCat	kg/min
C	Mçq	vazão mássica de catalisador pelo resfriador	kg/min
C	Tav	temperatura da água e vapor nos tubos	C

```

C
C
C   Parâmetros
C
C
C   Geral
C   =====
C
C   Cpc          capacidade calorífica do catalisador          kcal/kg.C
C   Rcal         constante universal dos gases                kcal / kgmol.K
C   Rbar         constante universal dos gases                m3.bar / kgmol.K
C   RH0c        massa específica do catalisador              kg/m3
C
C   Riser
C   =====
C
C   Cpal         capacidade calorífica da água líquida        kcal/kg.C
C   Cpav         capacidade calorífica da água vapor          kcal/kg.C
C   Cpol         capacidade calorífica do óleo (carga) líquido kcal/kg.C
C   Cpov         capacidade calorífica do óleo (carga) vapor   kcal/kg.C
C   dcoque       coque aditivo (não catalítico)              kg coque / 100 kg óleo
C   DeltaHag     variação de entalpia da água                 kcal/kg
C   DeltaHcraq   calor de reação                             kcal/kg
C   DeltaHo      variação de entalpia do óleo (carga)         kcal/kg
C   DeltaHvapa   calor de vaporização da água                 kcal/kg
C   DeltaHvapo   calor de vaporização do óleo (carga)        kcal/kg
C   IRX          inventario de catalisador no riser          kg
C   LAMBDAad     fração em peso de hidrogênio no coque aditivo kg H / kg co
C   LAMBDAcin    fração em peso de hidrogênio no coque cinético kg H / kg co
C   Tvp         temperatura de vaporização da água           C
C
C   Retificador
C   =====
C
C   DTsep       queda de temperatura no vaso separador       C
C   kret        coeficiente do retificador                   kg coque / 100 kg óleo
C   LAMBDA      fração em peso de hidrogênio no coque        kg H / kg co
C   LAMBDAcir   fração em peso de hidrogênio no coque de circ. kg H / kg co
C
C   Regenerador
C   =====
C
C   AmbRG       perda de calor para o ambiente               fração do calor de comb
C   BETA0       constante pré-exponencial de BETA            -
C   CHI         taxa relativa de combustão catalítica do monóxido de carbono -
C   Cpar        capacidade calorífica do ar de combustão      kcal/kg.C
C   Cpgc        capacidade calorífica dos gases de combustão  kcal/kg.C
C   DeltaHCO    calor de combustão a CO                       kcal/kg
C   DeltaHCO2   calor de combustão a CO2                      kcal/kg
C   DeltaHH2O   calor de combustão a água                     kcal/kg
C   DeltaHcomb  calor de combustão do coque                   kcal/kg
C   DeltaHdes   calor de dessorção do coque                   kcal/kg
C   E3c         energia de ativação da reação de comb. heter do CO kcal/kgmol
C   E3h         energia de ativação da reação de comb. homog do CO kcal/kgmol
C   Ebeta       energia de ativação da reação de Arthur       kcal/kgmol
C   EC          energia de ativação da const global de queima do C kcal/kgmol
C   IDE         inventário de catalisador na fase densa do regenerador kg
C   k3c0        fator pré-exponencial da constante cinética da reação de
C               combustão heterogênea do CO                   kgmol/min.kgc.bar2
C   k3h0        fator pré-exponencial da constante cinética da reação de
C               combustão homogênea do CO                       kgmol/m3.min.bar2
C   kC0         fator pré-exp. da constante global de queima do C 1/bar.min
C   PMar        peso molecular do ar                          kg/kgmol
C   PMC         peso molecular do carbono                     kg/kgmol
C   PMCO        peso molecular do monóxido de carbono        kg/kgmol
C   PMCO2       peso molecular do dióxido de carbono         kg/kgmol
C   PMcoq       peso molecular do coque                      kg/kgmol
C   PMH2        peso molecular do hidrogênio                  kg/kgmol
C   PMH2O       peso molecular da água                       kg/kgmol
C   PMN2        peso molecular do nitrogênio                  kg/kgmol

```

```

C      PMO2      peso molecular do oxigênio                kg/kgmol
C      Sden      área da seção transversal da fase densa do regenerador      m2
C      Sdil      área da seção transversal da fase diluída do regenerador    m2
C      VOLRG     volume do regenerador                                     m3
C
C      Resfriador de catalisador
C      =====
C
C      Arc       área de troca térmica                                m2
C      IC        circulação pelo IsoCat / circulação total de catalisador    -
C      IRC       inventário de catalisador no resfriador de catalisador      kg
C      U         coeficiente global de troca térmica                       kcal/min.m2.C
C
C

```

```
implicit double precision(A-H,O-Z)
```

```
integer CO, CO2, O2, N2, H2O, COdi, CO2di, O2di, N2di, H2Odi
```

```
double precision ATOL,RWORK,RTOL,T,TOUT,Y,YPRIME
```

```

double precision IC, IDE, IDI, IRC, IRT, IRX,
&      K, k1, kli, k2, k2i, k3, k3i, k3c, k3c0, k3ci,
&      k3h, k3h0, k3hi, kC, kC0, kCi, kret,
&      LAMBDA, LAMBDAad, LAMBDAcin, LAMBDAcir,
&      Mag, Mar, Mca, Mcf, Mci, Mcq, Mcr, Mct, Mde,
&      MH2, Mo,
&      nar, nCO, nCO2, nCO2i, nCOi, nde, ngc, nH2O, nO2,
&      nO2i

```

```
external RES
```

```
C**** Arrays related to the DASSL code ****
```

```
parameter (NEQ=19)
```

```
dimension YPRIME(NEQ),RWORK(40+9*NEQ+NEQ*NEQ),
```

```
&      IWORK(20+NEQ),DELTA(NEQ)
```

```
dimension Y(NEQ),INFO(15)
```

```
dimension RTOL(NEQ),ATOL(NEQ)
```

```
dimension z(10), z0(10), zar(5)
```

```
common AmBRX, Arc,
```

```
BETA, BETA0,
```

```
CHI, coqcin, coqcir, coqtot, Cpal, Cpar, Cpav, Cpc, Cpgc,
```

```
Cpol, Cpv, CTO,
```

```
&      dcoque, DeltaHCO, DeltaHcomb, DeltaHCO2, DeltaHcra,
```

```
&      DeltaHdes, DeltaHH2O, DeltaHvapa, DeltaHvapo, DTsep,
```

```
&      E3c, E3h, Ebeta, EC, EPSILONden, EPSILONdil,
```

```
i      IC, IDE, IRC, IRT, IRX,
```

```
&      k3c, k3c0, k3ci, k3h, k3h0, k3hi, kC0, kret,
```

```
&      LAMBDA, LAMBDAad, LAMBDAcin, LAMBDAcir,
```

```
&      Mag, Mar, Mca, Mcf, Mo,
```

```
&      ngc, nH2O,
```

```
&      PMar, PMC, PMCO, PMCO2, PMcoq, PMH2, PMH2O, PMN2,
```

```
&      PMO2, PRG,
```

```
&      Qqc, Qqci, Qrc,
```

```
&      Rcal, Rbar, rfc, RHOC, RHODen, RHODil, rqc,
```

```
&      Sden, Sdil,
```

```
&      Tag, Tar, Tav, TCC, Tvp, Tvapo,
```

```
&      U,
```

```
&      VOLRG,
```

```
&      X,
```

```
&      z, zar, zO2seca
```

```
C**** Input/output files ****
```

```
open(20,file='saidaRFCC207N.dat',status='unknown')
```

```
open(30,file='saidaRFCC207z.dat',status='unknown')
open(40,file='saidaRFCC2070.dat',status='unknown')
```

C
C
C
C
C

Entrada de dado:

C
C
C

```
=====
Os dados marcados com * referem-se ao teste de combustão total RECAP ago01
=====
```

C
C

Obs.: Todas as temperaturas estão divididas por 1000 para reduzir a diferença de ordem de grandeza entre as variáveis de estado.

C

```
Inicialização das variáveis de estado
Cris0= 1.298d+00      ! % peso      *
TRX0 = 5.45d+02/1.d+03 ! C          * saída dos pseudociclones
Ccg0 = 1.556d+00      ! % peso      *
TRT0 = 5.39d+02/1.d+03 ! C          * TI-024A
z0(1)= 1.927d-02      ! -
z0(2)= 1.3581d-01     ! -
z0(3)= 2.484d-02      ! -
z0(4)= 7.5936d-01     ! -
z0(5)= 6.072d-02      ! -
Ccr0 = 4.d-02         ! % peso      *
TRG0 = 7.15d+02/1.d+03 ! C          * TC-028 (média fase densa)
z0(6)= 5.127d-03      ! -          *
z0(7)= 1.538d-01     ! -          *
z0(8)= 1.409d-02      ! -          *
z0(9)= 7.655d-01     ! -          *
z0(10)=6.150d-02     ! -          *
Ccd0 = 4.d-02         ! % peso      * assumido = Ccr do teste
TDIO = 7.17d+02/1.d+03 ! C          * TY-032A (média fase diluída)
Tcf0 = 5.23d+02/1.d+03 ! C          * TI-503 (abaixo pipegrid)
```

C

```
Circulação de catalisador
CTO = 6.673d+00      ! kg cat / kg óleo *
IC = 0.d+00          ! -          * sem IsoCat
```

C

```
Propriedades do catalisador
Cpc = 3.1d-01         ! kcal/kg.C    ! Arbel, Huang et al. (1995)
RHOC = 1.09d+03       ! kg/m3        ! Arbel, Huang et al. (1995)
```

C

```
Condições do ó ja) líquido
Mo = 2.0997d         ! kg/min       * 3170 m3/d
Moref= 2.0997d       ! kg/min       * 3170 m3/d
TCC = 2.6d+02        ! C            * TI-675
```

C

```
Propriedades do óleo (carga)
Cpol = 7.37d-01      ! kcal/kg.C    ! média flash Watson-Fallon
Cpov = 7.86d-01      ! kcal/kg.C    ! média flash Watson-Fallon
dcoque = 4.380d+00   ! % peso       *
DeltaHvapo = -8.33d+01 ! kcal/kg      ! Arbel, Huang et al (1995)
Tvapo= 5.5523d+02/1.d+03 ! C           * Tflash adiabático
```

C

```
Condições da água
Mag = 8.d+03/6.d+01 ! kg/min       * BFW
Tag = 1.58d+02/1.d+03 ! C            * TI-403
```

```
Propriedades da água
Cpal = 1.03d+00      ! kcal/kg.C    * @ T média líquida (Kreith)
Cpav = 4.9d-01       ! kcal/kg.C    ! @ T média vapor (Kreith)
DeltaHvapa = -5.183d+02 ! kcal/kg      * Plift = 1.92 kgf/cm2 man
Tvap = 1.31d+02/1.d+03 ! C            * Tvp @ 1.92 kgf/cm2 man
```

C

```
Variáveis do riser
Ppo = 6.7666d-01     bar
tcref= 1.84d+00      s
```

C Parâmetros do riser
DeltaHcraq = -1.383d+02 ! kcal/kg
IRX = 4.586d+03 ! kg
LAMBDAad = 4.8d-02 ! kg H / kg co
LAMBDAcin= 4.8d-02 ! kg H / kg co

C Parâmetros do retificador
DTsep = 6.d+00/1.d+03 ! C ! TRX - TI-024A
IRT = 2.21539d+04 ! kg
kret = 6.48d-01 ! kg co/100 kg
LAMBDAcir = 1.2d-01 ! kg H / kg co

C Condições do ar de combustão
Mar = 2.8721d+03 kg/min *
Tar = 2.08d+02/1.d+03 C * TI-002

C Propriedade do ar de combustão
Cpar = 2.58d-01 ! kcal/kg.C @ Tmédia
PMar = 2.8847d+01 ! kg/kgmol
zar(1) = 0.d+00 ! -
zar(2) = 0.d+00 ! -
zar(3) = 2.09d-01 ! -
zar(4) = 7.91d-01 ! -
zar(5) = 0.d+00 ! -

C Variáveis do regenerador
PRG = 2.70d+00 ! bar * PI-027

C Parâmetros do regenerador
AmRG = 2.00d-02 ! - ajustado
BETA0 = 2.512d+03 ! - Arbel, Huang et al. (1995)
CHI = 2.d+00 ! - ajustado
Cpgc = 2.88d-01 ! kcal/kg.C @ 716 C (média TRG / TDI)
DeltaHCO = 2.6404d+04 ! kcal/kgmol
DeltaHCO2= 9.3993d+04 ! kcal/kgmol
DeltaHdes= -7.372d+02 ! kcal/kg
DeltaHH2O= 5.7760d+04 ! kcal/kgmol
E3c = 2.7597d+04 ! K ! Arbel, Huang et al. (1995)
E3h = 7.0649d+04 ! kcal/kgmol ! Arbel, Huang et al. (1995)
Ebeta = 1.3503d+04 ! kcal/kgmol ! Arbel, Huang et al. (1995)
EC = 3.7600d+04 ! kcal/kgmol ! Weisz e Goodwin (1966)
IDE = 1.12034d+05 ! kg
k3c0= 6.816d+03 ! kgmol CO / kgcat.bar2.min Arbel, Huang et al. (1995)
k3h0= 2.9619d+16 ! kgmol CO / m3.bar2.min Arbel, Huang et al. (1995)
kC0 = 6.3309d+09*2.0d+00 ! l / bar.min Arbel, Huang et al. (1995)
PMC = 1.2011d+01 ! kg/kgmol
PMCO = 2.8011d+01 ! kg/kgmol
PMCO2= 4.4011d+01 ! kg/kgmol
PMH2 = 2.016d+00 ! kg/kgmol
PMH2O= 1.8015d+01 ! kg/kgmol
PMN2 = 2.8014d+01 ! kg/kgmol
PMO2 = 3.2000d+01 ! kg/kgmol
Sden = 4.88927d+01 ! m2
Sdil = 6.66207d+01 ! m2
VOLRG= 9.566387d+02 ! m3

C Variáveis do resfriador de catalisador
Mcf = 8.82633d+03 ! kg/min * calc com Cpc = 0.31
Qrc = 5.25d+05 ! kcal/min * 31.5 Gcal/h
Tav = 2.37d+02/1.d+03 ! C * Tvp @ 31.40 kgf/cm2 man

Parâmetros do resfriador de catalisador
Arc = 1.88d+02 ! m2
IRC = 9.308d+03 ! kg ! estimado @ RHoméda
U = 7.47d+00 ! kcal/min.m2.C * calculado para 31,5 Gcal/h

Constantes
Rcal = 1.987d+00 kcal/kgmol.K
Rbar = 8.314d-02 m3.bar / kgmol.K


```

C
C
C   Cálculos preliminares
C
C
C   Circulações de catalisador
C   -----

Mct = CTO * Mo           kg/min
Mci = IC * Mct           kg/min
Mcr = Mct - Mci         kg/min
Mcq = Mcf + Mci         kg/min

C   Riser
C   -----

C   Acrescentar aqui o modelo para cálculo da conversão e coque cinético

C   Retificador
C   -----

coqcir = kret * CTO**5.d-01           ! % peso
coqtot = (Ccg0 - Ccr0) * CTO         ! % peso

LAMBDA = (LAMBDAad*dcoque + LAMBDAcin*coqcin + LAMBDAcir*coqcir) /
&      coqtot                         ! kg H / kg co

C   Fluidodinâmica da fase densa do regenerador
C   -----

      = PRG*PMar / (Rbar*(TRG0*1.d+03+2.7315d+02))           ! kg/m3
      = Mar / (RHOar*Sden*6.d+01)                           ! m/s

EPSILONden = (vden+1.d+00) / (vden+2.d+00)

RHODen = RHOC * (1.d+00-EPSILONden)                         ! kg/m3

VOLden = IDE / RHODen                                       ! m3

hden = VOLden / Sden                                         m

C

C**** Initializing Y's *

Y(1) = Cris0           ! % peso
Y(2) = TRX0            ! C
Y(3) = Ccg0            ! % peso
Y(4) = TRT0            ! C

do i=5,9
  Y(i) = z0(i-4) * PRG * VOLden * EPSILONden /
&      (Rbar * (TRG0*1.d+03 + 2.7315d+02))           ! kgmol
enddo

C   Cálculo da vazão de gases da fase densa para a diluída do regenerador
C   -----

CO = 1                 ! índice do monóxido de carbono na fase densa
CO2 = 2                ! índice do dióxido de carbono na fase densa
O2 = 3                 ! índice do oxigênio na fase densa
N2 = 4                 ! índice do nitrogênio na fase densa
H2O = 5                ! índice da água na fase densa

somaYde = Y(5) + Y(6) + Y(7) + Y(8) + Y(9)               kgmol

do i=1,5

```

```

      z(i = Y(i+4) / somaYde
enddo

PMcoq = PMC * (1.d+00 + LAMBDA / (1.d+00 - LAMBDA))

BETA = BETA0 * dexp(-Ebeta / (Rcal * (TRGO*1.d+03 + 2.7315d+02)))
kC = kC0 * dexp(-EC / (Rcal * (TRGO*1.d+03 + 2.7315d+02)))

k1 = BETA * kC / (BETA+1.d+00)
k2 = kC / (BETA+1.d+00)
k3c = k3c0 * dexp(-E3c / (Rcal * (TRGO*1.d+03 + 2.7315d+02)))
k3h = k3h0 * dexp(-E3h / (Rcal * (TRGO*1.d+03 + 2.7315d+02)))
k3 = k3c*CHI*RHOden + k3h*EPSILONden

r = RHOden * Ccr0 * z(O2) * PRG / (1.d+02 * PMcoq)

r1 = k1 * r
r2 = k2 * r
r3 = k3 * z(CO) * z(O2) * PRG**2.d+00

MH2 = Mct*((Ccg0-Ccr0)/1.d+02) * LAMBDA

nCO = VOLden * (r1 - r3)
nCO2 = VOLden * (r2 + r3)
nH2O = MH2 / PMH2
nO2 = VOLden * (5.d-01*(r1+r3) + r2) + 5.d-01*nH2O

nar = Mar / PMar

      nar + 5.d-01 * (nCO + nH2O)

somaYPMde = Y(5)*PMCO + Y(6)*PMCO2 + Y(7)*PMO2 + Y(8)*PMN2 +
      Y(9)*PMH2O ! kg

PMde = somaYPMde / somaYde ! kg/kgmol
      = nde * PMde ! kg/min

C Fluidodinâmica da fase diluída do regenerador
C -----

RHOgc = PRG*PMde / (Rbar*(TDIO*1.d+03+2.7315d+02) ! kg/m3
      = Mde / (RHOgc*Sdil*6.d+01) ! m/s

RHodil = 3.06d+01*vdil - 1.41d+01 ! kg/m3

EPSILONdil = 1.d+00 - RHodil / RHOc

VOLdil = VOLRG - VOLden ! m3

IDI = VOLdil * RHodil
      RHodil * Sdil * vdil * 6.d+01 ! kg/min

C

Y(10)= Ccr0 ! % peso
Y(11)= TRGO ! C

do i=12,16
  Y(i) = z0(i-6) * PRG * VOLdil * EPSILONdil /
  (Rbar * (TDIO*1.d+03 + 2.7315d+02)) ! kgmol
enddo

Y(17)= Ccd0 ! % peso
Y(18)= TDIO ! C
Y(19)= Tcf0 ! C

```

C**** Initial value for dimensionless time ****

T=0.d+00

C**** Initializing YPRIME's ****

Cris= Y(1) % peso
TRX = Y(2) C
Ccg = Y(3) peso
TRT = Y(4) C
Ccr = Y(10) % peso
TRG = Y(11) C
Ccd = Y(17) % peso
TDI = Y(18) C
Tcf = Y(19) C

C
C
C
C
C
C

Modelo do conversor

C
C

Riser - Região de lift

Tmc = (Mcr*TRG + Mci*Tcf) / Mct ! C

C
C

Riser - Região de reação

C
C

Taka de craqueamento

rcraq = X*Mo kg/min

C
C

Balanço de coque

rfc = (coqcin + dcoque) * Mo / 1.d+02 ! kg/min

C
C

YPRIME(1) = (Mct * (Ccr-Cris) + rfc * 1.d+02) / IRX

C
C

Balanço entálpico

DeltaHag = Cpal * (Tag-Tvap) * 1.d+03 + DeltaHvapa +
& Cpav * (Tvap-TRX) * 1.d+03 kcal/kg

Qag = Mag * DeltaHag kcal/min

DeltaHo = Cpol * (TCC-Tvapo) * 1.d+03 + DeltaHvapo +
& Cpov * (Tvapo-TRX) * 1.d+03 ! kcal/kg

Qo = Mo * DeltaHo ! kcal/min

C
C

YPRIME(2) = (Mct * Cpc * (Tmc-TRX) * 1.d+03 + Qag + Qo +
& rcraq * DeltaHcraq - rfc * DeltaHdes) /
& (IRX * Cpc * 1.d+03)

C

C
C

Rétificador

C
C

Balanço de coque

```

Ccir = coqcir / CTO ! kg co 100 kg c

C
=====
YPRIME(3) = Mct * (Cris+Ccir-Ccg) / IRT
C
=====

C
Balanço entálpico
C
-----

C
=====
YPRIME(4) = Mct * (TRX - DTsep - TRT) / (IRT * Cpc)
C
=====

C
Regenerador - Fase densa
C
=====

C
Balanço molar por componente
C
-----

C
=====
YPRIME(5) = - z(CO) *nde + nCO
C
=====
YPRIME(6) = - z(CO2)*nde + nCO2
C
=====
YPRIME(7) = zar(O2) *nar - z(O2) *nde - nO2
C
=====
YPRIME(8) = zar(N2) *nar - z(N2) *nde
C
=====
YPRIME(9) = zar(H2O)*nar - z(H2O)*nde + nH2O
C
-----

C
Balanço de coque
C
-----

rqc = (nCO + nCO2) * PMC + MH2 ! kg/min

C
=====
YPRIME(10) = (Mct * (Ccg-Ccr) + Mca * (Ccd-Ccr) -
& rqc * 1.d+02) / IDE
C
-----

C
Balanço entálpico
C
-----

Qqc = nCO*DeltaHCO + nCO2*DeltaHCO2 + nH2O*DeltaHH2O ! kcal/min
DeltaHcomb = Qqc / rqc !+ DeltaHdes ! kcal/kg

C
=====
YPRIME(11) = (Mct * Cpc * (TRT-TRG) + Mca * Cpc * (TDI-TRG) +
& Cpar * Mar * (Tar-TRG) + Mcf * Cpc * (Tcf-TRG) +
& (1.d+00-AmbRG) * (Qqc + rqc * DeltaHdes) / 1.d+03)
& (IDE * Cpc)
C
=====

C
Regenerador - Fase diluída
C
=====

C
Balanço molar por componente
C
-----

COdi = 6 ! índice do monóxido de carbono na fase diluída
CO2di = 7 ! índice do dióxido de carbono na fase diluída
O2di = 8 ! índice do oxigênio na fase diluída
N2di = 9 ! índice do nitrogênio na fase diluída
H2Odi = 10 ! índice da água na fase diluída

somaYdi = Y(12) + Y(13) + Y(14) + Y(15) + Y(16) ! kgmol

```

```

do i=6,10
  z(i) = Y(i+6) / somaYdi
enddo

zO2seca = z(O2di) / (1.d+00 - z(H2Odi))

BETAi = BETA0 * dexp(-Ebeta / (Rcal * (TDI*1.d+03 + 2.7315d+02)))
kCi = kC0 * dexp(-EC / (Rcal * (TDI*1.d+03 + 2.7315d+02)))

k1i = BETAi * kCi / (BETAi+1.d+00)
k2i = kCi / (BETAi+1.d+00)
k3ci = k3c0 * dexp(-E3c / (Rcal * (TDI*1.d+03 + 2.7315d+02)))
k3hi = k3h0 * dexp(-E3h / (Rcal * (TDI*1.d+03 + 2.7315d+02)))
k3i = k3ci*CHI*RHODil + k3hi*EPSILONdil

ri = RHODil * Ccd * z(O2di) * PRG / (1.d+02 * PMC)

r1i = k1i * ri
r2i = k2i * ri

r3i = k3i * z(COdi) * z(O2di) * PRG**2.d+00

nCOi = VOLdil * (r1i - r3i)
nCO2i = VOLdil * (r2i + r3i)
nO2i = VOLdil * (5.d-01*(r1i+r3i) + r2i)

ngc = nde + 5.d-01 * nCOi

C =====
C YPRIME(12) = z(CO) *nde - z(COdi) *ngc + nCOi
C =====
C YPRIME(13) = z(CO2)*nde - z(CO2di)*ngc + nCO2i
C =====
C YPRIME(14) = z(O2) *nde - z(O2di) *ngc - nO2i
C =====
C YPRIME(15) = z(N2) *nde - z(N2di) *ngc
C =====
C YPRIME(16) = z(H2O)*nde - z(H2Odi)*ngc
C =====

C Balanço de coque
C -----

rqci = (nCOi + nCO2i) * PMC kg/min

C =====
C YPRIME(17) = (Mca * (Ccr-Ccd) - rqci * 1.d+02) / IDI
C =====

C Balanço entálpico
C -----

Qqci = nCOi*DeltaHCO + nCO2i*DeltaHCO2 kcal/min
DeltaHcomb = (Qqc + Qqci (rqc + rqci + DeltaHdes) ! kcal/kg

C -----
C YPRIME(18) = (Mca * Cpc * (TRG-TDI) + Mde * Cpgc * (TRG-TDI) +
& (1.d+00-AmbRG) * (Qqci + rqci * DeltaHdes) / 1.d+03) /
& (IDI * Cpc)
C -----

C Resfriador de catalisador
C =====

DTML = (TRG - Tcf) * 1.d+03 / dlog((TRG-Tav)/(Tcf-Tav)) ! C
Qrc = U * Arc * DTML ! kcal/min

```

```
=====
YPRIME(19) = (Mcq * (TRG-Tcf) - Qrc / (Cpc * 1.d+03)) / IRC
=====
```

Verifying DELTA values

```
write(*,*) 'Verifying if delta values vanish'
write(*,*)
write(*,*) 'Calling Subroutine RES'
write(*,*)
call RES(T,Y,YPRIME,DELTA,IRES,RPAR,IPAR)
do 6170 I=1,NEQ
write(*,*) 'DELTA',I,' = ',DELTA(I)
6170 continue
```

C**** Dimensioning RWORK and IWORK

```
LRW=40+9*NEQ+NEQ*NEQ
LIW=20+NEQ
do 6171 I=1,15
INFO(I)=0
6171 continue
```

C**** Relative and absolute error tolerances

```
INFO(2)=1
do i=1,19
RTOL(i)=1.d-10
ATOL(i)=1.d-12
enddo
```

```
write(20,*)"Tempo Ccg Ccr Ccd TRX TRT TRG TDI Tcf
& NCO NCO2 NO2 NN2 NH2O iCO iCO2 iO2
& iN2 iH2O coqtot"
write(20,1000)T,Y(3),Y(10),Y(17),Y(2)*1.d+03,Y(4)*1.d+03,
& Y(11)*1.d+03,Y(18)*1.d+03,Y(19)*1.d+03,Y(5),Y(6),
& Y(7),Y(8),Y(9),Y(12),Y(13),Y(14),Y(15),Y(16),coqtot
```

```
write(30,*)"Tempo Ccg Ccr Ccd TRX TRT TRG TDI Tcf
& zCO zCO2 zO2 zN2 zH2O iCO iCO2 iO2
& iN2 iH2O coqtot"
write(30,1000)T,Y(3),Y(10),Y(17),Y(2)*1.d+03,Y(4)*1.d+03,
& Y(11)*1.d+03,Y(18)*1.d+03,Y(19)*1.d+03,z(1),z(2),
& z(3),z(4),z(5),z(6),z(7),z(8),z(9),z(10),coqtot
```

```
write(40,*)"Tempo O2 no ar O2 densa O2 no gc"
write(40,3000)T,zar(3)*nar,z(3)*nde,z(8)*ngc
```

C**** Final value for dimensionless time

```
write(*,*)
write(*,*)'TFinal = '
read(*,*)TS
write(*,*)
write(*,*)'Simulating from time-zero to ',TS
write(*,*)
read(*,*)
```

C**** Number of points in the interval

```
NPOINTS=3000
write(*,*)'NPOINTS = ',NPOINTS
TOUT=TS/NPOINTS
```

```

STEP=TOUT

C**** Calling DASSL ****

write(*,*)
write(*,*)'Calling Subroutine DASSL'
write(*,*)
do 6180 IOUT=1,NPOINTS

call DDASSL(RES,NEQ,T,Y,YPRIME,TOUT,INFO,RTOL,ATOL,IDID,
  RWORK,LRW,IWORK,LIW,RPAR,IPAR,JAC)

C Length of last step
HU=RWORK(7)
C Order of the method used in last step
NQU=IWORK(8)

if(IDID.LT.0) go to 2010

write(20,1000)T,Y(3),Y(10),Y(17),Y(2)*1.d+03,Y(4)*1.d+03,
& Y(11)*1.d+03,Y(18)*1.d+03,Y(19)*1.d+03,Y(5),Y(6),
& Y(7),Y(8),Y(9),Y(12),Y(13),Y(14),Y(15),Y(16),coqtot
write(30,1000)T,Y(3),Y(10),Y(17),Y(2)*1.d+03,Y(4)*1.d+03,
& Y(11)*1.d+03,Y(18)*1.d+03,Y(19)*1.d+03,z(1),z(2),
& z(3),z(4),z(5),z(6),z(7),z(8),z(9),z(10),coqtot
write(40,3000)T,zar(3)*nar,z(3)*nde,z(8)*ngc

1000 format(F5.1,1X,F5.3,1X,F5.3,1X,F5.3,1X,F5.1,1X,F5.1,1X,
& F5.1,1X,F5.1,1X,F7.5,1X,F7.5,1X,F7.5,1X,F7.5,1X,F7.5,1X,
& F7.5,1X,F7.5,1X,F7.5,1X,F8.5,1X,F7.5,1X,F6.3)
3000 format(1X,F5.1,2X,F8.5,1X,F8.5,1X,F8.5)

TOUT=TOUT+STEP
6180 continue

2010 if(IDID.LT.0) then
  write(*,*) 'ERROR - IDID = ',IDID
else
  write(*,*) 'END OF EXECUTION - IDID = ',IDID
endif

write(30,*)'X = ',X
write(30,*)'BETA = ',BETA
write(30,*)'rfc (kg/min) = ',rfc
write(30,*)'rqc (kg/min) = ',rqc
write(30,*)'coqcin (% peso) = ',coqcin
write(30,*)'coqcir (% peso) = ',coqcir
write(30,*)'coqtot (% peso) = ',coqtot
write(30,*)'RHODen (kg/m3) = ',RHODen
write(30,*)'RHODil (kg/m3) = ',RHODil
write(30,*)'Mca (kg/min) = ',Mca
write(30,*)'LAMBDA = ',LAMBDA
write(30,*)'CO2/CODen = ',Y(6)/Y(5)
write(30,*)'CO2/CODil = ',Y(13)/Y(12)
write(30,*)'DeltaHcomb (kcal/kg) = ',DeltaHcomb
write(30,*)'(Qqc + Qqci) / rqc (kcal/kg) = ',(Qqc + Qqci) / rqc
write(30,*)'k3c*CHI*RHODen = ',k3c*CHI*RHODen
write(30,*)'k3h*EPSILONden = ',k3h*EPSILONden
write(30,*)'k3ci*CHI*RHODil = ',k3ci*CHI*RHODil
write(30,*)'k3hi*EPSILONdil = ',k3hi*EPSILONdil
write(30,*)'CO gc (kgmol/min) = ',z(6)*ngc
write(30,*)'CO2 gc (kgmol/min) = ',z(7)*ngc
write(30,*)'H2O gc (kgmol/min) = ',nH2O
write(30,*)'% O2 base seca = ',zO2seca*1.d+02

stop
end

```

C**** SUBROUTINE JAC

```
subroutine JAC(NEQ,T,Y,ML,MU,PD,NROWPD)
integer NEQ,NROWPD
real Y(1),PD(NROWPD,1),T
return
end
```

C**** SUBROUTINE RES ****

```
subroutine RES(T,Y,YPRIME,DELTA,IRES,RPAR,IPAR)

implicit double precision(A-H,O-Z)

integer CO, CO2, O2, N2, H2O, COdi, CO2di, O2di, N2di, H2Odi

double precision T,Y,YPRIME

double precision IC, IDE, IDI, IRC, IRT, IRX,
& K, k1, kli, k2, k2i, k3, k3i, k3c, k3c0, k3ci,
& k3h, k3h0, k3hi, kC, kC0, kCi, kret,
& LAMBDA, LAMBDAad, LAMBDAcin, LAMBDAcir,
& Mag, Mar, Mca, Mcf, Mci, Mcq, Mcr, Mct, Mde,
& MH2, Mo,
& nar, nCO, nCO2, nCO2i, nCOi, nde, ngc, nH2O, nO2,
& nO2i
```

parameter (NEQ=19)

dimension YPRIME(NEQ),DELTA(NEQ),Y(NEQ)

dimension dzml(10), z(10), z0(10), zar(5)

```
common AmBRX, Arc,
& BETA, BETA0,
& CHI, coqcin, coqcir, coqtot, Cpal, Cpar, Cpav, Cpc, Cpgc,
& Cpol, Cpov, CTO,
& dcoque, DeltaHCO, DeltaHcomb, DeltaHCO2, DeltaHcraq,
& DeltaHdes, DeltaHH2O, DeltaHvapa, DeltaHvapo, DTsep,
& E3c, E3h, Ebeta, EC, EPSILONden, EPSILONdil,
& IC, IDE, IRC, IRT, IRX,
& k3c, k3c0, k3ci, k3h, k3h0, k3hi, kC0, kret,
& LAMBDA, LAMBDAad, LAMBDAcin, LAMBDAcir,
& Mag, Mar, Mca, Mcf, Mo,
& ngc, nH2O,
& PMar, PMC, PMCO, PMCO2, PMcoq, PMH2, PMH2O, PMN2,
& PMO2, PRG,
& Qqc, Qqci, Qrc,
& Rcal, Rbar, rfc, RHOC, RHODen, RHODil, rqc,
& Sden, Sdil,
& Tag, Tar, Tav, TCC, Tvap, Tvapo,
& U,
& VOLRG,
& X,
& z, zar, zO2seca
```

C
C
C
C
C

Modelo do conversor

```
Cris= Y(1)           ! % peso
TRX = Y(2)           ! C
Ccg = Y(3)           ! peso
TRT = Y(4)           ! C
Ccr = Y(10)          ! % peso
TRG = Y(11)          ! C
Ccd = Y(17)          ! % peso
```



```

TDI = Y(18)          C
Tcf = Y(19)          C

C  CIRCULAÇÕES DE CATALISADOR
C  =====

Mct = CTO * Mo          ! kg/min
Mci = IC * Mct          ! kg/min
Mcr = Mct - Mci        ! kg/min
Mcq = Mcf + Mci        ! kg/min

C  Riser - Região de lift
C  =====

Tmc = (Mcr*TRG + Mci*Tcf) / Mct          ! C

C  Riser - Região de reação
C  =====

C  CÁLCULO DA CONVERSÃO
C  -----

C  Acrescentar aqui o modelo para cálculo da conversão

rcraq = X*Mo          ! kg/min

C  Balanço de coque
C  -----

C  Acrescentar aqui o modelo para cálculo do coque cinético

rfc = (coqcin + dcoque) * Mo / 1.d+02          ! kg/min

C  =====
DELTA(1) = YPRIME(1) - (Mct * (Ccr-Cris) + rfc * 1.d+02) / IRX
C  =====

C  Balanço entálpico
C  -----

DeltaHag = Cp1 * (Tag-Tvap) * 1.d+03 + DeltaHvapa +
&          Cpav * (Tvap-TRX) * 1.d+03          ! kcal/kg

Qag      = Mag * DeltaHag          ! kcal/min

DeltaHo  = Cpol * (TCC-Tvapo) * 1.d+03 + DeltaHvapo +
&          Cpov * (Tvapo-TRX) * 1.d+03          kcal/kg

Qphi     = Mo * DeltaHo          ! kcal/min

C  =====
DELTA(2) = YPRIME(2) - (Mct * Cpc * (Tmc-TRX) * 1.d+03 +
&          Qag + Qo + rcraq * DeltaHcraq - rfc * DeltaHdes) /
&          (IRX * Cpc * 1.d+03)
C  =====

C  Retificador
C  =====

C  Balanço de coque
C  -----

coqcir = kret * CTO**5.d-01          & peso
Ccir = coqcir / CTO          ! kg co / 100 kg c

C  =====

```

```

C      DELTA(3) = YPRIME(3) - Mct * (Cris+Ccir-Ccg) / IRT
C      =====
      coqtot = (Ccg - Ccr) * CTO                                % peso
      LAMBDA = (LAMBDAad*dcoque + LAMBDAcin*coqcin + LAMBDAcir*coqcir) /
&          coqtot                                           ! kg H / kg co
C      Balanço entálpico
C      -----
C      =====
C      DELTA(4) = YPRIME(4) - Mct * (TRX - DTsep - TRT) / (IRT * Cpc)
C      =====
C      Regenerador - Fase densa
C      =====
      Fluidodinâmica
      -----
      RHOar = PRG*PMar / (Rbar*(TRG*1.d+03+2.7315d+02))          kg/m3
      vden = Mar / (RHOar*Sden*6.d+01)
      EPSILONden = (vden+1.d+00) / (vden+2.d+00)
      RHODen = RHOC * (1.d+00-EPSILONden)                       ! kg/m3
      VOLden = IDE / RHODen
      hden = VOLden / Sden                                       ! m
C      Balanço molar por componente
C      -----
      CO = 1                ! índice do monóxido de carbono na fase densa
      CO2 = 2               ! índice do dióxido de carbono na fase densa
      O2 = 3                ! índice do oxigênio na fase densa
      N2 = 4                ! índice do nitrogênio na fase densa
      H2O = 5              ! índice da água na fase densa
      somaYde = Y(5) + Y(6) + Y(7) + Y(8) + Y(9)                ! kgmol
      do i=1,5
      |   z(i) = Y(i+4) / somaYde
      enddo
      PMcoq = PMC * 1.d+00 + LAMBDA / (1.d+00 - LAMBDA)
      BETA = BETA0 * dexp(-Ebeta / (Rcal * (TRG*1.d+03 + 2.7315d+02)))
      kC = kC0 * dexp(-EC / (Rcal * (TRG*1.d+03 + 2.7315d+02)))
      k1 = BETA * kC / (BETA+1.d+00)
      k2 = kC / (BETA+1.d+00)
      k3c = k3c0 * dexp(-E3c / (Rcal * (TRG*1.d+03 + 2.7315d+02)))
      k3h = k3h0 * dexp(-E3h / (Rcal * (TRG*1.d+03 + 2.7315d+02)))
      k3 = k3c*CHI*RHODen + k3h*EPSILONden
      r = RHODen * Ccr * z(O2) * PRG / (1.d+02 * PMcoq)
      r1 = k1 * r
      r2 = k2 * r
      r3 = k3 * z(CO) * z(O2) * PRG**2.d+00
      MH2 = Mct*((Ccg-Ccr)/1.d+02) * LAMBDA
      nCO = VOLden * (r1 - r3)
      nCO2 = VOLden * (r2 + r3)

```

```

nH2O = MH2 / PMH2
nO2 = VOLden * (5.d-01*(r1+r3) + r2) + 5.d-01*nH2O

      = Mar / PMar

nde = nar + 5.d-01 * (nCO + nH2O)

C =====
C DELTA(5) = YPRIME(5) - ( - z(CO) *nde + nCO)
C =====
C DELTA(6) = YPRIME(6) - ( - z(CO2)*nde + nCO2)
C =====
C DELTA(7) = YPRIME(7) - (zar(O2) *nar - z(O2) *nde - nO2)
C =====
C DELTA(8) = YPRIME(8) - (zar(N2) *nar - z(N2) *nde)
C =====
C DELTA(9) = YPRIME(9) - (zar(H2O)*nar - z(H2O)*nde + nH2O)
C =====

somaYPMde = Y(5)*PMCO + Y(6)*PMCO2 + Y(7)*PMO2 + Y(8)*PMN2 +
& Y(9)*PMH2O ! kg

PMde = somaYPMde / somaYde ! kg/kgmol

Mde = nde * PMde ! kg/min

C Balanço de coque
C -----

rqc = (nCO + nCO2) * PMC + MH2 ! kg/min

C A equação do balanço de coque se encontra abaixo após os cálculos
C da fluidodinâmica da fase diluída, devido à necessidade de cálculo
C da vazão de catalisador arrastado da fase densa

C Balanço entálpico
C -----

Qqc = nCO*DeltaHCO + nCO2*DeltaHCO2 + nH2O*DeltaHH2O ! kcal/min

DeltaHcomb = Qqc / rqc + DeltaHdes ! kcal/kg

C A equação do balanço entálpico se encontra abaixo após os cálculos
C da fluidodinâmica da fase diluída, devido à necessidade de cálculo
C da vazão de catalisador arrastado da fase densa

C Regenerador - Fase diluída
C =====

C Fluidodinâmica
C -----

RHOGc = PRG*PMde / (Rbar*(TDI*1.d+03+2.7315d+02) ! kg/m3

vdil = Mde / (RHOGc*Sdil*6.d+01) ! m/s

RHODil = 3.06d+01*vdil - 1.41d+01 ! kg/m3

EPSILONdil = 1.d+00 - RHODil RHOC

VOLdil = VOLRG - VOLden ! m3

IDI = VOLdil * RHODil

Mca = RHODil * Sdil * vdil * 6.d+01 ! kg/min

C =====
C DELTA(10) = YPRIME(10) - (Mct * (Ccg-Ccr) + Mca * (Ccd-Ccr) -
& rqc * 1.d+02) / IDE
C =====

```

```

C -----
DELTA(11) = YPRIME(11) - (Mct * Cpc * (TRT-TRG) +
& | | | Mca * Cpc * (TDI-TRG) +
& | | | Mar * Cpar * (Tar-TRG) +
& | | | Mcf * Cpc * (Tcf-TRG) +
& (1.d+00-AmbRG) * (Qqc + rqc * DeltaHdes) / 1.d+03) / (IDE * Cpc)
C -----
C Balanço molar por componente
C -----
COdi = 6 ! índice do monóxido de carbono na fase diluída
CO2di = 7 ! índice do dióxido de carbono na fase diluída
O2di = 8 ! índice do oxigênio na fase diluída
N2di = 9 ! índice do nitrogênio na fase diluída
H2Odi = 10 ! índice da água na fase diluída

somaYdi = Y(12) + Y(13) + Y(14) + Y(15) + Y(16) kgmol

do i=6,10
  z(i) = Y(i+6) somaYdi
enddo

zO2seca = z(O2di) / (1.d+00 - z(H2Odi))

BETAi = BETA0 * dexp(-Ebeta / (Rcal * (TDI*1.d+03 + 2.7315d+02)))
kCi = kC0 * dexp(-EC / (Rcal * (TDI*1.d+03 + 2.7315d+02)))

k1i = BETAi * kCi / (BETAi+1.d+00)
k2i = kCi / (BETAi+1.d+00)
k3ci = k3c0 * dexp(-E3c / (Rcal * (TDI*1.d+03 + 2.7315d+02)))
k3hi = k3h0 * dexp(-E3h / (Rcal * (TDI*1.d+03 + 2.7315d+02)))
k3i = k3ci*CHI*RHOdil + k3hi*EPSILONdil

ri = RHODil * Ccd * z(O2di) * PRG / (1.d+02 * PMC)

r1i = k1i * ri
r2i = k2i * ri

r3i = k3i * z(COdi) * z(O2di) * PRG**2.d+00

nCOi : VOLdil * (r1i - r3i)
nCO2i : VOLdil * (r2i + r3i)
nO2i : VOLdil * (5.d-01*(r1i+r3i) + r2i)

ngc = nde + 5.d-01 * nCOi

C -----
DELTA(12) = YPRIME(12) - (z(CO) *nde - z(COdi) *ngc + nCOi)
C -----
DELTA(13) = YPRIME(13) - (z(CO2)*nde - z(CO2di)*ngc + nCO2i)
C -----
DELTA(14) = YPRIME(14) - (z(O2) *nde - z(O2di) *ngc - nO2i)
C -----
DELTA(15) = YPRIME(15) - (z(N2) *nde - z(N2di) *ngc)
C -----
DELTA(16) = YPRIME(16) - (z(H2O)*nde - z(H2Odi)*ngc)
C -----
C Balanço de coque
C -----
rqci = (nCOi + nCO2i) * PMC kg/min

C -----
DELTA(17) = YPRIME(17) - (Mca * (Ccr-Ccd) - rqci * 1.d+02) / IDI
C -----
C Balanço entálpico

```

```

Qqci = nCOi*DeltaHCO + nCO2i*DeltaHCO2
DeltaHcomb = (Qqc + Qqci) / rqc + DeltaHdes          kcal/kg

C
=====
DELTA(18) = YPRIME(18) - (Mca * Cpc * (TRG-TDI) +
&      Mde * Cpgc * (TRG-TDI) +
&      (1.d+00-AmbRG) * (Qqci + rqci * DeltaHdes)/1.d+03) / (IDI * Cpc)
=====

C
Resfriador de catalisador
=====

DTML = (TRG - Tcf) * 1.d+03 / dlog((TRG-Tav)/(Tcf-Tav)          C
Qrc = U * Arc * DTML          kcal/min

=====
DELTA(19) = YPRIME(19) - (Mcq * (TRG-Tcf) - Qrc / (Cpc*1.d+03)) /
&      IRC

return
end

```

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)