



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DO PARANÁ

UNIDADE DE CURITIBA

DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

E DE MATERIAIS - PPGEM

FÁBIO BALDESSAR

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE UNIDADES DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO
CINÉTICA DE SEIS CLASSES PARA O ELEVADOR**

CURITIBA

ABRIL - 2005

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

FÁBIO BALDESSAR

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE UNIDADES DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO
CINÉTICA DE SEIS CLASSES PARA O ELEVADOR**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração: Engenharia Térmica, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, da Unidade de Curitiba, do CEFET-PR.

Orientador: Prof. Cezar O. R. Negrão, PhD

CURITIBA

ABRIL - 2005

TERMO DE APROVAÇÃO

FÁBIO BALDESSAR

MODELAGEM MATEMÁTICA DE UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO CINÉTICA DE SEIS CLASSES PARA O ELEVADOR

Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, da unidade de Curitiba, do CEFET-PR, pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Cezar Otaviano Ribeiro Negrão, Ph.D

Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais,
CEFET – PR.

Prof. José Viriato Coelho Vargas, Ph.D

Departamento de Engenharia Mecânica, UFPR

Prof. Rubens Maciel Filho, Ph.D.

Departamento de Processos Químicos, UNICAMP.

Prof. Admilson Teixeira Franco , Dr.

Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais,
CEFET – PR.

Curitiba, 13 de Abril de 2005.

Dedico este trabalho as duas grandes mulheres
de minha vida, minha esposa e minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço à minha mãe e ao meu pai por terem me dado condições, tanto emocionais quanto financeiras para concluir o curso de Engenharia Química e conseqüentemente o mestrado em Engenharia Mecânica. Às minhas irmãs pelo carinho e apoio nos momentos difíceis. E à minha esposa por ter me agüentado quando nem eu achava possível.

Agradeço aos professores e amigos Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, Dr. Edson Antonio da Silva e Dr. Al Mabrouk Mansour Abogderah – do DEQ/UNIOESTE – por terem me incentivado a ingressar no mestrado.

Ao meu orientador Professor Cezar Otaviano Ribeiro Negrão, pelos direcionamentos, principalmente aqueles que me foram dados em momentos de indecisão me alertando e transmitindo a segurança necessária.

Aos colegas e professores do Lacist, pelo auxílio em problemas encontrados durante o desenvolvimento da dissertação.

Ao professor e colega Raul Henrique Erthal, pelos assuntos debatidos que sempre davam origem a valiosos conhecimentos e pela paciência.

Ao CNPq pelo apoio financeiro que me permitiu inteira dedicação a esse trabalho, à Agência Nacional do Petróleo, ANP/MCT, e à Financiadora de Estudos e Projetos, FINEP, através do Programa de Recursos Humanos para o setor de Petróleo e Gás (PRH). E a SIX/Petrobrás pelo apoio

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo a modelagem dinâmica de um conversor de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), com ênfase para o modelo cinético de seis classes para o elevador. Os três componentes principais do FCC são incluídos na modelagem: o elevador, o vaso separador/retificador e o regenerador. O escoamento gás-sólido no elevador é considerado unidimensional e quase-estático. As equações da conservação da massa, quantidade de movimento e energia são escritas para cada uma das fases – sólida e gasosa. Estas equações são diferenciais ordinárias dependentes da posição vertical ao longo do elevador. Um modelo para a vaporização da carga ao longo do elevador também foi introduzido. As equações do elevador são resolvidas pelo método das diferenças finitas e um procedimento de correção da pressão é aplicado à conservação da massa. As principais alterações propostas neste trabalho estão voltadas à modelagem do elevador. Tanto no vaso separador/retificador quanto no regenerador, as propriedades são consideradas uniformes ao longo do volume de controle. O regenerador é composto de uma região densa que compreende duas fases. Os princípios de conservação da quantidade de movimento, da energia e da massa são utilizados, dando origem a um conjunto de equações diferenciais ordinárias dependentes do tempo. As equações para o vaso separador/retificador e regenerador são resolvidas pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. O modelo foi validado através dos seguintes procedimentos: i) comparação de resultados do modelo de vaporização ao longo do elevador e vaporização instantânea da carga; ii) comparação entre os resultados dos modelos de seis e quatro classes; iii) comparação com resultados experimentais de uma planta piloto de FCC em regime estacionário. Os resultados do modelo do elevador mostram as variações em uma série de parâmetros importantes para a compreensão física do fenômeno. Verifica-se a sensibilidade do teor de coque e da taxa de conversão de produtos na saída do elevador em relação à razão de catalisador/óleo na entrada do elevador. As respostas dinâmicas e do conversor são analisadas pelo modelo através da aplicação de distúrbios em parâmetros operacionais, como: pressão no vaso separador/retificador, temperatura na saída do elevador e pressão diferencial entre o vaso separador/retificador e o regenerador.

Palavras-chave: FCC, elevador, modelagem cinética.

ABSTRACT

The current work presents a dynamic model of a Fluidized Catalytic Cracking (FCC) Unit. The emphasis is on the six lump kinetic model of the riser. The FCC three main components are considered: the riser, the separator vase/stripper and the regenerator. The gas-solid flow in the riser is assumed one-dimensional and quasi-steady. The conservation equations of mass, momentum and energy are written for each phase – solid and gas. These are ordinary differential equations, which depend on the riser vertical position. An evaporation model for the riser load was also introduced. The riser equations are solved by the finite difference method and a pressure connection algorithm is applied to the conservation of mass. The separator vase/stripper and the regenerator are both model as Continuous Stirred Tank Reactors (CSTR), and the properties are assumed uniform throughout the control volume. The regenerator is composed of a dense region which comprise two phases. The conservation principles of mass and energy are employed and a set of ordinary differential equations which are dependent on the time, is obtained. The separator vase/stripper and regenerator equations are solved by the 4th order Runge-Kutta method. The model was validated by the following steps: i) comparison of two evaporation models: instant evaporation and the evaporation of the feedstock along the riser; ii) comparison of the six and four lumps models; iii) comparison of the model with experimental results of a FCC pilot plant. The results of the riser model show the changes in a series of important parameters in order to help the understanding of the physical phenomenon. The resulting of the coke amount and the conversion rate of the products regarding the catalyst/oil rate is verified. The dynamic responses of the FCC model are analyzed by applying excitations on the operational variables, such as: pressure in the separator vase/stripper, outlet temperature of the riser and differential pressure between separator vase/stripper and the regenerator.

Keywords: FCC, riser, kinetic model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado de um conversor de Craqueamento Catalítico Fluidizado ..	17
Figura 2 - Modelo de três Classes	23
Figura 3 - Modelo de quatro Classes	24
Figura 4 - Modelo de cinco classes de Pitault et al. (1994).....	25
Figura 5 - Modelo de cinco classes de Juarés et al. (1999)	26
Figura 6 - Modelo de cinco classes de Larocca (1990)	26
Figura 7 - Modelo de seis classes.	27
Figura 8 - Modelo cinético de dez classes.....	28
Figura 9 – Principais variáveis envolvidas na modelagem do FCC.	34
Figura 10 - Esquema das trocas de energia, massa e quantidade de movimento entre as fases sólida e gasosa em um volume de controle infinitesimal.	35
Figura 12 - Curva de destilação do gasóleo, Martignoni (2000).	37
Figura 13 - Esquema das iterações de quantidade de movimento entre as fases sólida e fluída em um volume de controle infinitesimal.	41
Figura 14 - Esquema das iterações de energia entre as fases sólida e fluída em um volume de controle infinitesimal.....	44
Figura 15 - Volume de controle representativo da conservação das espécies químicas para o modelo de quatro classes.	49
Figura 16 -Volume de controle representativo da conservação das espécies químicas para o modelo de seis classes.	49
Figura 17 - Desenho esquemático do modelo do VSR.....	55
Figura 18 - Variáveis utilizadas no modelo do VSR.....	56
Figura 19 - Esquema do Modelo de Leito Borbulhante	62
Figura 20 - Desenho representativo de um elemento nodal para a conservação da quantidade de movimento.	76
Figura 21 -Desenho representativo de dois nós vizinhos para a conservação energia da fase fluída.....	79
Figura 22 - Fluxograma do algoritmo de solução do elevador.....	88
Figura 23 - Algoritmo da solução integrada, Erthal (2003)	90
Figura 24 - Fração mássica de gasóleo vaporizado ao longo de todo o elevador para os modelos de vaporização instantânea e ao longo do elevador.	92

Figura 25 – Fração mássica de gasóleo vaporizado ao longo dos primeiros vinte centímetros do elevador para os modelos de vaporização instantânea e ao longo do elevador.....	93
Figura 26 - Fração mássica de gasolina ao longo de todo o elevador para os modelos de vaporização instantânea e ao longo do elevador.	94
Figura 27 - Fração mássica de gasolina ao longo de um metro do elevador para os modelos de vaporização instantânea e ao longo do elevador.	95
Figura 28 – Efeito da vaporização na variação da velocidade do fluido ao longo do elevador para o modelo cinético de quatro classes.....	96
Figura 29 – Efeito da vaporização na variação da velocidade do fluido ao longo de um metro do elevador para o modelo cinético de quatro classes.....	96
Figura 30 – Efeito da vaporização na variação da temperatura do fluido ao longo do elevador para o modelo cinético de quatro classes.....	97
Figura 31 – Efeito da vaporização na variação da temperatura do fluido ao longo de um metro do elevador para o modelo cinético de quatro classes.....	98
Figura 32 – Comparação entre as frações mássicas de gasóleo para os modelos de seis e quatro classes ao longo do elevador – vaporização ao longo do elevador.	99
Figura 33 - Comparação entre as frações mássicas de gasolina para os modelos de seis e quatro classes ao longo do elevador – vaporização ao longo do elevador.	100
Figura 34 - Comparação entre as frações mássicas de gás combustível para os modelos de seis e quatro classes ao longo do elevador – vaporização ao longo do elevador.	101
Figura 35 – Efeito do modelo cinético na variação da velocidade do fluido ao longo do elevador para o modelo de vaporização ao longo do elevador.....	102
Figura 36 – Efeito do modelo cinético na variação da temperatura do fluido ao longo do elevador para o modelo que considera a vaporização ao longo do elevador.....	103
Figura 37 – Frações mássicas de gasolina e LCO. Comparação com resultados experimentais para diferentes alturas do elevador.	104
Figura 38 – Frações mássicas de GLP, coque e Gás combustível. Comparação com resultados experimentais para diferentes alturas do elevador.....	105
Figura 39 – Frações mássicas de gasolina e LCO. Comparação com resultados experimentais para diferentes alturas do elevador com constantes ajustadas.....	106
Figura 40 – Comparação das classes GLP, Gás Combustível e Coque com resultados experimentais para diferentes alturas do elevador com constantes ajustadas.	106
Figura 41 – Frações mássicas das principais classes ao longo do elevador.	107

Figura 42 – Velocidades das fases sólida e fluida ao longo do elevador.	108
Figura 43 – Fração mássica de gasolina ao longo do elevador para três diferentes vazões de catalisador.....	110
Figura 44 – Variação da fração mássica de coque para diferentes vazões mássicas de catalisador.....	110
Figura 45 – Variação na velocidade do fluido ao longo do elevador para diferentes vazões de catalisador no elevador.	111
Figura 46 – Variação na temperatura do fluido ao longo do elevador para diferentes vazões de catalisador no elevador – escala logarítmica.	112
Figura 47 – Variação na fração mássica de gasolina ao longo do elevador para diferentes vazões de gasóleo.	113
Figura 48 – Variação na fração mássica de coque ao longo do elevador para diferentes vazões de gasóleo.	114
Figura 49 – Variação na velocidade do fluido ao longo do elevador para diferentes vazões de gasóleo.....	115
Figura 50 – Variação na composição dos produtos de acordo com a variação da razão entre o catalisador e o gasóleo na entrada do elevador.....	116
Figura 51 – Temperaturas no conversor.....	117
Figura 52 – Frações de gases no regenerador.....	118
Figura 53 – Teor de coque nos catalisador gasto e regenerado.....	118
Figura 54 - Vazões de catalisador gasto e regenerado.....	119
Figura 55 – Pressões no conversor	120
Figura 56 – Razão entre a vazão de coque e de ar na entrada do regenerador.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de equações e variáveis que compõem o sistema de equações a ser resolvido.	72
Tabela 2 Condições de Contorno e Propriedades Utilizadas na Simulação (Martignoni, 2000)	91
Tabela 3 – Fração mássica dos diferentes produtos do craqueamento no final do elevador para os modelos cinéticos de quatro e seis classes.....	101
Tabela 4- Dados cinéticos do modelo de quatro classes para o elevador.....	128
Tabela 5- Dados cinéticos do modelo de seis classes para o elevador.....	128
Tabela 6 - Dados cinéticos da desativação do catalisador.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SIGLA	SIGNIFICADO
API	<i>American Petroleum Institute</i> (Instituto Americano do Petróleo)
C _n	Compostos carbônicos contendo “n” carbonos
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CST	<i>Continuous Stirred Tank</i> (tanque de fluxo contínuo)
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> (reator tanque de fluxo contínuo)
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> (craqueamento catalítico fluidizado)
GC	Gás Combustível
GL	Gasolina
GLP	Gás liquefeito de petróleo
H ₂ O	Água
LCO	<i>Little Cycle Oil</i> (óleo de ciclo leve ou diesel de FCC)
N ₂	Nitrogênio gasoso
O ₂	Oxigênio gasoso
S	Enxofre
SV	Seção de Vaporização
VCN	Válvula de controle de nível
VCT	Válvula de controle de temperatura
VG	Válvula de saída dos gases do regenerador
VF	Válvula de produtos
VSR	Vaso separador e retificador

LISTA DE SÍMBOLOS

NOME	DESCRIÇÃO	UNIDADES
A	Área transversal	[m ²]
A_e	Área efetiva de troca térmica	[m ²]
A_p	Área superficial da partícula	[m ²]
A_r	Número de Arquimedes	-

C	Concentração molar	[kgmol]/[m ³]
C_D	Coefficiente de arraste	-
c_p	Calor específico	[kJ]/[kg K]
D	Difusividade	[m ²]/[s]
D_{BE}	Coefficiente de difusão da massa entre as fases bolha e emulsão	[s ⁻¹]
d	diâmetro	[m]
E	Energia de ativação da reação	[kJ]/[kg]
F_D	Força de arraste	[N]/[m ³]
F_P	Força referente à pressão	[N]/[m ²]
F_{pj}	Força de atrito entre a parede e a fase j	[N]
f	Fator de atrito	-
g	Aceleração da gravidade	[m]/[s ²]
h	Altura	[m]
H	Entalpia	[kJ]/[kg]
ΔH	Entalpia de reação	[kJ]/[m ³ s]
k	Condutividade térmica	[kJ]/[kg K]
k_i	Constante de reação da classe i	[s ⁻¹]
k_{ij}^0	Constante pré-exponencial de reação da classe i	[s ⁻¹]
L	Nível	[m]
\dot{m}	Vazão mássica	[Kg]/[s]
m	Massa	[kg]
M_w	Massa molecular	[kg]/[kgmol]
\bar{M}_w	Massa molecular média	[kg]/[kgmol]
P	Pressão	[kPa]
\dot{Q}_{loss}	Calor perdido pelo regenerador para as vizinhanças.	[kW]
\dot{Q}_{BE}	Calor trocado entre as fases bolha e emulsão no regenerador	[kW]/[m ³]
q_r	Calor de reação	[kW]/[kg]
R	Constante universal dos gases ideais	[kJ]/[kgmol K]
R_{AN}	Relação entre naftênicos e aromáticos na carga do FCC	-
Re	Número de Reynolds	-
r'''	Taxa de reação	[kgmol]/[m ³ s]

T	Temperatura	[K]
T_{vl}	Temperatura do vapor de lift	[K]
T_{vd}	Temperatura do vapor de dispersão	[K]
T_{ref}	Temperatura de referência	[K]
v	Velocidade	[m]/[s]
v_{mf}	Velocidade de mínima fluidização	[m]/[s]
\bar{v}	Volume específico	[m ³]/[kg]
V	Volume	[m ³]
w	Teor de coque	[kg _{coque}]/[kg _{cat}]
Y_{cc}	Teor de carbono Conradson	[kg _{coque}]/[kg _{gol}]
y	Fração mássica	-
Z	Fator de compressibilidade	-
z	Coordenada na direção axial do elevador	-
Δz	Varição na coordenada axial do elevador	-

SUBSCRITOS

AR	Ar de alimentação
B	Bolha
b	Base
c	Catalisador
cc	Carbono Conradson
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
cq	Coque
D	Densa
E	Emulsão
F	Fracionadora
f	Fluido
g	Gás
gc	Gás combustível
gl	Gasolina
go	Gasóleo vaporizado

<i>gol</i>	Gasóleo líquido
H_2O	Água
<i>i</i>	Componente da fase gasosa
<i>j</i>	Componente das fases do escoamento no elevador, jusante.
<i>m</i>	Montante
<i>n</i>	Norte
N_2	Nitrogênio
<i>p</i>	Parede
<i>RA</i>	Vaso separador e retificador
<i>RG</i>	Regenerador
<i>RS</i>	Elevador
<i>ST</i>	Retificador
<i>SV</i>	Seção de vaporização
<i>v</i>	Vapor
<i>VCN</i>	Válvula de controle do nível (catalisador gasto)
<i>VCT</i>	Válvula de controle da temperatura (catalisador regenerado)
<i>VS</i>	Vaso separador
<i>z</i>	Coordenada de posição axial do elevador

SÍMBOLOS GREGOS

α	Coeficiente de transferência de calor
α_c	Coeficiente de desativação catalítica
α_c^0	Coeficiente pré-exponencial da equação de desativação do catalisador
α_c^{0*}	Expoente da equação de α_c
χ	Variável genérica
δ	Fração de bolhas
ε	Fração volumétrica
φ	Esfericidade
φ_c	Coeficiente de desativação catalítica
γ	Peso específico
μ	Viscosidade dinâmica

π	Pi (3,1415...)
ρ	Massa específica
τ	Tensão de cisalhamento
v	Teor de coque remanescente no retificador
ω	Teor de coque no catalisador

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO	16
1.2	MODELAGEM	19
1.3	MODELAGEM DO FCC	20
1.4	OBJETIVOS	20
1.5	ESTRUTURA DO TRABALHO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	HISTÓRICO DA MODELAGEM DE FCC	22
2.2	MODELAGEM DA CINÉTICA QUÍMICA PARA DIFERENTES NÚMEROS DE CLASSES	23
2.2.1	MODELO DE TRÊS CLASSES	23
2.2.2	MODELO DE QUATRO CLASSES	24
2.2.3	MODELOS DE CINCO CLASSES	25
2.2.4	MODELO DE SEIS CLASSES	27
2.2.5	MODELO DE DEZ CLASSES	28
2.2.6	MODELO DE DOZE CLASSES	29
2.3	MODELAGEM DO REGENERADOR	30
2.4	MODELAGEM DO VASO SEPARADOR E RETIFICADOR	31
2.5	O PRESENTE TRABALHO	32
3	MODELAGEM MATEMÁTICA	34
3.1	ELEVADOR	35
3.1.1	VAPORIZAÇÃO	36
3.1.2	CONSERVAÇÃO DA QUANTIDADE DE MOVIMENTO	40
3.1.3	EQUAÇÃO DA CONSERVAÇÃO DA ENERGIA	44
3.1.4	EQUAÇÃO DA CONSERVAÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS	48
3.1.5	EQUAÇÃO DA CONSERVAÇÃO DA MASSA	54
3.1.6	EQUAÇÃO DE ESTADO	54
3.2	VASO SEPARADOR E RETIFICADOR (VSR)	55

3.2.1	EQUAÇÃO DA CONSERVAÇÃO DA MASSA	56
3.2.2	EQUAÇÃO DA CONSERVAÇÃO DA ENERGIA	58
3.2.3	DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO NO VSR	60
3.3	REGENERADOR	61
3.3.1	FASE EMULSÃO	63
3.3.2	FASE BOLHA	67
3.4	VÁLVULAS E LINHAS DE COMUNICAÇÃO	70
3.5	RESUMO DAS EQUAÇÕES DO CAPÍTULO.	72
4	METODOLOGIA DE SOLUÇÃO	75
4.1	SOLUÇÃO DO MODELO DO ELEVADOR	75
4.1.1	SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO DE VAPORIZAÇÃO INSTANTÂNEA	75
4.1.2	SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO	76
4.1.3	CORREÇÃO DA PRESSÃO PARA O ELEVADOR	85
4.1.4	CRITÉRIOS DE CONVERGÊNCIA DO MODELO DO ELEVADOR	86
4.2	ALGORITMOS DE SOLUÇÃO	86
4.2.1	SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO ELEVADOR	87
4.2.2	ALGORITMO DO CONVERSOR FCC	89
5	VERIFICAÇÃO DO MODELO	91
5.1	COMPARAÇÃO COM RESULTADOS DO MODELO DE ERTHAL (2003)	91
5.1.1	MODELO DE VAPORIZAÇÃO	92
5.1.2	MODELO CINÉTICO	98
5.2	COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS E DO MODELO DE SOUZA (2004)	104
5.3	AVALIAÇÃO DO MODELO DE SEIS CLASSES CORRIGIDO	107
6	POTENCIALIDADES DO MODELO	109
6.1	POTENCIALIDADES DO MODELO DO ELEVADOR	109
6.1.1	VAZÃO DE CATALISADOR	109
6.1.2	VAZÃO DE GASÓLEO	112
6.1.3	RAZÃO CATALISADOR/GASÓLEO NA ENTRADA DO ELEVADOR (RCO)	115
6.2	POTENCIALIDADES DO MODELO DO CONVERSOR	116
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	122
7.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
	REFERÊNCIAS	125
	APÊNDICE A – DADOS CINÉTICOS	128

1 INTRODUÇÃO

Até meados do século XX, toda gasolina era produzida pelo processo de destilação direta do petróleo, o que fazia com que houvessem grandes variações de rendimento, de qualidade e quantidade dos produtos. Com o aumento da demanda por esse combustível, devido ao desenvolvimento da indústria automobilística, surgiu a necessidade de intensificar e homogeneizar a produção de gasolina, propiciando o surgimento dos processos de craqueamento; inicialmente, o craqueamento térmico e após a década de 1940 o craqueamento catalítico fluido.

O craqueamento catalítico em leito fluidizado exerce papel vital no refino de petróleo, principalmente em países que necessitam processar petróleo pesado (petróleo constituído principalmente por hidrocarbonetos de cadeias longas, portanto, de difícil destilação). As principais características do processo são: possibilidade de ajuste da produção de acordo com as reais necessidades do mercado e, reaproveitamento de frações de baixo valor comercial advindo de outros processos da refinaria. Esse processo é, portanto, muito rentável.

Devido à importância e ao montante de recursos envolvidos no craqueamento catalítico em leito fluidizado, tem-se uma busca constante pela melhora do processo, sendo que qualquer avanço na busca do ótimo pode representar um ganho de milhões de unidades monetárias.

1.1 O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO

Segundo Abadie (1997), o craqueamento catalítico consiste nas reações de quebra de moléculas de cadeias carbônicas de compostos pesados, tais como, gasóleo e resíduos de outros processos do refino do petróleo (resíduos de fundo da destilação atmosférica e a vácuo). A presença de catalisador sólido particulado a alta temperatura acelera a quebra das cadeias, produzindo hidrocarbonetos mais leves e de maior valor comercial. O processo de craqueamento catalítico ocorre em equipamentos denominados conversores.

Na Figura 1, é apresentado um esquema dos principais equipamentos de um conversor: elevador (reator fluidizado de ascensão vertical), vaso separador, retificador, regenerador, ciclones e válvulas controladoras. Além destes, existem outros acessórios: soprador de ar, forno, aquecedor de ar e caldeira de recuperação.

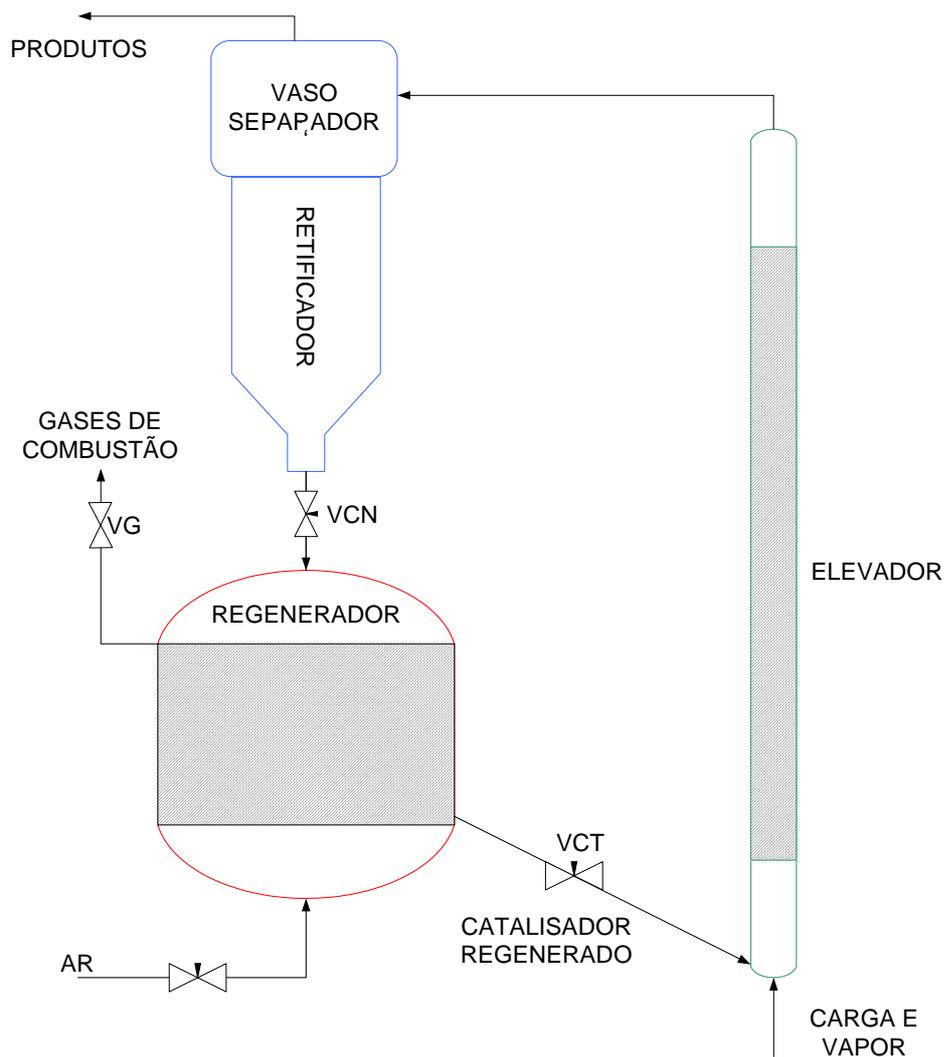


Figura 1 - Esquema simplificado de um conversor de Craqueamento Catalítico Fluidizado

A carga proveniente de várias fontes (destilação atmosférica e a vácuo, desasfaltação a propano, etc.), na forma de gasóleo e resíduos, é aquecida e bombeada até a base do elevador. Neste ponto, mistura-se com o catalisador a alta temperatura (aproximadamente 700°C), vaporizando-se e fluidizando o catalisador.

O elevador (também conhecido do *riser*) é uma tubulação de grande comprimento (Santos, 2003, em seu simulador utiliza um diâmetro de 0,3 m e um comprimento de 50 m, considerando a unidade instalada na Refinaria Alberto Pasqualini da Petrobrás), por onde sobe uma mistura de catalisador e vapores de hidrocarbonetos, que são convertidas em hidrocarbonetos mais leves. O coque (um resíduo do craqueamento, que consiste basicamente de cadeias carbônicas não craqueadas, metais pesados, hidrogênio e compostos aromáticos, com características próximas às da grafite), é formado na superfície do catalisador. A

velocidade de escoamento ao longo do elevador é bastante elevada, fazendo com que o tempo efetivo de reação seja muito pequeno (entre um e quatro segundos), suficiente entretanto para que todas as reações ocorram, formando os produtos desejados. É importante salientar que se os produtos permanecerem por muito tempo em contato com o catalisador as reações continuarão, produzindo apenas oxigênio, hidrogênio, carbono e gás combustível na saída do vaso separador/retificador, que são indesejáveis comercialmente. Para efeito de caracterização, os produtos são divididos em classes, que são agrupamentos de compostos químicos que possuem propriedades similares entre si, tais como, massa molecular e ponto de ebulição. Durante o craqueamento, as classes são formadas ao longo do elevador.

O Vaso Separador é destinado à separação inercial entre as partículas de catalisador e os gases provenientes do craqueamento. Essa separação súbita, feita através de ciclones, tem a finalidade de evitar o sobrecraqueamento; formação de hidrocarbonetos de baixo valor comercial (gás combustível e coque).

Após passar pelos ciclones, a corrente gasosa é enviada a um local de coleta denominado Câmara Plena e em seguida à seção de fracionamento, onde, por meio de destilação, é feita a separação preliminar dos produtos. A corrente contendo o catalisador, sob a ação da gravidade, tende a se depositar no fundo do vaso separador. Vapores de hidrocarbonetos ainda impregnados nas partículas de catalisador são retirados em um componente denominado retificador.

O Retificador é colocado imediatamente abaixo do vaso separador e é constituído por uma série de defletores convergentes-divergentes ou alternados, conhecidos como chicanas. Depois da última chicana é colocado um anel com vários furos, por onde é injetado vapor de água para a retificação. O processo contínuo de descida do catalisador através do retificador permite a recuperação de uma quantidade significativa de hidrocarbonetos, evitando assim, que estes sejam enviados ao regenerador e queimados junto com o coque. O vapor de água que entra na seção de retificação segue junto com os gases de craqueamento para a seção de fracionamento. O catalisador gasto sai pelo fundo do retificador passando então para o regenerador.

O Regenerador tem por função queimar os depósitos de coque que estão sobre o catalisador e fornecer a maior parte da energia do processo, pois as reações de combustão do coque são bastante exotérmicas, com intensa liberação de energia. A combustão ocorre devido à injeção de grande quantidade de ar pela parte inferior do regenerador. O catalisador regenerado sai a uma temperatura entre 650 e 740°C e é inserido na base do elevador

promovendo a vaporização da carga. O ar necessário para a combustão é fornecido por um soprador de ar de grande capacidade e é injetado no regenerador através de um distribuidor localizado em sua base.

1.2 MODELAGEM

Muitos fenômenos naturais e processos industriais são difíceis de serem reproduzidos em laboratório, e quando possível, os custos se tornam muito elevados, uma vez que necessitam de equipamentos caros, mão de obra altamente especializada e principalmente tempo. Além disso, qualquer erro no procedimento ocasiona a perda de todo o trabalho desenvolvido. Uma alternativa aos experimentos de laboratório é a modelagem matemática, Neste caso, o problema é representado por um conjunto de equações matemáticas, que objetiva prever o comportamento do fenômeno estudado. Essas equações são resolvidas numericamente utilizando um computador digital.

A modelagem matemática possui várias vantagens em relação a procedimentos experimentais, dentre estas pode-se citar: menor custo, e menor tempo de execução; avaliação dos equipamentos em dimensões reais; fácil alteração geométrica e operacional, etc. A modelagem matemática também possui algumas limitações que devem ser levadas em conta na hora da escolha deste método de trabalho: o método de solução das equações deve ser suficientemente eficiente para compensar possíveis restrições de processamento; o analista deve ter um conhecimento elevado do processo e da modelagem. Portanto, a modelagem eficiente deve considerar as seguintes fases (Fortuna, 2000):

- Conhecimento da natureza do processo;
- Identificação das variáveis;
- Escolha dos princípios físicos governantes;
- Hipóteses simplificadoras;
- Procedimento de validação do modelo;
- E finalmente, definição das equações diferenciais e algébricas.

A partir das equações representativas do modelo, parte-se então para a sua solução, sendo que esta pode ser analítica ou numérica, dependendo da natureza das equações.

Um fator preponderante na aplicação da modelagem matemática na simulação de fenômenos físicos é a possibilidade de validação dos modelos, pois sem esta, a modelagem pode ser considerada apenas como um exercício de teórico, não apresentando nenhum avanço científico ou tecnológico.

1.3 MODELAGEM DO FCC

A partida da unidade deve ser lenta, devido à elevada sensibilidade do processo às condições de contorno. Até mesmo quando a operação está em regime estacionário, é comum o aparecimento de diversos distúrbios provenientes das mais variadas fontes, por exemplo, a variação na quantidade de coque na saída do elevador, o que pode provocar uma diminuição na temperatura do leito no regenerador, conseqüentemente uma menor temperatura na saída do elevador. Tais distúrbios diminuem a eficiência dos equipamentos e fazem cair a rentabilidade da planta.

Um procedimento alternativo para analisar a planta de FCC é a modelagem matemática do processo. Um modelo que represente com fidelidade o comportamento da planta pode ser utilizado para prever o efeito dos distúrbios e conseqüentemente ajudar a minimizá-los. Além disso, o modelo pode ser empregado para treinar o pessoal que opera a planta.

A grande quantidade de variáveis, as várias reações químicas – endotérmicas e exotérmicas – e a dinâmica do processo impõem um elevado nível de complexidade à modelagem. Esta complexidade leva à utilização de equações empíricas, que muitas vezes não representam adequadamente um equipamento específico.

Considerando o sistema, nota-se a presença de escoamentos multifásicos com reações de combustão no regenerador e craqueamento no elevador, que influenciam no equilíbrio químico e termodinâmico da planta. Isto requer que sejam evocadas as equações de conservação da massa, das espécies químicas, da energia e da quantidade de movimento.

O processo de craqueamento catalítico, utilizado nas refinarias de petróleo, tem sido estudado com muita intensidade. Embora já se tenha domínio sobre os dispositivos de aquisição, análise de dados e interferência nos processos, ainda existem muitas dificuldades para representar com exatidão os fenômenos que se desenvolvem nos conversores.

1.4 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a modelagem dos processos físico-químicos que ocorrem em um conversor FCC, e desta maneira estudar os principais parâmetros que representam o processo de craqueamento catalítico fluidizado. A modelagem inclui o elevador, o vaso separador, o retificador, o regenerador e as linhas de circulação do catalisador, incluindo as respectivas válvulas. No entanto, uma ênfase especial, é dada ao craqueamento catalítico no elevador. A modelagem proposta é fruto do aprimoramento de

modelos encontrados na literatura, bem como de uma investigação bibliográfica do assunto em questão.

1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma:

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre modelagem de FCC, com ênfase na modelagem cinética do elevador. As informações coletadas nessa etapa servem de suporte para a definição da abordagem deste trabalho.

O capítulo 3 apresenta a modelagem matemática de cada componente do conversor: elevador, vaso separador, retificador, regenerador, linhas de catalisador e válvulas.

O capítulo 4 mostra a metodologia e algoritmo de solução das equações do modelo de cada equipamento e do algoritmo de solução do conversor como um todo.

O capítulo 5 é destinado à verificação e comparação dos modelos utilizados para a vaporização e cinética do elevador com outros modelos encontrados na literatura (Erthal, 2003, Souza, 2004 e Martignoni, 2000).

O capítulo 6 explora as potencialidades dos modelos do elevador e conversor a partir da aplicação dos modelos de seis classes com vaporização ao longo do elevador.

O capítulo 7 encerra o trabalho, apresentando as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO DA MODELAGEM DE FCC

Desde que foi criado o processo de craqueamento catalítico fluidizado, muitos estudos foram realizados visando aumentar a eficiência da planta. Para este fim, foram utilizadas diversas técnicas, havendo um destaque para a modelagem e simulação dos processos envolvidos no FCC. Observa-se na literatura, que os trabalhos publicados visam suplantar as deficiências de modelos anteriores, através de propostas novas para a modelagem, ou através da junção de vários modelos já existentes para a solução de um problema.

Nota-se, no entanto, que existe uma diversidade muito grande de conhecimentos envolvidos na elaboração de um modelo para o FCC. Destacam-se os conhecimentos nas áreas de cinética química (reações envolvidas no craqueamento e regeneração), de fluido dinâmica (comportamento dos gases no elevador e regenerador) e de termodinâmica.

O problema inicial para a modelagem do FCC consistia na falta de um método para determinar a composição dos gases que saem do elevador. Tal composição depende do tempo de residência, da carga de alimentação, da desativação do catalisador, entre outros fatores.

Segundo Erthal (2003), o primeiro a identificar um método eficiente para a abordagem desse problema foi Weekman (1968), que considerou os gases no elevador como um agrupamento de pseudocomponentes, denominadas classes¹. Weekman (1968) propôs um modelo composto por três classes, que foi seguido por muitos outros: Jacob e Weekman (1976) apresentaram um modelo composto por dez classes; Lee (1989b), um de quatro classes e Juarez et al. (1999), um de cinco classes. Outros modelos vieram surgindo com a intensão de suprir deficiências de modelos existentes, tal como o de Pitault et al. (1994), de 19 classes, citado por Santos (1997), que aproxima as classes dos reagentes e dos produtos de acordo com o corte do petróleo. O modelo de Martignoni (2000), por sua vez, apresenta uma modelagem com seis classes.

Além desses, são citados, o modelo de McFarlane et al. (1990), que simula dinamicamente um FCC modelo IV da Esso, aplicando um modelo cinético de quatro classes; o modelo de Malay et al. (1999) faz a modelagem do conversor FCC utilizando um modelo de

¹ Segundo Martignoni (2000), classes são compostos distintos que possuem características similares entre si, como massa molecular e ponto de ebulição.

quatro classes com escoamento unidimensional no elevador e admitindo o regenerador composto por duas regiões; Han e Chung (2001a) fazem a modelagem de um conversor FCC modelo *side-by-side* da UOP, utilizando o modelo de quatro classes para o elevador, e de duas regiões para o regenerador; Santos (2000) faz a modelagem utilizando como base o conversor instalado na Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) e emprega o modelo de Jacob et al. (1976) de dez classes para o elevador e um modelo de duas regiões para o regenerador; Erthal (2003) utiliza o modelo de quatro classes para o elevador, desenvolvido por Han e Chung (2000), o modelo do vaso separador e retificador de Melo (2003) e o modelo do regenerador de Penteadó (2003).

2.2 MODELAGEM DA CINÉTICA QUÍMICA PARA DIFERENTES NÚMEROS DE CLASSES

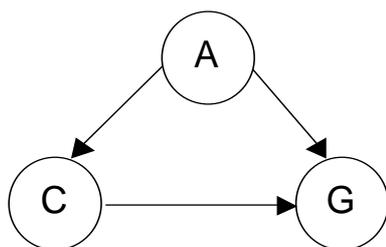
Vários modelos de cinética química, visando simular corretamente o comportamento do elevador, foram encontrados na literatura. Percebe-se uma preocupação freqüente com a determinação da: quantidade de coque formada no elevador, quantidade de produtos das reações e temperatura de saída do elevador. Estes fatores são extremamente importantes para a avaliação do funcionamento do conversor como um todo.

Dentre os modelos encontrados na literatura, alguns são citados abaixo em ordem de número de classes.

2.2.1 Modelo de Três Classes

Weekman (1968) utilizou para sua modelagem uma cinética de três classes, como mostrado na Figura 2. As classes que compõem o modelo são:

- Carga de alimentação do conversor FCC;
- Compostos com mais de cinco carbonos;
- Coque e compostos que contém entre um e quatro carbonos ($C_1 - C_4$).



- A) gasóleo
G) gasolina
C) outros produtos ($C_1 - C_4$, coque)

Figura 2 - Modelo de três Classes

Os principais problemas apresentados pelo modelo de três classes são: a necessidade de que sejam estimadas as constantes de reação para cada tipo de carregamento; a falta de previsão da formação de classes de grande interesse na simulação do conversor FCC, tais como GLP, LCO² e coque separadamente.

2.2.2 Modelo de Quatro Classes

Erthal (2003) utiliza o modelo de Han e Chung (2001a) como base para a modelagem cinética do elevador. Este modelo é baseado no modelo de Lee et al. (1989b) que por sua vez é uma melhoria do modelo de três classes de Wekeeman (1968). A melhoria consiste na divisão da classe coque em duas classes; uma contendo os gases provenientes do craqueamento (gás combustível e GLP) e outra contendo somente o coque, como mostrado na Figura 3. Os vetores mostrados na Figura 3 indicam a transformação de uma classe em outra e as constantes k 's são as respectivas constantes cinéticas.

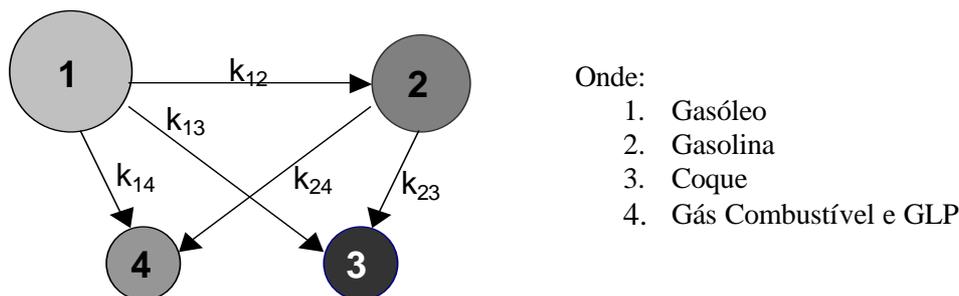


Figura 3 - Modelo de quatro Classes

As classes que compõem esse modelo são:

- a) Gasóleo (carga);
- b) Gasolina (compostos contendo acima de cinco carbonos);
- c) Coque (depositado sobre as partículas de catalisador);
- d) Gás combustível (compostos gasosos contendo de um a quatro carbonos).

Nesse modelo, é admitido que as reações de craqueamento são de segunda ordem, exceto a da gasolina que é de primeira ordem. Considera-se também, que o craqueamento é função da atividade catalítica, que decresce com o craqueamento. Assume-se, portanto que ocorre a deposição de coque na superfície do catalisador e que essa é a maior fonte de desativação catalítica.

² LCO, do inglês *light cycle oil* e traduzido aqui por óleo de ciclo leve.

Como é baseado no modelo de três classes desenvolvido por Weekman (1968), este modelo possui os mesmos problemas encontrados naquele modelo, com a exceção de que é considerada uma classe separada para prever a formação de coque.

2.2.3 Modelos de Cinco Classes

Devido principalmente à necessidade de se prever determinados produtos de maior interesse comercial, surgiram os modelos de cinco classes. Foram encontradas na literatura três variações para esse tipo de modelo, sendo que os de Pitault et. al. (1994) e de Juarés et al. (1999) são alterações do modelo proposto por Weekman (1968). Já o de Larocca et al. (1990) tem como principal característica tentar tornar o modelo independente do carregamento.

Inicialmente, Pitault et al. (1994) divide a classe gasóleo em gasóleo e óleo de ciclo leve (LCO), como mostrado na Figura 4.

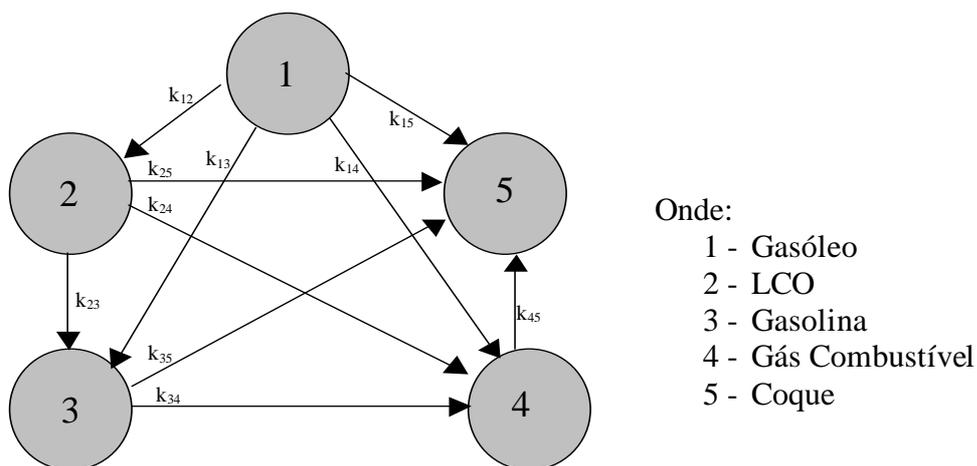


Figura 4 - Modelo de cinco classes de Pitault et al. (1994)

As classes que compõem esse modelo são:

- a) Gasóleo;
- b) Óleo de ciclo leve, ou diesel de FCC;
- c) Gasolina;
- d) Gás combustível e GLP (compostos que possuem entre um e 4 carbonos) e;
- e) Coque.

Outra variação do modelo de quatro classes foi proposta por Juarés et al. (1999) onde é feita uma divisão da classe referente ao gás combustível, em gás combustível e GLP, como mostrado na Figura 5.

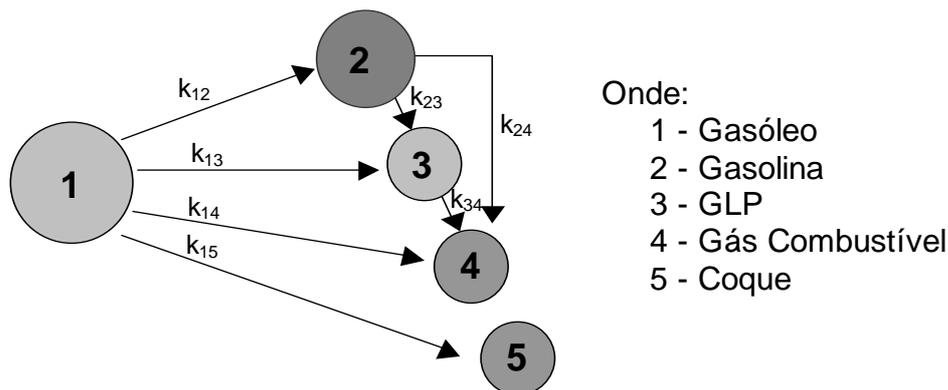


Figura 5 - Modelo de cinco classes de Juarés et al. (1999)

As classes que compõem esse modelo são:

- a) Gasóleo;
- b) Gasolina;
- c) GLP (compostos com três ou quatro carbonos);
- d) Gás combustível (compostos que possuem entre um e 2 carbonos) e;
- e) Coque.

Estes modelos apresentam o mesmo inconveniente já citado nos demais modelos discutidos.

Larocca et al. (1990) propõe um modelo onde a carga é representada por três classes diferentes, compostos parafínicos, aromáticos e naftênicos, e outras duas classes para a gasolina e o coque, como é mostrado na Figura 6.

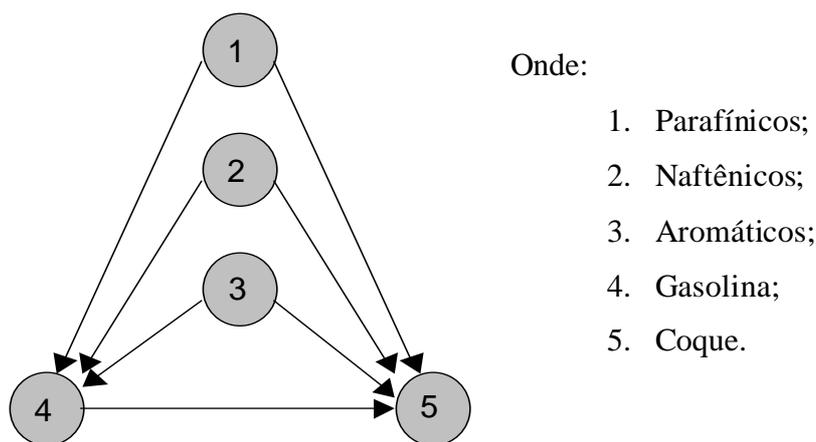


Figura 6 - Modelo de cinco classes de Larocca (1990)

As classes que compõem esse modelo são:

- a) Parafínicos;

- b) Naftênicos;
- c) Aromáticos;
- d) Gasolina (compostos com mais de cinco carbonos e ponto de ebulição inferior a 340 °C);
- e) Coque (nesta classe são agrupados o coque e compostos entre um e quatro carbonos).

O inconveniente desse modelo é a não previsão do comportamento de produtos de grande interesse comercial, como o GLP e o LCO.

2.2.4 Modelo de Seis Classes

Martignoni (2000), baseado em dados experimentais de uma unidade piloto, apresentou uma modelagem unidimensional específica para elevadores de FCC, utilizando um modelo de seis classes. A Figura 7 mostra esquematicamente este modelo, que é basicamente uma junção dos modelos de cinco classes apresentados por Pitault et al. (1994) e por Juarés et al. (1999).

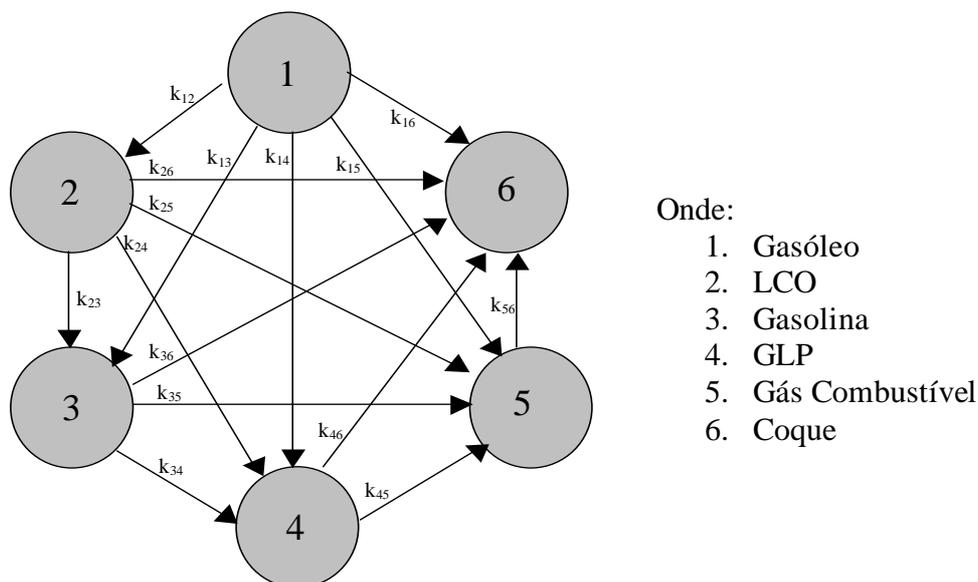


Figura 7 - Modelo de seis classes.

As classes que compõem esse modelo são:

- a) Gasóleo;
- b) LCO
- c) Gasolina (compostos com mais de cinco carbonos e que possuem ponto de ebulição inferior a 340°C);
- d) GLP (compostos com três ou quatro carbonos);

- e) Gás combustível (compostos que possuem entre um e 2 carbonos);
- f) Coque.

Este modelo apresenta as constantes de reação das classes como sendo de segunda ordem, exceto as de formação da gasolina que são de primeira ordem. Como todos os modelos baseados no modelo de Weekman (1968), esse possui o inconveniente de necessitar de constantes de reação estimadas para cada tipo de carga. Entretanto o modelo prevê o comportamento de compostos de grande interesse comercial.

2.2.5 Modelo de Dez Classes

Como o modelo de cinco classes apresentado por Larocca et al. (1990) que visa evitar a estimativa das constantes de reação para cada carga, Jacob et al. (1976) apresenta um modelo cinético de dez classes, onde é feita a divisão de oito classes para a carga e duas para os produtos (como mostrado na Figura 8). Nesse modelo todas as reações são consideradas de primeira ordem.

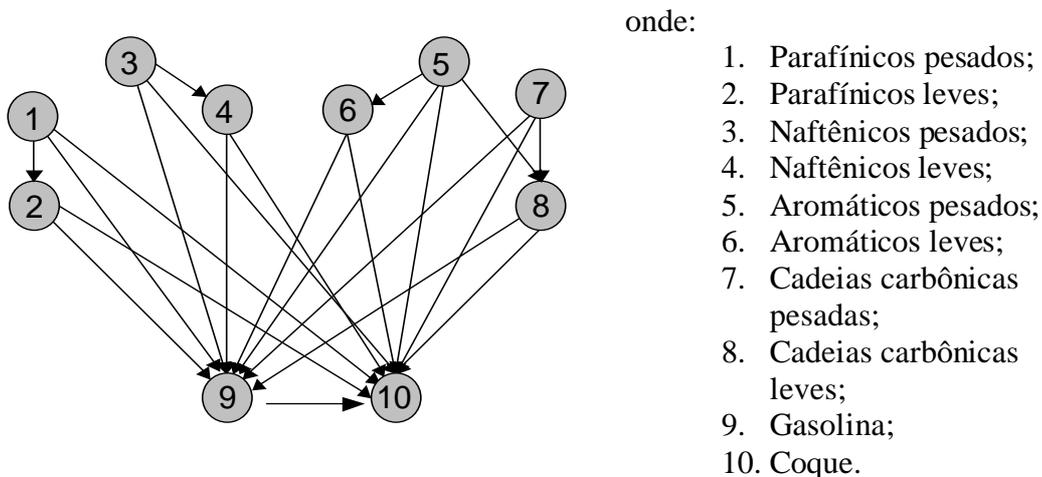


Figura 8 - Modelo cinético de dez classes.

As classes que compõem esse modelo são:

- a) Parafínicos leves;
- b) Parafínicos pesados;
- c) Naftênicos leves;
- d) Naftênicos pesados;
- e) Anéis aromáticos leves, desprovidos de ramificações laterais;
- f) Anéis aromáticos pesados;

- g) Cadeias laterais originalmente ligadas a anéis aromáticos leves;
- h) Cadeias laterais pesadas;
- i) Gasolina (compostos com mais de cinco carbonos e ponto de ebulição inferior a 340 °C);
- j) Coque (coque e compostos contendo entre um e quatro carbonos).

De um modo geral, esse modelo se comporta da seguinte maneira: classes mais pesadas reagem formando classes mais leves, gasolina e coque. As classes mais leves reagem formando gasolina e coque, e a gasolina reage formando coque.

Como o modelo de três classes e o modelo de cinco classes de Larocca (1990) esse modelo possui a deficiência de não prever o comportamento separado de classes de maior interesse comercial, tais como GLP e LCO.

2.2.6 Modelo de Doze Classes

O modelo de doze classes, proposto por Oliveira (1987), é baseado no modelo de dez classes de Jacob et al. (1976), que visa suplantando a deficiência de não prever o comportamento de produtos de grande interesse comercial.

A grande desvantagem dos métodos com muitas classes é o grande número de constantes a serem determinadas. Outra dificuldade é que cada classe representa uma equação diferencial no modelo matemático, fato que aumenta muito a dificuldade de solução numérica, aumentando também o custo computacional.

Outros modelos são discutidos na literatura, tal como o modelo de Pitault et al. (1994), de 19 classes, descrito por Santos (2000). Neste modelo, a classe é definida de acordo com a família química e peso molecular, que é caracterizado por seu ponto de ebulição. Porém, as constantes cinéticas desse modelo são dependentes da composição da carga.

Com base neste estudo dos modelos cinéticos para elevadores de FCC, alguns pontos se tornam bastante claros e devem ser levados em consideração na escolha do modelo mais adequado: o número de classes que compõem o gasóleo e o número de classes do modelo. Com relação ao primeiro item acima citado, tem-se que em modelos onde o gasóleo é composto apenas por uma classe, toda a cinética do craqueamento é específica para o caso estudado e para cada carregamento é necessário que sejam estimados os valores das constantes cinéticas e das energias de ativação. Já com relação ao número de classes do modelo cinético, é interessante observar se as classes do modelo possuem relação com os produtos de interesse.

2.3 MODELAGEM DO REGENERADOR

Na literatura, são encontrados vários trabalhos tratando da modelagem do regenerador, sendo que todos buscam modelar de maneira concisa as reações de oxidação (oxidação do CO, H e S).

Baseado em estudos anteriores, Lee et al. (1989) publicaram um artigo com três diferentes modelos para um regenerador típico:

- a) Modelo de duas fases: considera que a entrada de ar forma duas fases, bolha e emulsão, onde a fase emulsão é formada por catalisador e ar suficiente para manter o catalisador fluidizado e a fase bolha é composta apenas pelo excesso de gás necessário para a sustentação do leito. Considera-se ainda uma constante troca de massa e energia entre as fases;
- b) Modelo que considera o distribuidor: é baseado na hipótese que a distribuição de ar no fundo do regenerador forma uma região homogênea próxima à grade de alimentação do ar. Esta região dispersa os gases na fase emulsão.
- c) Modelo de duas regiões: são consideradas duas regiões distintas: uma densa e outra diluída, sendo que a região densa é composta por duas fases, bolha e emulsão, conforme o modelo de duas fases.

A região diluída é composta pelos gases provenientes da fase bolha e da fase emulsão, com a adição de partículas de catalisador expelidas pelos gases para fora da região densa. Essa região está localizada acima da região densa.

O balanço de energia foi considerado uniforme em dois estágios: um para a região densa e outro para a região diluída (quando considerada). Na comparação dos modelos com dados experimentais, Lee et al. (1989) afirma que os melhores resultados foram obtidos com o modelo de duas regiões.

Santos (2000) desenvolveu um modelo dinâmico para FCC com a finalidade de análise, controle e otimização da planta. Para tanto, foram desenvolvidos e comparados três diferentes modelos para o regenerador: i) o regenerador é modelado como uma série de três reatores de mistura perfeita, sendo que cada um deles representa uma região (densa, diluída e de gases); ii) o segundo incorpora um modelo de eficiência de troca térmica ao primeiro modelo, através de um fator de eficiência de troca térmica entre as regiões; iii) para o terceiro modelo, denominado bolha-emulsão, a região densa foi dividida em duas fases (bolha e emulsão) e considerou-se as regiões diluída e dos gases com propriedades uniformes.

Segundo o autor, esse último modelo foi o que melhor representou a dinâmica do regenerador, quando comparado com dados experimentais.

Han e Chung (2001a) consideraram o regenerador dividido em duas regiões (densa e diluída) e modelaram a região densa com duas fases (sólida e gasosa). Para a fase sólida da região densa, aplicaram o modelo de reator de mistura contínua, e um modelo unidimensional para a região diluída. Na fase gasosa da região densa, foi aplicado um modelo unidimensional. O modelo considera também a separação nos ciclones internos do regenerador.

No trabalho de Penteado (2003), o regenerador é dividido em duas regiões, uma densa e outra diluída, sendo a diluída formada pelo intenso borbulhamento provocado pelos gases na região inferior do vaso. A região densa composta por duas fases (bolha e emulsão), consideradas com propriedades uniformes. A fase bolha admitida isenta de partículas de catalisador. A modelagem da região diluída considera uma variação unidimensional das propriedades em função da altura do regenerador.

Nota-se que os trabalhos encontrados na literatura modelam o regenerador como um leito fluidizado, composto por três regiões distintas (grade, leito denso e leito diluído). No entanto, Lee et al. (1989), fazem comparações de seus modelos com dados experimentais onde demonstram que a região da grade pode ser desprezada, tornando as outras duas suficientes para descrever a cinética das reações de combustão no regenerador.

2.4 MODELAGEM DO VASO SEPARADOR E RETIFICADOR

Na literatura são raros os trabalhos que visam o estudo específico da modelagem do vaso separador e retificador (VSR). Geralmente, na modelagem do processo global, tais componentes são tratados de forma sucinta e os modelos que representam seu comportamento dinâmico são assumidos como tanques de mistura contínua (CST)³, onde não ocorrem reações químicas são considerados apenas balanços de massa e energia.

Malay et al. (1999) apresentam uma modificação para o modelo do conversor FCC apresentado por Ali e Rohani (1997), que consideram o conversor composto apenas pelo regenerador e pelo elevador. A modificação consiste na inclusão de balanços de massa e energia para o vaso separador e retificador, que não eram considerados no modelo original. Essas modificações têm por objetivo representar de forma mais real o conversor FCC e foram

³ do Inglês, *Continuous Stirred Tanks*

validadas por comparações com dados de uma planta industrial, mostrando que o modelo com o VSR se comporta melhor que o modelo proposto por Ali e Rohani (1997).

No trabalho de Malay et al. (1999), o VSR é modelado como um CST e o leito de catalisador é assumido como estando em condições de mínima fluidização.

Um modelo de VSR, combinando em uma única seção, a separação e a retificação, foi desenvolvido por Han e Chung (2001a). A seção é modelada como um CST onde não ocorrem reações e compreende os balanços de coque, de catalisador e de componentes gasosos, incluindo também o balanço de energia. Os resultados obtidos aproximam-se de resultados encontrados na literatura e também com os de uma planta industrial.

Santos (2000) modela o vaso separador como um tanque adiabático de mistura perfeita, realizando balanços de massa e energia distintos para o vaso separador e para o retificador. Esse modelo fornece o comportamento da temperatura, da pressão, do teor de coque no catalisador, da massa de gás e do catalisador no VSR.

No trabalho de Melo (2003) o VSR é modelado como um CST adiabático, onde não ocorrem reações e são realizados balanços de massa e energia, sendo que o vapor e os gases de hidrocarbonetos são considerados no balanço de energia. No balanço de massa, são considerados, além do vapor e dos gases de hidrocarbonetos, o coque depositado sobre as partículas de catalisador.

Nos modelos para o VSR encontrados na literatura, o componente é geralmente admitido como um tanque de mistura contínua, adiabático, onde não ocorrem reações químicas. Consideram-se apenas balanços de massa e energia e a pressão é avaliada por uma equação de estado.

2.5 O PRESENTE TRABALHO

O presente trabalho tem como foco o aprimoramento do modelo para o conversor FCC proposto por Erthal (2003), enfatizando principalmente alterações nos modelos para a cinética das reações de craqueamento e para a vaporização da carga no elevador.

Com relação à modificação do modelo cinético, foi implementado o modelo de seis classes proposto por Martignoni (2000), modelo este que é uma evolução do modelo cinético de quatro classes, utilizado por Erthal (2003). Este modelo foi escolhido por se tratar de um aprimoramento do modelo apresentado por Erthal (2003), contando com outras duas classes de grande interesse comercial, o LCO e o GLP, fato que aumentaria consideravelmente a

versatilidade do modelo, mantendo basicamente o mesmo algoritmo de solução e conseqüentemente mantendo a facilidade na comparação dos resultados dos modelos.

Erthal (2003) considera em seu modelo que a vaporização da carga ocorra em uma região separada na base do elevador, considerando que o gásóleo entre completamente vaporizado no elevador, para tanto, calcula separadamente as condições de contorno na entrada do elevador. Já o modelo apresentado iguala as condições de entrada no elevador às condições de saída do catalisador do regenerador, e as condições de entrada da carga no elevador e considera ainda que a vaporização ocorra ao longo do elevador. Este modelo é baseado em características físico-químicas do carregamento, tais como curva de destilação e °API.

O modelo para o vaso separador/retificador utilizado no presente trabalho foi apresentado por Melo (2003) e onde o componente é admitido como um tanque de mistura contínua (CST), adiabático, onde não ocorrem reações químicas e são considerados apenas balanços de massa e energia e a pressão é avaliada por uma equação de estado.

O modelo para o regenerador foi apresentado por Penteado (2003). Esse modelo foi denominado de leito borbulhante e é formado apenas por uma região densa que é dividida em duas fases: bolha e emulsão, ambas modeladas como CSTR. A fase bolha é composta pelos gases que excedem a condição de mínima fluidização e tem como função suprir oxigênio às reações endotérmicas que ocorrem na fase emulsão. A fase emulsão é composta por catalisador e gases na condição de mínima fluidização. As reações de combustão do coque e hidrocarbonetos residuais do retificador ocorrem na fase emulsão.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem para os componentes que compõe o conversor FCC é baseada nas equações de conservação da energia, da massa e da quantidade de movimento. Essa modelagem é feita separadamente para cada um dos equipamentos do conversor. O presente trabalho foca principalmente o modelo cinético de seis classes e o modelo que considera a vaporização da carga ao longo do elevador.

Para melhor entendimento do problema, a Figura 9, mostra as principais variáveis envolvidas no processo, destacando as variáveis de entrada e saída de cada equipamento.

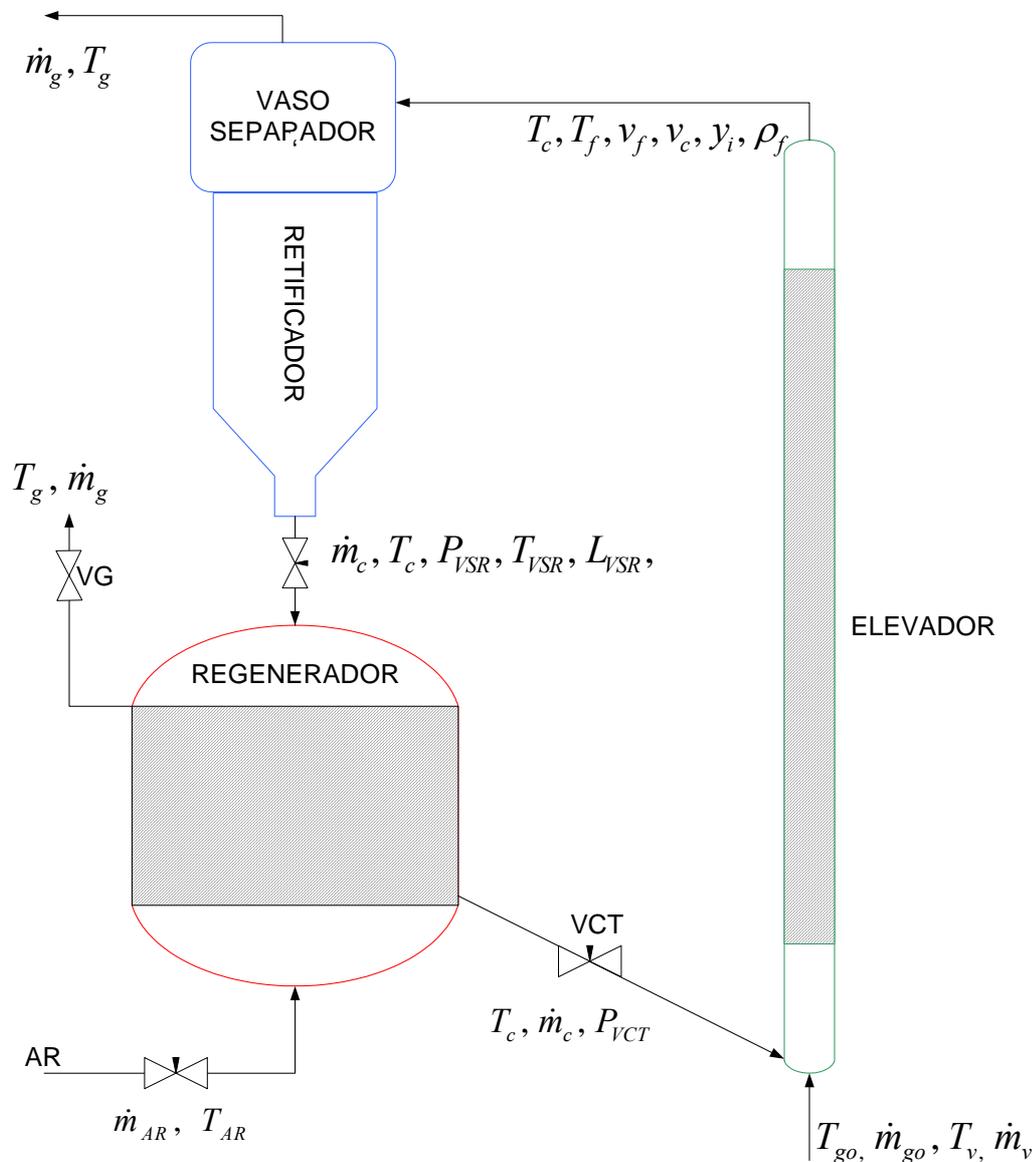


Figura 9 – Principais variáveis envolvidas na modelagem do FCC.

O procedimento de cálculo e equações correspondentes a cada uma das variáveis apresentadas na Figura 9 serão mostradas oportunamente.

3.1 ELEVADOR

O escoamento no elevador é considerado unidimensional e adiabático. As reações de craqueamento e o escoamento que ocorrem no elevador são muito velozes quando comparados com os processos do vaso separador/retificador (VSR) e do regenerador. Desta maneira, os processos ocorridos no elevador são considerados como quase-estáticos, pois o tempo de residência dentro deste equipamento é extremamente pequeno quando comparado ao tempo de residência dos produtos e catalisador dentro dos outros equipamentos que compõem a planta, desta maneira é considerado que qualquer alteração nas condições de contorno modificam imediatamente as reações de craqueamento e o escoamento no interior do elevador.

Para a determinação das equações representativas do escoamento para o elevador são consideradas duas fases distintas: uma sólida, composta pelo catalisador e o coque aderido, e uma fase fluida, composta pelos produtos do craqueamento. As fases apresentam movimento relativo conforme ilustrado na Figura 10.

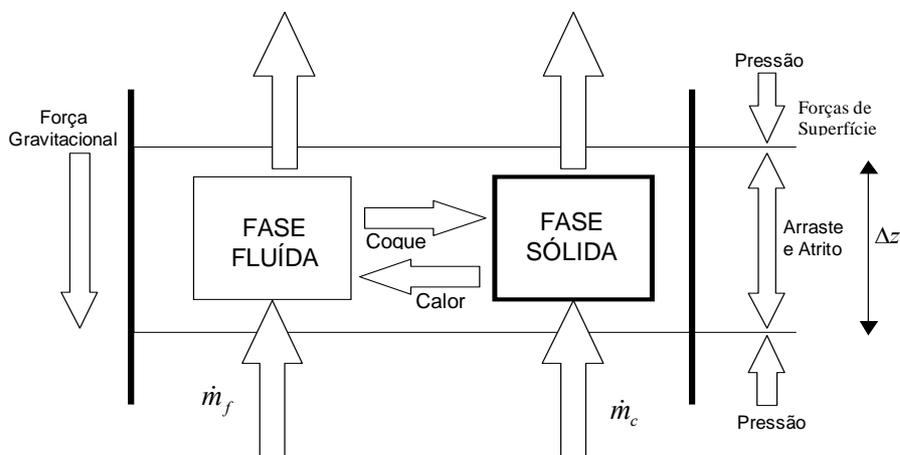


Figura 10 - Esquema das trocas de energia, massa e quantidade de movimento entre as fases sólida e gasosa em um volume de controle infinitesimal.

As fases ilustradas na Figura 10 interagem, trocando energia (calor), quantidade de movimento e massa (coque). A troca de energia é provocada pela diferença de temperatura entre as fases. As interações de quantidade de movimento são garantidas pela existência de forças de campo (gravidade) e de superfície (atrito entre as fases). A energia vinda da fase sólida supre as reações de craqueamento provocando as transformações nos produtos da fase

fluida. O modelo proposto considera o escoamento unidimensional e compressível. De acordo com Lansarin (1997), a variação de massa específica da fase sólida é desprezada, mesmo com a ocorrência da deposição do coque vindo da fase gasosa sobre o catalisador. A massa específica da fase gasosa varia de acordo com a composição, a temperatura e a pressão. Notem que as reações que ocorrem no elevador são na maior parte endotérmicas (Lee et al., 1989).

3.1.1 Vaporização

São discutidos dois modelos para a seção de vaporização, um no qual é considerado que a vaporização ocorra em uma seção separada do elevador, denominado de modelo de vaporização instantânea, e apresentado por Erthal (2003); e outro modelo que considera a vaporização ocorrendo ao longo de todo o elevador, que em teoria deveria representar melhor o comportamento do fluido no interior do elevador. As principais diferenças entre os modelos de vaporização são:

- a) Condições de entrada no elevador: Para o modelo que considera a vaporização ao longo do elevador são consideradas como condições de entrada as condições de saída dos outros equipamentos que compõem o conversor FCC. Enquanto que o modelo de vaporização instantânea calcula suas condições de entrada a partir de equações algébricas;
- b) Equação da conservação da energia para a fase fluida: a equação da conservação da energia para o modelo de vaporização ao longo do elevador incorpora a energia de vaporização.
- a) Equação da conservação da massa: o cálculo da massa específica da fase fluida para o modelo de vaporização ao longo do elevador é alterada para estimar a massa específica da mistura sendo que esta substitui a massa específica da fase gasosa na equação da conservação da quantidade de movimento.

Essas alterações serão mostradas e discutidas quando forem apresentadas as equações da conservação.

3.1.1.1 Vaporização ao longo do elevador

O modelo que considera a vaporização ao longo do elevador admite que existe equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e gasosa. Para tanto, emprega-se a curva de destilação do gasóleo mostrada na Figura 11.

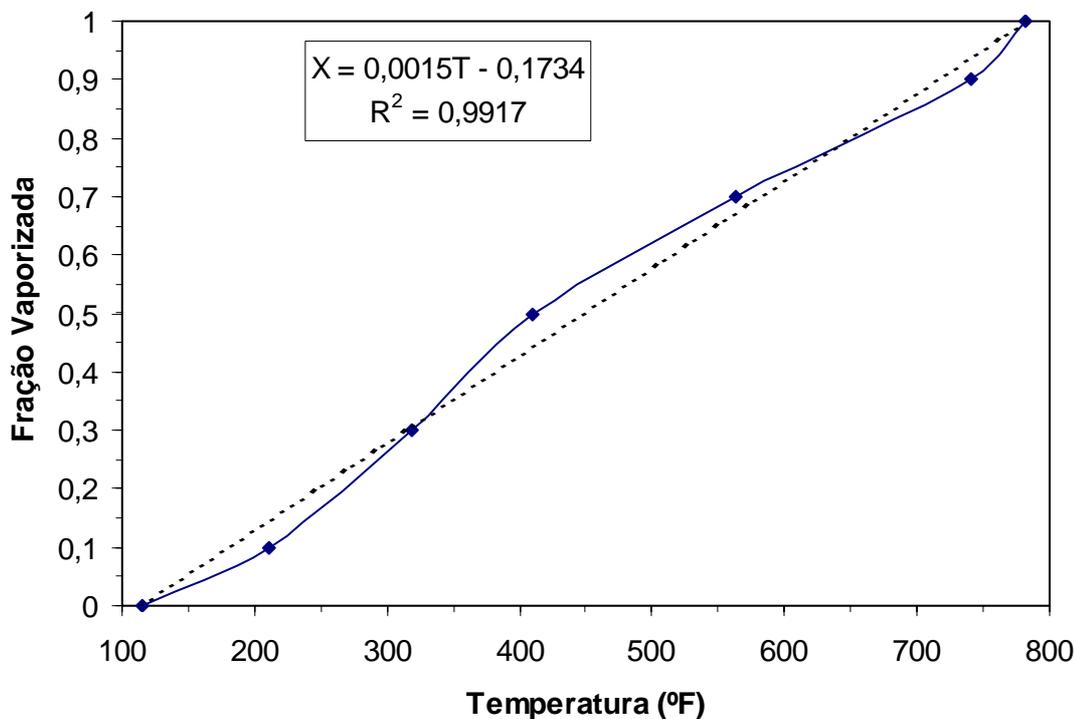


Figura 11 - Curva de destilação do gasóleo, Martignoni (2000).

Para que sejam determinadas as equações representativas do escoamento são consideradas duas fases distintas: uma sólida, composta pelo catalisador e pelo coque e outra fase composta pelo líquido e pelo gás. Esta última é denominada fase fluida.

3.1.1.2 Vaporização instantânea

Nesse modelo, a seção de vaporização é considerada como um reator tanque de mistura contínua (CSTR), pois é suposto que o contato do catalisador quente com o gasóleo provoca a sua vaporização instantânea. Essa consideração foi feita inicialmente por Ali e Rohani (1997), citando que apenas três por cento do tempo de residência no elevador é suficiente para que a vaporização ocorra.

Para o cálculo da temperatura da fase gasosa na seção de vaporização (SV), utiliza-se a equação de Antoine, considerando-a como sendo a temperatura de saturação do gásóleo avaliada na pressão de entrada no elevador:

$$T_{f_{SV}} = \frac{B}{\left[A - \log(P_{SV} y_{go_{SV}}) \right]} - C \quad (1)$$

onde $y_{go_{SV}}$ é a fração de gásóleo em relação a massa total de fluido na seção de vaporização. A, B e C são constantes definidas de acordo com a temperatura média de ebulição da carga. P_{SV} é a pressão na entrada do elevador.

A temperatura do catalisador na seção de vaporização é dada por um balanço de energia para a fase sólida:

$$T_{c_{SV}} = T_{c_{VCT}} - \frac{\dot{m}_{go}}{\dot{m}_{c_{VCT}} c_{p_c}} \left[c_{p_{gol}} (T_{f_{SV}} - T_{gol}) + \Delta H_{v_{gol}} + \dot{m}_v \frac{c_{p_v}}{\dot{m}_{go}} (T_{f_{SV}} - T_v) \right] \quad (2)$$

onde:

- \dot{m}_{go} , \dot{m}_v e $\dot{m}_{c_{VCT}}$ são, respectivamente, as vazões mássicas do gásóleo vaporizado, do vapor de *lift* e de dispersão, e do catalisador na saída da válvula de controle de temperatura (VCT);
- $T_{c_{SV}}$, $T_{c_{VCT}}$, T_{gol} , $T_{f_{SV}}$ e T_v são, respectivamente, a temperatura do catalisador na seção de vaporização, a temperatura do catalisador na saída da VCT, a temperatura de entrada do gásóleo líquido, a temperatura do gásóleo vaporizado na seção de vaporização e a temperatura do vapor d'água na entrada do elevador;
- $c_{p_{gol}}$, c_{p_v} e c_{p_c} são os calores específicos do gásóleo líquido, do vapor de água e do catalisador (considerado constante), respectivamente.

Quando o catalisador entra em contato com o gásóleo, cede energia na forma de calor latente de vaporização ($\Delta H_{v_{gol}}$) para o gásóleo se vaporizar. O gásóleo é atomizado na base do elevador através de bicos injetores.

Conhecidos os valores da temperatura e pressão na base do elevador (pressão na base do regenerador), aplica-se a equação dos gases ideais para o cálculo da massa específica da fase gasosa:

$$\rho_{f_{SV}} = \frac{P_{SV} \overline{M}_{w_{f_{SV}}}}{\overline{R} T_{f_{SV}}} \quad (3)$$

onde $\overline{M}_{w_{f_{SV}}}$ é a massa molecular dos gases na SV.

Como não são conhecidas informações a respeito da dinâmica da mistura nessa região, é considerado que a fração de vazios ($\varepsilon_{f_{SV}}$) é a mesma encontrada na saída da VCT ($\varepsilon_{f_{VCT}}$).

A fração de sólidos $\varepsilon_{c_{SV}}$ é calculada como complemento da fração de vazios da fase gasosa:

$$\varepsilon_{c_{SV}} = 1 - \varepsilon_{f_{SV}} \quad (4)$$

Para determinar as velocidades das fases fluída (equação (5)) e sólida (equação (6)), aplica-se a definição de vazão mássica em uma seção transversal:

$$v_{f_{SV}} = \frac{\dot{m}_{go}}{\rho_f \varepsilon_{f_{VCT}} A_{RS}} \quad (5)$$

$$v_{c_{SV}} = \frac{\dot{m}_{c_{TCV}}}{\rho_c \varepsilon_{c_{TCV}} A_{RS}} \quad (6)$$

onde A_{RS} é a área da seção transversal do elevador, ρ_c é a massa específica do catalisador, considerada constante, e $\rho_{f_{SV}}$ é a massa específica da fase gasosa, calculada pela equação (3).

Admite-se que no instante em que o catalisador e o gasóleo são colocados em contato não ocorrem reações de craqueamento. Desta forma, só existe variação nas frações mássicas de gasóleo ($y_{go_{SV}}$) e coque ($y_{cq_{SV}}$), pois para simplificar a modelagem, o carbono presente na carga (Y_{CC} – carbono Conradson) é somado instantaneamente à fração mássica de coque. Logo,

$$y_{go_{sv}} = \frac{\dot{m}_{go}}{\dot{m}_f} \quad (7)$$

onde \dot{m}_f é a vazão da fase gasosa. A vazão de gásóleo é dada pela vazão da fase gasosa subtraídas das vazões de coque presente na carga e de vapor de *lift* e de dispersão injetados na base do elevador. Assim,

$$\dot{m}_{go} = \dot{m}_f - \dot{m}_{gol}Y_{CC} - \dot{m}_v \quad (8)$$

onde \dot{m}_{gol} é a vazão mássica da carga.

Uma nova equação para a fração mássica de gásóleo na seção de vaporização pode então ser encontrada pela combinação das equações (7) e (8):

$$y_{go_{sv}} = 1 - \frac{\dot{m}_{gol}Y_{cc} + \dot{m}_v}{\dot{m}_f} \quad (9)$$

Da mesma forma, pode-se chegar a uma equação para a fração mássica de coque na carga vaporizada:

$$y_{cq_{sv}} = \frac{\dot{m}_{gol}Y_{cc}}{\dot{m}_f} \quad (10)$$

Os valores calculados pelas equações (1), (2), (3), (4), (5), (6), (9) e (10) são condições de entrada no elevador para as equações da conservação apresentadas a seguir.

3.1.2 Conservação da Quantidade de Movimento

O princípio da conservação da quantidade de movimento das fases (fluida e sólida) é aplicado ao volume infinitesimal da Figura 12, onde observa-se a existência das duas fases submetidas às forças de campo e de superfície.

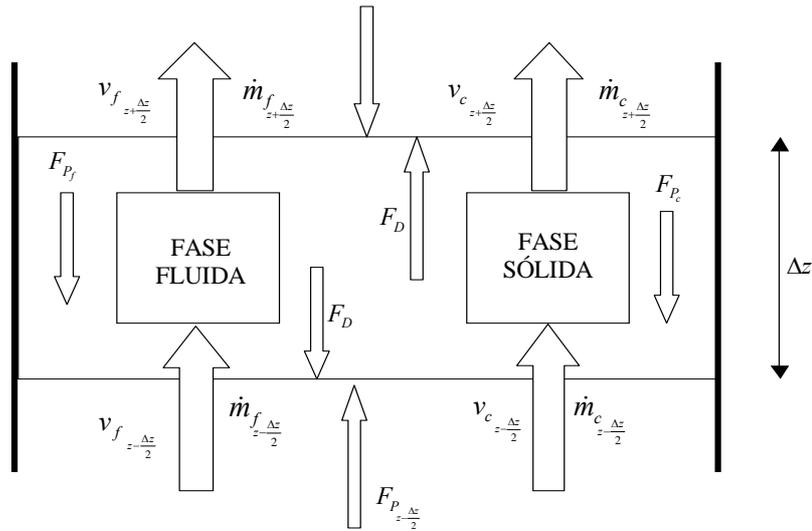


Figura 12 - Esquema das iterações de quantidade de movimento entre as fases sólida e fluída em um volume de controle infinitesimal.

As forças de superfície consideradas são: o arraste entre as fases (F_D), o atrito entre as fases e a parede interna do elevador (F_{pf} e F_{pc}) e a força de pressão (F_p). A gravitacional é a única força de campo considerada. Sabe-se, portanto, que a variação da quantidade de movimento iguala-se às forças que atuam sobre um volume de controle:

$$\begin{aligned}
 -(\dot{m}_j v_j)_{z-\frac{\Delta z}{2}} + (\dot{m}_j v_j)_{z+\frac{\Delta z}{2}} = & (PA_{RS}\varepsilon_j)_{z-\frac{\Delta z}{2}} - (PA_{RS}\varepsilon_j)_{z+\frac{\Delta z}{2}} - \rho_j g \varepsilon_j - \\
 & \tau_{pj} \pi d_{RS} \varepsilon_j \Delta z \pm F_D A_{RS} \Delta z \varepsilon_c
 \end{aligned} \tag{11}$$

A soma dos termos do lado esquerdo da equação representam a variação da quantidade de movimento entre as duas faces do volume de controle, os dois primeiros termos do lado direito correspondem às forças de pressão aplicadas em cada face, o terceiro termo representa a força de gravidade, o quarto termo representa a força de atrito entre a fase e a superfície interna do elevador e o quinto termo é a força de arraste por unidade de volume da fase sólida. Na equação (11), v é a velocidade, \dot{m} é a vazão mássica, ε é a fração volumétrica, ρ é a massa específica, g é a aceleração da gravidade, τ_p é a tensão de cisalhamento junto à parede e d_{RS} é o diâmetro interno do elevador. O índice j indica cada uma das fases: fluída e sólida. A tensão de cisalhamento é representada pela definição de fator de atrito:

$$\tau_{pj} = \frac{1}{2} f_{pj} \varepsilon_j v_j^2 \tag{12}$$

onde f_{pf} é o fator de atrito entre a fase e a parede. Para a fase gasosa e números de *Reynolds* (Re_f) compreendidos entre 2.1×10^3 e 10^5 , o fator de atrito empírico (Han e Chung, 2001a) será:

$$f_{pf} = \frac{0,0791}{Re_f^{0,25}} \quad (13)$$

e para Re_f maiores que 10^5 , tem-se

$$f_{pf} = 0,0008 + 0,0552 Re_f^{-0,237} \quad (14)$$

Para a fase sólida (Martignoni, 2000),

$$f_{pc} = \frac{0,051}{v_c} \quad (15)$$

A força de arraste F_D é determinada de acordo com Theologos e Markatos (1993) e Tsuo e Gidaspow (1990):

$$F_D = \rho_f \varepsilon_c C_D |v_f - v_c| (v_f - v_c) \rho_c \frac{\varepsilon_f^{-2,65}}{\varphi (\rho_c - \rho_f) d_p} \quad (16)$$

onde os índices c e f indicam as fases sólida e fluída, respectivamente. d_p é o diâmetro da partícula, assumida como perfeitamente esférica, ou seja, esfericidade, φ , igual a 1. O coeficiente de arraste C_D foi correlacionado empiricamente por Haider e Levenspiel (1989) como sendo,

$$C_D = \frac{24}{Re} \left[1 + 8,1716 e^{-4,0655\varphi} \right] \left[Re^{0,0964 + 0,5565\varphi} \right] + \frac{73,69 Re e^{-5,0748\varphi}}{Re + 5,378 e^{6,2122\varphi}} \quad (17)$$

que apresenta bons resultados para esfericidades maiores que 0,67. Re_{fc} é o número de *Reynolds* baseado no diâmetro da partícula e na velocidade entre as fases:

$$\text{Re}_{fc} = \frac{\rho_f d_p |v_f - v_c| \varepsilon_f}{\mu_f} \quad (18)$$

e μ_f é a viscosidade dinâmica da fase fluida que é função da temperatura.

Expandindo os termos do lado esquerdo da equação (11) em séries de Taylor e desprezando os termos de ordem superior a três, tem-se:

$$\left(\dot{m}_j v_j\right)_{z+\frac{\Delta z}{2}} = \left(\dot{m}_j v_j\right)_z + \frac{\partial(\dot{m}_j v_j)}{\partial z} \frac{\Delta z}{2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2(\dot{m}_j v_j)}{\partial z^2} \left(\frac{\Delta z}{2}\right)^2 + \dots \quad (19)$$

e

$$\left(\dot{m}_j v_j\right)_{z-\frac{\Delta z}{2}} = \left(\dot{m}_j v_j\right)_z - \frac{\partial(\dot{m}_j v_j)}{\partial z} \frac{\Delta z}{2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2(\dot{m}_j v_j)}{\partial z^2} \left(\frac{\Delta z}{2}\right)^2 + \dots \quad (20)$$

De forma similar, expandindo em série de Taylor os termos referentes a pressão, obtém-se:

$$\left(PA_{RS} \varepsilon_j\right)_{z+\frac{\Delta z}{2}} = \left(PA_{RS} \varepsilon_j\right)_z + \frac{\partial(PA_{RS} \varepsilon_j)}{\partial z} \frac{\Delta z}{2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2(PA_{RS} \varepsilon_j)}{\partial z^2} \left(\frac{\Delta z}{2}\right)^2 + \dots \quad (21)$$

$$\left(PA_{RS} \varepsilon_j\right)_{z-\frac{\Delta z}{2}} = \left(PA_{RS} \varepsilon_j\right)_z - \frac{\partial(PA_{RS} \varepsilon_j)}{\partial z} \frac{\Delta z}{2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2(PA_{RS} \varepsilon_j)}{\partial z^2} \left(\frac{\Delta z}{2}\right)^2 + \dots \quad (22)$$

Substituindo estas equações na equação (11) e rearranjando, chega-se à equação da conservação da quantidade de movimento para as fases fluida e sólida:

$$\frac{d(\rho_j \varepsilon_j v_j^2)}{dz} = -\frac{d(P \varepsilon_j)}{dz} - \rho_j g \varepsilon_j - \frac{4\tau_{vj} \varepsilon_j}{d_r} - F_D \varepsilon_c \quad (23)$$

3.1.3 Equação da Conservação da Energia

3.1.3.1 Conservação da Energia para a Fase Fluida Vaporização Instantânea

A temperatura da fase fluida é determinada a partir do transporte de energia através das fronteiras do volume de controle, das trocas de calor entre as fases sólida e fluida e da geração de energia oriundas das reações de craqueamento.

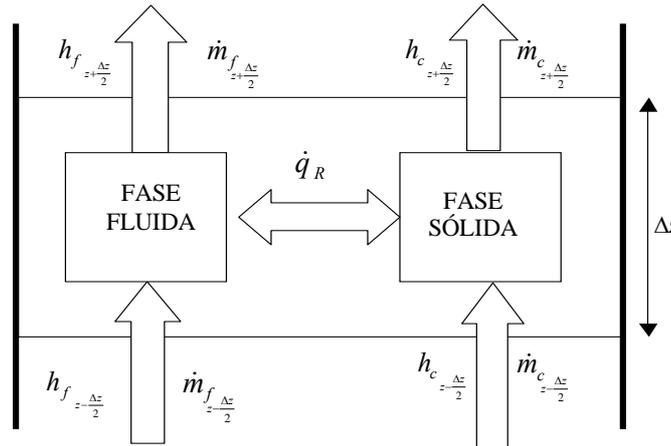


Figura 13 - Esquema das iterações de energia entre as fases sólida e fluida em um volume de controle infinitesimal.

Aplicando o balanço de energia na fase fluida no volume de controle da Figura 13 e considerando a vaporização como instantânea, tem-se:

$$\left(\dot{m}_{f_{RS}} h_f\right)_{z+\frac{\Delta z}{2}} - \left(\dot{m}_{f_{RS}} h_f\right)_{z-\frac{\Delta z}{2}} + \dot{q}_R \Delta m_{f_{RS}} + \alpha (T_c - T_f) A_p = 0 \quad (24)$$

onde T_c e T_f são as temperaturas das fases sólida e fluida, respectivamente.

Os dois primeiros termos da equação são referentes ao transporte de energia da fase fluida ao longo do escoamento. $\dot{m}_{f_{RS}}$ é a vazão mássica da fase fluida, e h_f é a entalpia da fase fluida. O terceiro termo é a energia gerada nas reações de craqueamento, onde \dot{q}_R é a taxa de calor originado nas reações endotérmicas por unidade de massa e $\Delta m_{f_{RS}}$ é a massa dos gases no volume infinitesimal. O quarto termo representa a transferência de calor entre as fases, onde A_p é a área superficial das partículas de catalisador e α é o coeficiente de transferência de calor por convecção entre a superfície do catalisador e a fase fluida. Han e Chung (2001a) utilizaram a seguinte correlação empírica para avaliar α :

$$\alpha = 0,03 \frac{k_f}{d_p^{2/3}} \left[\frac{|v_f - v_c| \rho_f \varepsilon_f}{\mu_f} \right]^{1/3} \quad (25)$$

A expansão dos termos da equação (24) em série de Taylor resulta em:

$$\begin{aligned} (\dot{m}_{f_{RS}} h_f)_z - \left[\frac{d(\dot{m}_{f_{RS}} h_f)}{dz} \frac{\Delta z}{2} + \dots \right] - (\dot{m}_{f_{RS}} h_f)_z - \left[\frac{d(\dot{m}_{f_{RS}} h_f)}{dz} \frac{\Delta z}{2} + \dots \right] + \\ \dot{q}_R \Delta m_{f_{RS}} + \alpha (T_c - T_f) A_p = 0. \end{aligned} \quad (26)$$

Rearranjando, tem-se:

$$\frac{d(\dot{m}_{f_{RS}} h_f)_z}{dz} \Delta z = \dot{q}_R \Delta m_{f_{RS}} + \alpha (T_c - T_f) A_p \quad (27)$$

Aplicando a regra da cadeia:

$$\left(\frac{d\dot{m}_{f_{RS}}}{dz} h_f \Big|_z + \dot{m}_{f_{RS}} \frac{dh_f}{dz} \Big|_z \right) \Delta z = \dot{q}_R \Delta m_f + \alpha (T_c - T_f) A_p \quad (28)$$

Como não há acúmulo de massa ao longo do elevador, o primeiro termo do lado esquerdo da equação (28) se anula, restando apenas:

$$\frac{dh_f}{dz} \Delta z = \frac{1}{\dot{m}_{f_{RS}}} \left[\dot{q}_R \Delta m_{f_{RS}} + \alpha (T_c - T_f) A_p \right] \quad (29)$$

A massa Δm_f pode ser escrita como:

$$\Delta m_{f_{RS}} = \rho_f \varepsilon_f A_{RS} \Delta z \quad (30)$$

Definindo A_e como a soma da área superficial de todas as partículas de catalisador por unidade de volume, a área superficial das partículas no volume de controle infinitesimal será:

$$A_p = A_e A_{RS} \Delta z \quad (31)$$

Substituindo A_p e $\Delta m_{f_{RS}}$ na equação (29), obtém-se:

$$\frac{dh_f}{dz} = \frac{A_{RS}}{\dot{m}_{f_{RS}}} \left[\dot{q}_R \rho_f \varepsilon_f + \alpha A_e (T_c - T_f) \right] \quad (32)$$

Considerando a fase gasosa como gás ideal, a equação (32) pode ser escrita como:

$$\dot{m}_{f_{RS}} c_{pf_{RS}} \frac{dT_f}{dz} = A_{RS} \left[\dot{q}_R \rho_f \varepsilon_f + \alpha A_e (T_c - T_f) \right] \quad (33)$$

onde A_e (Han e Chung (2001a)) é calculada por:

$$A_e = \frac{6\varepsilon_c}{d_p} \quad (34)$$

que é a razão entre a área superficial total de catalisador (considerado esférico) e o volume ocupado. $c_{pf_{RS}}$ é o calor específico da fase fluida no elevador. \dot{q}_R é o calor resultante das reações cinéticas de craqueamento ao longo do elevador. Neste trabalho, foram adotados dois modelos para a cinética de craqueamento, um de quatro classes que foi apresentado por Han e Chung (2001a) (Figura 3) e outro de seis classes que foi apresentado por Martignoni (2000) (Figura 7). Em ambos os modelos, as ligações entre as moléculas de maior peso molecular são quebradas em componentes de menor peso molecular, como já descrito na revisão bibliográfica.

O calor de reação para o modelo de quatro classes (Erthal, 2003) é dado por:

$$\dot{q}_R = - \left[\Delta H_{12} k_{12} y_{go}^2 + \Delta H_{13} k_{13} y_{go}^2 + \Delta H_{14} k_{14} y_{go}^2 + \Delta H_{23} k_{23} y_{gl} + \Delta H_{24} k_{24} y_{gl} \right] \phi_c \quad (35)$$

onde os termos y_{go} e y_{gl} são, respectivamente, as frações de gasóleo e gasolina da fase fluida. Os termos ΔH_{ij} 's da equação (35), referem-se às entalpias de reação para a transformação da classe i na classe j .

O calor de reação do modelo de seis classes (Martignoni, 2000) é dado por:

$$\dot{q}_R = - \frac{[\Delta H_{go} \Omega_{go} M_{wgo} + \Delta H_{cq} \Omega_{cq} M_{wcq}]}{\rho_f \varepsilon_f} \phi_c \quad (36)$$

onde M_{go} e M_{cq} são as massas moleculares do gásóleo e do coque, respectivamente. Ω_{go} e Ω_{cq} são os termos de reação do gásóleo e do coque, respectivamente. ΔH_{cq} é a entalpia de reação do coque e ΔH_{go} é a entalpia de reação do gásóleo dada pela equação empírica:

$$\Delta H_{go} = CdH (3 \times 10^{-6} y_{go}^5 - 8 \times 10^{-4} y_{go}^4 + 8,79 \times 10^{-2} y_{go}^3 - 4,8867 y_{go}^2 + 132,34 y_{go} - 1583,6) \quad (37)$$

onde CdH é uma constante empírica encontrada em Souza (2004) para o cálculo da entalpia de reação do gásóleo e y_{go} é a fração mássica de gásóleo.

3.1.3.2 Conservação da Energia para a Fase Fluida Vaporização ao Longo do Elevador

Para a vaporização ao longo do elevador, o termo do lado esquerdo da equação (32) será tratado de forma diferente, sendo que os demais termos serão tratados da maneira mostrada anteriormente. Considera-se que o gásóleo líquido e os gases coexistem durante algum tempo dentro do elevador. Desta forma a entalpia da mistura será dada por:

$$h_f = h_v X_{vap} + (1 - X_{vap}) h_l \quad (38)$$

onde h_v e h_l são, respectivamente, as entalpias da fase gasosa e da fase líquida ao longo do elevador. X_{vap} é a fração de gásóleo vaporizado. A carga em estudo, com °API, foi definida por Farah (2003). A partir dos dados de Farah (2003), as seguintes correlações foram ajustadas:

$$h_v = 0,0003T^2 + 0,2798T + 155,32 \quad (39)$$

$$h_l = 0,0002T^2 + 0,4315T \quad (40)$$

$$X_{vap} = 0,0015T - 0,1734 \quad (41)$$

onde h_l e h_g são dados em Btu/lbm, T é dada em °F e X_{vap} é adimensional.

A curva de destilação que gerou a equação (41) é mostrada na Figura 11.

Aplicando as equações (39), (40) e (41), na equação (38) e fazendo as devidas simplificações, tem-se:

$$h_f = 0,15 \times 10^{-6} T_f^3 - 0,4489 \times 10^{-4} T_f^2 + 0,69078 T_f - 26,9324 \quad (42)$$

Uma vez resolvida a equação (32), pode-se calcular o valor de T_f a partir da equação (42).

Para a determinação do calor de reação para os modelos cinéticos de quatro e seis classes, será aplicado o mesmo procedimento descrito para o modelo de vaporização instantânea.

3.1.3.3 Conservação da Energia para a Fase Sólida

A equação da conservação da energia para a fase sólida assume uma forma semelhante à sua correspondente para a fase fluida, com exceção da não existência do termo de geração de energia:

$$\dot{m}_c c_{pc} \frac{dT_c}{dz} = A_{RS} \alpha A_e (T_f - T_c) \quad (43)$$

onde \dot{m}_c é a vazão mássica de catalisador no elevador.

3.1.4 Equação da Conservação das Espécies Químicas

A composição de cada classe é avaliada aplicando-se a equação da conservação das espécies químicas na fase fluida, ao longo do volume de controle infinitesimal. Dois modelos cinéticos são adotados: o de quatro classes (Figura 14), e o de seis classes (Figura 15).

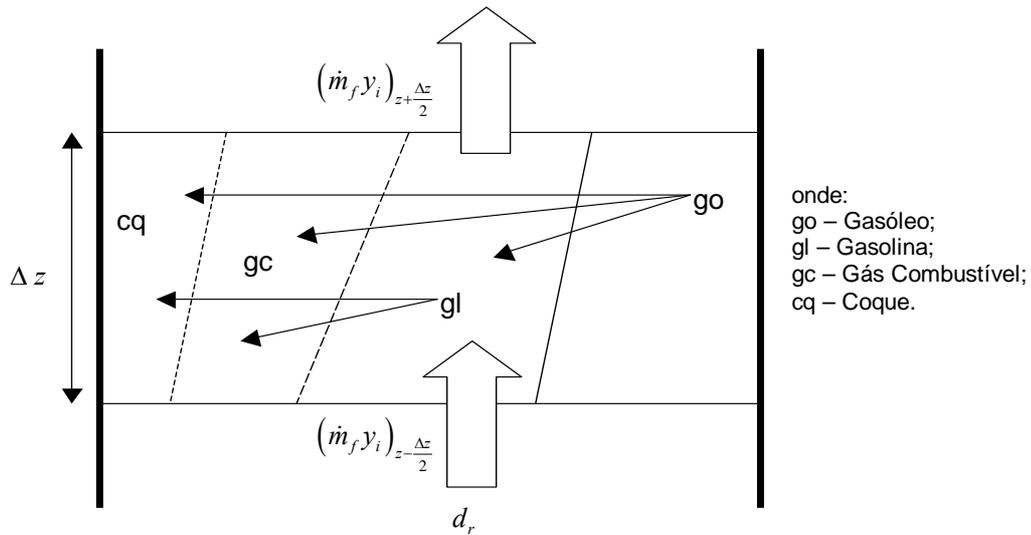


Figura 14 - Volume de controle representativo da conservação das espécies químicas para o modelo de quatro classes.

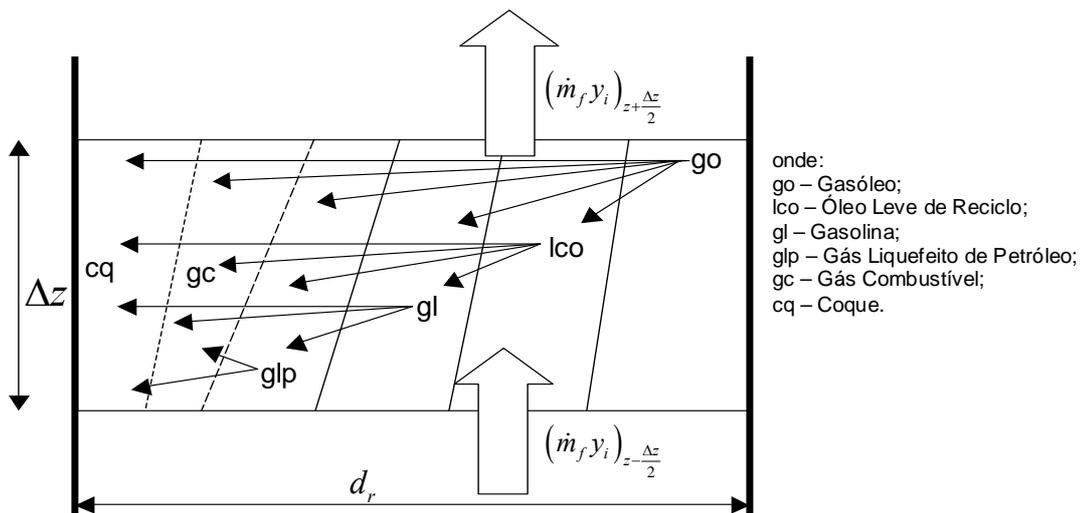


Figura 15 - Volume de controle representativo da conservação das espécies químicas para o modelo de seis classes.

As Figura 14 e Figura 15 mostram a transformação dos componentes de massa molecular maior em componentes de menor massa molecular.

Fazendo o balanço de massa sobre um volume de controle infinitesimal, tem-se:

$$(\dot{m}_f y_i)_{z+\frac{\Delta z}{2}} - (\dot{m}_f y_i)_{z-\frac{\Delta z}{2}} + m_f \Omega_i \phi_c = 0 \quad (44)$$

onde y_i é a fração mássica da classe i na fase gasosa. ϕ_c é a função que representa a desativação do catalisador, definida como:

$$\phi_c = e^{[-\alpha_c(w_{cq})]} \quad (45)$$

Esta função avalia a redução da atividade do catalisador. w_{cq} é a razão entre as massas de coque e de catalisador, α_c é o coeficiente de desativação que depende da temperatura da fase gasosa da carga, descrito como:

$$\alpha_c = \alpha_{c0} e^{\left(\frac{E_c}{RT_f}\right)} R_{AN}^{\alpha_c^*} \quad (46)$$

onde E_c é a energia de desativação, R_{AN} é a razão mássica entre naftênicos e aromáticos presentes na carga, α_{c0} é a constante pré-exponencial de α_c e α_c^* é uma constante. Esta equação foi obtida do trabalho de Han e Chung (2001a).

Expandindo os dois primeiros termos da equação (44) em série de Taylor e desprezando os termos de ordem superior a três, tem-se:

$$\left(\dot{m}_f y_i\right)_{z+\frac{\Delta z}{2}} = \dot{m}_f y_i + \frac{d(\dot{m}_f y_i)}{dz} \frac{\Delta z}{2} + \frac{d^2(\dot{m}_f y_i)}{dz^2} \left(\frac{\Delta z}{2}\right)^2 \quad (47)$$

$$\left(\dot{m}_f y_i\right)_{z-\frac{\Delta z}{2}} = \dot{m}_f y_i - \frac{d(\dot{m}_f y_i)}{dz} \frac{\Delta z}{2} + \frac{d^2(\dot{m}_f y_i)}{dz^2} \left(\frac{\Delta z}{2}\right)^2 \quad (48)$$

Substituindo estas expressões na própria equação (44), chega-se à equação diferencial representativa de cada classe do gasóleo vaporizado ao longo do elevador:

$$\dot{m}_f \frac{dy_i}{dz} = \rho_f \varepsilon_f A_{RS} \Omega_i \phi_c, \quad (49)$$

lembrando que $m_f = \rho_f \varepsilon_f A_{RS} \Delta z$ e que $\frac{dm_f}{dz} = 0$.

O termo $m_f \Omega_i \phi_c$ da equação (44) corresponde à massa transformada de um componente em outro. Ω_i a taxa de formação de cada classe por unidade de massa, descrita para o modelo de quatro classes (Erthal, 2003) como:

$$\Omega_i = \sum k_{ik} y_i^n \quad (50)$$

e para o modelo de seis classes (Martignoni, 2000):

$$\Omega_i = \left[\sum_{j=i}^{i-1} \left(M_j k_{ji} (C_j^*)^{nj} \right) - \sum_{j=i+1}^N \left(M_i k_{ij} (C_i^*)^{nj} \right) \right] (1 - \varepsilon_f) \frac{\rho_c d_r}{\dot{m}_f} \quad (51)$$

onde C_j^* é uma pseudoconcentração (Martignoni, 2000):

$$C_j^* = \left(\frac{1 - \varepsilon_f}{\varepsilon_f} \right) \rho_c k_{AD,i} \frac{\rho_f}{M_i} y_i \quad (52)$$

No presente modelo, o efeito de adsorção está inserido no modelo cinético através da constante de adsorção $k_{AD,i}$, a qual pode ser obtida através da Lei de Arrhenius

:

$$k_{AD,i} = k_{AD,i}^0 e^{\left(\frac{E_{ad,i}}{RT_f} \right)} \quad (53)$$

Para ambos os modelos cinéticos (quatro e seis classes), as reações de quebra das moléculas mais pesadas (gasóleo) ocorrem mais rapidamente e, portanto, são consideradas como reações de segunda ordem, sendo todas as outras de primeira ordem. k_{ji} são constantes cinéticas, avaliadas pela equação de Arrhenius:

$$k_{ij} = k_{ij}^0 e^{\left(\frac{-E_{ij}}{RT_f} \right)} \quad (54)$$

onde k_{ij}^0 é o chamado fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases ideais e E_{ij} é a energia de ativação da reação. Essas constantes são definidas para cada modelo como mostrado nas seções seguintes. Os índices i e j da equação (54) são representados pelos índices encontrados nas Figura 3 e Figura 7, para os modelos de quatro e seis classes, respectivamente.

As constantes pré-exponenciais, energias de ativação e constantes de adsorção são mostradas no apêndice A.

3.1.4.1 Constantes Cinéticas para o Modelo de Quatro Classes

A taxa de reação (equação (50)) da classe gasóleo nas demais classes é avaliada da seguinte forma:

$$\Omega_{go} = \left[- (k_{12} + k_{13} + k_{14}) y_{go}^2 \right] \phi_c \quad (55)$$

A reação da classe gasolina será:

$$\Omega_{gl} = \left[k_{12} y_{go}^2 - [k_{23} + k_{24}] y_{gl} \right] \phi_c \quad (56)$$

onde a primeira parcela corresponde a quantidade de gasolina formada a partir do gasóleo, portanto positiva, e as outras duas representam as quantidades de gasolina que são transformada em gás combustível e coque, respectivamente. A taxa de formação do gás combustível é avaliada considerando as quantidades formadas a partir do gasóleo e da gasolina. Estas reações são de segunda e primeira ordem, respectivamente:

$$\Omega_{gc} = \left[k_{14} y_{go}^2 + k_{24} y_{gl} \right] \phi_c \quad (57)$$

A quantidade transformada em coque a partir dessa classe é muito pequena e foi desprezada nesta equação (Han e Chung (2001a)). A equação referente a taxa de formação do coque é bastante parecida com a equação (57) e é representada por:

$$\Omega_{cq} = \left[k_{13} y_{go}^2 + k_{23} y_{gl} \right] \phi_c \quad (58)$$

3.1.4.2 Taxas de Reação para o Modelo Cinético de Seis Classes

As equações para a taxa de reação do modelo cinético de seis classes podem ser encontradas a partir da aplicação das constantes cinéticas e dos índices apresentados na Figura 7 na equação (51). Para o gasóleo, tem-se:

$$\Omega_{go} = \left[-M_{go} C_{go}^{*2} (k_{12} + k_{13} + k_{14} + k_{15} + k_{16}) \right] (1 - \varepsilon_f) \frac{\rho_c d_r}{\dot{m}_f} \quad (59)$$

Nota-se que os termos tem sinal negativo, pois não há formação de gasóleo, apenas consumo para formar outras classes. Para a taxa de reação do LCO, tem-se:

$$\Omega_{lco} = \left[M_{go} C_{go}^{*2} k_{12} - M_{lco} C_{lco}^* (k_{23} + k_{24} + k_{25} + k_{26}) \right] (1 - \varepsilon_f) \frac{\rho_c d_r}{\dot{m}_f} \quad (60)$$

onde o primeiro termo representa a formação de LCO a partir do gasóleo. Esta é uma reação de segunda ordem caracterizada pelo expoente “2” na concentração. O segundo termo refere-se à transformação de LCO nas classes de menor peso molecular.

A taxa de formação da gasolina é avaliada a partir das taxas de destruição do gasóleo (reação de segunda ordem) e do LCO (reação de primeira ordem), e das taxas de formação de GLP, GC e coque (todas reações de primeira ordem):

$$\Omega_{gl} = \left[M_{go} C_{go}^{*2} k_{13} + M_{lco} C_{lco}^* k_{23} - M_{gl} C_{gl}^* (k_{34} + k_{35} + k_{36}) \right] (1 - \varepsilon_f) \frac{\rho_c d_r}{\dot{m}_f} \quad (61)$$

Da mesma forma, são avaliadas as demais taxas de formação – GLP, gás combustível e coque:

$$\Omega_{glp} = \left[M_{go} C_{go}^{*2} k_{14} + M_{lco} C_{lco}^* k_{24} + M_{gl} C_{gl}^* k_{34} - M_{glp} C_{glp}^* (k_{45} + k_{46}) \right] (1 - \varepsilon_f) \frac{\rho_c d_r}{\dot{m}_f} \quad (62)$$

$$\Omega_{gc} = \left[M_{go} C_{go}^{*2} k_{14} + M_{lco} C_{lco}^* k_{24} + M_{gl} C_{gl}^* k_{34} + M_{glp} C_{glp}^* k_{45} - M_{gc} C_{gc}^* k_{56} \right] (1 - \varepsilon_f) \frac{\rho_c d_r}{\dot{m}_f} \quad (63)$$

$$\Omega_{cq} = \left[M_{go} C_{go}^{*2} k_{14} + M_{lco} C_{lco}^* k_{24} + M_{gl} C_{gl}^* k_{34} + M_{glp} C_{glp}^* k_{45} + M_{gc} C_{gc}^* k_{56} \right] (1 - \varepsilon_f) \frac{\rho_c d_r}{\dot{m}_f} \quad (64)$$

3.1.5 Equação da Conservação da Massa

A equação da conservação da massa é utilizada no modelo para que se possa avaliar a fração de sólidos ao longo do elevador:

$$\varepsilon_c = \frac{\dot{m}_c}{\rho_c v_c A_{RS}} \quad (65)$$

e a fração de vazios é obtida do complemento de ε_c :

$$\varepsilon_f = 1 - \varepsilon_c \quad (66)$$

3.1.6 Equação de Estado

3.1.6.1 Vaporização Instantânea

Para o fechamento do conjunto de equações do elevador, utiliza-se a equação dos gases ideais para determinar a massa específica da fase fluida,

$$\rho_f = \frac{P \bar{M}_{w_f}}{RT_f} \quad (67)$$

onde P é a pressão e \bar{M}_{w_f} é a massa molecular média da fase, dada por:

$$\bar{M}_{w_f} = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{M_{w_i}}} \quad (68)$$

M_{w_i} é a massa molecular do componente i na fase fluida.

3.1.6.2 Vaporização ao Longo do Elevador

A massa específica da fase fluida é encontrada com base na ponderação do volume específico, pela fração de vapor formada:

$$\frac{1}{\rho_f} = X_{vap} \frac{1}{\rho_v} + (1 - X_{vap}) \frac{1}{\rho_l} \tag{69}$$

onde ρ_v é a massa específica do vapor, dada pela equação (67), e ρ_l é a massa específica do gasóleo líquido, considerada constante e igual a 700 kg/m³.

3.2 VASO SEPARADOR E RETIFICADOR (VSR)

Para o modelo do VSR, foi utilizado o modelo estudado e proposto por Melo (2003), que está representado esquematicamente na Figura 16:

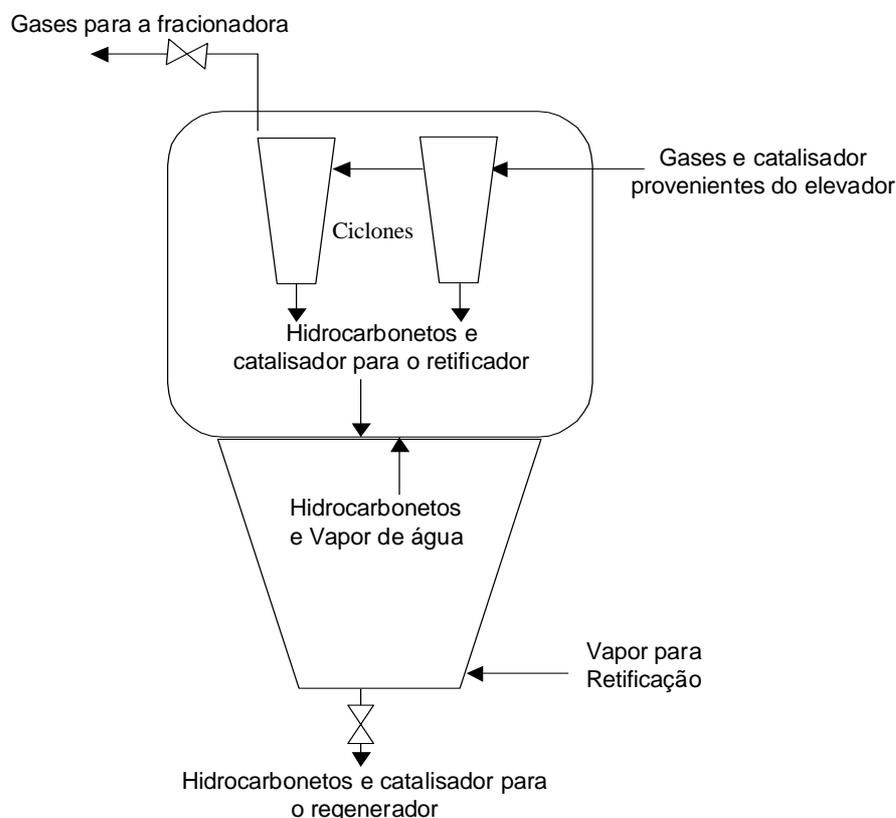


Figura 16 - Desenho esquemático do modelo do VSR.

As seguintes considerações foram feitas para o modelo do VSR:

- a) O vaso separador e o retificador são considerados como tanques de mistura perfeita, ou seja, não existem variações das propriedades termodinâmicas das fases (gasosa e sólida) no interior dos volumes de controle, e o meio é considerado contínuo;

- b) O vaso separador/retificador é admitido adiabático, com formato cilíndrico, seção transversal variável e montado numa estrutura única;
- c) Existem trocas de calor entre o catalisador, o vapor e o coque;
- d) A energia proveniente dos gases do elevador não participa do balanço de energia, pois estes passam pelos ciclones e vão direto para a fracionadora;
- e) Há hidrocarbonetos restantes do craqueamento e não existem reações de craqueamento no interior do VSR;
- f) Não existe arraste de catalisador para a corrente de gases e a pressão após a válvula de produtos é considerada uniforme.

Para a construção do modelo, são utilizadas as equações da conservação da massa e da energia, citadas a seguir.

3.2.1 Equação da Conservação da Massa

A Figura 17 mostra as principais propriedades avaliadas no estudo do VSR.

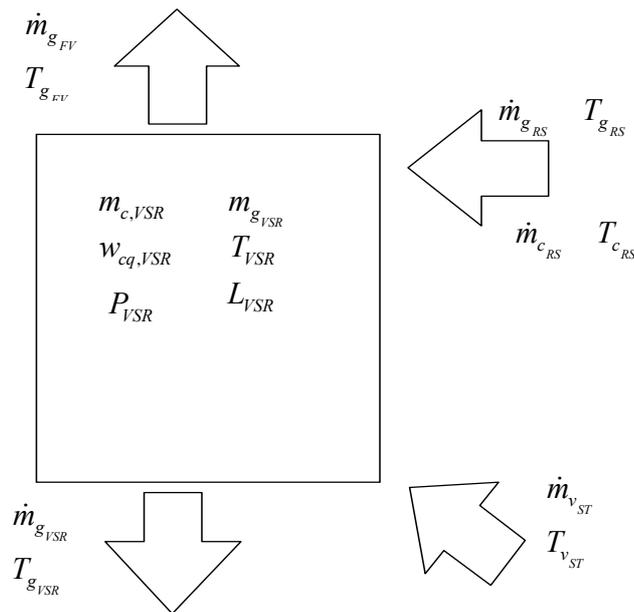


Figura 17 - Variáveis utilizadas no modelo do VSR

A massa de gases que se acumula no VSR é representada por:

$$\frac{dm_{g_{VSR}}}{dt} = \dot{m}_{g_{RS}} + \dot{m}_{v_{ST}} - \dot{m}_{g_{FV}} \quad (70)$$

onde $\dot{m}_{g_{RS}}$ é a vazão mássica de gases oriunda do elevador, $\dot{m}_{v_{ST}}$ é a vazão de vapor de água proveniente do retificador, e $\dot{m}_{g_{FV}}$ é a vazão de gases que segue para a fracionadora, composta por produtos advindos do elevador e hidrocarbonetos que estavam retidos no catalisador e foram retirados pela lavagem com vapor de água. $m_{g_{VSR}}$ é a massa total de gases contida no VSR. A massa de catalisador acumulada no VSR é representada por:

$$\frac{dm_{c_{VSR}}}{dt} = \dot{m}_{c_{RS}} - \dot{m}_{c_{VCN}} \quad (71)$$

onde $\dot{m}_{c_{RS}}$ é a vazão mássica do catalisador proveniente do elevador, $\dot{m}_{c_{VCN}}$ é a vazão mássica que sai através da válvula de controle de nível e $m_{c_{VSR}}$ é a massa de catalisador no VSR. O nível de catalisador no VSR é avaliado através do produto do volume ocupado pelo catalisador e da massa específica do catalisador:

$$L_{VSR} = \frac{m_{c_{VSR}}}{A_{ST} (1 - \varepsilon_{ST}) \rho_c} \quad (72)$$

onde A_{ST} é a área da seção transversal média do retificador e ε_{ST} é a fração de vazios no leito do retificador ou do vaso separador, avaliada através da relação de Broadhurst e Becker (1975), citados por Santos (2000),

$$\varepsilon_{ST} = 0,586\phi^{-0,72} \left[\frac{\mu_{g_{VSR}}^2}{\rho_{g_{VSR}} g (\rho_c - \rho_{g_{VSR}}) d_p^3} \right]^{0,029} \left(\frac{\rho_{g_{VSR}}}{\rho_c} \right)^{0,021} \quad (73)$$

onde $\rho_{g_{VSR}}$ é a massa específica dos gases no VSR e $\mu_{g_{VSR}}$ é a viscosidade dos gases no VSR.

Para determinar a quantidade de coque no VSR, realiza-se um balanço de massa de coque:

$$m_{c_{VSR}} \frac{dw_{cq_{VSR}}}{dt} = \dot{m}_{c_{RS}} (w_{cq_{RS}} - w_{cq_{VSR}} + \nu) \quad (74)$$

onde $w_{cq_{VSR}}$ é o teor de coque presente no VSR, $w_{cq_{RS}}$ é o teor de coque proveniente do elevador e ν é o teor de coque formado pelos hidrocarbonetos remanescentes do processo de craqueamento e não retificados. Esses hidrocarbonetos ficam retidos no catalisador mesmo após sua passagem pelos ciclones e, se não separados, seguem para o regenerador e serão queimados junto com o coque. Seu valor é determinado através da equação empírica aplicada por Arbel et al. (1995):

$$\nu = 0,0002 + 0,0018 \cdot (1 - k_{ST} \dot{m}_{v_{ST}}) \quad (75)$$

Esta equação resulta de ajustes feitos sobre dados obtidos experimentalmente, onde k_{ST} é uma constante que representa a geometria do retificador.

3.2.2 Equação da Conservação da Energia

A partir de um balanço de energia envolvendo os fluxos de catalisador, coque, vapor e gases, chega-se a seguinte equação:

$$\frac{dH_{VSR}}{dt} = \frac{dH_{c_{VSR}}}{dt} + \frac{dH_{cq_{VSR}}}{dt} + \frac{dH_{v_{VSR}}}{dt} \quad (76)$$

onde a variação de entalpia no VSR (H_{VSR}) depende das variações de entalpia do catalisador ($H_{c_{VSR}}$), do coque ($H_{cq_{VSR}}$) e do vapor de água ($H_{v_{VSR}}$). O primeiro termo da equação (76) pode ser escrita em termos das entalpias específicas:

$$\frac{dH_{VSR}}{dt} = \frac{d(m_{c_{VSR}} h_{c_{VSR}})}{dt} + \frac{d(m_{cq_{VSR}} h_{cq_{VSR}})}{dt} + \frac{d(m_{v_{VSR}} h_{v_{VSR}})}{dt} \quad (77)$$

onde $m_{c_{VSR}}$, $m_{cq_{VSR}}$ e $m_{v_{VSR}}$ são, respectivamente, as massas de catalisador, coque e vapor no VSR e $h_{c_{VSR}}$, $h_{cq_{VSR}}$ e $h_{v_{VSR}}$ são, respectivamente, as suas entalpias específicas. A equação (77) iguala-se ainda aos fluxos de energia através das fronteiras do VSR. Desta forma:

$$\frac{dH_{VSR}}{dt} = \dot{m}_{c_{RS}} h_{c_{RS}} + \dot{m}_{cq_{RS}} h_{cq_{RS}} + \dot{m}_{v_{ST}} h_{v_{ST}} - \dot{m}_{v_{FV}} h_{v_{FV}} - \dot{m}_{c_{VCN}} h_{c_{VCN}} - \dot{m}_{cq_{VCN}} h_{cq_{VCN}} \quad (78)$$

onde $\dot{m}_{cq_{VCN}}$ e $\dot{m}_{v_{FV}}$ são as vazões do coque proveniente do elevador e do vapor que deixa o VSR para a fracionadora, respectivamente. $h_{cq_{RS}}$, $h_{cq_{VCN}}$ e $h_{v_{FV}}$ são as entalpias do coque que sai do elevador, do coque que sai pela VCN e do vapor que vai para a fracionadora. O balanço de massa de vapor d'água no VSR resulta em,

$$\frac{dm_{v_{VSR}}}{dt} = \dot{m}_{v_{ST}} - \dot{m}_{v_{FV}} \quad (79)$$

e o balanço de massa de coque no VSR proporciona:

$$\frac{dm_{cq_{VSR}}}{dt} = \dot{m}_{cq_{RS}} - \dot{m}_{cq_{VCN}} \quad (80)$$

Aplicando a regra da cadeia à equação (77), igualando com a equação (78), combinando com a equação (71) e considerando a aproximação para gases perfeitos, tem-se a seguinte relação após uma breve manipulação aritmética,

$$\frac{dT_{VSR}}{dt} = \frac{\dot{m}_{c_{RS}} (h_{c_{RS}} - h_{c_{VSR}}) + \dot{m}_{v_{ST}} (h_{v_{ST}} - h_{v_{VSR}}) + \dot{m}_{cq_{RS}} (h_{cq_{RS}} - h_{cq_{VSR}})}{m_{c_{VSR}} c_{p_c} + m_{v_{VSR}} c_{p_{v,VSR}} + m_{cq_{VSR}} c_{p_{c,q}}} \quad (81)$$

onde T_{VSR} é a temperatura no interior do VSR, c_{p_c} , $c_{p_{v,VSR}}$ e $c_{p_{c,q}}$ são, respectivamente, os calores específicos do catalisador, do vapor no VSR e do coque, que são considerados constantes. $h_{c_{VSR}}$ é a entalpia do catalisador na saída do VSR, $h_{v_{ST}}$ é a entalpia do vapor que entra no retificador e $h_{v_{VSR}}$, a entalpia do vapor no interior do VSR.

3.2.3 Determinação da Pressão no VSR

Os gases no interior do VSR são considerados como ideais para a determinação da pressão em seu interior. Partindo da conservação da massa dos gases no interior do VSR, equação (70), pode-se escrever que:

$$\frac{d(\rho_{g_{VSR}} V_{g_{VSR}})}{dt} = \dot{m}_{g_{RS}} + \dot{m}_{v_{ST}} - \dot{m}_{g_{FV}} \quad (82)$$

Aplicando a regra da cadeia no lado esquerdo da equação tem-se,

$$\frac{d\rho_{g_{VSR}}}{dt} V_{g_{VSR}} + \frac{dV_{g_{VSR}}}{dt} \rho_{g_{VSR}} = \dot{m}_{g_{RS}} + \dot{m}_{v_{ST}} - \dot{m}_{g_{FV}} \quad (83)$$

Admitindo que a massa específica é função da temperatura e da pressão e aplicando a regra da cadeia ao diferencial da massa específica em relação ao tempo, tem-se:

$$\frac{d\rho_{g_{VSR}}}{dt} = \left(\frac{\partial \rho_{g_{VSR}}}{\partial P_{g_{VSR}}} \right)_{T_{g_{VSR}}} \frac{dP_{g_{VSR}}}{dt} + \left(\frac{\partial \rho_{g_{VSR}}}{\partial T_{g_{VSR}}} \right)_{P_{g_{VSR}}} \frac{dT_{g_{VSR}}}{dt} \quad (84)$$

Diferenciando a equação dos gases ideais em relação à pressão e à temperatura e substituindo na equação (84), obtém-se:

$$\frac{d\rho_{g_{VSR}}}{dt} = \left(\frac{1}{RT_{g_{VSR}}} \right)_{T_{g_{VSR}}} \frac{dP_{g_{VSR}}}{dt} - \left(\frac{P_{g_{VSR}}}{RT_{g_{VSR}}^2} \right)_{P_{g_{VSR}}} \frac{dT_{g_{VSR}}}{dt} \quad (85)$$

O volume ocupado pelos gases e pelo catalisador é igual ao volume total do VSR. Então, a variação no tempo do volume ocupado pelos gases será igual a variação no tempo do volume ocupado pelo catalisador no VSR. A variação da massa de catalisador no tempo iguala-se ao produto da sua massa específica pela variação do seu volume no tempo. utilizando estes conceitos e a equação (71), chega-se em:

$$\frac{dV_{g_{VSR}}}{dt} = -\frac{dV_{c_{VSR}}}{dt} = -\frac{1}{\rho_c} \frac{dm_{c_{VSR}}}{dt} = -\frac{1}{\rho_c} (\dot{m}_{c_{RS}} - \dot{m}_{c_{VCN}}) \quad (86)$$

Substituindo as equações (85) e (86) na equação (83) e rearranjando, tem-se:

$$\frac{dP_{g_{VSR}}}{dt} = \frac{\bar{R}T_{g_{VSR}}}{M_{W_{g_{VSR}}}} \left[\frac{(\dot{m}_{g_{RS}} + \dot{m}_{v_{ST}} - \dot{m}_{g_{FV}}) + \frac{\rho_{g_{VSR}}}{\rho_c} (\dot{m}_{c_{RS}} - \dot{m}_{c_{VCN}})}{\left(V_{VSR} - \frac{m_{c_{VSR}}}{\rho_c} \right)} \right] + \frac{P_{g_{VSR}}}{T_{g_{VSR}}} \frac{dT_{VSR}}{dt} \quad (87)$$

onde $P_{g_{VSR}}$ é a pressão no VSR e V_{VSR} é o volume do VSR.

A pressão na base do retificador é obtida pela adição do peso de catalisador fluidizado à pressão dos gases no VSR:

$$P_{b_{VSR}} = P_{g_{VSR}} + \rho_c g (1 - \varepsilon) L_{VSR} \quad (88)$$

3.3 REGENERADOR

O modelo do regenerador foi desenvolvido por Penteadó (2003). A Figura 18 ilustra a concepção do modelo. Esse modelo foi denominado de leito borbulhante e é formado apenas por uma região densa que é dividida em duas fases: bolha e emulsão, ambas modeladas como CSTR. A fase bolha compreende os gases que excedem à condição de mínima fluidização. Inicialmente, é composta apenas por oxigênio, e posteriormente, troca massa com a fase emulsão formando CO CO₂. Sua função é suprir oxigênio às reações endotérmicas que ocorrem na fase emulsão. A fase emulsão é composta por catalisador e gases na condição de mínima fluidização. As reações de combustão do coque e hidrocarbonetos residuais do retificador ocorrem na fase emulsão.

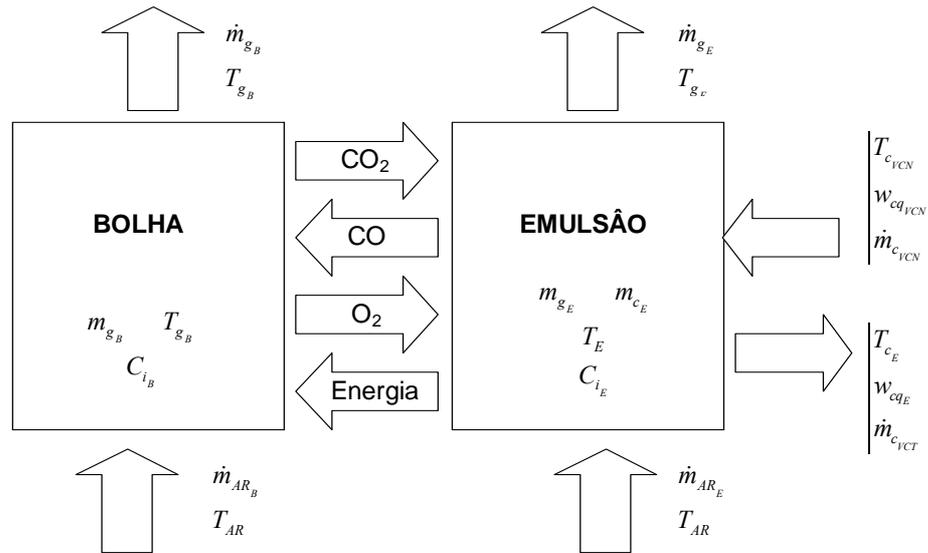


Figura 18 - Esquema do Modelo de Leito Borbulhante

As vazões de catalisador gasto ($\dot{m}_{c_{VCN}}$) proveniente da válvula de controle de nível (VCN), e regenerado ($\dot{m}_{c_{VCT}}$), cruzam as fronteiras do leito fluidizado. O ar de alimentação é fornecido por um soprador e os gases provenientes da combustão são expurgados pelo topo do regenerador. Além dessas, são feitas as seguintes considerações para o modelo do regenerador:

- Não existe catalisador na fase bolha;
- Existe troca de massa e energia entre as fases;
- Sólidos e gases estão em equilíbrio termodinâmico na fase emulsão;
- A combustão do coque acontece somente na fase emulsão;
- Devido à grande quantidade de energia disponível, pode ocorrer a oxidação do CO em CO₂ na fase bolha;
- Os teores de hidrogênio e carbono são constantes no coque;
- O gás que sai do regenerador é composto por O₂, N₂, H₂O, CO e CO₂;
- O calor específico dos gases é uma função da temperatura;
- O calor específico do catalisador é considerado constante para a temperatura de trabalho do regenerador.

3.3.1 Fase Emulsão

A fase emulsão é onde ocorrem de maneira mais efetiva as reações de combustão e é composta por gases e sólidos na condição mínima de fluidização. Nos tópicos a seguir, são apresentadas as equações utilizadas para a modelagem da fase emulsão.

3.3.1.1 Conservação da massa de catalisador

A massa de catalisador acumulada na fase emulsão, m_{c_E} , é avaliada através dos fluxos de catalisador gasto, $\dot{m}_{c_{VCN}}$, que entra pela VCN, e regenerado, $\dot{m}_{c_{VCT}}$, que vai em direção à válvula de controle da temperatura (VCT):

$$\frac{dm_{c_E}}{dt} = \dot{m}_{c_{VCN}} - \dot{m}_{c_{VCT}} \quad (89)$$

3.3.1.2 Conservação da massa de coque

Realizando um balanço de massa de coque na fase emulsão do regenerador, tem-se como resultado:

$$m_{c_E} \frac{d(w_{cq_E})}{dt} = (w_{cq_{VCN}} - w_{cq_E}) \dot{m}_{c_{VCN}} - r_{cq_E}^m M_{w_{cq}} V_E \quad (90)$$

onde w_{cq_E} e $w_{cq_{VCN}}$ são, respectivamente, o teor de coque na fase emulsão e o teor de coque do catalisador que entra no regenerador através da VCN. $r_{cq_E}^m$ é a taxa de consumo do coque por unidade de volume da fase emulsão, $M_{w_{cq}}$ é a massa molecular do coque e V_E é o volume ocupado pela fase emulsão.

3.3.1.3 Conservação da massa dos gases

A equação da conservação das espécies químicas para cada um dos componentes gasosos presentes na fase emulsão pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{dC_{i_E}}{dt} = \left[C_{i_{AR}} - C_{i_E} \right] \frac{v_{g_E}}{L_{RG}} + \frac{D_{BE} \delta}{\varepsilon_{mf} (1 - \delta)} (C_{i_B} - C_{i_E}) + \frac{r_{i_E}^m}{\varepsilon_{mf}} \quad (91)$$

onde o índice i representa cada um dos componentes gasosos presentes na fase emulsão (O_2 , N_2 , H_2O , CO e CO_2). C_{i_E} , $C_{i_{AR}}$ e C_{i_B} são as concentrações de cada um dos componentes na fase emulsão, no ar de alimentação e na fase bolha, respectivamente. v_{g_E} é a velocidade do gás na fase emulsão. L_{RG} é a altura do regenerador, D_{BE} é a difusividade entre as fases bolha e emulsão, ε_{mf} é a fração de vazios nas condições de mínima fluidização e $r_{i_E}^m$ é a taxa de formação/destruição do componente i na fase emulsão. δ é a fração de bolhas no leito fluidizado:

$$\delta = \frac{v_0 - v_{mf}}{v_{g_B}} \quad (92)$$

onde v_0 é a velocidade do ar na entrada do regenerador e v_{mf} é a velocidade de mínima fluidização:

$$v_{mf} = \frac{Re_{mf} \mu_{g_E}}{d_p \rho_c} \quad (93)$$

μ_{g_E} é a viscosidade do gás na fase emulsão, Re_{mf} é o número de *Reynolds* para as condições de mínima fluidização, μ_{g_E} é a viscosidade dinâmica do gás na fase emulsão e d_p é o diâmetro da partícula de catalisador. v_{g_B} é a velocidade do gás na fase bolha, definida pela correlação de Kunni e Levenspiel (1996) como:

$$v_{g_B} = v_0 - v_{mf} + 0,711 \sqrt{g d_B} \quad (94)$$

onde g é a aceleração da gravidade e d_B é o diâmetro da bolha [m] e calculado pela equação empírica:

$$d_B = 0,667 \left(\frac{\dot{V}_{AR}}{\rho_{AR}^2 n} \right)^{0,375} \quad (95)$$

sendo n o número de orifícios do distribuidor de ar, \dot{V}_{AR} é a vazão volumétrica do ar e ρ_{AR} é a massa específica do ar.

O Re_{mf} é o número de Reynolds de mínima fluidização, dado pela equação de Ergun (Kunni e Levenspiel, 1996):

$$\frac{1,75 Re_{mf}^2}{\varepsilon_{mf}^3} + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf}) Re_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3} - \frac{\rho_g g (\rho_c - \rho_{g_E})}{\mu_{g_E}^2} = 0 \quad (96)$$

onde ρ_{g_E} é a massa específica do gás na fase emulsão. Para a fração de vazios de mínima fluidização é utilizada a correlação de Broadhurst e Becker (1975),

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \varphi^{-0,72} \left(\frac{\mu_{g_E}^2}{\rho_g g (\rho_c - \rho_{g_E}) d_p^3} \right)^{0,029} \left(\frac{\rho_{g_E}}{\rho_c} \right)^{0,021} \quad (97)$$

Ainda com relação a equação (92), v_0 é a velocidade de injeção do ar no regenerador:

$$v_0 = \frac{\dot{m}_{AR}}{\rho_{AR} A_{RG}} \quad (98)$$

sendo A_{RG} a área da seção transversal do regenerador. Retornando à equação (91), a velocidade do gás na fase emulsão é definida por,

$$v_{g_E} = \frac{v_{mf}}{\varepsilon_{mf} (1 - \delta)} \quad (99)$$

Finalmente, as condições iniciais para C_{i_E} podem ser determinadas por:

$$C_{i_E} = \frac{y_{i_E} m_{g_{RG}}}{M_{w_{RG}} \left[V_{RG} - \frac{m_{c_{RG}}}{\rho_c} \right]} \quad (100)$$

onde $M_{w_{RG}}$, $m_{c_{RG}}$, V_{RG} e y_{i_E} são, respectivamente, a massa molecular média do gás, a massa de catalisador presente no regenerador, o volume do regenerador e a fração mássica da cada um dos componentes na fase emulsão.

3.3.1.4 Conservação da energia

O balanço de energia para a fase emulsão considera que o gás e os sólidos estão em equilíbrio térmico. As quantidades envolvidas no balanço são decorrentes do transporte de catalisador gasto e regenerado, da troca gasosa entre as fases bolha e emulsão, da troca de calor com a fase bolha, da perda de energia pelas paredes do regenerador e das reações de combustão:

$$\begin{aligned} \left(m_{c_E} c_{p_c} + m_{g_E} c_{p_{g_E}} \right) \frac{dT_E}{dt} = & \dot{m}_{c_{VCN}} c_{p_c} (T_{c_{VCN}} - T_E) + \dot{m}_{c_{VCT}} c_{p_c} (T_{c_{VCT}} - T_E) + \\ \dot{m}_{AR_E} \left[c_{p_{AR}} T_{AR} - c_{p_{g_E}} T_E \right] + & \sum \Delta H_r r_{i_E}^m V_E M_{i_E} + D_{BE} V_B M_{O_2} (C_{O_{2B}} - C_{O_{2E}}) \Delta H_{O_2} + \\ & \dot{Q}_{loss} - \dot{Q}_{BE} \end{aligned} \quad (101)$$

onde $T_{c_{VCN}}$ e T_{AR} são as temperaturas do catalisador gasto e do ar de alimentação, respectivamente, $c_{p_{g_E}}$ e $c_{p_{AR}}$ são os calores específicos dos gases na fase emulsão e do ar, respectivamente. ΔH_{O_2} é a diferença entre a entalpia do oxigênio entre a fase bolha e a fase emulsão. ΔH_r é a entalpia de reação. \dot{Q}_{loss} é a energia perdida para as vizinhanças, \dot{Q}_{BE} é a energia trocada entre as fases bolha e emulsão e T_E é a temperatura da fase emulsão. m_{c_E} é a massa de catalisador na fase emulsão,

$$m_{c_E} = \rho_c V_E (1 - \varepsilon_{mf}) \quad (102)$$

e m_{g_E} é a massa dos gases na fase emulsão, dada por:

$$m_{g_E} = \rho_{g_E} \varepsilon_{mf} V_E \quad (103)$$

As massas específicas dos gases nas fases são, respectivamente,

$$\rho_{g_E} = \sum C_{i_E} M_i \quad (104)$$

e

$$\rho_{g_B} = \sum C_{i_B} M_i \quad (105)$$

\dot{m}_{AR_E} é a vazão mássica do ar de alimentação na fase emulsão,

$$\dot{m}_{AR_E} = \varepsilon_{mf} (1 - \delta) v_{g_E} \rho_{AR} A_{RG} \quad (106)$$

onde A_{RG} é a área transversal média do regenerador e ρ_{AR} é a massa específica do ar no regenerador.

3.3.2 Fase Bolha

A fase bolha é formada pela quantidade dos gases que excedem à condição de mínima fluidização, onde é considerada a reação de oxidação de CO em CO₂ e a troca de massa e energia com a fase emulsão. Essa região também é modelada como um reator do tipo tanque de mistura perfeita.

3.3.2.1 Conservação das espécies químicas

A equação da conservação das espécies químicas para a fase bolha tem a seguinte forma:

$$\frac{dC_{i_B}}{dt} = \left[C_{i_{AR}} - C_{i_B} \right] \frac{v_{g_B}}{L_{RG}} - D_{BE} (C_{i_B} - C_{i_E}) + r_{i_B}^m \quad (107)$$

onde $C_{i_{AR}}$ é a concentração de cada um dos componentes gasosos i no ar de alimentação, dada por,

$$C_{i_{AR}} = y_{i_{AR}} \frac{\rho_{AR}}{M_{w_{RG}}} \quad (108)$$

$r_{i_B}^m$ é a taxa de geração do componente i (O_2 , N_2 , H_2O , CO e CO_2) por unidade de volume da fase bolha. L_{RG} é o nível do leito fluidizado dentro do regenerador:

$$L_{RG} = \frac{m_{c_E}}{\rho_c \varepsilon_{mf} (1 - \delta) A_{RG}} \quad (109)$$

As condições iniciais para a concentração de cada um dos componentes i na fase bolha podem ser determinadas por:

$$C_{i_B} = \frac{y_{i_B} m_{g_{RG}}}{M_{w_{RG}} \left[V_{RG} - \frac{m_{c_{RG}}}{\rho_c} \right]} \quad (110)$$

onde y_{i_B} é a fração mássica de cada gás na fase bolha.

3.3.2.2 Conservação da energia

A conservação da energia na fase bolha é caracterizada pela: energia das reações de combustão, troca de energia com a fase emulsão e pela energia transportada pelos gases que entram e saem do regenerador.

Aplicando um balanço de energia envolvendo todos estes termos resulta em:

$$m_{g_B} c_{p_{g_B}} \frac{dT_B}{dt} = \sum \Delta H_r r_{i_B}^m M_i V_B + \dot{m}_{AR_B} \left(c_{p_{AR}} T_{AR} - c_{p_{g_B}} T_B \right) - D_{BE} V_B M_i \left(C_{i_B} - C_{i_E} \right) \Delta H_i + \dot{Q}_{BE} \quad (111)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (111) corresponde à quantidade de calor gerado durante as reações de oxidação, onde M_i é a massa molecular do componente i na fase bolha e T_B é a temperatura da fase bolha. O segundo termo representa o calor transferido pelo ar de insuflamento e pelos gases de combustão, onde \dot{m}_{AR_B} é a vazão de ar de alimentação do regenerador para a fase bolha, dada por,

$$\dot{m}_{AR_B} = \delta v_{g_B} \rho_{AR} A_{RG} \quad (112)$$

$c_{p_{g_B}}$ é o calor específico do gás na fase bolha. O terceiro termo corresponde às trocas de energia devido às trocas de massa entre as fases, onde ΔH_i é a diferença de entalpia do gás i nas fases emulsão e bolha. O quarto termo representa a troca de calor por convecção com a fase emulsão.

3.3.2.3 Equação de estado

A equação dos gases perfeitos é utilizada para avaliar a pressão no regenerador e pode ser escrita da seguinte forma:

$$P_{RG} = \frac{\rho_{g_{RG}} \bar{R} T_{g_{RG}}}{M_{w_{RG}}} \quad (113)$$

A massa específica dos gases no regenerador é calculada a partir da sua definição, ou seja, a razão entre a massa e o volume ocupado pelos gases:

$$\rho_{g_{RG}} = \frac{m_{g_{RG}}}{\left(V_{RG} - \frac{m_{c_{RG}}}{\rho_c} \right)} \quad (114)$$

A massa molecular média dos gases é dada por

$$M_{w_{RG}} = \sum y_{i_D} M_{w_i} \quad (115)$$

onde y_{i_d} é a fração do gás i na região densa.

A pressão na base do regenerador é calculada combinando a pressão dos gases no regenerador com a coluna de catalisador regenerado:

$$P_{b_{RG}} = P_{RG} + \rho_{g_{RG}} \varepsilon_{mf_{RG}} g L_{RG} \quad (116)$$

3.4 VÁLVULAS E LINHAS DE COMUNICAÇÃO

As vazões de catalisador são estimadas a partir da aplicação da equação de Bernoulli modificada entre pontos localizados a montante e a jusante das válvulas (VCN e VCT):

$$\dot{m}_{c_j} = K_j \varepsilon_c \sqrt{\frac{c_{1_j} \Delta P_j}{\rho_c \left(\frac{c_2 d_m^4}{A_j^2} - 1 \right)}} \quad (117)$$

onde K_j é a constante de calibração de cada válvula j , d_m é o diâmetro da linha de ligação localizada a montante da válvula e ε_c é a fração de sólidos. A constante c_{1_j} é determinada por

$$c_{1_j} = 2 \left(\rho_c A_{m_j} \right)^2 \quad (118)$$

onde A_{m_j} é a área a montante de cada válvula e

$$c_2 = \frac{\pi^2}{16} \quad (119)$$

A área de abertura de cada válvula A_j é definida como

$$A_j = A_{0_j} \sqrt{a_j} \quad (120)$$

onde A_{0_j} é a área de abertura máxima de cada válvula e a_j é o fator de abertura. ΔP_j é o diferencial de pressão na válvula:

$$\Delta P_j = P_{m_j} - P_{j_j} \quad (121)$$

As pressões a montante (P_{m_j}) e a jusante (P_{j_j}) das válvulas são determinadas a partir das pressões nos equipamentos vizinhos e das colunas estáticas de catalisador existentes. No caso da pressão a montante da válvula VCN,

$$P_{m_{VCN}} = P_{VS} + \rho_c g (L_{c_{RA}} + L_{m_{VCN}}) \quad (122)$$

onde $L_{m_{VCN}}$ é a diferença de cotas entre a saída do retificador e a entrada da VCN. Para a VCT,

$$P_{m_{VCT}} = P_{RG} + \rho_c g \varepsilon_{c_{RG}} (L_{RG} + L_{m_{VCT}}) \quad (123)$$

sendo que $L_{m_{VCT}}$ é a diferença de cotas entre a saída do retificador e a entrada da VCT.

A pressão a jusante da VCN é representada por

$$P_{j_{VCN}} = P_{b_{RG}} - g \rho_c (1 - \varepsilon_{RA}) L_{j_{VCN}} \quad (124)$$

onde $P_{b_{RG}}$ é a pressão na base do regenerador, $L_{j_{VCN}}$ é a diferença de cotas entre a entrada do regenerador e a saída da VCN.

A fração de vazios a montante da VCT é considerada igual à fração de vazios no interior do regenerador.

Para as válvulas de gás do regenerador (VG) e para a válvula de produtos (VP) o equacionamento é similar:

$$\dot{m}_{g_j} = K_j \sqrt{\frac{c_{1_j} \Delta P_j}{\rho_{g_j} \left(\frac{c_{2_j} d_{m_j}^4}{A_j^2} - 1 \right)}} \quad (125)$$

onde ρ_{g_j} é a massa específica do gás a montante da válvula j . Os valores de c_{1_j} e A_j são determinados através das equações (118) e (120).

Para maiores detalhes no desenvolvimento dos modelos do vaso separador/retificador e regenerador, consultar Melo (2003) e Penteadó (2003).

3.5 RESUMO DAS EQUAÇÕES DO CAPÍTULO.

A Tabela 1 mostra as principais equações apresentadas no capítulo 3, e as respectivas variáveis para as quais estas equações são resolvidas.

Tabela 1 - Lista de equações e variáveis que compõem o sistema de equações a ser resolvido.

Equipamento	Equação	Variáveis
Elevador	$\frac{d(\rho_j \varepsilon_j v_j^2)}{dz} = -\frac{d(P \varepsilon_j)}{dz} - \rho_j g \varepsilon_j - \frac{4\tau_{pj} \varepsilon_j}{d_r} - F_D \varepsilon_c$	v_f e v_c .
	$\frac{dh_f}{dz} = \frac{A_{RS}}{\dot{m}_{fRS}} \left[\dot{q}_R \rho_f \varepsilon_f + \alpha A_e (T_c - T_f) \right]$ <p>Para o modelo de vaporização ao longo do elevador:</p> $h_f = h_v X_{vap} + (1 - X_{vap}) h_l$ $h_v = 0,0003T^2 + 0,2798T + 155,32$ $h_l = 0,0002T^2 + 0,4315T$ $X_{vap} = 0,0015T - 0,1734$ <p>Para o modelo de vaporização instantânea:</p> $dH_f = C_p dT_f$	T_f
	$\dot{m}_c c_{p_c} \frac{dT_c}{dz} = A_{RS} \alpha A_e (T_f - T_c)$	T_c .
	$\dot{m}_f \frac{dy_i}{dz} = \rho_f \varepsilon_f A_{RS} \Omega_i \phi_c$ <p>Para o modelo de quatro classes a taxa de reação é:</p> $\Omega_i = \sum k_{ik} y_i^n$ <p>e para o modelo de seis classes:</p> $\Omega_i = \left[\sum_{j=i}^{i-1} \left(M_j k_{ji} (C_j^*)^{n_j} \right) - \sum_{j=i+1}^N \left(M_i k_{ij} (C_i^*)^{n_j} \right) \right] (1 - \varepsilon_f) \frac{\rho_c d_r}{\dot{m}_f}$	y_i

	$\varepsilon_c = \frac{\dot{m}_c}{\rho_c v_c A_{RS}}$	$\varepsilon_c \cdot$
	$\rho_f = \frac{P \bar{M}_{w_f}}{\bar{R} T_f} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\rho_f} = X_{vap} \frac{1}{\rho_v} + (1 - X_{vap}) \frac{1}{\rho_l}$	ρ_f
VSR	$\frac{dm_{g_{VSR}}}{dt} = \dot{m}_{g_{RS}} + \dot{m}_{v_{ST}} - \dot{m}_{g_{FV}}$	$m_{g_{VSR}}$
	$\frac{dm_{c_{VSR}}}{dt} = \dot{m}_{c_{RS}} - \dot{m}_{c_{VCN}}$	$m_{c_{VSR}}$
	$L_{VSR} = \frac{m_{c_{VSR}}}{A_{ST} (1 - \varepsilon_{ST}) \rho_c}$	L_{VSR}
	$\frac{dT_{VSR}}{dt} = \frac{\dot{m}_{c_{RS}} (h_{c_{RS}} - h_{c_{VSR}}) + \dot{m}_v (h_{v_{ST}} - h_{v_{VSR}}) + \dot{m}_{cq} (h_{cq_{RS}} - h_{cq_{VSR}})}{m_{c_{VSR}} c_{p_c} + m_{v_{VSR}} c_{p_{v,VSR}} + m_{cq_{VSR}} c_{p_{cq}}}$	T_{VSR}
	$\frac{dP_{g_{VSR}}}{dt} = \frac{\bar{R} T_{g_{VSR}}}{M_{w_{g_{VSR}}} \left[\frac{(\dot{m}_{g_{RS}} + \dot{m}_{v_{ST}} - \dot{m}_{g_{FV}}) + \frac{\rho_{g_{VSR}}}{\rho_c} (\dot{m}_{c_{RS}} - \dot{m}_{c_{VCN}})}{\left(V_{VSR} - \frac{m_{c_{VSR}}}{\rho_c} \right)} \right]} + \frac{P_{g_{VSR}}}{T_{g_{VSR}}} \frac{dT_{VSR}}{dt}$	$P_{g_{VSR}}$
	$P_{b_{VSR}} = P_{g_{VSR}} + \rho_c g (1 - \varepsilon) L_{VSR}$	$P_{b_{VSR}}$
Regenerador	$\frac{dm_{c_E}}{dt} = \dot{m}_{c_{VCN}} - \dot{m}_{c_{VCT}}$	m_{c_E}
	$m_{c_E} \frac{d(w_{cq_E})}{dt} = (w_{cq_{VCN}} - w_{cq_E}) \dot{m}_{c_{VCN}} - r_{cq_E}^m M_{w_{cq}} V_E$	w_{cq_E}
	$\frac{dC_{i_E}}{dt} = \left[C_{i_{AR}} - C_{i_E} \right] \frac{v_{g_E}}{L_{RG}} + \frac{D_{BE} \delta}{\varepsilon_{mf} (1 - \delta)} (C_{i_B} - C_{i_E}) + \frac{r_{i_E}^m}{\varepsilon_{mf}}$	C_{i_E}
	$\left(m_{c_E} c_{p_c} + m_{g_E} c_{p_{g_E}} \right) \frac{dT_E}{dt} = \dot{m}_{c_{VCN}} c_{p_c} (T_{c_{VCN}} - T_E) + \dot{m}_{c_{VCT}} c_{p_c} (T_{c_{VCT}} - T_E) + \dot{m}_{AR_E} \left[c_{p_{AR}} T_{AR} - c_{p_{g_E}} T_E \right] + \sum \Delta H_r r_{i_E}^m V_E M_{i_E} + D_{BE} V_B M_{O_2} (C_{O_2_B} - C_{O_2_E}) \Delta H_{O_2} + \dot{Q}_{loss} - \dot{Q}_{BE}$	T_E
	$\frac{dC_{i_B}}{dt} = \left[C_{i_{AR}} - C_{i_B} \right] \frac{v_{g_B}}{L_{RG}} - D_{BE} (C_{i_B} - C_{i_E}) + r_{i_B}^m$	C_{i_B}

	$m_{g_B} c_{p_{g_B}} \frac{dT_B}{dt} = \sum \Delta H_{r_{i_B}} M_i V_B + \dot{m}_{AR_B} (c_{p_{AR}} T_{AR} - c_{p_{g_B}} T_B) -$ $D_{BE} V_B M_i (C_{i_B} - C_{i_E}) \Delta H_i + \dot{Q}_{BE}$	T_B
--	---	-------

4 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

A partir dos modelos para os componentes: Vaso Separador/Retificador (Melo, 2004), Regenerador (Penteado, 2003) e Elevador (Erthal, 2003), descritos no capítulo anterior, são descritas as metodologias de solução para cada componente. Em seguida as equações são integradas e resolvidas simultaneamente.

Para o sistema completo, são consideradas as seguintes condições de contorno para o problema:

- Temperatura de entrada do gasóleo no elevador (T_{gol});
- Vazão mássica de gasóleo na entrada do elevador (\dot{m}_{gol});
- Vazões mássicas e temperaturas dos vapores de lift (T_{vl} e \dot{m}_{vl}) e de dispersão (T_{vd} e \dot{m}_{vd}) na entrada do elevador;
- Vazão mássica do ar de alimentação (\dot{m}_{AR}) no regenerador;
- Temperatura do ar de alimentação ao regenerador;
- Pressão atmosférica, pressão dos gases na fracionadora (P_F) e a pressão na caldeira de CO (P_{CO}).

4.1 SOLUÇÃO DO MODELO DO ELEVADOR

De acordo com o capítulo 3, o elevador poderá ser modelado considerando a vaporização instantânea (sem reações de craqueamento durante a vaporização), ou considerando a vaporização ao longo do escoamento no elevador. Para o primeiro modelo, a vaporização instantânea é representada por um conjunto de equações algébricas. Já no segundo modelo a vaporização e o escoamento são representados por equações algébricas e diferenciais ordinárias.

4.1.1 Solução das equações do Modelo de Vaporização Instantânea

As equações algébricas da seção de vaporização são resolvidas admitindo que a pressão de vaporização (P_{SV}), a vazão mássica ($\dot{m}_{c_{VCT}}$) e a temperatura ($T_{c_{VCT}}$) do catalisador são inicialmente conhecidas e provenientes da solução do modelo do regenerador.

4.1.2 Solução das Equações de Conservação

As equações que representam o comportamento do elevador, citadas na seção 3.1, são discretizadas e resolvidas pelo método das diferenças finitas. A seguir são apresentados os processos de discretização das equações da conservação, e em seguida o algoritmo de solução.

4.1.2.1 Conservação da quantidade de movimento para as fases

A equação da conservação da quantidade de movimento na forma diferencial é representada pela equação (23), que é re-representada aqui por conveniência:

$$\frac{d(\rho_i \varepsilon_i v_i^2)}{dz} = -\frac{d(P\varepsilon_i)}{dz} - \rho_i g \varepsilon_i - \frac{4\tau_{pi} \varepsilon_i}{d_r} - F_D \varepsilon_c \quad (23)$$

A Figura 19 ilustra os elementos nodais utilizados na discretização da equação (23).

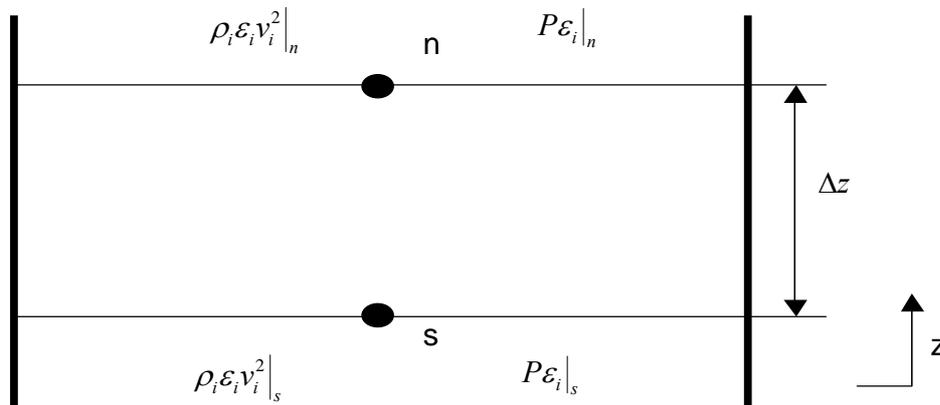


Figura 19 - Desenho representativo de um elemento nodal para a conservação da quantidade de movimento.

Aproximando os termos diferenciais pelo método das diferenças finitas e considerando uma aproximação implícita para os demais termos, tem-se:

$$\frac{(\rho_i \varepsilon_i v_i^2)_n - (\rho_i \varepsilon_i v_i^2)_s}{\Delta z} = -\frac{(P\varepsilon_i)_n + (P\varepsilon_i)_s}{\Delta z} + \left[-(\rho_i g \varepsilon_i) - \frac{4(\tau_{pi} \varepsilon_i)}{d_r} - (F_D \varepsilon_c) \right]_n \quad (126)$$

onde n e s são os nós a jusante e a montante no escoamento, τ_{pi} é a tensão de cisalhamento entre a fase i e a parede que pode ser calculada pela seguinte relação:

$$\tau_{pi} = f_{pi} \frac{v_i^2}{2} \quad (127)$$

Rearranjando a equação (126) de modo a isolar do lado esquerdo da equação os termos que contenham a velocidade no nó n , tem-se:

$$(v_i^2 \rho_i \varepsilon_i)_n \left[1 + \frac{2}{d_r} (f_{pi})_n \Delta z \right] = (\rho_i \varepsilon_i v_i^2)_s - (P \varepsilon_i)_n + (P \varepsilon_i)_s - (\rho_i g \varepsilon_i)_n \Delta z \pm (F_D \varepsilon_c)_n \Delta z \quad (128)$$

Particularizando para a fase fluida, obtém-se:

$$(v_f^2 \rho_f \varepsilon_f)_n \left[1 + \frac{2}{d_r} (f_{pf})_n \Delta z \right] = (\rho_f \varepsilon_f v_f^2)_s - (P \varepsilon_f)_n + (P \varepsilon_f)_s - (\rho_f g \varepsilon_f)_n \Delta z - (F_D \varepsilon_c)_n \Delta z \quad (129)$$

Deve ser observada a existência de termos com coeficientes negativos na equação (129), fato que pode causar o aparecimento de instabilidade na solução iterativa. Para que sejam eliminados estes possíveis distúrbios, é utilizado o seguinte conjunto de procedimentos apresentado por Erthal (2003):

- a) O termo $v_f^2|_n$ é aproximado como o produto de duas iterações subseqüentes $(v_f v_f^*)$;
- b) Os termos negativos da equação (129) são multiplicados e divididos por valores de velocidade em duas iterações subseqüentes $(v_f v_f^*)$.

Após a aplicação desses artifícios, a equação (129) assume a seguinte forma:

$$(v_f v_f^* \rho_f \varepsilon_f)_n \Psi_f + \frac{(P \varepsilon_f v_f)_n}{(v_f^*)_n} + \left[(F_D \varepsilon_c)_n + (g \rho_f \varepsilon_f)_n \right] \frac{\Delta z (v_f)_n}{(v_f^*)_n} = (\rho_f \varepsilon_f v_f^2)_s + (P \varepsilon_f)_s \quad (130)$$

onde

$$\Psi_f = \left[1 + \frac{2}{d_r} (f_{pf})_n \Delta z \right] \quad (131)$$

Isolando agora o termo referente à velocidade do fluido no nó n , tem-se:

$$v_f|_n = v_f^*|_n \frac{(\rho_f \varepsilon_f v_f^2)_s + (P \varepsilon_f)_s}{(\rho_f \varepsilon_f v_f^{*2})_n \Psi_f + (P \varepsilon_f)_n + [(F_D \varepsilon_c)_n + (g \rho_f \varepsilon_f)_n] \Delta z} \quad (132)$$

onde v_f^* representa a velocidade do fluido na iteração anterior.

Para a fase sólida (catalisador) é aplicado o mesmo procedimento descrito acima para a equação (128), resultando em:

$$v_c|_n = v_c^*|_s \frac{(\rho_c \varepsilon_c v_c^2)_s + (P \varepsilon_c)_s + (F_D \varepsilon_c)_n \Delta z}{(\rho_c v_c^{*2})_n \Psi_c + (P \varepsilon_c)_n + g \rho_c \varepsilon_c \Delta z} \quad (133)$$

onde Ψ_c , por sua vez, representa:

$$\Psi_c = \left[1 + \frac{2}{d_r} (f_{pc})_n \Delta z \right] \quad (134)$$

Deve ser notado que o processo iterativo termina quando $v_f = v_f^*$ e $v_c = v_c^*$.

Partindo da equação da continuidade para a fase fluida em regime estacionário, pode-se representar a vazão mássica de fluido no elevador por:

$$\dot{m}_f = (\rho_f v_f \varepsilon_f)_n A_{RS} \quad (135)$$

e para o catalisador,

$$\dot{m}_c = (\rho_c v_c \varepsilon_c)_n A_{RS} \quad (136)$$

Essas vazões são consideradas constantes em cada volume de controle diferencial, pois não existe acúmulo de massa ao longo do elevador. Finalmente substituindo as equações (135) e (136), respectivamente, nas equações (132) e (133) tem-se,

$$v_f|_n = v_f^*|_n \frac{\frac{(\dot{m}_f v_f)_s + (P \varepsilon_f)_s}{A_{RS}}}{\frac{(\dot{m}_f v_f^*)_n \Psi_f + (P \varepsilon_f)_n + [(F_D \varepsilon_c)_n] + (g \rho_f \varepsilon_f)_n \Delta z}{A_{RS}}} \quad (137)$$

$$v_c|_n = v_c^*|_n \frac{\frac{(\dot{m}_c v_c)_s + (P \varepsilon_c)_s + (F_D \varepsilon_c)_n \Delta z}{A_{RS}}}{\left[\rho_c (\Psi_c v_c^{2*})_n + (P)_n + g \rho_c \right] \Delta z} \quad (138)$$

As velocidades do fluido e do catalisador nos contornos do domínio são $v_{f_{sv}}$ e $v_{c_{sv}}$, respectivamente, que são as velocidades do fluido e do catalisador na seção de vaporização.

4.1.2.2 Conservação da energia para a fase gasosa (Vaporização Instantânea)

Os nós da Figura 20 são utilizados como base para a discretização da equação da conservação da energia para a fluida (equação (33)) pelo método das diferenças finitas.

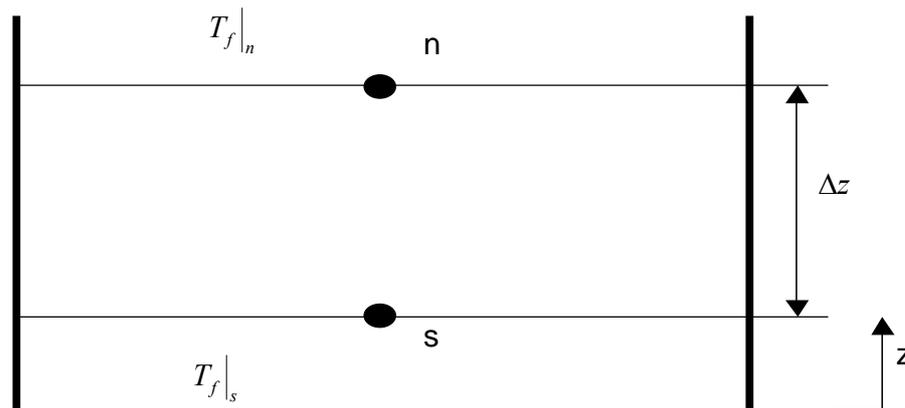


Figura 20 -Desenho representativo de dois nós vizinhos para a conservação energia da fase fluida.

Discretizando o termo diferencial da equação (33) pelo método das Diferenças Finitas e aplicando uma aproximação implícita aos demais termos, obtém-se:

$$\dot{m}_f C_{p_f} \frac{T_f|_n - T_f|_s}{\Delta z} = A_{RS} \left[\alpha A_e (T_c|_n - T_f|_n) + (\rho_f \varepsilon_f \dot{q}_R)_n \right] \quad (139)$$

Isolando o termo referente à temperatura do fluido no nó n ($T_f|_n$), tem-se:

$$T_f|_n = \frac{\frac{(\alpha_c T_c)_n A_e + (\rho_g \varepsilon_g \dot{q}_R)_n}{(c_{p_g})_n \dot{m}_g} A_{RS} \Delta z + T_f|_s}{1 + \left(\frac{\alpha}{c_{p_g}} \right)_n A_e \frac{A_{RS}}{\dot{m}_g} \Delta z} \quad (140)$$

4.1.2.3 Conservação da energia para o fluido (Vaporização ao Longo do Elevador)

Da mesma forma descrita acima, os nós da Figura 20 são utilizados como base para a discretização da equação da conservação da energia da fase fluida para o modelo de vaporização ao longo do elevador (equação (32)) pelo método das diferenças finitas.

A discretização da equação (32) pelo método explícito resulta em:

$$\frac{h_f|_n - h_f|_s}{\Delta z} = \frac{A_{RS}}{\dot{m}_f} \left[\alpha A_e (T_c|_n - T_f|_n) + (\rho_f \varepsilon_f \dot{q}_R)_n \right] \quad (141)$$

Isolando o termo referente à entalpia do fluido no nó n ($h_f|_n$), tem-se:

$$h_f|_n = h_f|_s + \frac{A_{RS}}{\dot{m}_f} \left[\alpha A_e (T_c|_n - T_f^*|_n) + (\rho_f \varepsilon_f \dot{q}_R)_n \right] \Delta z \quad (142)$$

Sendo esta equação resolvida por um processo iterativo, que tem como variáveis de entrada a temperatura na face sul ($T_f|_s$), temperatura do catalisador na face norte ($T_c|_n$), que no algoritmo é encontrada antes da temperatura do fluido, a temperatura do fluido calculada na iteração anterior ($T_f^*|_n$) e as demais variáveis utilizadas para a resolução da equação (140). O processo iterativo cessa quando a variação entre a entalpia de duas iterações consecutivas for menor que um erro estabelecido.

$$Erro \geq |e_m| = \left(h_f^i \Big|_n - h_f^{i-1} \Big|_n \right) \quad (143)$$

A partir da vaporização de toda a carga a temperatura do fluido passa a ser determinada pela equação (140), pois, após a vaporização podem ser aplicadas as mesmas condições de contorno aplicadas para o modelo que considera a vaporização instantânea na equação da energia para a fase fluida (equação (32)).

4.1.2.4 Conservação da energia para a fase sólida

A equação da conservação da energia para a fase sólida (equação (43)) é discretizada de forma similar à equação da conservação da energia da fase fluida.

$$\dot{m}_c c_{p_c} \frac{T_c \Big|_n - T_c \Big|_s}{\Delta z} = A_{RS} \left[\alpha A_e \left(T_c \Big|_n - T_f \Big|_n \right) \right] \quad (144)$$

Isolando $(T_c \Big|_n)$, tem-se:

$$T_c \Big|_n = \frac{T_c \Big|_s + \left(\alpha_c T_f \right)_n \frac{A_{RS} A_e}{\dot{m}_c c_{p_c}} \Delta z}{1 + \frac{A_{RS}}{\dot{m}_c c_{p_c}} \left(\alpha_c \right)_n A_e \Delta z} \quad (145)$$

As temperaturas relativas ao fluido e ao catalisador na entrada do elevador, ou seja, nos contornos do domínio são respectivamente, $T_{f_{SV}}$ e $T_{c_{SV}}$, que são as temperaturas das fases na seção de vaporização, para o modelo de vaporização instantânea e dados referentes à saída do regenerador e entrada da carga para o modelo que considera a vaporização ao longo do fluxo no elevador.

4.1.2.5 Conservação das espécies químicas

A discretização da equação diferencial de conservação das espécies químicas (equação (49)) utilizando a formulação explícita resulta em:

$$\frac{y_i|_n - y_i|_s}{\Delta z} = \left(\rho_f \varepsilon_f \frac{(\rho_f \varepsilon_f R_i) \phi_c}{\dot{m}_f} \right)_n A_{RS} \quad (146)$$

resolvendo para $y_i|_n$, tem-se:

$$y_i|_n = y_i|_s + A_{RS} \frac{(\rho_f \varepsilon_f R_i \phi_c)_n}{(\dot{m}_f)_n} \Delta z \quad (147)$$

As frações para cada classe y_i nos contornos do domínio são, respectivamente, $y_{go_{SV}}$, $y_{gl_{SV}}$, $y_{gc_{SV}}$ e $y_{cq_{SV}}$, para o modelo de quatro classes e $y_{go_{SV}}$, $y_{lco_{SV}}$, $y_{gl_{SV}}$, $y_{glp_{SV}}$, $y_{gc_{SV}}$ e $y_{cq_{SV}}$, para o modelo de seis classes. Esses valores são as frações mássicas de cada uma das classes na seção de vaporização do elevador, para o modelo que considera a vaporização instantânea, ou frações de cada um dos componentes na carga para o modelo que considera a vaporização ao longo do elevador.

4.1.2.6 Conservação da massa para as fases

A equação da conservação da massa para os sólidos é escrita de forma a se determinar a fração de vazios da fase,

$$\varepsilon_c|_n = \frac{\dot{m}_c}{\rho_c v_c|_n A_{RS}} \quad (148)$$

que depende da velocidade dos sólidos em cada volume de controle. A massa específica da fase sólida é considerada constante. Para a fase fluida, a fração de vazios é determinada como complemento da fração de sólidos:

$$\varepsilon_f|_n = 1 - \varepsilon_c|_n \quad (149)$$

Para as condições de entrada do elevador, as frações de vazios e de sólidos são consideradas iguais às frações na seção de vaporização do elevador. Portanto:

$$\varepsilon_f \Big|_{z=0} = \varepsilon_{f_{sv}} \quad (150)$$

$$\varepsilon_c \Big|_{z=0} = \varepsilon_{c_{sv}} \quad (151)$$

4.1.2.7 Avaliação da Pressão ao Longo do Elevador

A temperatura do escoamento ao longo do elevador varia sensivelmente, enquanto a variação de pressão é pequena, mostrando um comportamento bastante parecido à aquele encontrado em escoamentos incompressíveis. Sendo assim, a massa específica do gás varia com a temperatura, mas muito pouco com a pressão.

O cálculo da pressão pela equação dos gases perfeitos e a massa específica dos gases pela equação da conservação da massa resulta em oscilações das variáveis durante o processo iterativo e, portanto provoca instabilidade no processo de solução.

A fim de evitar este problema, a equação dos gases perfeitos passa a ser usada para a determinar a massa específica (ρ_f para o modelo que considera a vaporização instantânea e ρ_v para o modelo que considera a vaporização ao longo do elevador), como uma função da temperatura, da massa molecular média do fluido e da pressão. Visto que não há uma equação explícita para avaliar a pressão ao longo do elevador, utiliza-se um artifício numérico para corrigir a pressão durante o processo iterativo. O procedimento consiste no seguinte:

Como o valor da pressão no nó n é menor que seu valor no nó s :

$$P|_n = P|_s - \Delta P \quad (152)$$

onde ΔP é a variação de pressão entre o ponto n e o ponto s . Sabendo que a queda de pressão ao longo do elevador está próxima à do escoamento incompressível, é razoável supor que:

$$P|_n^i - P|_s^i = K (\dot{m}_f)^2 \quad (153)$$

onde K é uma constante qualquer. O superescrito i indica o valor da variável em uma determinada iteração.

Admite-se agora que durante o processo iterativo, tem-se valores temporários para as pressões e para a vazão mássica do fluido. Sendo assim, para a iteração posterior a i ,

$$P_n^{i+1} - P_s^i = K (\dot{m}_f^i)^2 \quad (154)$$

Subtraindo a equação (153) da equação (154), chega-se à:

$$P_n^{i+1} - P_n^i - (P_s^i - P_s^i) = K \left[(\dot{m}_f^i)^2 - (\dot{m}_f)^2 \right] \quad (155)$$

Como a pressão P_s é conhecida, a variação da pressão no ponto s é nula de uma iteração para outra,

$$P_n^{i+1} - P_n^i = K \left[(\dot{m}_f^i)^2 - (\dot{m}_f)^2 \right] \quad (156)$$

Dessa forma, pode-se escrever que,

$$P_n^{i+1} = P_n^i + K \left[(\dot{m}_f^i)^2 - (\dot{m}_f)^2 \right] \quad (157)$$

onde o índice $i+1$ indica a próxima iteração. \dot{m}_f^i é o valor da vazão mássica de fluido avaliada por:

$$\dot{m}_f^i = \rho_f^i v_f^i \varepsilon_f^i A_{RS} \quad (158)$$

Deve ser notado que enquanto existir uma diferença entre a vazão de fluido conhecida (\dot{m}_f) e aquela avaliada através da equação (158), a pressão (P_n) deverá ser corrigida. Observa-se também que quando \dot{m}_f^i for menor que \dot{m}_f , a pressão P_n deverá diminuir, e quando \dot{m}_f^i for maior que \dot{m}_f , a pressão P_n deverá aumentar. Isso está de acordo com o efeito que deve ser produzido pela pressão na velocidade calculada através da equação da conservação da quantidade de movimento. Deve ser observado ainda que quando os valores de \dot{m}_f^i e \dot{m}_f forem iguais, não ocorrerá a correção da pressão chegando-se à solução do problema. O valor de K deve ser escolhido de forma que a estabilidade e a convergência da solução sejam garantidas.

A partir do valor da pressão encontrado através da equação (157), é determinada a massa específica da fase fluida (modelo de vaporização instantânea) ou da fração vaporizada (modelo de vaporização ao longo do elevador) pela equação dos gases ideais,

$$\begin{aligned} \text{Se modelo de vaporização instantânea:} \quad \rho_f|_n &= \frac{(PM_{wf})_n}{(\bar{R}T_f)_n} \\ \text{Se modelo de vaporização ao longo do elevador:} \quad \rho_v|_n &= \frac{(PM_{wf})_n}{(\bar{R}T_f)_n} \end{aligned} \quad (159)$$

Para o modelo de vaporização instantânea na base do elevador, a pressão será igual à pressão na seção de vaporização. Para o modelo que considera a vaporização ao longo do elevador, a massa específica será calculada por:

$$\rho_f|_n = \frac{1}{\left(X_{vap} \frac{1}{\rho_v}\right)_n + \left((1 - X_{vap}) \frac{1}{\rho_l}\right)_n} \quad (160)$$

onde ρ_v é a massa específica da fração vaporizada, dada pela equação (159), e ρ_l é a massa específica da fração líquida, considerada constante.

4.1.3 Correção da Pressão para o Elevador

Admitindo-se que a pressão no topo do elevador seja igual à pressão no interior do VSR. Sendo assim, a pressão na base do elevador deverá ser avaliada em função das vazões e da pressão no topo. Como o processo de solução ocorre em marcha (da base para o topo) a pressão no topo depende da solução do problema. Um valor para a pressão na base, inferior a pressão no VSR, é assumida como condição inicial para a solução. O escoamento é resolvido e conseqüentemente são encontrados os valores para a pressão em todos os pontos ao longo do elevador. A pressão no último nó da malha é comparada com a pressão no topo (VSR). A diferença entre os valores é utilizada para corrigir a pressão na base. A correção é feita da seguinte forma:

$$P|_{z=0}^{i+1} = P|_{z=0}^i + (P_{RA} - P_{j=m}) \quad (161)$$

onde j é o contador de volumes, m é o último nó e i é a iteração anterior.

4.1.4 Critérios de Convergência do Modelo do Elevador

A convergência em cada nó da malha ao longo do elevador foi avaliada através de dois critérios:

- a) Resíduos relativos das equações da conservação da quantidade de movimento das fases fluida e sólida;
- b) Resíduo relativo da equação da conservação da massa da fase fluida.

Para as equações da conservação da quantidade de movimento, o resíduo relativo é definido por:

$$e_{qm} = \frac{\dot{m}_i [(v_i)_n - (v_i)_s] - \left[\frac{-(P\varepsilon_i)_n + (P\varepsilon_i)_s}{\Delta z} - (\rho_i g \varepsilon_i)_n - \frac{4(\tau_{pi} \varepsilon_i)_n \pm (F_D \varepsilon_c)_n}{d_r} \right] A_{RS} \Delta z}{(\dot{m}_i v_i)_s} \quad (162)$$

onde o numerador corresponde ao resíduo do balanço de quantidade de movimento no nó em questão. O denominador corresponde à quantidade de movimento do nó s .

Para o caso do erro da equação da conservação da massa, a convergência atingida quando o erro relativo for menor ou igual ao estipulado. O erro relativo é definido pela razão da diferença entre a vazão calculada pela equação (158) e a vazão real da fase fluida.

$$e_m = \left| \frac{\dot{m}_g^i - \dot{m}_g}{\dot{m}_g} \right| \leq \text{Erro} \quad (163)$$

4.2 ALGORITMOS DE SOLUÇÃO

Para o elevador, um sistema composto por oito equações ((137), (138), (140) ou (142), (145), (148), (149), (157) e (159)) e oito incógnitas ($v_f|_n$, $v_c|_n$, $T_f|_n$, $T_c|_n$, $\varepsilon_c|_n$, $\varepsilon_f|_s$, $P|_n$ e $\rho_f|_n$) é resolvido iterativamente para um mesmo nó “ n ”. A convergência é alcançada através da verificação da equação da conservação da massa (equação (163)) e de um balanço de quantidade de movimento aplicado ao nó “ n ” (equação (162)).

Já para o VSR e para o regenerador as equações foram resolvidas pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem e os detalhes para a sua solução são apresentados por Melo (2003) e Penteado (2003), respectivamente. O algoritmo de solução do conversor FCC foi implementado por Erthal (2003), e alterado no presente trabalho em função da modificação do modelo para o elevador.

4.2.1 Solução das Equações do Elevador

A Figura 21 mostra o fluxograma de solução das equações do elevador. Inicialmente, são atribuídos valores iniciais e condições de contorno para o elevador. São consideradas como condições de contorno a vazão e as temperaturas do gásóleo e do vapor d'água, a pressão a montante da VCT e a temperatura do catalisador regenerado. Estes valores podem variar constantemente ao longo do tempo dependendo do comportamento dos demais componentes. Posteriormente, são calculadas seqüencialmente as equações (145), (147), (140) ou (142), (137), (138), (148), (149), (158), (157) e (159) para o nó n em função dos valores no nó s . Um teste da convergência nas equações do nó n através dos balanços de massa e quantidade de movimento é realizado. Caso não ocorra a convergência, a pressão no nó n é corrigida e as equações são resolvidas novamente. Se houver convergência, avança-se para o próximo nó. Esse procedimento é repetido até que seja atingido o topo do elevador. Então, verifica-se se a pressão do topo do elevador é igual a pressão do VSR. Caso seja, evolui-se para o próximo equipamento e caso contrário a pressão é corrigida pela equação (161) e as equações são resolvidas novamente desde a base do elevador.

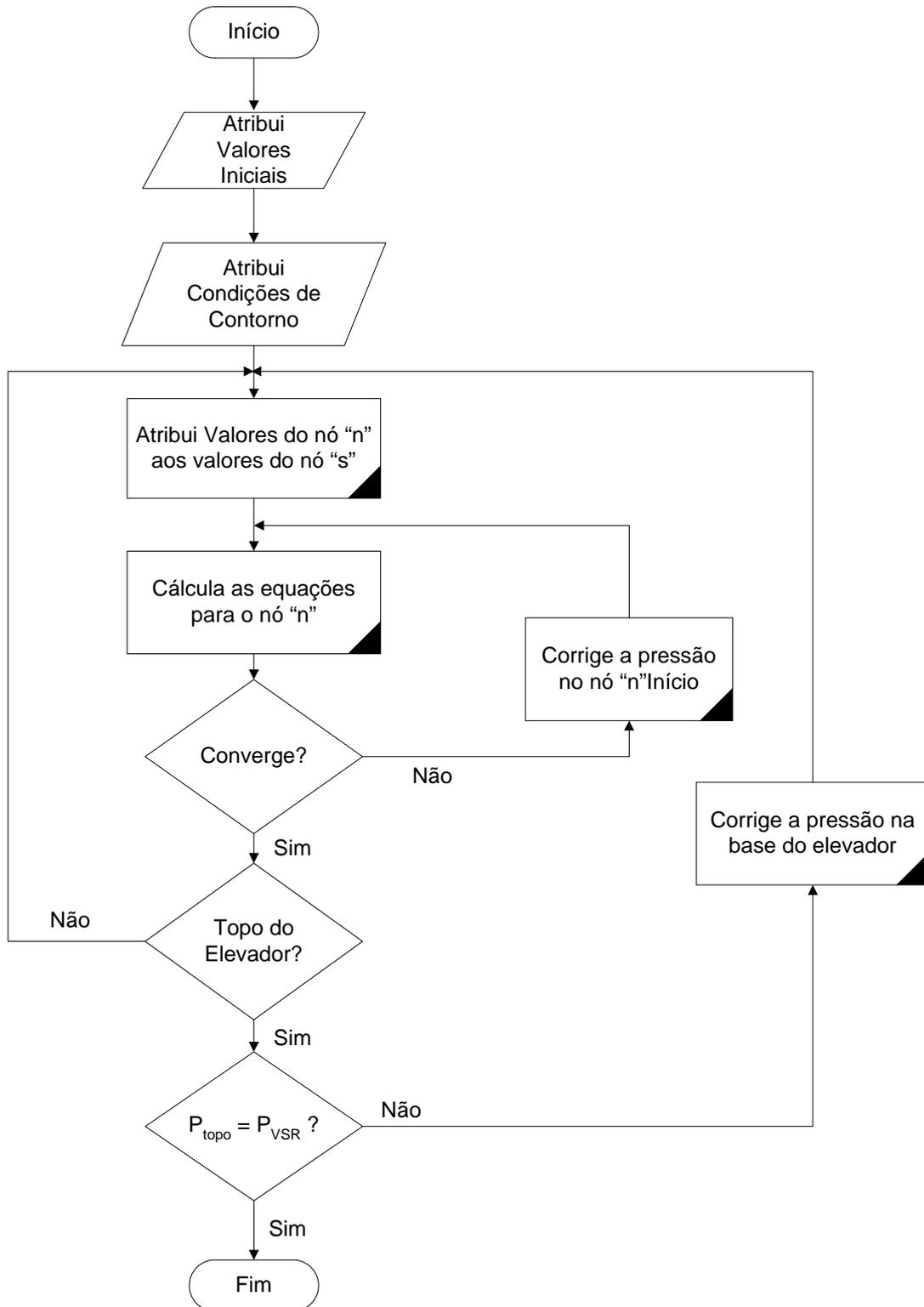


Figura 21 - Fluxograma do algoritmo de solução do elevador.

O acoplamento das equações para o elevador é um dos fatores mais problemáticos para a solução do problema, pois o sistema é altamente não linear e o método de resolução em marcha favorece o aparecimento de instabilidades. O principal procedimento utilizado para

evitar a instabilidade do sistema foi a inclusão da variável K (equação (156)), que induz uma sobre-relaxação na equação da conservação da massa. Mas este procedimento aumenta o custo computacional do sistema, visto que uma diminuição na ordem de dez vezes no valor da constante K produz um aumento de cerca de três vezes no tempo de processamento do algoritmo.

4.2.2 Algoritmo do Conversor FCC

O algoritmo que integra os três componentes do conversor FCC foi desenvolvido por Erthal (2003) de modo que os parâmetros evoluem graças aos valores do instante anterior. Para tanto, são estabelecidas previamente condições iniciais e de contorno.

O modelo do elevador é admitido como quase estático, ou seja, qualquer alteração em suas condições de contorno refletem imediatamente nas condições de operação deste. Como o passo de tempo adotado para a resolução das equações dos demais equipamentos do conversor (0,14 s) é menor que o tempo de residência no elevador (2,8 s), é utilizado um procedimento que prevê um atraso nos valores dos parâmetros de saída do elevador. Este atraso corresponde ao tempo de residência no elevador. O procedimento consiste em manter os parâmetros de saída do elevador inalterados até que o tempo de simulação seja maior que o tempo de residência no elevador. Quando essa condição deixa de ser verdadeira ocorre uma atualização nos parâmetros de saída do elevador com base nos valores calculados pelo algoritmo de solução deste.

O algoritmo inicia com a resolução do algoritmo do elevador. Na seqüência, são resolvidos o algoritmo do VSR, e, finalmente o algoritmo do regenerador, dentro de um mesmo passo de tempo. O passo de tempo é escolhido de acordo com o limite de estabilidade das equações resolvidas pelo método de Runge-Kutta. Este método de solução foi adotado para a resolução das equações do VSR e do regenerador. O fluxograma mostrado da Figura 22 descreve de forma geral os procedimentos adotados na solução da integração dos algoritmos. Para maiores detalhes com relação a integração das soluções consultar Erthal (2003).

De acordo com a Figura 22, o primeiro passo estabelece os parâmetros geométricos utilizados para o conversor. Em seguida, são estabelecidas as condições iniciais e de contorno para cada um dos componentes. Como a solução para o elevador ocorre em regime estacionário, não existem condições iniciais para as variáveis, tornando-se necessária a resolução do modelo para estabelecimento dessas condições. Com todas as condições iniciais

estabelecidas, são resolvidos os algoritmos do VSR, regenerador e elevador dentro do intervalo de tempo escolhido para a simulação.

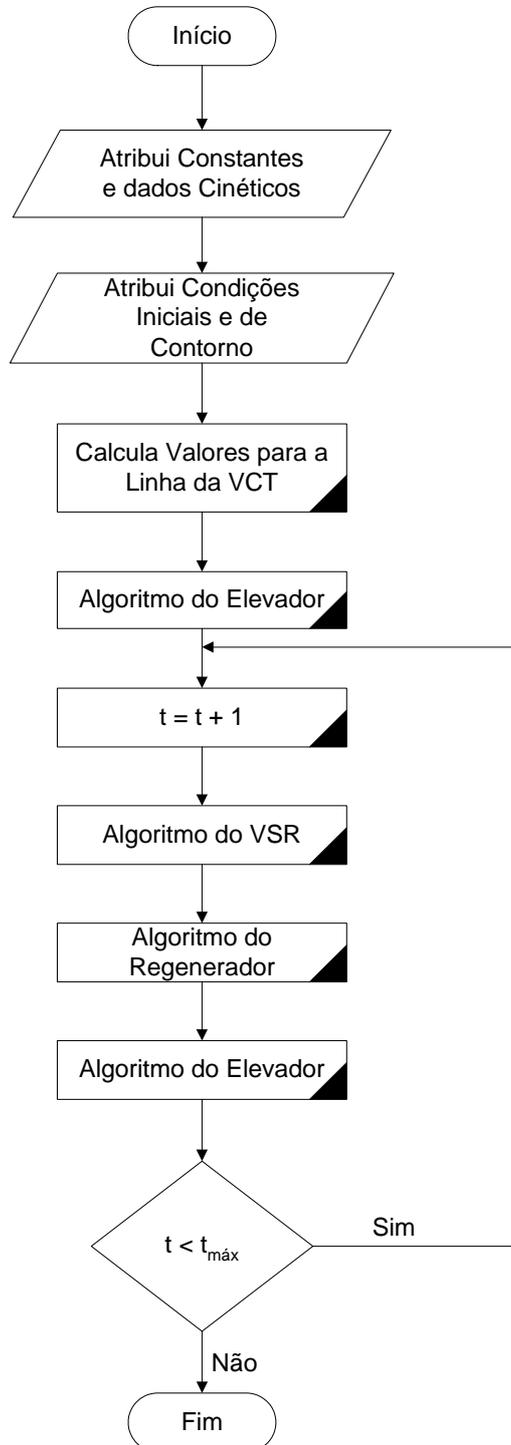


Figura 22 - Algoritmo da solução integrada, Erthal (2003)

5 VERIFICAÇÃO DO MODELO

Esta seção se destina à verificação do modelo desenvolvido através da comparação com resultados experimentais (Martignoni, 2000) e com outros modelos matemáticos Erthal (2003) e Souza (2004).

Inicialmente será feita uma comparação entre os resultados do modelo proposto para o elevador e os resultados apresentados por Erthal (2003). Posteriormente, os resultados do presente modelo serão comparados aos resultados encontrados por Souza (2004) e a valores experimentais de Martignoni (2000).

A Tabela 2 apresenta as principais condições operacionais e de contorno para o elevador (Martignoni, 2000) e que serão utilizadas nas comparações com os resultados dos modelos de Erthal (2003) e de Souza (2004).

Tabela 2 Condições de Contorno e Propriedades Utilizadas na Simulação (Martignoni, 2000)

Condições de Contorno	
Vazão Mássica Gasóleo(kg/h)	170
Vazão Mássica Vapor(kg/h)	11
Pressão na entrada do elevador (bar)	2,5
Temperatura de entrada do vapor d'água (K)	500
Temperatura de entrada do gasóleo (K)	500
Temperatura de entrada do catalisador (K)	993
Propriedades Termofísicas	
Massa específica do catalisador (kg/m ³)	1400
Calor específico do catalisador (kJ/kg K)	1,09
Massa específica do gasóleo (kg/m ³)	26
Massa específica do vapor d'água (kg/m ³)	0,7
Calor específico do vapor d'água (kJ/kg K)	2,0
Viscosidade dinâmica da fase gasosa (kg/m s)	1,4X10 ⁻⁵
Altura do elevador (m)	18
Diâmetro do elevador (m)	0,0508

5.1 COMPARAÇÃO COM RESULTADOS DO MODELO DE ERTHAL (2003)

Nesta seção são realizadas comparações com dados apresentados no trabalho de Erthal (2003), que utiliza um modelo cinético de quatro classes, unidimensional, com escoamento quase estático e vaporização instantânea. Serão feitas basicamente análises de sensibilidade do modelo cinético e do modelo de vaporização.

Para que os modelos possam ser comparados serão adotadas as mesmas condições de contorno (Tabela 2). Para efeito de comparação os seguintes modelos são considerados:

- a) Modelo cinético de quatro classes com vaporização instantânea (modelo original de Erthal (2003));
- b) Modelo cinético de quatro classes com vaporização ao longo do elevador;
- c) Modelo cinético de seis classes com vaporização ao longo do elevador;

Nessa seção será discutido o comportamento dos perfis de composição, velocidade e temperatura dos produtos ao longo do elevador, para as diferentes considerações citadas acima. Essa análise será feita dividindo tais considerações em dois grupos: o primeiro analisa a sensibilidade do modelo proposto com relação ao modelo de vaporização adotado e o segundo grupo analisa a sensibilidade com relação ao modelo cinético utilizado.

5.1.1 Modelo de Vaporização

A Figura 23 mostra o comportamento dos perfis da composição do gásóleo vaporizado ao longo do elevador para o modelo cinético de quatro classes com e sem vaporização instantânea.

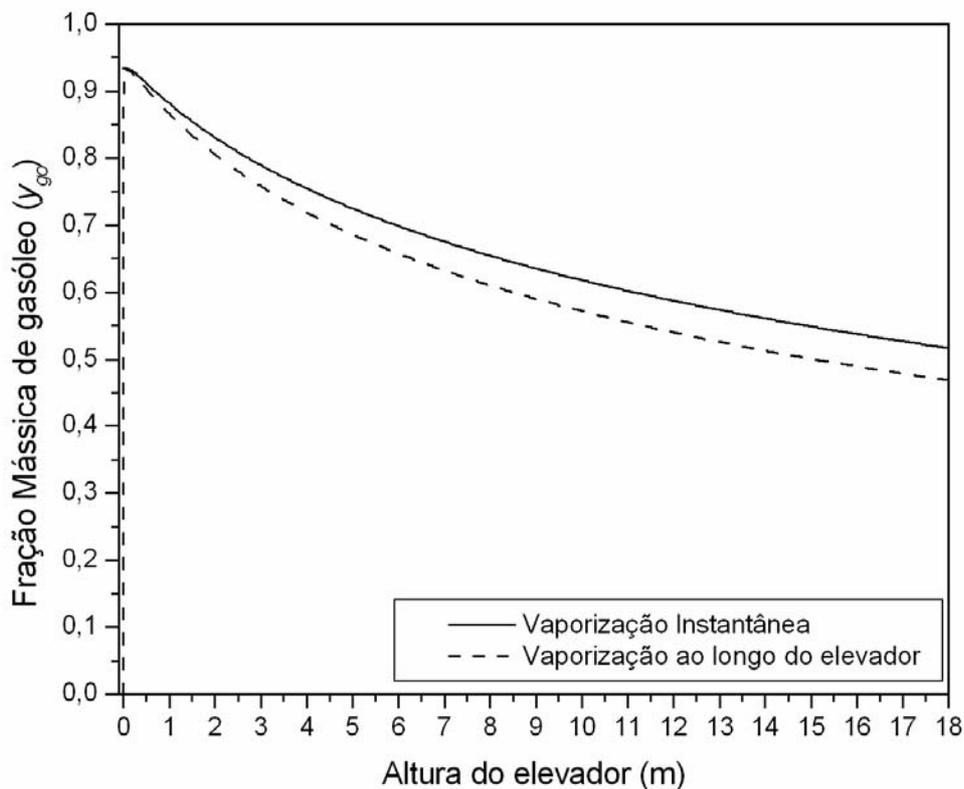


Figura 23 - Fração mássica de gásóleo vaporizado ao longo de todo o elevador para os modelos de vaporização instantânea e ao longo do elevador.

Observa-se uma diferença de aproximadamente 10% nos valores das composições no final do elevador entre o modelo de vaporização instantânea e o modelo que considera a vaporização ao longo do elevador. Esse consumo maior de gásóleo pode ser devido a que a temperatura de entrada do gásóleo no modelo que considera a vaporização instantânea ser menor que a temperatura de entrada no modelo que considera a vaporização ao longo do elevador, promovendo um menor número de reações de craqueamento e conseqüentemente um menor consumo de gásóleo. A partir da variação na altura do volume de controle (Δz), foi possível determinar que a vaporização se inicia com 0% da carga vaporizada, passando no primeiro volume de controle a 49% de toda a carga vaporizada. A vaporização cessa em um ponto localizado a aproximadamente 10 cm da base do elevador quando é atingida uma vaporização de 100% da carga. Pode ser verificado posteriormente que as reações de craqueamento só serão iniciadas a partir de toda a carga ser vaporizada. Tal fato pode ser observado na Figura 24 que amplia a região de entrada do elevador, onde pode ser observado que aproximadamente nos primeiros dez centímetros do elevador ocorre a vaporização.

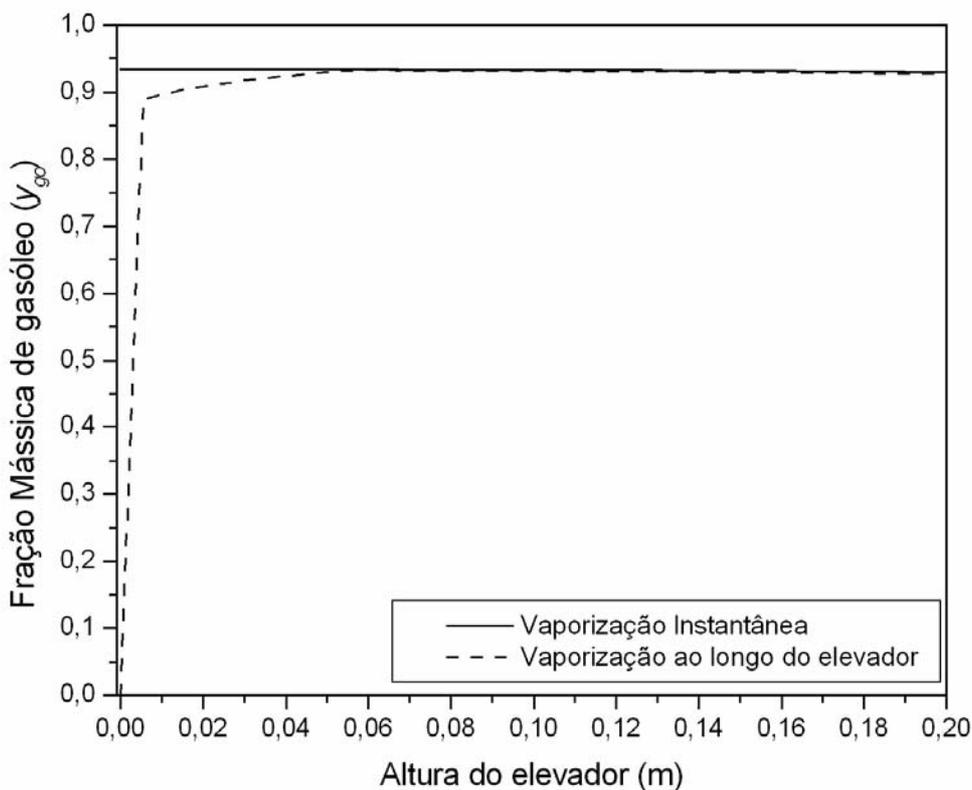


Figura 24 – Fração mássica de gásóleo vaporizado ao longo dos primeiros vinte centímetros do elevador para os modelos de vaporização instantânea e ao longo do elevador.

A fração mássica do gásóleo parte de zero e chega quase que instantaneamente a 0,89. Esse valor corresponde a aproximadamente 50% de todo o gásóleo. Os outros 11% correspondem ao vapor d’água. A vaporização continua quase linearmente até atingir 93% da fração mássica, onde o gásóleo estará completamente evaporado. A partir desse ponto iniciam-se as reações de craqueamento e a quantidade de gásóleo começa a reduzir. Já para o modelo de vaporização instantânea pode ser observado nas Figura 23 e Figura 24 que a fração mássica de gásóleo parte de 0,93, começando imediatamente sua redução devido as reações de craqueamento.

O início da formação da gasolina ocorre quase simultaneamente para os dois modelos de vaporização, como mostrado nas Figura 25 e Figura 26. Isto é devido à temperatura de entrada do gásóleo no modelo de vaporização ao longo do elevador ser superior a essa mesma temperatura para o modelo de vaporização instantânea (discutido abaixo) e conseqüentemente as reações de craqueamento para o modelo de vaporização ao longo do elevador são aceleradas.

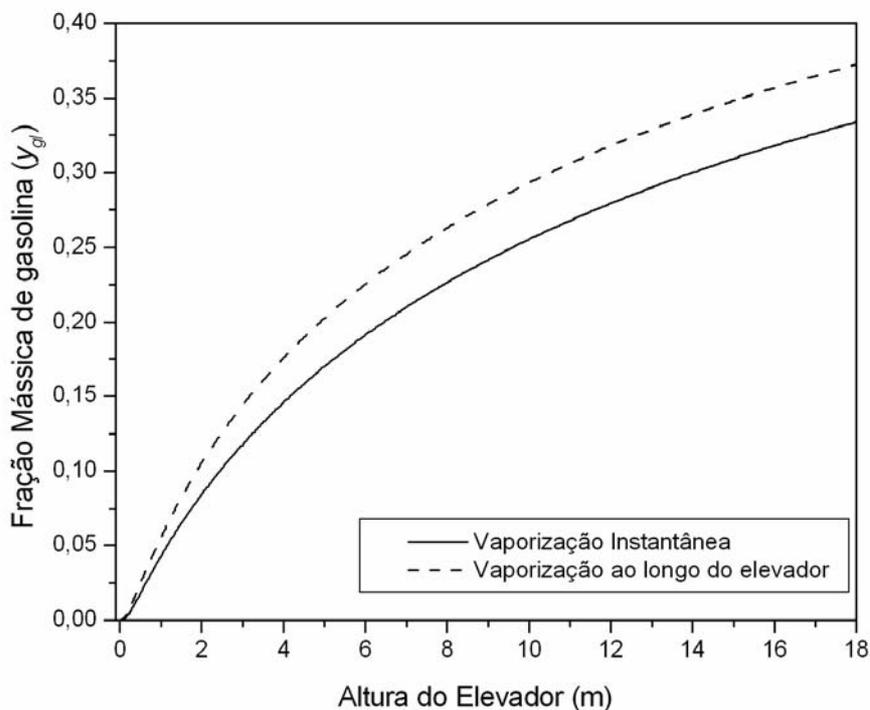


Figura 25 - Fração mássica de gasolina ao longo de todo o elevador para os modelos de vaporização instantânea e ao longo do elevador.

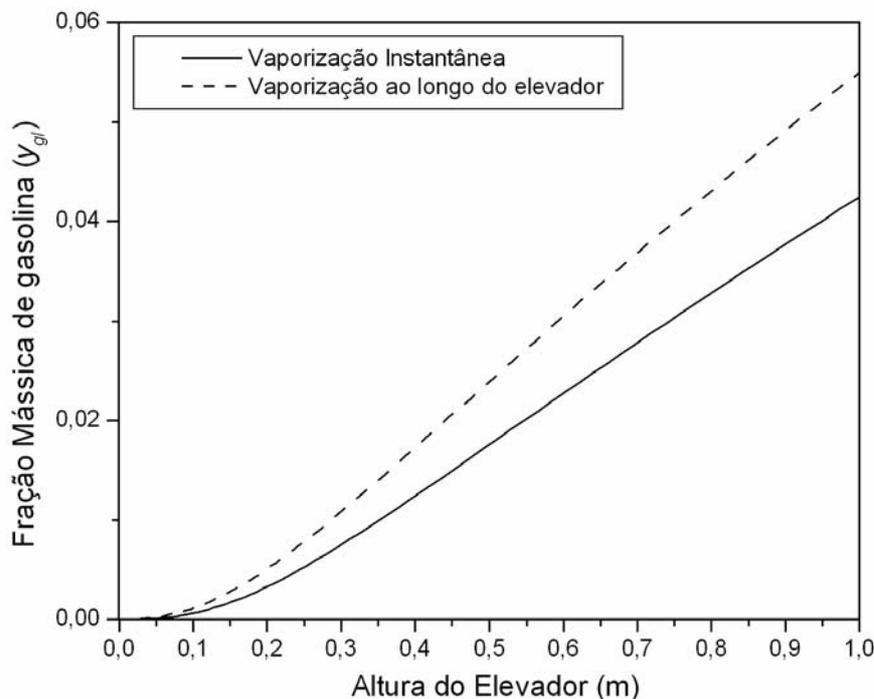


Figura 26 - Fração mássica de gasolina ao longo de um metro do elevador para os modelos de vaporização instantânea e ao longo do elevador.

A mesma tendência apresentada pela gasolina é observada para o gás combustível e coque – início da formação para os dois modelos no mesmo ponto. Além disso pode ser verificado que o modelo que considera a vaporização ao longo do elevador apresenta uma maior produção de gasolina e de gás combustível e um maior consumo de gasóleo. Mais uma vez isso ocorre devido a temperatura de operação do modelo de vaporização ao longo do elevador ser maior que para o modelo de vaporização instantânea. Essa diferença entre as temperaturas será discutida posteriormente.

Ao ser utilizado o modelo de vaporização ao longo do escoamento no elevador, a velocidade inicial é menor que a velocidade inicial do modelo que considera a vaporização instantânea. Ao vaporizar, a variação brusca de massa específica do fluido causa uma aceleração que faz com que a velocidade para o modelo proposto ultrapasse a velocidade do modelo de vaporização instantânea. Isso ocorre nos primeiros centímetros do elevador, onde essa variação é mais intensa. Posteriormente, o comportamento de ambas curvas torna-se semelhante, mas devido à aceleração inicial, a velocidade do fluido para o modelo proposto se

mantém superior. A Figura 27 mostra o comportamento da velocidade do fluido ao longo de todo o elevador para a vaporização instantânea e para a vaporização ao longo do elevador.

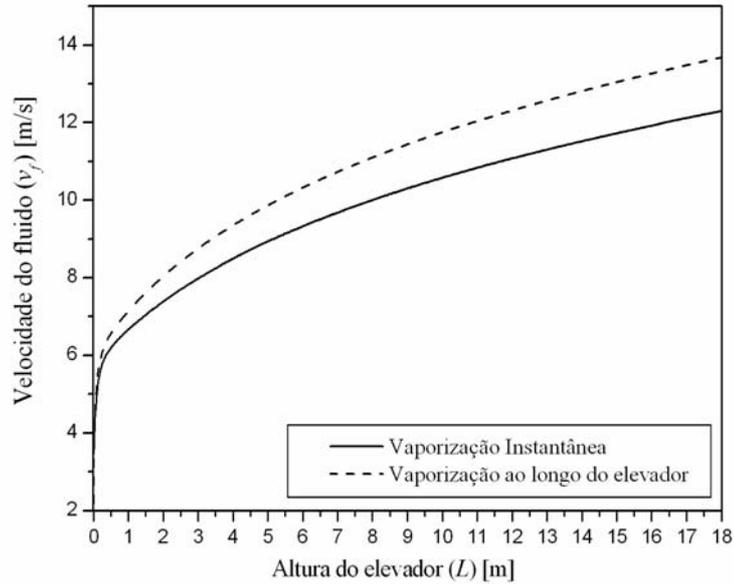


Figura 27 – Efeito da vaporização na variação da velocidade do fluido ao longo do elevador para o modelo cinético de quatro classes.

A Figura 28, destaca a velocidade ao longo dos primeiros vinte centímetros do elevador. Neste primeiro trecho a velocidade sofre um aumento brusco.

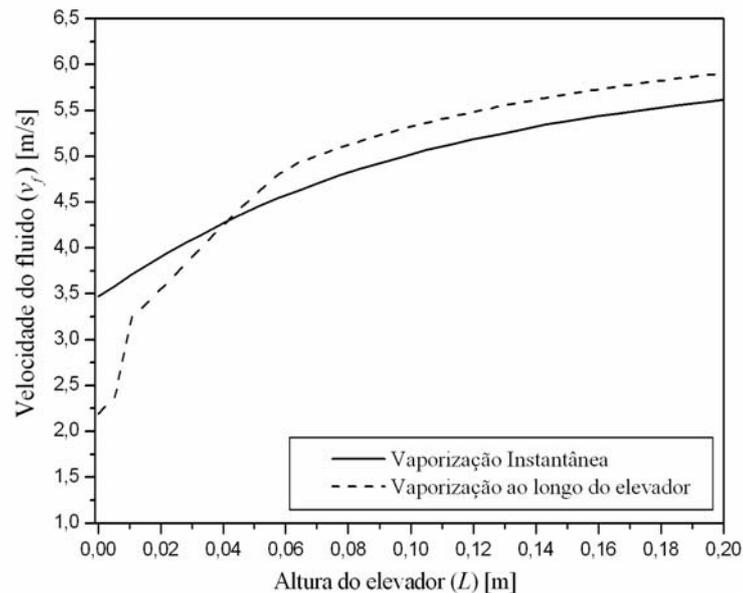


Figura 28 – Efeito da vaporização na variação da velocidade do fluido ao longo de um metro do elevador para o modelo cinético de quatro classes.

A temperatura inicial do fluido é maior no modelo que considera a vaporização ao longo do elevador. Essa diferença ocorre devido a equação utilizada para o cálculo da condição de entrada do gásóleo vaporizado pelo modelo de vaporização instantânea, que considera somente a pressão de saturação e algumas constantes empíricas (equação de Antoine). Já no modelo que considera a vaporização ao longo do elevador, a temperatura na entrada do elevador é igual à temperatura da carga e a vaporização inicia juntamente com o contanto com o catalisador.

A diferença de temperatura se acentua na região de vaporização, devido às trocas de calor entre as fases e às reações de craqueamento que ocorrem no elevador, como pode ser observado nas Figura 29 e Figura 30.

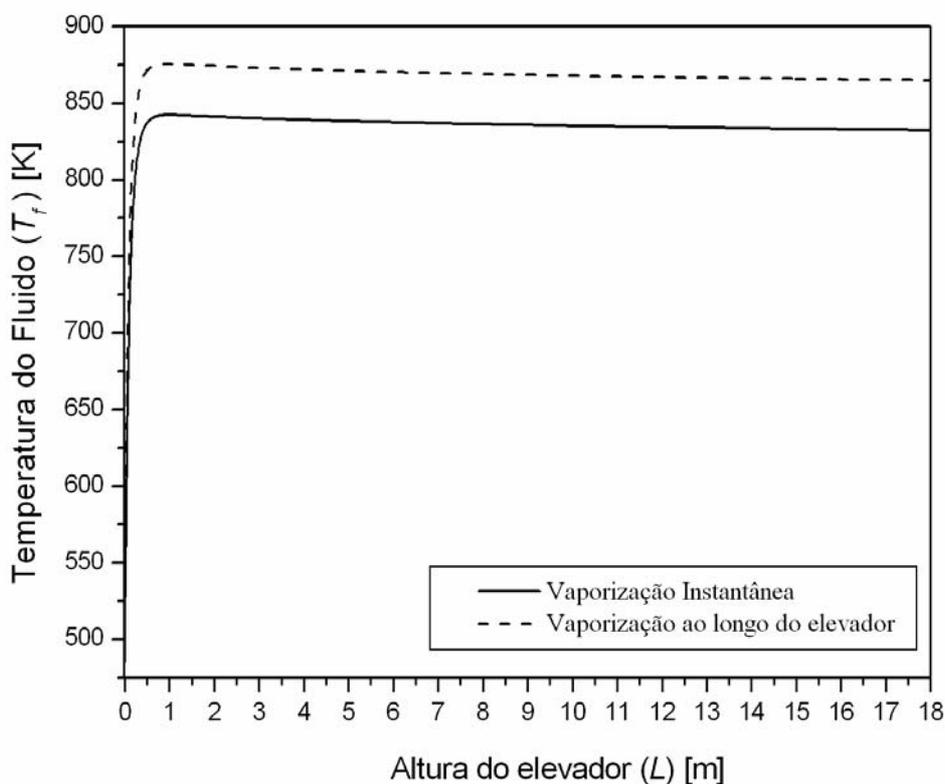


Figura 29 – Efeito da vaporização na variação da temperatura do fluido ao longo do elevador para o modelo cinético de quatro classes.

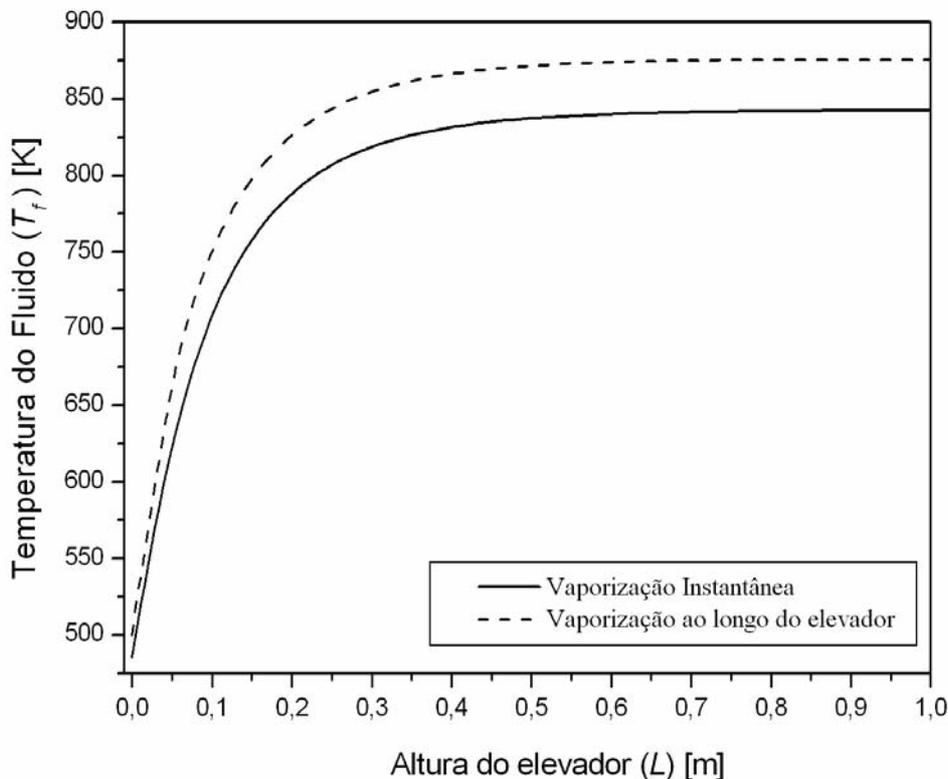


Figura 30 – Efeito da vaporização na variação da temperatura do fluido ao longo de um metro do elevador para o modelo cinético de quatro classes.

5.1.2 Modelo Cinético

Nesta seção, o comportamento dos perfis de composição dos produtos, de velocidade e de temperatura ao longo do elevador para os modelos cinéticos de quatro e seis classes são comparados. Para efeito de comparação no modelo de seis classes os valores referentes às composições de gasóleo e LCO serão agrupados em uma classe, e gás combustível e GLP em outra. Note que o modelo de seis classes e o modelo de quatro classes diferem apenas na divisão daquelas classes.

A comparação será realizada considerando os modelos de quatro e seis classes com vaporização ao longo do elevador. A Figura 31, mostra o comportamento dos perfis de composição do gasóleo ao longo do elevador.

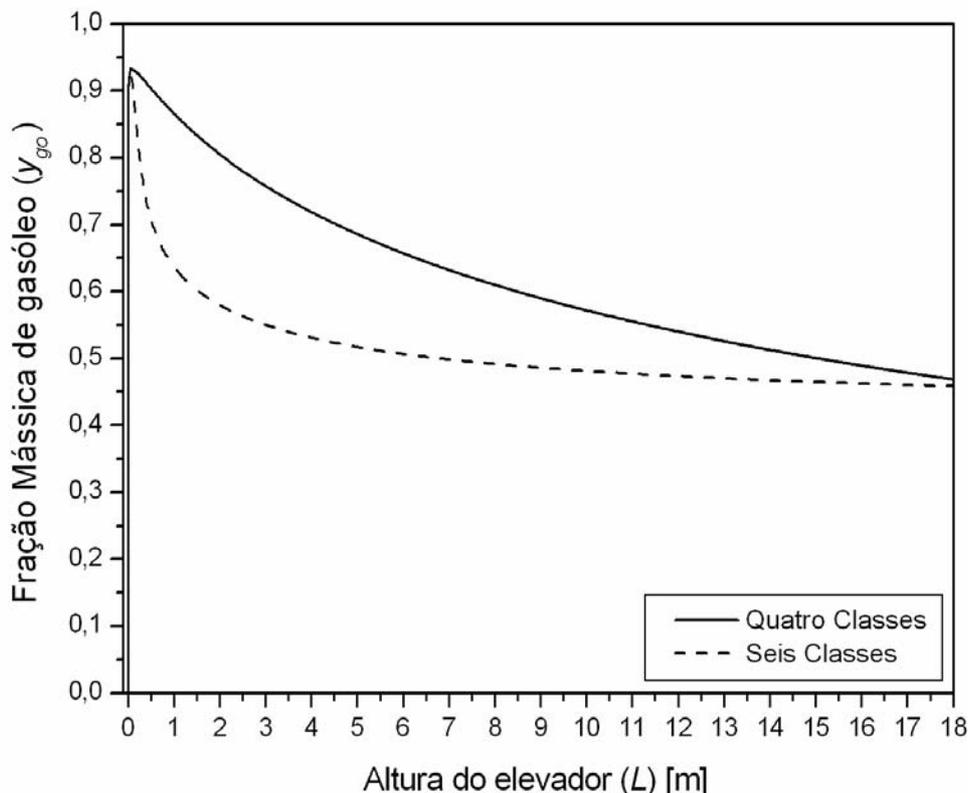


Figura 31 – Comparação entre as frações mássicas de gasóleo para os modelos de seis e quatro classes ao longo do elevador – vaporização ao longo do elevador.

Pode ser observado que em ambos os modelos cinéticos a composição de gasóleo vaporizado após a vaporização é praticamente a mesma. Ao ser iniciado o craqueamento, o modelo de seis classes tem a fração mássica de gasóleo reduzida bruscamente logo nos primeiros metros do elevador. A formulação deste modelo prioriza as reações de craqueamento na parte inicial do elevador, pois, a partir do quarto metro a fração mássica de gasóleo torna-se praticamente constante até o final do elevador. Para o modelo de quatro classes, a fração mássica de gasóleo decresce muito menos intensamente nos primeiros metros do elevador, mas continua decrescendo ao longo de todo o elevador. É interessante ser salientado que para ambos modelos, as frações mássicas finais do gasóleo estão bastante próximas.

A formação de gasolina apresenta comportamento semelhante ao do gasóleo. Em outras palavras a fração mássica nos primeiros metros do elevador para o modelo de seis classes cresce rapidamente, sendo formada praticamente toda a gasolina nessa região. A partir

do décimo metro do elevador seu valor pouco se altera, fato que não indica que para esse modelo não exista a necessidade do restante do elevador, pois não está sendo analisada uma altura ótima para o elevador e sim a variação de composição ao longo do elevador. O modelo cinético de quatro classes apresenta uma taxa de formação menos acentuada para a fração mássica da gasolina ao longo do elevador, como mostrado na Figura 32. As composições finais para ambos os modelos são bastante parecidas, sendo que a diferença é de apenas 3% quando comparadas à massa total no sistema.

O comportamento das frações mássicas do gás combustível ao longo do elevador é praticamente igual ao encontrado para a gasolina, como mostra a Figura 33. Mesmo parecendo que as frações mássicas no final do elevador para os diferentes modelos cinéticos são bastante distintas, quando se utiliza a massa total do sistema como base, essa diferença é de apenas 1,7%.

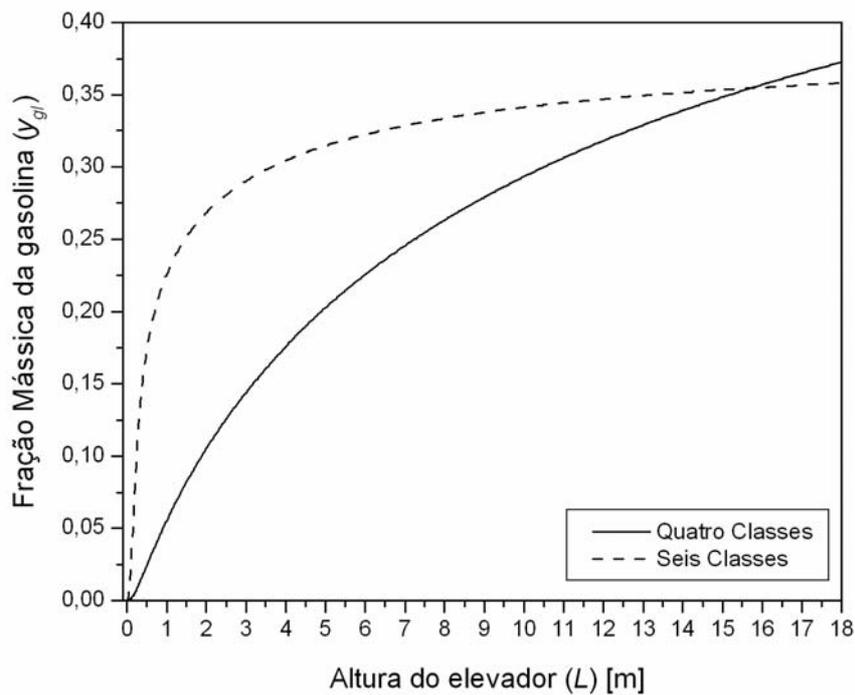


Figura 32 - Comparação entre as frações mássicas de gasolina para os modelos de seis e quatro classes ao longo do elevador – vaporização ao longo do elevador.

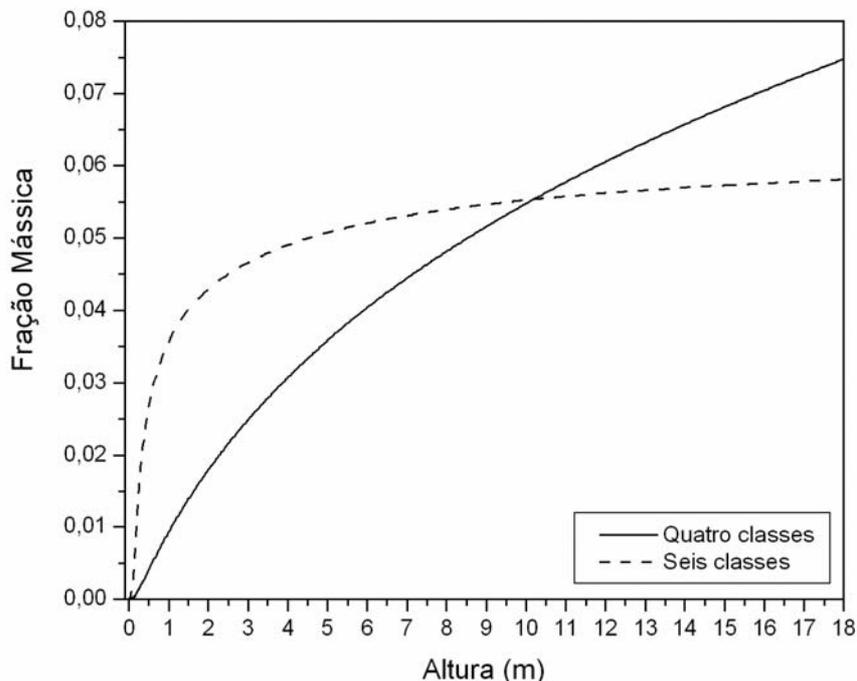


Figura 33 - Comparação entre as frações mássicas de gás combustível para os modelos de seis e quatro classes ao longo do elevador – vaporização ao longo do elevador.

Comparando os valores na saída do elevador, os resultados dos modelos cinéticos apresentam uma boa concordância. (ver Tabela 3).

Tabela 3 – Fração mássica dos diferentes produtos do craqueamento no final do elevador para os modelos cinéticos de quatro e seis classes.

	4 classes	6 classes	Diferença (%)
Gasóleo	0,4685	0,4587	0,98
Gasolina	0,3725	0,3429	2,96
Gás Combustível	0,0747	0,0581	0,16

Contudo, a partir das Figura 31, Figura 32 e Figura 33 pode ser observado que os perfis que representam as composições para o modelo cinético de seis classes apresentam um perfil assintótico, enquanto os perfis para o modelo de quatro classes apresentam uma derivada maior, ou seja, poderiam necessitar de um elevador maior para atingir a maior conversão possível para esse modelo. Por isso pode ser considerado que o modelo de seis classes representa melhor o craqueamento, pois como verificado a partir de dados experimentais (Martignoni, 2000) existe a tendência de uma maior formação de produtos nas regiões mais próximas a base do elevador, formando com isso um perfil assintótico.

As velocidades do modelo cinético de seis classes possuem uma maior aceleração na região próxima à base do elevador, sendo essa a região onde ocorre uma diminuição brusca da massa específica e as reações de craqueamento são mais intensas. Já para o modelo de quatro classes, a velocidade aumenta consideravelmente na região próxima a base do elevador, devido ao decréscimo acentuado da massa específica, mas não chega aos mesmos valores encontrados para o modelo de seis classes. Neste caso, as reações de craqueamento são mais distribuídas ao longo do elevador o que propicia uma aceleração maior na região posterior à base do elevador. Os perfis de velocidade ao longo do elevador para os modelos cinéticos de quatro e seis classes pode ser observado na Figura 34. Outro fator a ser observado na Figura 34 é que as velocidades finais para ambos os modelos cinéticos estão bem próximas.

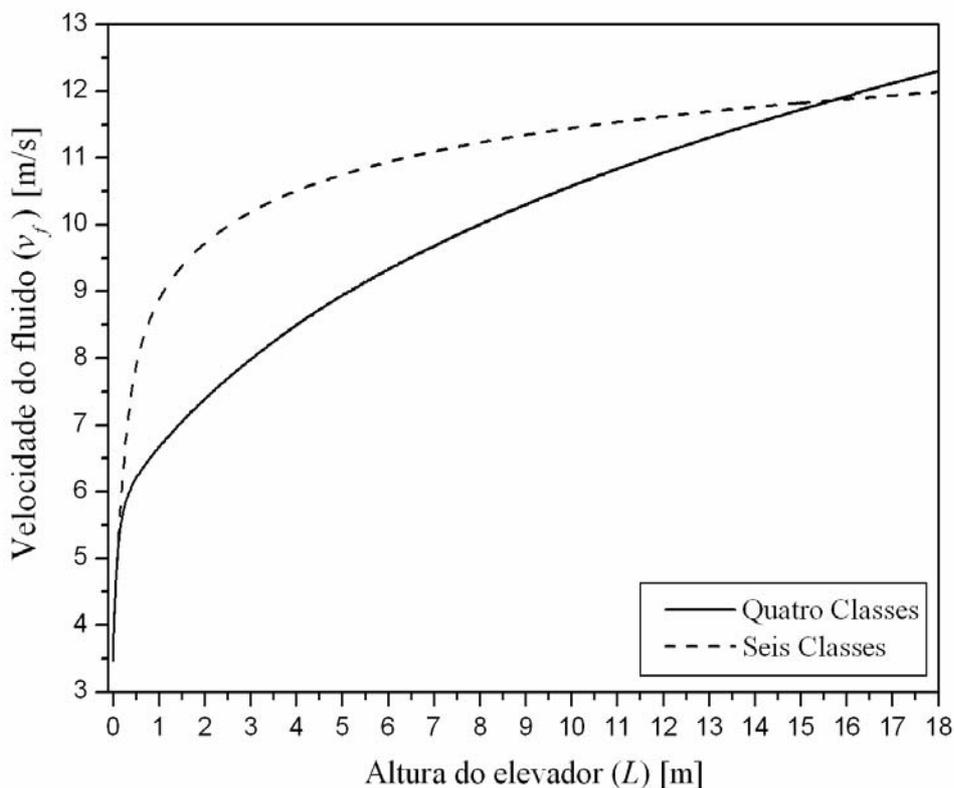


Figura 34 – Efeito do modelo cinético na variação da velocidade do fluido ao longo do elevador para o modelo de vaporização ao longo do elevador.

De acordo com as observações feitas com referencia a forma do perfil para as composições dos modelos cinéticos, os perfis de velocidade para ambos os modelos apresentam comportamento semelhante ao encontrado para os perfis de composição, ou seja para o modelo de quatro classes, o perfil está crescente ao longo do elevador da a impressão

de que existe a necessidade de um elevador mais longo para que as reações de craqueamento sejam concluídas. Enquanto para o modelo de seis classes nota-se a formação de um perfil tendendo a assintótico, o que indica que todas as reações já ocorreram.

Verificando os perfis de temperatura, nota-se que o modelo de seis classes considera que a maior parte das reações de craqueamento ocorrem na região próxima à base do elevador. O perfil de temperatura é quase vertical nesta região, mudando bruscamente de inclinação e tornando-se praticamente horizontal logo após os primeiros centímetros do elevador. Após esta região a variação é pequena. Para o modelo de quatro classes, o comportamento nos primeiros metros do elevador é bastante semelhante ao discutido para o modelo de seis classes, mas após a mudança da inclinação da curva, esta começa a declinar devido às reações de sobre-craqueamento que em sua maioria são exotérmicas. Tal comportamento pode ser observado na Figura 35.

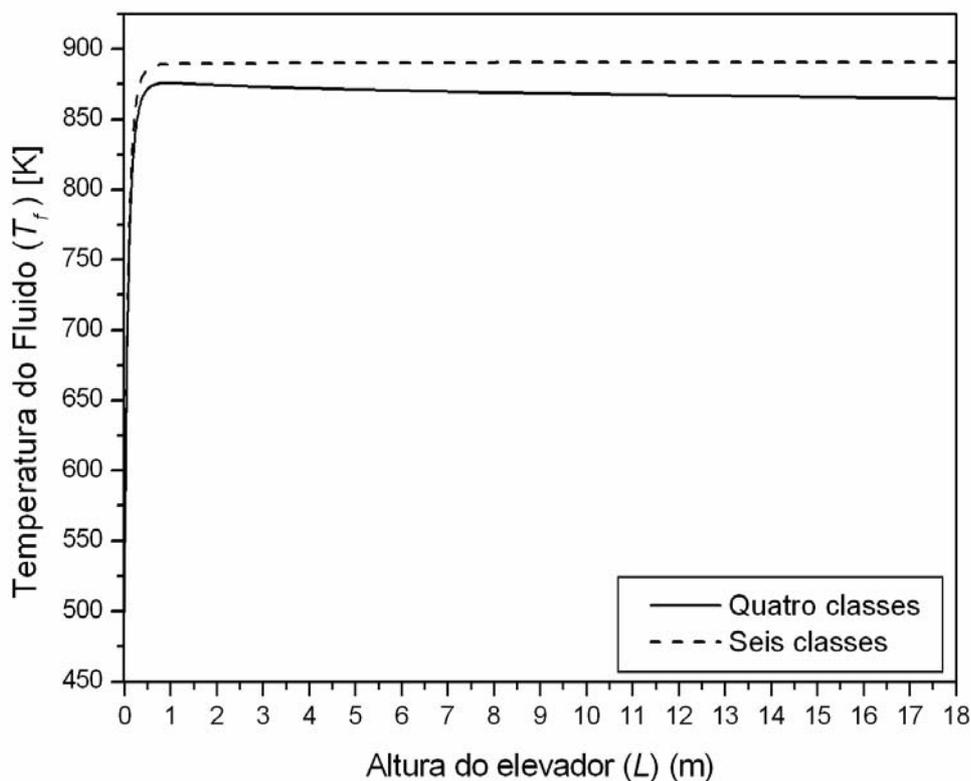


Figura 35 – Efeito do modelo cinético na variação da temperatura do fluido ao longo do elevador para o modelo que considera a vaporização ao longo do elevador.

5.2 COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS E DO MODELO DE SOUZA (2004)

As comparações serão conduzidas com base na operação de uma planta piloto de FCC da PETROBRAS, localizada em São Mateus do Sul-PR (Martignoni, 2000). Souza (2004) utilizou os mesmos dados para validação de seu modelo. As condições de operação, medidas na base do elevador, são mostradas na Tabela 1. As Figura 36 e Figura 37 mostram uma comparação das composições obtidas experimentalmente e pelo presente modelo (modelo de seis classes com vaporização ao longo do elevador) na saída do elevador para diferentes alturas.

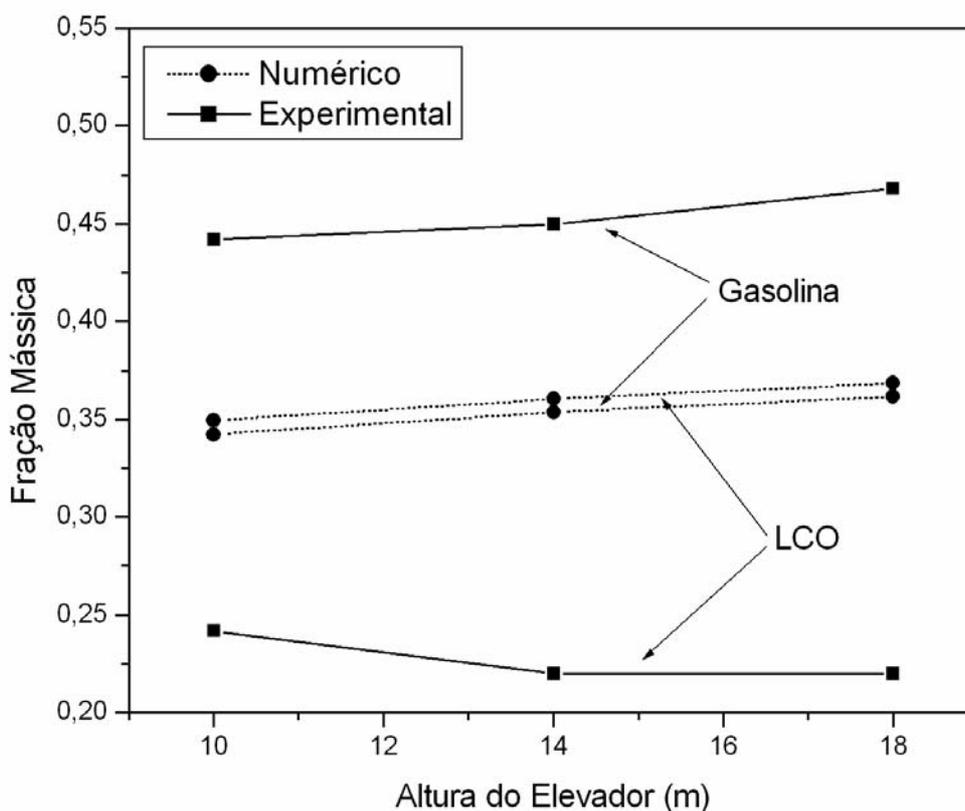


Figura 36 – Frações mássicas de gasolina e LCO. Comparação com resultados experimentais para diferentes alturas do elevador.

Nota-se que os valores numéricos estão distintos dos experimentais. Como as constantes cinéticas são dependentes da carga e do tipo de catalisador empregado, acredita-se que as discrepâncias devem-se a uma carga diferente daquela considerada no modelo de Martignoni (2000).

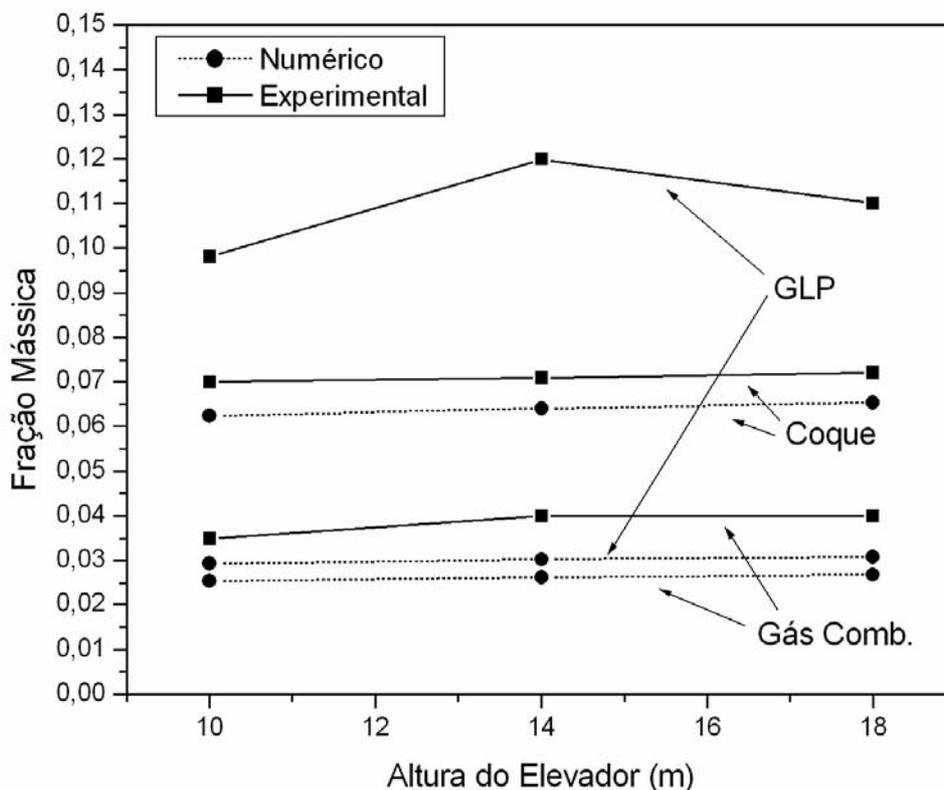


Figura 37 – Frações mássicas de GLP, coque e Gás combustível. Comparação com resultados experimentais para diferentes alturas do elevador.

Como forma de corrigir as discrepâncias entre os resultados experimentais e numéricos, Souza (2004) propôs um ajuste para o modelo cinético de seis classes de Martignoni (2000). Os valores utilizados por Souza (2004) são os seguintes: 0,687, 2,994, 5,084, 14,349, 5,189 e 5,854, que foram calculadas através da solução de um problema inverso de estimativa de parâmetros que usa dados experimentais cedidos pela SIX/PETROBRAS. O primeiro valor multiplica a equação (37), enquanto que os demais multiplicam cada uma das constantes de reação (equação (51)).

Uma nova comparação foi então realizada considerando estas novas constantes. E os resultados são mostrados nas Figura 38 e Figura 39. Os resultados de Souza (2004) são também mostrados. Nota-se que após a correção houve uma aproximação significativa entre os resultados experimentais e os numéricos. É importante ressaltar que o ajuste efetuado por Souza (2004) foi realizado para um modelo bidimensional e incompressível, diferente do presente modelo, unidimensional e compressível.

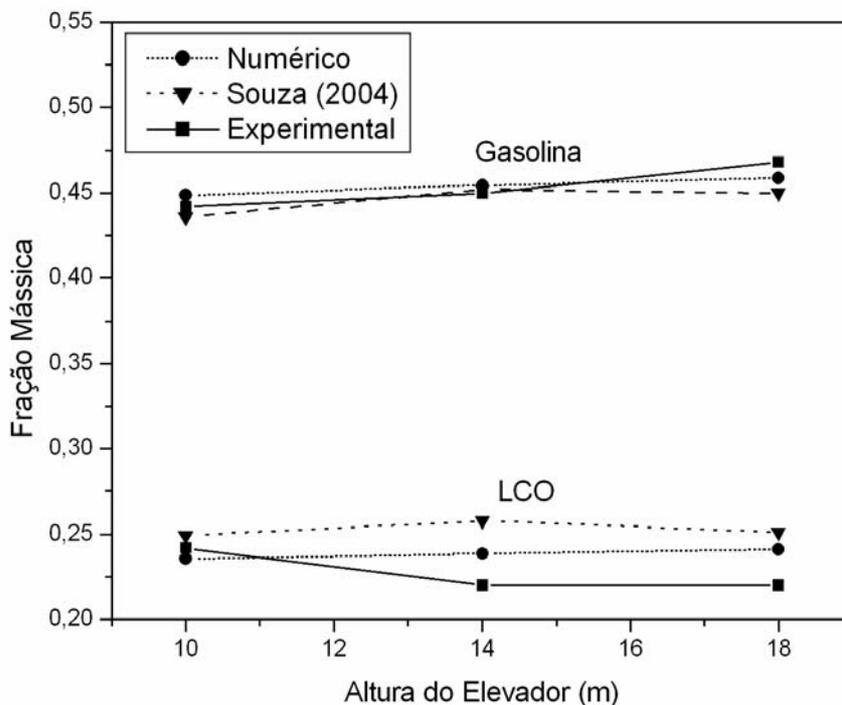


Figura 38 – Frações mássicas de gasolina e LCO. Comparação com resultados experimentais para diferentes alturas do elevador com constantes ajustadas.

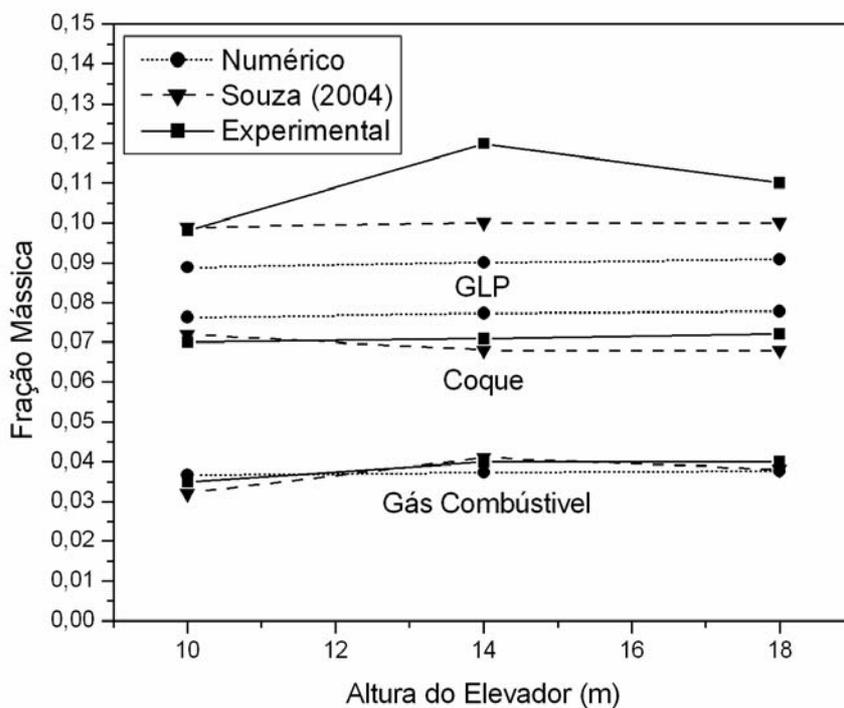


Figura 39 – Comparação das classes GLP, Gás Combustível e Coque com resultados experimentais para diferentes alturas do elevador com constantes ajustadas.

5.3 AVALIAÇÃO DO MODELO DE SEIS CLASSES CORRIGIDO

A partir de agora, somente o modelo ajustado será empregado. A Figura 40 mostra a evolução das frações das composições ao longo do elevador. Verifica-se que os maiores gradientes acontecem próximo à base do elevador, ou seja, onde as reações predominam. Após quatro metros de altura as variações das frações são pequenas.

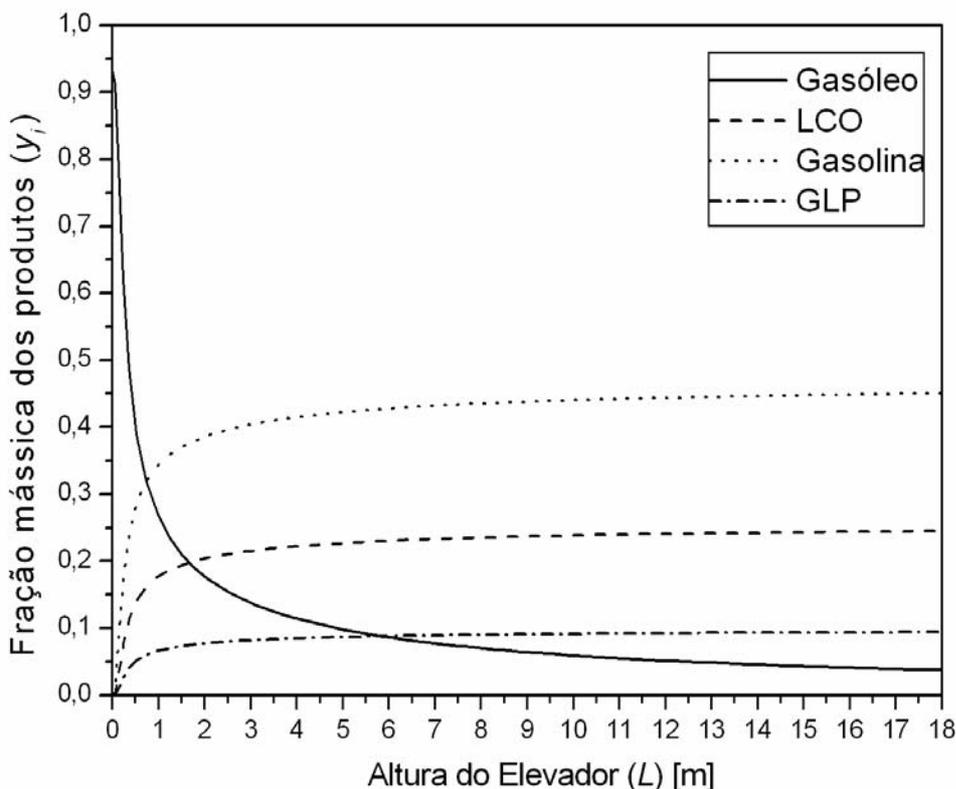


Figura 40 – Frações mássicas das principais classes ao longo do elevador.

A Figura 41 apresenta os perfis de velocidade ao longo do elevador. Pode-se notar uma aceleração das fases, próxima à base do elevador, devido à variação da massa específica da fase gasosa. A velocidade menor do catalisador indica que este está sendo arrastado pelos gases.

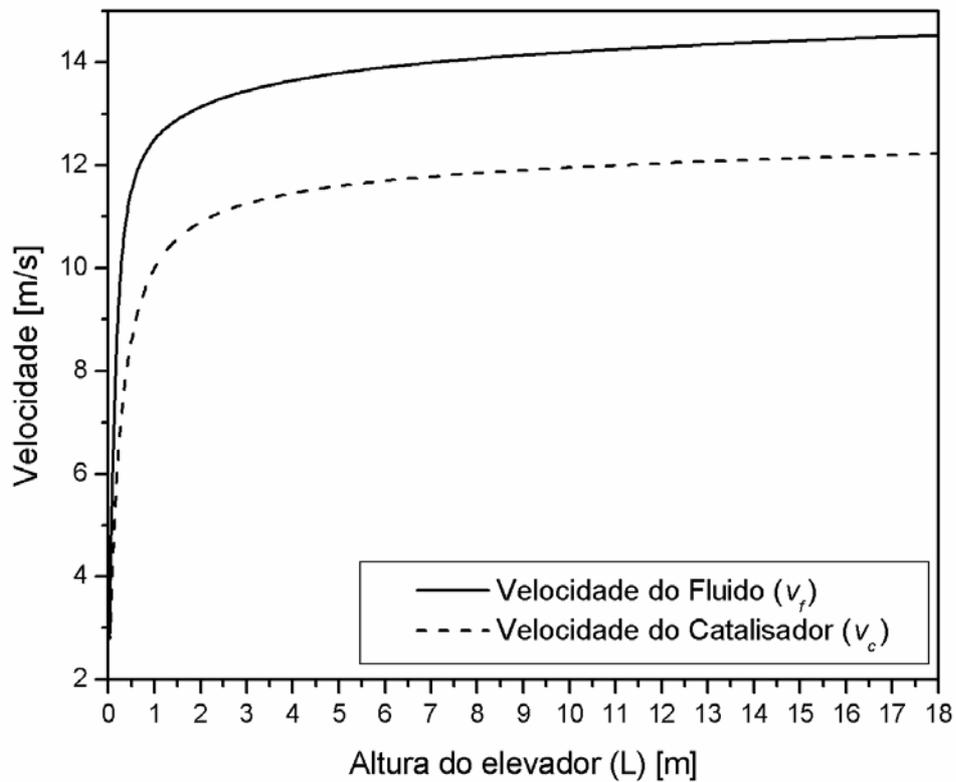


Figura 41 – Velocidades das fases sólida e fluida ao longo do elevador.

Foi verificado que as velocidades, com a inclusão das constantes de ajuste cinético propostas por Souza (2004), estão acima das velocidades encontradas em resultados experimentais (Martignoni, 2000). A razão mais provável para que isso ocorra é que as equações são interdependentes na solução do modelo, e a inclusão das constantes de ajuste cinético pode provocar um deslocamento das soluções do sistema de equações.

6 POTENCIALIDADES DO MODELO

As potencialidades do modelo serão analisadas em dois grupos distintos, inicialmente serão alteradas alguns parâmetros no modelo do elevador e verificadas as respostas a essas alterações, posteriormente serão analisadas as respostas de todo o conversor as alterações no modelo do cinético e de vaporização do elevador.

6.1 POTENCIALIDADES DO MODELO DO ELEVADOR

Com o objetivo de analisar as respostas do modelo do elevador e tomando como base estudos realizados por Martignoni (2000), foram feitos uma série de testes para verificar sensibilidade do modelo em relação a determinadas variáveis do processo. Para a realização desses testes foi alterado o valor de uma única variável por vez.

O modelo utilizado nesta análise considera a vaporização ocorrendo ao longo do escoamento e o modelo cinético de seis classes.

6.1.1 Vazão de Catalisador

Para a presente análise, foi variada a vazão de entrada do catalisador no elevador, com objetivo de verificar as respostas do simulador a essa variação. Foram utilizadas três vazões de catalisador no teste 1000, 1500 e 2000 kg/h de catalisador. Todos os demais parâmetros permaneceram inalterados.

A mudança na vazão de catalisador tem influência direta na taxa de conversão dos compostos, pois aumenta um dos principais parâmetros de controle do elevador, a razão de catalisador – gasóleo. Isto proporciona maior superfície livre do catalisador para que ocorra o craqueamento. O aumento na vazão de catalisador aumenta a conversão de gasolina, mesmo considerando que quanto maior a vazão de catalisador, menor será o tempo de residência da carga no elevador. Essa diminuição no tempo de residência tende a reduzir a conversão global, o que não ocorre devido ao aumento da área de contato entre o catalisador e a carga, como mostra a Figura 42.

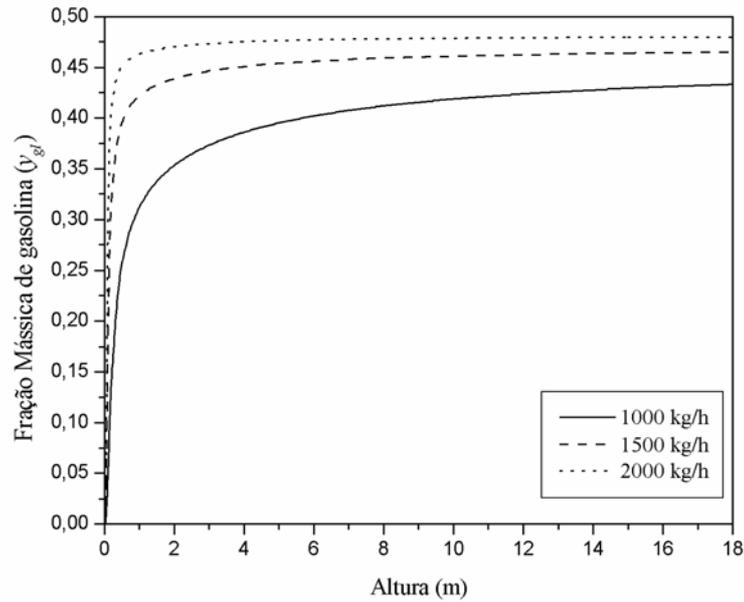


Figura 42 – Fração mássica de gasolina ao longo do elevador para três diferentes vazões de catalisador.

O coque apresenta exatamente o mesmo comportamento da gasolina com o aumento da vazão de catalisador, pois, há um aumento da conversão com aumento da vazão de catalisador.

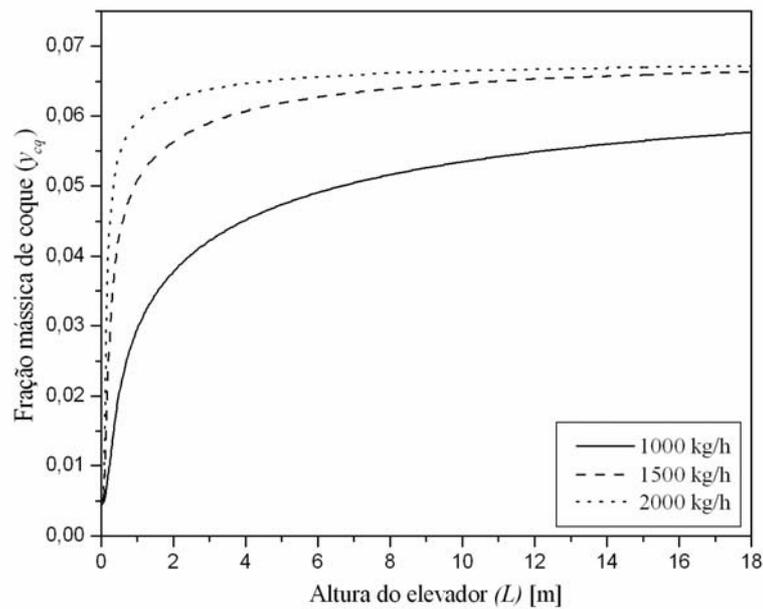


Figura 43 – Variação da fração mássica de coque para diferentes vazões mássicas de catalisador.

O aumento na vazão de catalisador aumenta a velocidade do fluido, e diminui o tempo de residência do catalisador e dos produtos no elevador como mostrado na Figura 44.

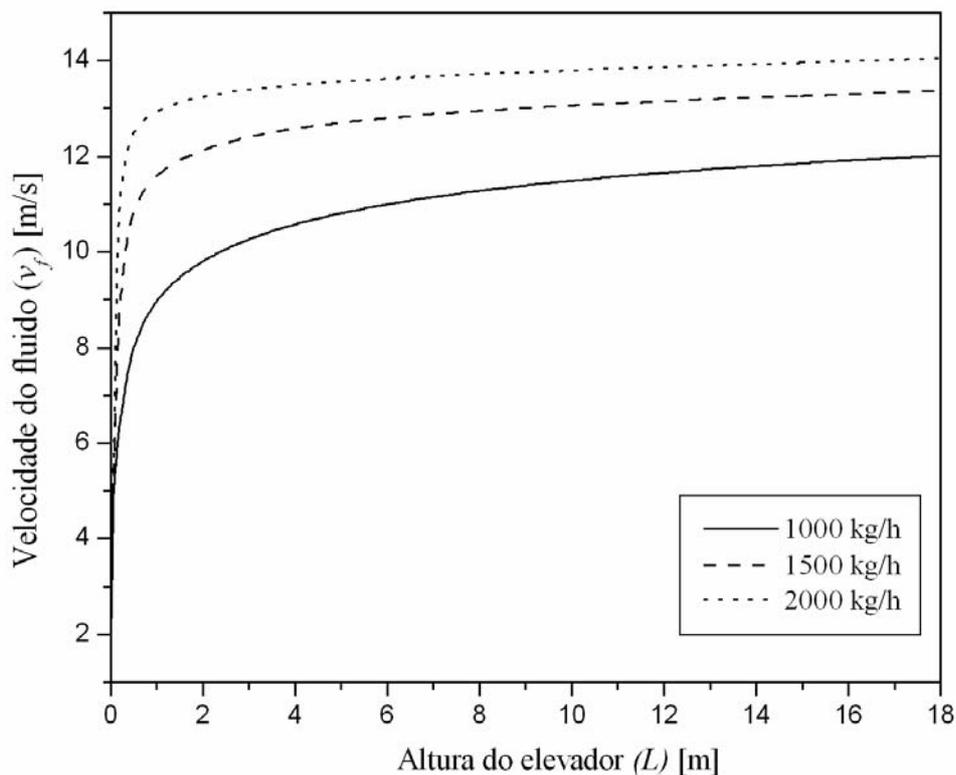


Figura 44 – Variação na velocidade do fluido ao longo do elevador para diferentes vazões de catalisador no elevador.

Como o catalisador é injetado na base do elevador com uma temperatura maior que a da carga o aumento da vazão de catalisador aumentará a temperatura do fluido. O catalisador fornecerá o calor necessário para que as reações, em grande maioria endotérmicas, ocorram. O catalisador a alta temperatura entra em contato com o gásóleo líquido a uma temperatura bem menor, fazendo com que este vaporize quase que instantaneamente. A partir desse ponto, as fases atingem uma temperatura de equilíbrio que se mantém praticamente constante até a saída do elevador. O equilíbrio na temperatura do fluido, após ter atingido seu ponto máximo, ocorre ainda na porção inicial do elevador, pois após essa região, o catalisador já reduziu consideravelmente sua atividade e praticamente não existe mais absorção de calor, necessário para que as reações endotérmicas ocorram.

A Figura 45 apresenta o comportamento dos perfis de temperatura para o fluido. A Figura está em escala logarítmica para melhorar a observação da região próxima à base do elevador.

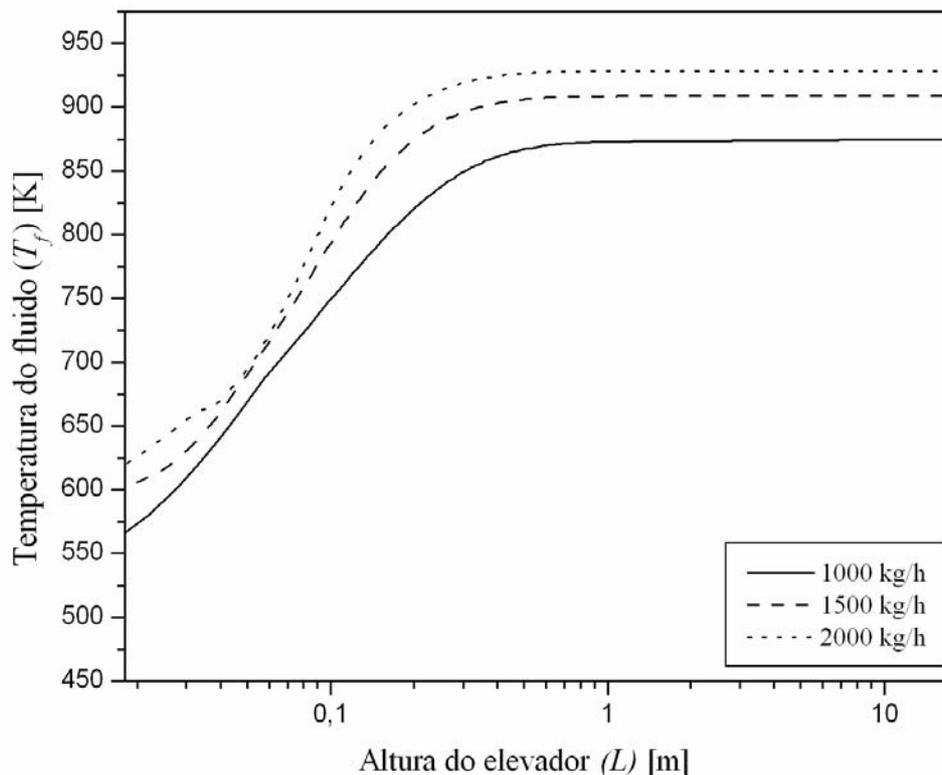


Figura 45 – Variação na temperatura do fluido ao longo do elevador para diferentes vazões de catalisador no elevador – escala logarítmica.

6.1.2 Vazão de Gasóleo

Para a presente análise, foi variada a vazão de entrada do gasóleo no elevador, com objetivo de verificar as respostas do simulador a essa variação. Foram utilizadas três vazões de gasóleo, 100, 170 e 240 kg/h.

O efeito na fração mássica da gasolina é o inverso do observado com a variação da vazão de catalisador, como mostrado na Figura 46. O aumento da vazão de gasóleo diminui a formação de gasolina em termos de porcentagem, mas não em valores absolutos. Provavelmente exista uma razão entre catalisador e carga, para a qual tem-se a máxima conversão, mas isso dependerá de várias condições do sistema, por exemplo, da qualidade da carga e da seletividade do catalisador.

O principal fator que contribui para a queda da taxa de conversão é uma menor razão entre a vazão de catalisador e de gásóleo. Outras prováveis causas para que a conversão diminua são: aumento da vazão de gásóleo na entrada, mantendo constante a vazão de vapor fará com que a carga não será bem dispersa; O aumento da vazão de gásóleo na entrada do elevador que causa a diminuição do tempo de residência dos produtos no elevador.

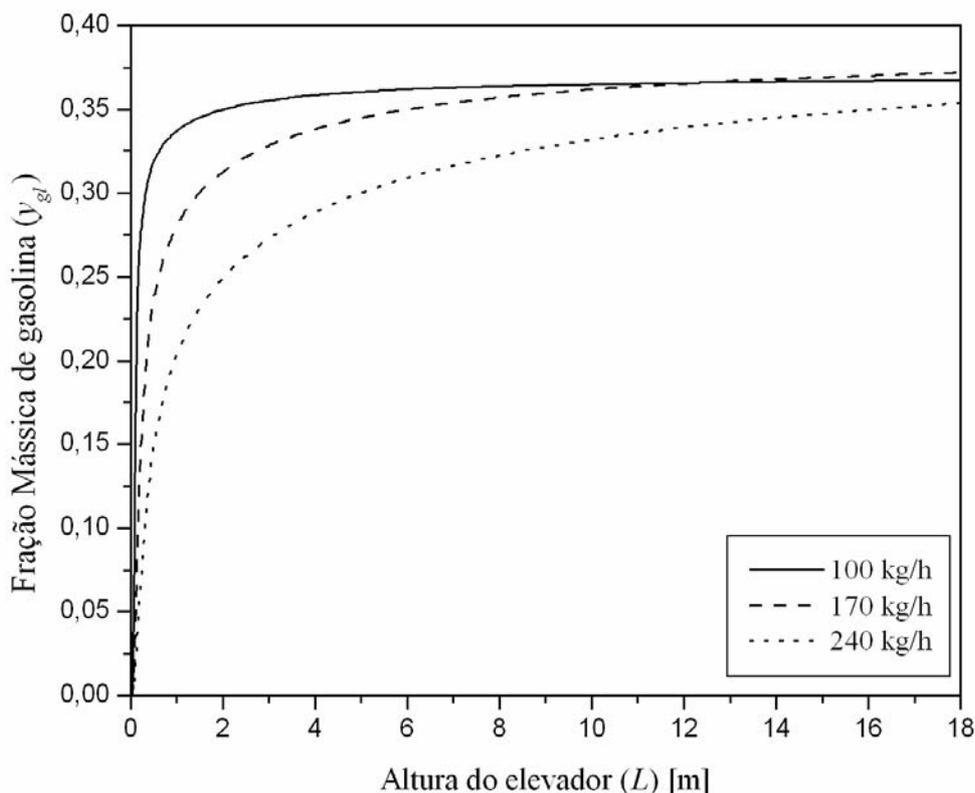


Figura 46 – Variação na fração mássica de gasolina ao longo do elevador para diferentes vazões de gásóleo.

É interessante ressaltar que quando a vazão de gásóleo diminui a conversão aumenta. Entretanto, a gasolina, composta por compostos carbônicos de cadeias relativamente maiores, em relação às outras classes, sofrerá um sobre craqueamento após atingir um valor de conversão máximo, gerando assim uma taxa de conversão negativa a partir daí.

A formação de coque (Figura 47) segue a mesma tendência apresentada para a gasolina; quanto maior a vazão de gásóleo menor a taxa de formação. Note que a sua formação é alta na porção inicial do elevador e diminui consideravelmente a partir de então. Sabe-se que todas as classes tendem a formar coque através do sobre craqueamento, mas é

visível que essa tendência não mantém altos níveis de conversão, uma vez que a atividade catalítica é sensivelmente reduzida logo nos primeiros centímetros do elevador, devido à alta taxa de formação dos compostos nessa região.

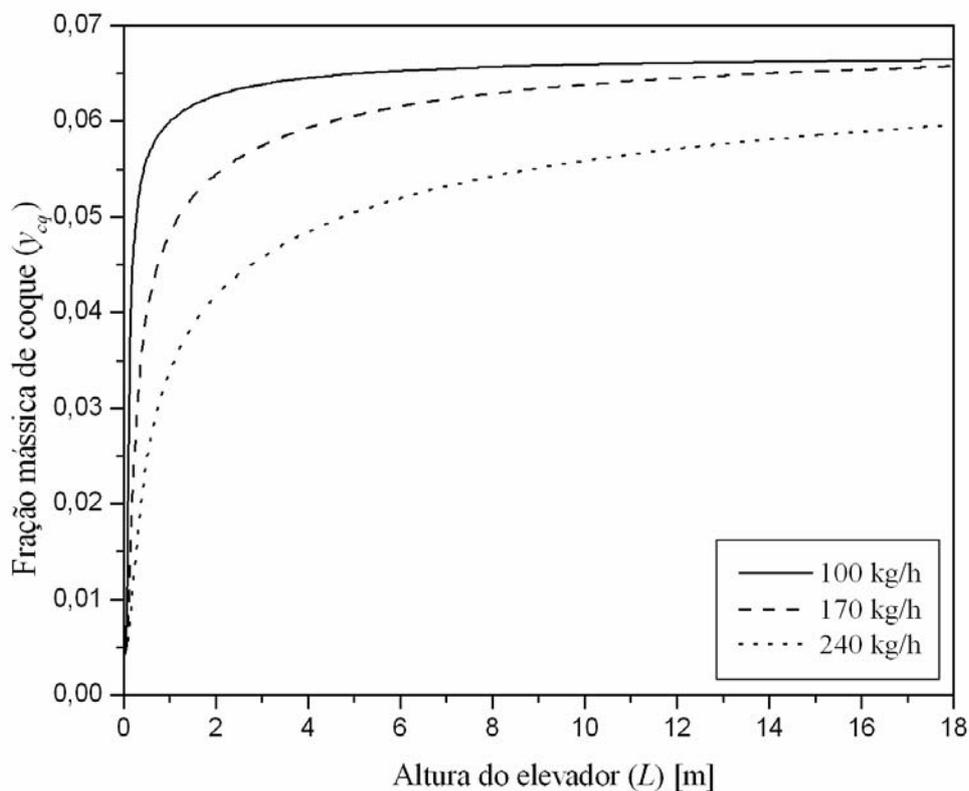


Figura 47 – Variação na fração mássica de coque ao longo do elevador para diferentes vazões de gasóleo.

Com relação à velocidade do fluido, vale lembrar que existe uma relação direta entre o seu valor e a vazão de gasóleo, como mostrado nas Figura 48. Uma maior vazão de gasóleo significa um tempo de residência menor dos gases no elevador, e conseqüentemente, menos tempo para que as reações ocorram.

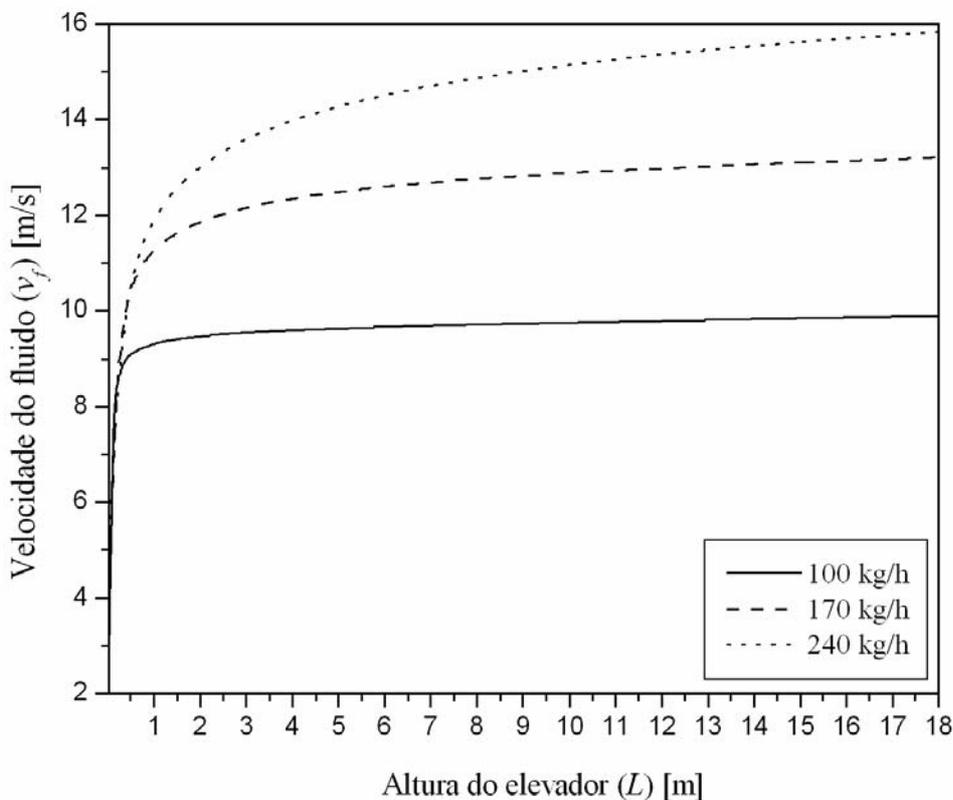


Figura 48 – Variação na velocidade do fluido ao longo do elevador para diferentes vazões de gásóleo.

6.1.3 Razão Catalisador/Gasóleo na entrada do elevador (RCO)

A partir de diversas simulações foi encontrada uma razão entre o catalisador e gásóleo que apresenta uma maior conversão de gásóleo em produtos, e que a partir desta praticamente não existe incremento na formação de produto com o aumento do RCO, essa razão é de aproximadamente 7,5 e será utilizada nas simulações para verificação das potencialidades do conversor.

A Figura 49 mostra a variação na formação/consumo de produtos com relação a variação na razão entre o gásóleo e o catalisador na entrada do elevador. Onde pode ser verificado que o ponto ótimo está localizado próximo a um RCO em torno de 7,5.

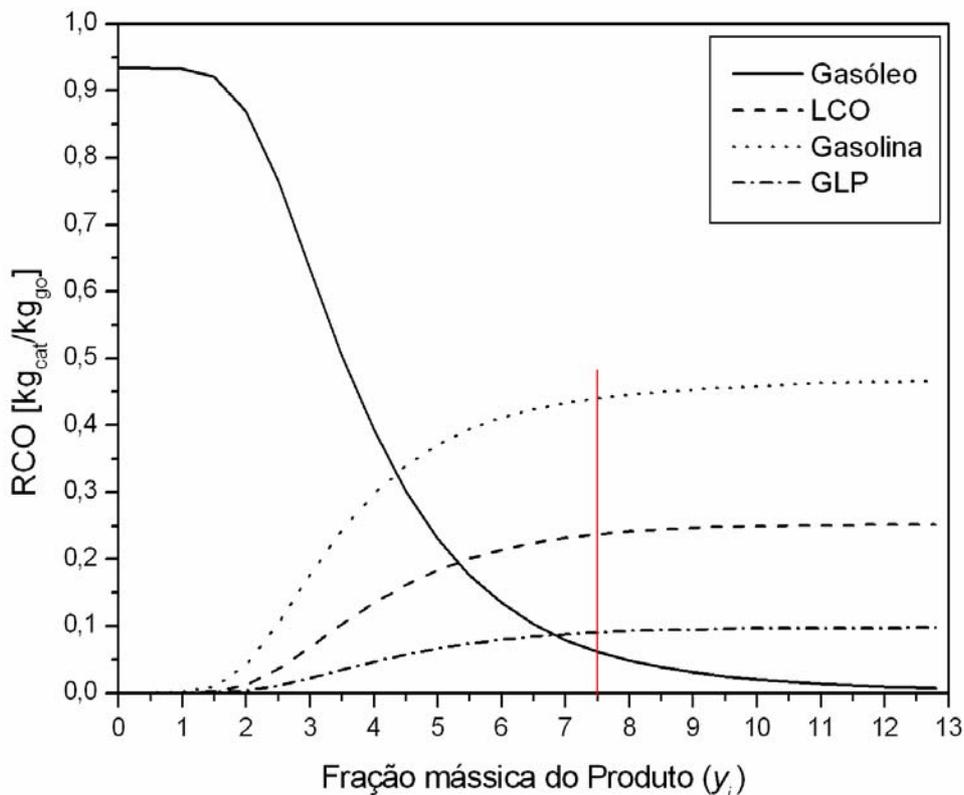


Figura 49 – Variação na composição dos produtos de acordo com a variação da razão entre o catalisador e o gásóleo na entrada do elevador.

6.2 POTENCIALIDADES DO MODELO DO CONVERSOR

Esta seção tem como propósito mostrar a evolução de algumas variáveis no tempo a partir de uma condição inicial. A Figura 50 mostra as temperaturas do regenerador, da saída do elevador e do vaso separador/retificador. Nota-se que a temperatura na saída do elevador responde quase que instantaneamente à qualquer variação na temperatura do regenerador, pois o tempo de residência do catalisador no elevador é bem menor que nos demais equipamentos. Já no vaso separador/retificador, as variações da temperatura do catalisador proveniente do elevador não são sentidas imediatamente, devido à inércia térmica decorrente da grande quantidade de catalisador presente naquele equipamento.

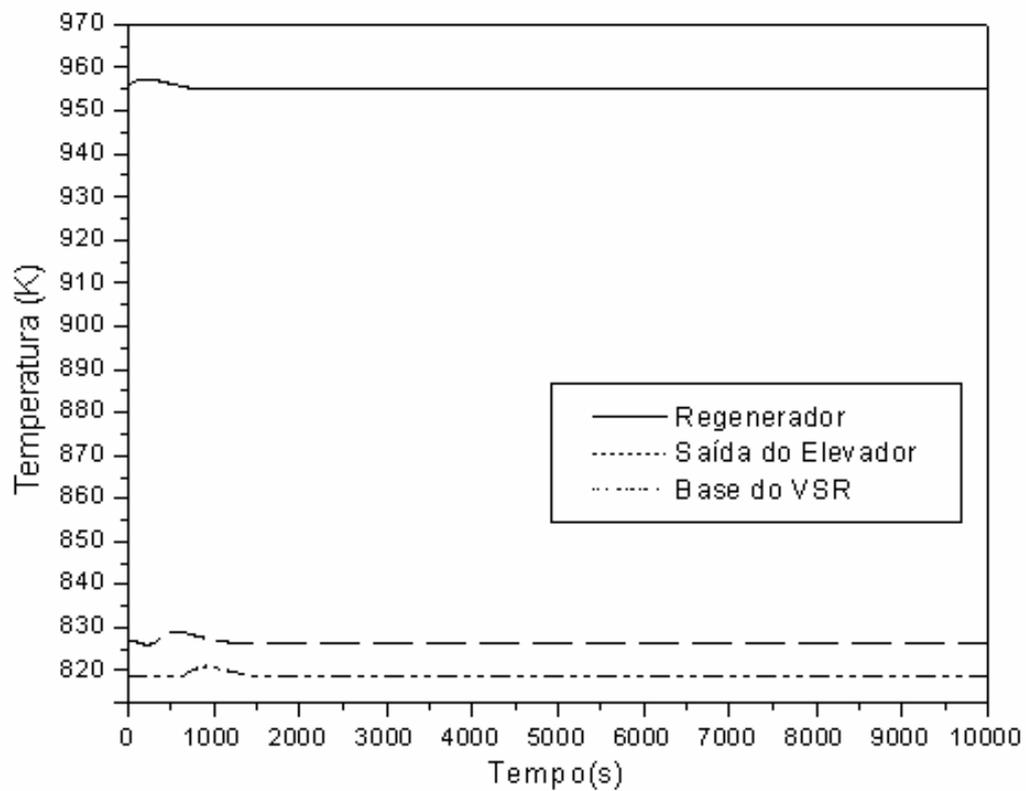


Figura 50 – Temperaturas no conversor.

A temperatura na saída do elevador é menor que a temperatura na saída do regenerador devido à energia utilizada para a vaporização da carga e para as reações de craqueamento.

A Figura 51 mostra a evolução da composição dos gases resultantes da combustão e oxidação do CO (CO , CO_2 e O_2) na região densa do regenerador.

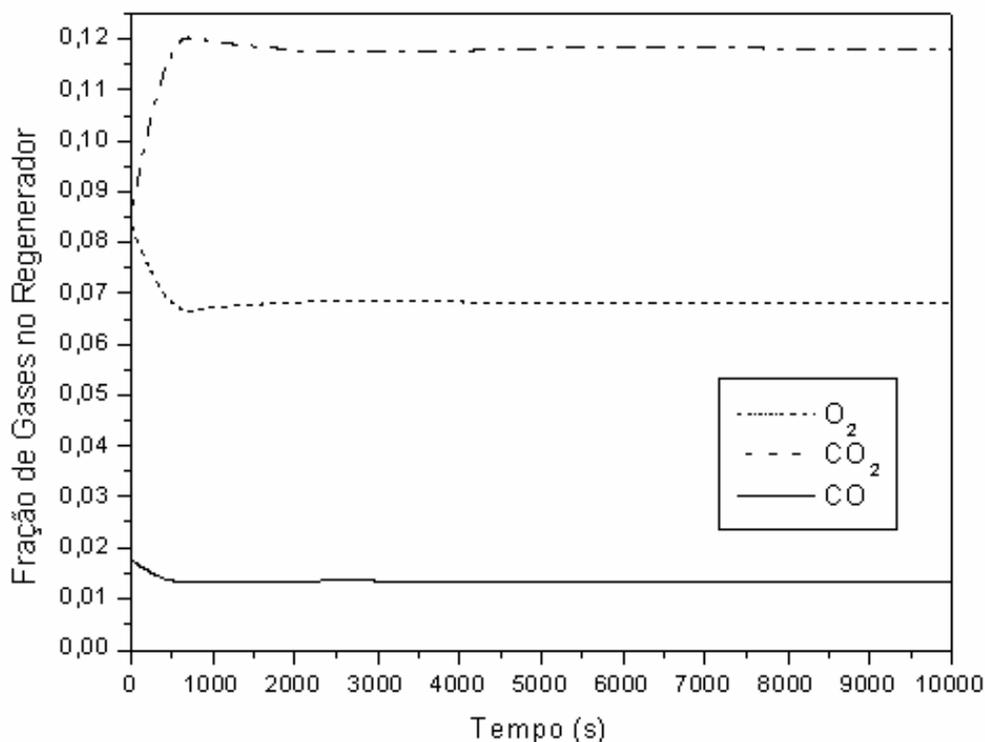


Figura 51 – Frações de gases no regenerador.

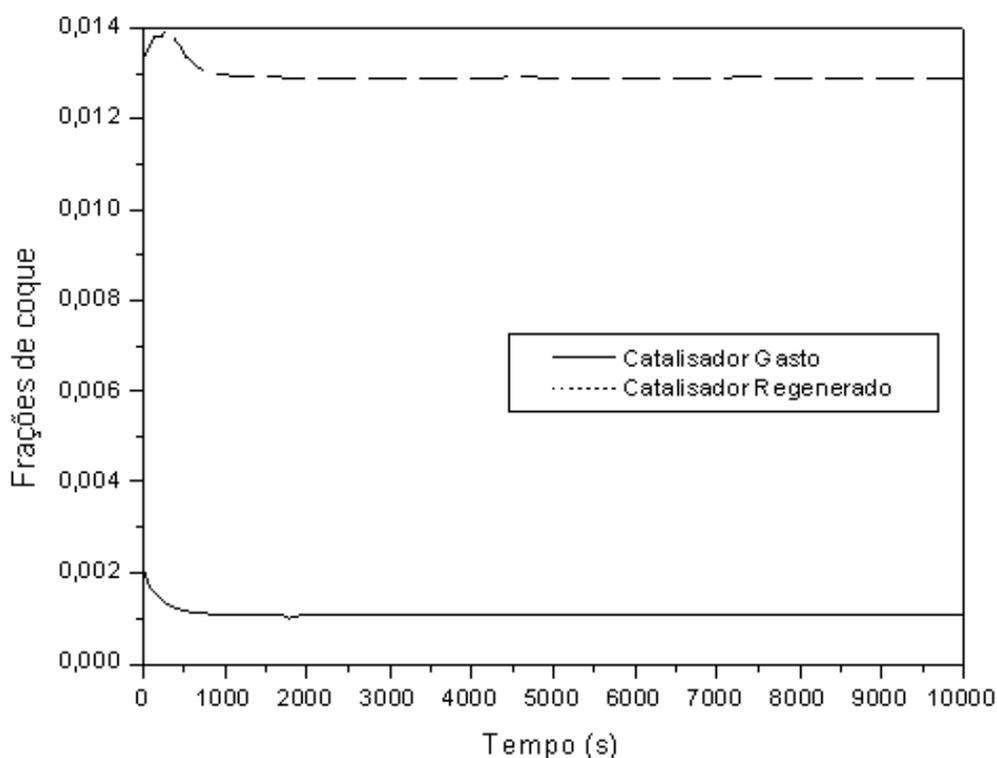


Figura 52 – Teor de coque nos catalisador gasto e regenerado.

Conforme ilustrado nas Figura 50, Figura 51 e Figura 52, o comportamento do teor de coque no catalisador depende da temperatura do catalisador regenerado e do tempo de residência no elevador. Nos instantes iniciais, o aumento da temperatura do regenerador compensa a redução na vazão de catalisador através do elevador e o teor de coque no catalisador sofre um aumento. Com a temperatura do regenerador chegando ao máximo, para uma menor vazão de catalisador regenerado, a influência de um menor tempo de residência no elevador se torna mais importante que a temperatura na geração de coque. Devido a esses fatores e ainda ao baixo teor de coque no catalisador regenerado, existe uma alteração no balanço de coque no vaso separador, que não é sentida imediatamente devido a grande quantidade de catalisador existente nesse local. A partir do momento onde a vazão de catalisador regenerado passa a não ser tão significativa, o comportamento do teor de coque no catalisador passa a depender mais significativamente do teor de coque no catalisador regenerado.

A Figura 53 mostra a evolução das vazões de catalisador gasto e regenerado ao longo do tempo, que se deve basicamente às variações das pressões no vaso separador/retificador e no regenerador ilustradas na Figura 54.

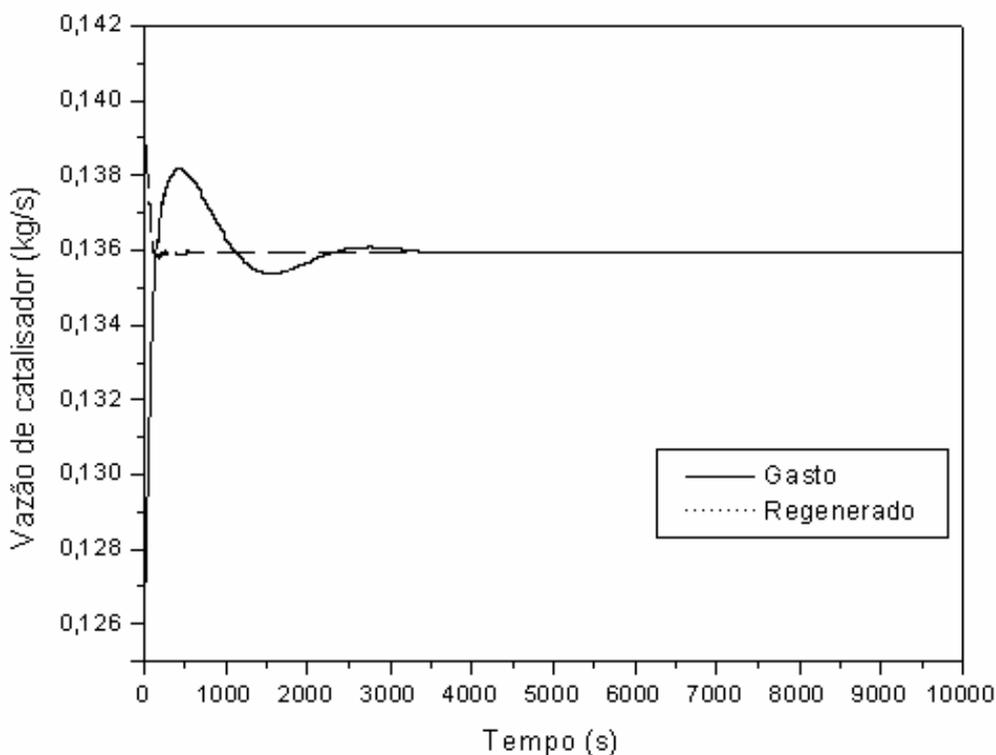


Figura 53 - Vazões de catalisador gasto e regenerado

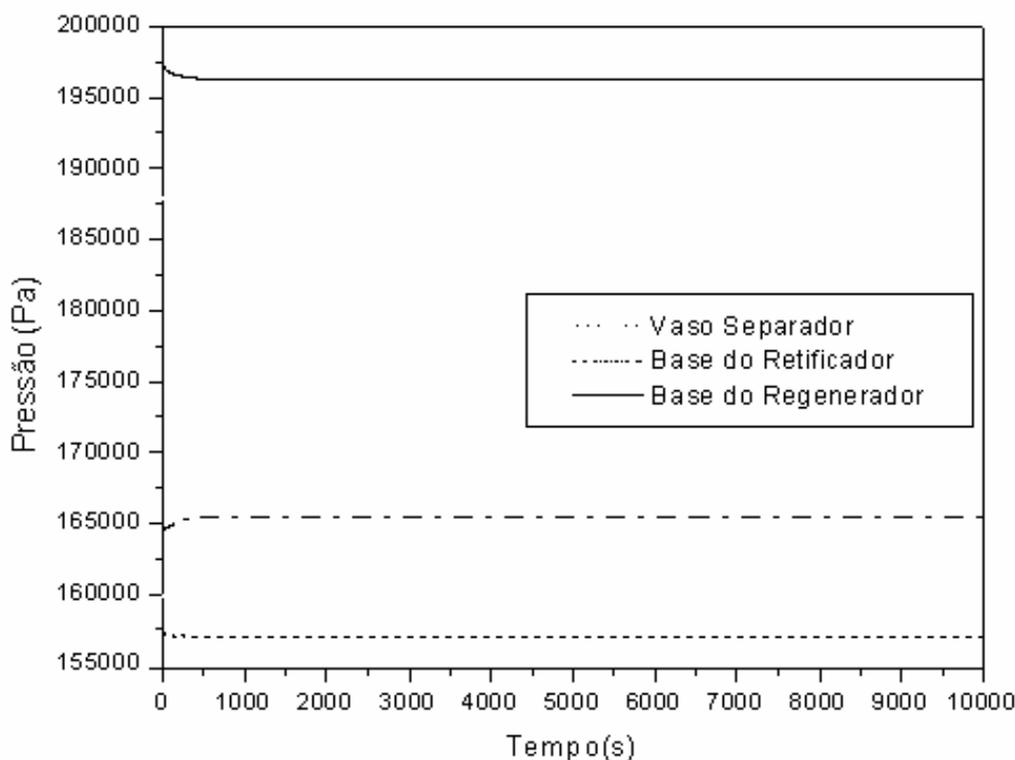


Figura 54 – Pressões no conversor

Nota-se que nos primeiros instantes (Figura 54), a pressão inicial dentro do regenerador assume seu maior valor, mas começa a diminuir com o decorrer do tempo. Já a pressão no retificador assume seu menor valor nos instantes iniciais, apresentando uma tendência de aumento no decorrer do tempo. Esse diferencial de pressão elevado no início da simulação provoca um aumento na vazão de catalisador gasto através da VCN (Figura 53). A pressão no vaso separador sofre um pequeno distúrbio nos instantes iniciais, mas logo estabiliza, contudo a vazão de catalisador regenerado através da VCT diminui com a diminuição da pressão no regenerador.

Na Figura 55 é mostrada a razão entre a vazão de coque e de ar de alimentação que entram no regenerador. Este parâmetro serviu como referência para que fosse avaliado por Erthal (2003) se o regime estacionário havia sido atingido durante as simulações uma vez que essa foi a última variável a estabilizar. Como a taxa de queima no regenerador pode variar em função da variação da vazão de catalisador e/ou do teor de coque, se esta relação não for constante ainda persiste um desequilíbrio no conversor.

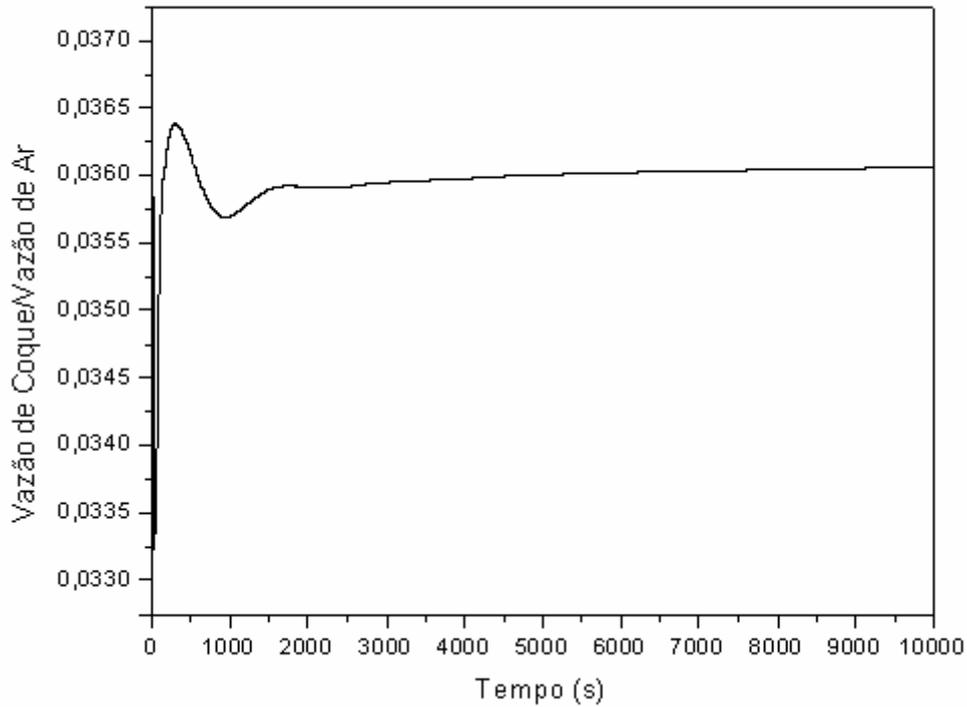


Figura 55 – Razão entre a vazão de coque e de ar na entrada do regenerador.

Para o modelo do conversor o tempo computacional é bastante elevado, pois são necessários praticamente três segundos para cada segundo simulado, esse fato pode ser devido aos modelos do vaso separador/retificador e do regenerador que necessitam de um passo de tempo de 0,14 segundo para que possam ser utilizados, ou ao modelo do elevador, que por utilizar métodos iterativos é bastante lento. Por isso o modelo como está hoje não é aplicável para a utilização em controle em tempo real, mas pode ser utilizado para otimização da planta e para treinamento de pessoal.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Um modelo dinâmico de um conversor de craqueamento catalítico fluidizado foi aprimorado, com ênfase em alterações aplicadas ao modelo cinético e de vaporização da carga no elevador. As equações de conservação da quantidade de movimento, da energia e da massa são utilizadas para se obter o conjunto de equações diferenciais e ordinárias, que foram integradas pelo método das diferenças finitas utilizando uma aproximação explícita. Procedimentos condicionados a equação da conservação da massa são adotados para a correção da pressão na base do elevador e no escoamento. O escoamento no elevador é considerado como bifásico (fluido-sólido), unidimensional, incompressível e quase-estático.

O modelo do conversor é o resultado da união do modelo do elevador, vaso separador/retificador e regenerador. Pelo tempo de residência do catalisador no elevador ser muito menor do que nos outros equipamentos que compõem o conversor, seu comportamento é assumido como quase-estático. O vaso separador/retificador é modelado como um CST. O regenerador é composto de uma região (densa) e duas fases (bolha e emulsão). As equações para o VSR e para o regenerador são resolvidas pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. É aplicado um procedimento de atraso ao elevador para compensar a diferença de tempo de residência e o passo de integração das equações.

Foram feitas simulações para o elevador, onde foram comparados os resultados encontrados a resultados de outros modelos e a dados experimentais encontrados na literatura. Inicialmente foram comparadas as respostas dos modelos de vaporização e cinético às respostas de outro modelo matemático. Posteriormente foram comparados os resultados do modelo com os de um método de correção para as constantes cinéticas para o modelo de seis classes e com valores experimentais. Os resultados encontrados foram coerentes aos esperados.

As potencialidades do elevador foram exploradas através da alteração da vazão de entrada do catalisador e do gasóleo no equipamento. Foram verificadas as sensibilidades da temperatura do fluido, da velocidade do fluido e da conversão do gasóleo em produtos.

As potencialidades do modelo do conversor foram exploradas através da análise das respostas dinâmicas do modelo a distúrbios decorrentes do início da simulação.

A alteração do modelo de vaporização resultou em uma sensível mudança dos valores dos principais parâmetros controlados do elevador, o que indica a importância de que esta região seja prevista na modelagem do elevador. Devido ao fato de que o modelo aplicado para

a região de vaporização ser específico para um único caso, não é possível concluir qual o melhor modelo de vaporização (instantânea ou ao longo do elevador), contudo pelas respostas do modelo a implementação da região de vaporização ao longo do elevador fica claro a necessidade de maiores estudos para essa região, com aplicação de um modelo mais genérico.

A alteração do modelo cinético de quatro para seis classes apresentou resultados bastante coerentes com os resultados do modelo original, com a vantagem de prever a formação de duas classes de grande interesse comercial, GLP e LCO, que não eram previstas pelo modelo original. O modelo de seis classes prevê a formação dos produtos na região mais próxima a base e apresenta perfis de composições e velocidades assintóticos, enquanto o modelo de quatro classe apresenta curvas com crescimento constante até o final do elevador, isso demonstra que o modelo de seis classes melhor representa o fenômeno físico, pois de acordo com dados experimentais, a maior conversão ocorre na região próxima a base do elevador.

A aplicação de constantes multiplicativas às constantes pré-exponenciais apresentam resultados coerentes do ponto de vista das frações mássicas na saída do elevador, contudo os perfis de temperatura e de velocidade apresentam valores de saída bastante elevados quando comparados aos dados experimentais. Tornando-os eficientes para a previsão do comportamento das frações mássicas na saída do elevador, contudo pode apresentar problemas na aplicação em um modelo que contemple os demais componentes da planta.

As respostas apresentadas pelo modelo do conversor mostraram-se coerentes com os fenômenos físicos que ocorrem em um conversor de craqueamento catalítico. Tais respostas demonstram que o modelo pode ser utilizado para treinamento de pessoal e otimização da planta. Mas devido ao alto custo computacional do simulador este apresenta dificuldades para aplicação em controle *on-line*.

7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nas atividades desenvolvidas durante a elaboração deste trabalho, pôde-se levantar algumas atividades que podem contribuir para o aprimoramento do modelo:

- a) Desenvolver um modelo mais genérico para a região de vaporização do elevador, visto que o modelo utilizado se restringe a um carregamento específico, o que dificulta sua aplicação em controle de processos e a comparação com resultados experimentais;

- b) Implementação da modelagem dinâmica ao elevador e comparação com a modelagem existente para que seja verificada a necessidade ou não da implementação de um modelo dinâmico para o elevador, verificando também a influência da modelagem dinâmica do elevador no conversor FCC, pois o modelo atual utiliza-se de um artifício para a integração das soluções dos componentes do conversor FCC.
- c) Comparação dos resultados do elevador com dados experimentais mais completos para verificar a real necessidade da seção de vaporização e o comportamento das demais variáveis controladas no elevador, pois as comparações realizadas utilizaram-se de dados escassos encontrados na literatura;
- d) Aplicação de outros métodos numéricos para solução das equações do elevador, pois o método de resolução em marcha apresenta instabilidade na resolução do sistema de equações.
- e) Generalização do modelo para qualquer tipo de carregamento.

REFERÊNCIAS

- ABADIE, E., Craqueamento Catalítico, PETROBRÁS, SEREC/CEN-SUD, 1997.
- ALI, H., ROHANI, S., “Dynamic Modeling and Simulation of a Riser-Type Fluid Catalytic Cracking Unit”, Chem. Eng. Technology. n. 20 p.118-130, 1997.
- ARBEL, A.,HUANG, Z. ,RINARD, H., SHINNAR, R., “Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers. Modeling of the Current Generation of FCC’s”, Ind. Eng. Chem. Res., vol.34, 1228-1243, 1995.
- ARANDES, J. M.; DE LASA, H. I., "Simulation and Multiplicity of Steady State in Fluidized FCCUs", Chemical Engineering Science, vol. 47, p. 2535-2540, 1992.
- ERTHAL, R. H. “Modelagem e Simulação Dinâmica de um Conversor de Craqueamento Catalítico”, 132f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica de Materiais, Departamento de Pesquisa e Pós-graduação, CEFET-PR, Curitiba, 2003.
- FARAH, M., A., “Cálculos Fundamentais em Engenharia de Processamento”, 223f. Apostila Programa de Trainees Petrobrás 2003, Rio de Janeiro, RJ, 2003.
- FOGLER, H., S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 3^a ed. Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 967 p. 1999.
- HAN, I.S., CHUNG, C.B., “Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part I: Process modeling”, Chemical Engineering Science - v. 56, p. 1951-1971, 2001a.
- HAN, I.S., CHUNG, C.B., “Dynamic Modeling and Simulation of a Fluidized Catalytic Cracking Process. Part II: Property estimation and simulation”, Chemical Engineering Science - v. 56, p. 1973-1990, 2001b.
- HAIDER, A., LEVENSPIEL, O., “Drag Coefficient and Terminal Velocity of Spherical and Nonspherical Particles”, Powder Technology, v. 58, p. 63-70, 1989.
- KUNII, D., LEVENSPIEL, O., “Circulating fluidized-bed reactors”, Chemical Engineering Science, vol. 52, No. 15, pp. 2471-2482, 1996.
- LASARIN, M. A., *Modelagem e simulação da seção de conversão de uma unidade FCC*. 147f. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química UNICAMP, Campinas SP, 1997.

- LAROCCA, M., NG, S., e LASA, H., "Fast Catalytic Cracking of Heavy Gas Oils", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 171-180,1990.
- LEE, L. S., YU, S. CHENG, C., "Fluidized-bed Catalyst Cracking Regenerator Modelling and Analysis", *The Chemical Engineering Journal*, vol. 40 p. 71-82 1989a.
- LEE, L.S., CHEN, Y.W., HUANG, T.N., "Four-Lump Kinetic Model for Fluid Catalytic Cracking Process", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 67, 1989b.
- JACOB, S.M., WEEKMAN, V.W., "A lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking", *AIChE Journal*, vol. 22, No 4, p. 701 –713, 1976.
- JUAREZ, J.A., ISUNZA, F.L., RODRIGUEZ, E.A., MAYORGA, J.C.M., "A Strategy for Kinetic Parameter Estimation in the Fluid Catalytic Cracking Process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, n. 12, p. 5170-5174,1997.
- JUAREZ, J.A., ISUNZA, F.L., RODRIGUEZ. E.A., " 5-lump Kinetic Model for Gas Oil Catalytic Cracking", *Applied Catalysis A: General*, v. 177, pp. 227-235,1999.
- MALAY P.; MILNE B. J.; ROHANI S., "The Modified Dynamic of a *Riser* Type Fluid Catalytic Unit", *The Canadian J. of Chemical Eng.*, vol 77, p. 169-179, 1999.
- MARTIGNONI, W.P., "Desenvolvimento de Modelagem e Simulação de risers de FCC Modelo 1-D", Relatório Petrobrás, 2000.
- McFARLANE, R. C., BARTEE, J. F., GEORGAKIS, C., *Dynamic Simulator for a Model IV Fluid Catalytic Cracking Unit*. 75 f. American Institute of Chemical Engineering, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, 1990.
- MELO, R.F., Modelagem Dinâmica de Vaso Separador e Stripper de uma Unidade de FCC, 100f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Departamento de Pesquisa e de Pós-Graduação, CEFET-PR, Curitiba, 2003.
- PENTEADO, J.C., Modelagem Dinâmica do Regenerador de uma Unidade de Craqueamento Catalítico, 134f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Departamento de Pesquisa e de Pós-Graduação, CEFET-PR, Curitiba, 2003.
- PITAUULT, I.,NEVICATO, D., FORISSIER, M., e BERNAD, J., M., "Kinetic Model Based on a Molecular Description for Catalytic Cracking of Vacuum Gas" *Chemical Engineering Science*, v. 49, nº 27A, p. 4249-4262, 1994.

- SANTOS, M., Modelo Dinâmico para o Controle do Conversor de uma Unidade de FCC UOP STACKED, 138 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2000.
- SOUZA, J., A., “Simulação Numérica e Otimização Termodinâmica de Risers de FCC para a Máxima Produção de Combustíveis”, Tese de Doutorado em Energia e Ciências Térmicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos da Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba PR, 2004.
- THEOLOGOS, K.N., MARKATOS, N.C., “Advanced Modeling of Fluid Catalytic Cracking Riser-Type Reactors”, *AIChE Journal*, v.39, n. 6, p. 1007-1017, 1993.
- TSUO, Y.P., GIDASPOW, D., “Computation of Flow Patterns in Circulating Fluidized Beds”, *AIChE Journal*, v. 36, n. 6, p. 885-896, 1990.
- WEEKMAN, Jr., V., W., “A Model of Catalytic Cracking Conversion in Fixed, Moving and Fluid Bed Reactors”, *I&EC Process Design and Development*, v. 7, n. 1, p. 90-95, 1968.

APÊNDICE A – DADOS CINÉTICOS

Tabela 4- Dados cinéticos do modelo de quatro classes para o elevador

	Constantes pré-exponenciais 1/s	Energias de ativação kJ/k _{mol}	Calor de reação kJ/kg
GO-GL	1457,50	57359	195
GO-GC	127,59	52754	670
GO-CQ	1,98	31820	745
GL-GC	256,81	65733	530
GL-CQ	6,29E-4	66570	690

Tabela 5- Dados cinéticos do modelo de seis classes para o elevador

	Constantes pré-exponenciais 1/s	Energias de ativação kJ/k _{mol}	Calor de reação kJ/kg
GO-LCO	8,900e9	38099,879	563.0
GO-GL	5,700e8	18694,062	600.0
GO-GLP	3,000e9	48047,719	700.0
GO-GC	9,800e6	8373,599	500.0
GO-CQ	3,700e9	45217,441	350.0
LCO-GL	4,800e3	35587,801	650.0
LCO-GLP	3,500e4	62802,000	450.0
LCO-GC	3,000e-1	8373,5996	250.0
LCO-CQ	2,530e2	231161,61	650.0
GL-GLP	2,500e4	53172.359	750.0
GL-GC	7,000e-1	8373.5996	800.0
GL-CQ	1,320e-1	147044.61	720.0
GLP-GC	2,000	2512.0801	600.0
GLP-CQ	3,000e-3	41868.000	700.0
GC-CQ	1,000e-3	87922.797	500.0

Tabela 6 - Dados cinéticos da desativação do catalisador

αc_0 (1/s)	$\alpha^* c_0$ kJ/kg	E_c kJ/kmol
1,1E-5	0,1177	49000

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](#)