



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

MODELAGEM MATEMÁTICA DE REATORES DO TIPO "RISER"

Raul H. Erthal Eng., Cezar O. R. Negrão, Luciano F. S. Rossi.
Laboratório de Ciências Térmicas - LACIT
Departamento Acadêmico de Mecânica - DAMEC
Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná - CEFET-PR
Av. Sete de Setembro, 3165, CEP 80230-901, Curitiba - PR
Tel.: 41-310-4658
(rherthal, negrao, lfrossi)@cefetpr.br

Resumo - Este trabalho apresenta uma modelagem matemática de escoamento unidimensional particulado que ocorre em "risers" de unidades FCC. Equações da conservação da quantidade de movimento e da energia são aplicadas às fases gasosa e sólida para modelar o escoamento e a transferência de calor entre as fases. 4 (quatro) "lumps", representando a carga, a gasolina, gás combustível e o coque formados, são empregados para modelar a cinética da reação. Emprega-se o método dos volumes finitos para integrar as equações diferenciais ordinárias ao longo do "riser". Utiliza-se um procedimento de correção para a pressão que satisfaz a conservação da massa. Resultados da modelagem mostram a evolução das velocidades das fases, das temperaturas das fases e da massa molecular da fase gasosa ao longo do "riser".

Palavras-Chave: FCC, modelagem, "riser".

Abstract - This work presents a mathematical model of one-dimensional gas-solid flow in "risers" of FCC units. Momentum equation and energy conservation equations are applied to gas and solid phases in order to model the flow and heat transfer between the phases. 4 (four) "lumps", representing the load, gasoline, fuel gas and coke, are employed to approach the reaction kinetics. The finite volume method is used to integrate the ordinary differential equations along the "riser" length. A connection pressure algorithm, which is based on the conservation of mass, is applied. Results show the two-phase temperatures and speeds and the gas phase molecular weight and composition along the "riser".

Keywords: FCC, modelling, "riser".

1. Introdução

Até 1913 toda a gasolina era produzida da destilação direta do petróleo, o que acarretava variação de rendimentos, qualidade e quantidade. Com o desenvolvimento da indústria automobilística, surgiu a necessidade de se intensificar a produção de gasolina. A partir de então, começaram a surgir os processos de craqueamento térmico e mais tarde os processos catalíticos de craqueamento.

O processo de craqueamento catalítico (FCC) hoje se encontra bastante difundido por se adaptar às demandas do mercado consumidor, devido à sua ampla flexibilidade operacional. É um processo altamente lucrativo, pois, converte frações residuais de baixo valor comercial em gasolina e GLP. De uma forma geral, um conversor FCC (Fluid Catalytic Cracking) é composto basicamente de um "riser", um vaso separador, um "stripper" e um regenerador. O processo de craqueamento catalítico propriamente dito ocorre no "riser" e consiste na quebra de cadeias carbônicas de gasóleos e resíduos, pela ação de um catalisador a base de sílica e alumina, a alta temperatura.

O "riser" se resume basicamente em um tubo posicionado verticalmente. Na sua extremidade inferior introduz-se uma carga de alimentação (gasóleo e resíduos) previamente aquecida, proveniente de várias fontes, como as torres de destilação atmosférica e a vácuo. A carga é colocada em contato com um catalisador, provocando sua vaporização. O catalisador é alimentado através de uma válvula situada na saída do regenerador e sua vazão varia em função do diferencial de pressão existente. Devido à ação da temperatura e das propriedades catalíticas do meio, as moléculas da carga são quebradas em compostos mais leves e em coque que se deposita na superfície do catalisador, sofrendo desativação. O coque é composto basicamente de resíduos presentes na carga, inclusive metais pesados, cadeias carbônicas não craqueadas e hidrogênio. O catalisador é arrastado pela carga vaporizada em consequência da variação da massa específica da fase gasosa. O tempo de permanência da mistura no "riser" constitui-se num fator determinante para a obtenção dos produtos. Após passar pelo "riser", a mistura segue para o vaso separador, onde os produtos são retirados pela parte superior e o catalisador por gravidade é introduzido no "stripper", onde sofre uma lavagem por injeção de vapor. Em seguida, as partículas chegam ao regenerador onde o coque é queimado, reaquecendo o catalisador. Depois de limpo, o catalisador segue novamente para o "riser", completando o ciclo.

Vários estudos têm sido conduzidos visando a elaboração de modelos matemáticos que representem o escoamento em "risers" e/ou o processo de craqueamento catalítico com fidelidade (Han e Chung (2000), Lansarin (1997), Santos (2000), Tsuo e Gidaspow (1990), Theologos e Markatos (1993)). Na modelagem do "riser", é comum representar os compostos leves formados ou modificados por "lumps". Segundo Martignoni (2000), "lumps" são frações distintas com características similares entre si, como massa molecular e ponto de ebulição. Segundo Juarez et al. (1997), esta é uma forma de simplificar a cinética das reações que determinam a evolução da massa molecular média da fase gasosa e o primeiro modelo cinético apresentado foi o de três "lumps" de Weekman.

Este trabalho apresenta uma modelagem matemática de escoamento unidimensional particulado que ocorre nos "risers" de unidades FCC. As equações da conservação da quantidade de movimento e da energia são empregadas para representar o escoamento bifásico (gás-sólido) e a transferência de calor entre as fases. 4 (quatro) "lumps" são considerados na cinética da reação.

2. Modelagem Matemática

Durante o processo catalítico no "riser", ocorrem transformações dos componentes da fase gasosa e transferência de massa e calor desta fase com a sólida. Exceto na seção de entrada, o modelo proposto considera o escoamento unidimensional do tipo "plug flow" (Theologos e Markatos (1997)), compressível, contemplando reações químicas, com velocidade relativa e troca de calor entre as fases. A fig.1 ilustra, de forma esquemática, o volume de controle onde ocorrem as trocas de energia e de massa entre as fases.

O contato do catalisador com o gasóleo provoca a sua vaporização instantânea; aproximação feita por Ali e Rohani (1997) já que apenas 3% do tempo de residência são suficientes para que isto aconteça. Considera-se o "riser" adiabático, a existência de forças de arraste entre as fases (F_D) e as forças de atrito das fases envolvidas com a parede interna F_{gf} e F_{sf} . Conforme Lansarin (1997), será desprezada a variação da massa específica da fase sólida, mesmo havendo deposição de coque vinda da fase gasosa. A massa específica da fase gasosa varia com a composição, temperatura e pressão.

As reações que ocorrem no "riser" são na maior parte endotérmicas, descritas por vários autores, como Lee et al.(1989), e o tempo de residência no "riser" em instalações industriais se resume a poucos segundos. Como este tempo é muito menor que os do vaso separador, "stripper" e do regenerador, admite-se, assim como Han e Chung (2001), que as reações ocorrem apenas no espaço e que o modelo responde imediatamente à qualquer variação

temporal das condições de contorno.

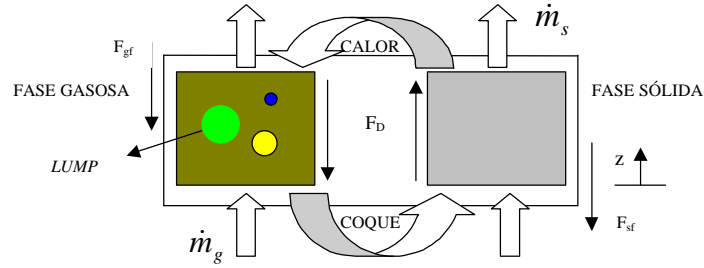


Figura 1 - Esquema das interações de massa e energia entre as fases sólida e gasosa.

A equação da conservação da quantidade de movimento, aplicada à fase gasosa assume a forma,

$$\frac{d\dot{N}_{-g}0_g v_g^2 P}{dz} = \dot{N} \frac{dP0_g P}{dz} - \dot{N} g 0_g - \frac{40_g}{d_r} b_{pg} - F_D 0_g, \quad (1)$$

e quando aplicada à fase sólida, tem-se:

$$\frac{d\dot{N}_{-c}0_c v_c^2 P}{dz} = \dot{N} \frac{dP0_c P}{dz} - \dot{N} g 0_c - \frac{40_c}{d_r} b_{pc} + F_D \dot{N} - 0_g P, \quad (2)$$

onde 0_g e 0_c são as frações de gases e sólidos, respectivamente. z é a posição, \dot{N} é a massa específica do catalisador, \dot{N}_{-g} , a massa específica dos gases. v_c e v_g são as velocidades das fases sólida e gasosa, respectivamente. P é a pressão, b_{pg} e b_{pc} , as tensões de cisalhamento entre a parede e as fases gasosa e sólida respectivamente (Han e Chung (2000), Martignioni (2000) e Yang (1978)). d_r é o diâmetro interno do "riser", F_D a força de arraste entre as fases, definida por Theologos e Markatos (1993), Tsuo e Gidaspow (1990), e Haider e Levenspiel (1989) e g , a aceleração da gravidade.

A temperatura da fase gasosa é determinada através das trocas de calor entre as fases sólida e gasosa, resultando em,

$$\frac{dT_g}{dz} = \frac{A_r}{m_g c_{pg}} h_c A_e \dot{N} T_c - T_g P + \dot{N} P c_Q R, \quad (3)$$

onde os termos A_r e A_e são a área transversal do "riser" e a área efetiva superficial do catalisador, respectivamente. h_c , definida por Kunii e Levenspiel (1997) e citado em Han e Chung (2001), é o coeficiente de transferência de calor entre a superfície do catalisador e a fase gasosa. \dot{N} é a vazão mássica, T_g T_c são as temperaturas da fase gasosa e sólida respectivamente e c_{pg} o calor específico da fase gasosa. Q_R é o calor de formação dos componentes da fase gasosa, avaliado através da evolução da composição mássica da fase gasosa ao longo do volume de controle. Esta composição é definida pela conservação das espécies:

$$\frac{dy_i}{dz} = \frac{\dot{N} 0_g A_r}{m_g} R_i Y_c, \quad (4)$$

onde y_i é a fração mássica de cada "lump", Y_c é a função que representa a desativação do catalisador (Han e Chung (2000)) e R_i a taxa de formação de cada "lump", avaliada através das constantes cinéticas k_{jk} definidas pela equação de Arrhenius:

$$k_{jk} = k_o e^{-\frac{E_{jk}}{RT_g}}, \quad (5)$$

onde k_o é o fator pré-exponencial, \bar{R} é a constante universal dos gases e E_{jk} , a energia de ativação da reação. Os índices j e k se referem a valores correspondentes a uma matriz triangular superior, já que um componente só pode se transformar em outro que possua cadeias carbônicas mais leves.

As reações de quebra das moléculas mais pesadas são considerada de segunda ordem e as demais como de primeira ordem. No caso da fase sólida, a equação da conservação da energia é semelhante à da fase gasosa a menos do termo fonte,

$$\frac{dT_c}{dz} = \frac{A_r h_c A_e \dot{V}_g T_c}{m_c c_{p_c}}, \quad (6)$$

onde T_c é a temperatura, c_{p_c} o calor específico do catalisador considerado constante, \dot{m}_c é a vazão mássica de catalisador e A_e , a área efetiva de troca de calor da fase sólida.

A fração de sólido é avaliada da definição de fluxo de massa:

$$P_c = \frac{\dot{m}_c}{-v_c A_r} \quad (7)$$

e a fração de vazios é calculada do complemento de P_c :

$$P_g = 1 - P_c. \quad (8)$$

Para fazer o acoplamento das equações de conservação da quantidade de movimento com a equação da energia, utiliza-se a equação dos gases ideais.

$$-g = \frac{PM_g}{-RT_g}, \quad (9)$$

onde M_g é a massa molecular da fase gasosa.

A vazão através da válvula de alimentação de catalisador (TCV) situada na base do "riser" é avaliada por

$$\dot{m}_c = K \sqrt{AP} \quad (10)$$

onde K é a constante da válvula e AP seu diferencial de pressão.

3. Metodologia de Solução

As equações acima são discretizadas pelo método dos volumes finitos e resolvidas de forma seqüencial (desde a base até o topo do "riser"). Dentro de cada volume finito, é efetuado um processo iterativo até a convergência, garantida pela conservação da massa e da quantidade de movimento. Para escoamentos cuja massa específica varia pouco, oscilações significativas na correção da pressão podem acarretar instabilidades. Assim sendo, um artifício numérico é utilizado para controlar a correção da pressão ao longo do "riser". Como as equações são resolvidas de forma explícita, o algoritmo de solução prevê uma correção na pressão na base do "riser" toda vez que o valor da pressão calculada no topo não coincidir com a pressão naquele ponto. Ao se corrigir a pressão na base, automaticamente uma nova vazão de catalisador é calculada e o processo de solução é repetido. A vazão de gásóleo é mantida constante e a convergência final é atingida assim que a pressão calculada no topo for igual à condição de contorno no local.

4. Resultados

Os resultados são obtidos considerando as condições de operação relacionadas na tabela 1. Como as maiores variações ocorrem a poucos metros da base, os gráficos obtidos ilustram os valores de cada parâmetro até uma altura do "riser" de 4,5 m embora o comprimento total seja de 18,0 m.

Tabela 1. Condições operacionais e dados gerais para o "riser"

Diâmetro da partícula	60	[μm]	Temperatura do catalisador	1000,0	[K]
Comprimento do "riser"	18,0	[m]	Massa específica da fase sólida	1400	[kg/m^3]
Diâmetro interno do "riser"	0,0305	[m]	Calor específico da fase sólida	1,10	[kJ/kgK]
Vazão mássica de gásóleo	0,14	[kg/s]	Fração de vazios na base do "riser"	0,96	[-]
Vazão mássica de catalisador	0,025	[kg/s]	Pressão no vaso separador	267080	[Pa]
Temperatura do gásóleo	497,0	[K]	Pressão à montante da TCV	278399	[Pa]

A figura 2 mostra a redução da fração de gásóleo com a conseqüente evolução dos outros três "lumps",

como esperado. Como o "lump" vapor d'água não reage com os outros componentes, sua fração não é mostrada. A variação na composição acontece em função das reações de craqueamento alimentadas pelo calor que migra da fase sólida. Este processo é influenciado pela existência de um diferencial de temperatura variável entre as fases como pode ser visto na figura 3. Na base do "riser", o diferencial de temperatura assume seu maior valor, ocorrendo uma taxa de transferência de calor para a fase gasosa maior que a necessária para alimentar as reações de craqueamento. Com isso, a temperatura da fase gasosa aumenta até que as duas fases assumam valores bem próximos entre si. A partir deste ponto, a 25 cm da base, as temperaturas caem mas mantêm um diferencial entre si já que as reações são endotérmicas e pelo fato de existir uma velocidade relativa entre as fases.

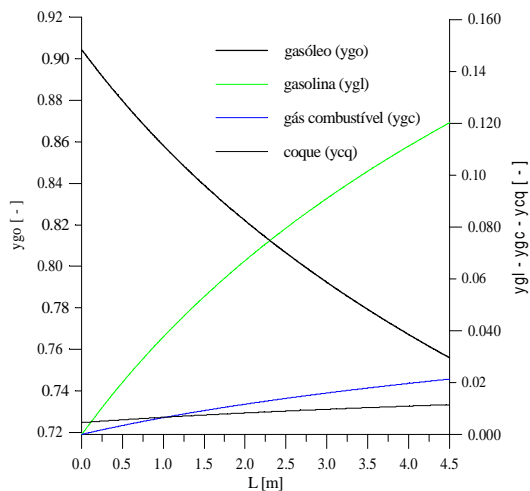


Fig. 2 - Fração de "lumps" ao longo do "riser"

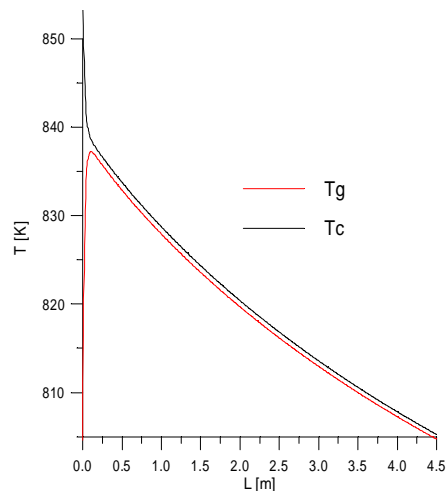


Fig. 3 - Temperaturas das fases ao longo do "riser"

Em consequência do craqueamento, a massa molecular média da fase gasosa diminui ao longo do "riser", como ilustrado na figura 4. Em vista disto, há uma redução significativa da massa específica do gás e portanto, a fase gasosa acelera arrastando o catalisador consigo, como mostrado na figura 5. Pode-se notar nesta figura que a velocidade do catalisador varia mais rapidamente até os primeiros 50 cm, distância na qual são verificadas as maiores variações de massa específica, consequência dos maiores gradientes de temperaturas e massa molecular da fase gasosa.

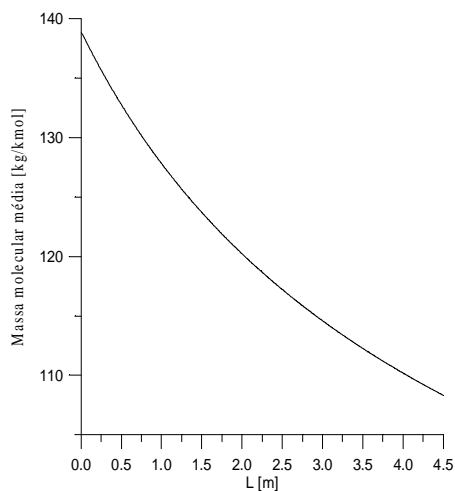


Fig. 4 - Massa molecular da fase gasosa ao longo do "riser".

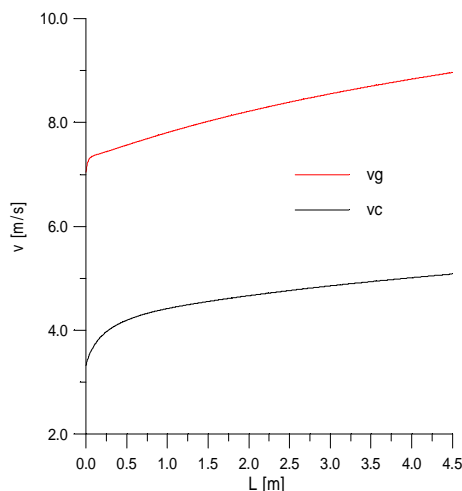


Fig. 5 - Velocidades das fases ao longo do "riser".

É importante notar também que mesmo com a redução da temperatura a partir dos primeiros 20 cm, a velocidade da fase gasosa continua aumentando em função de uma redução suficiente de sua massa molecular.

5. Conclusões

O modelo matemático descrito se mostra coerente com a física do processo, sendo capaz de determinar os perfis de parâmetros importantes para o estudo de reatores de craqueamento catalítico. Os resultados mostram que a taxa de reação química é maior na região próxima da base do "riser" onde ocorrem os maiores gradientes das variáveis.

O modelo pode ser empregado para prever os efeitos da composição da carga, da vazão de catalisador, da temperatura da carga e do catalisador na avaliação da gasolina, do gás combustível e do coque produzidos no processo. Efeitos das dimensões do "riser" também podem ser verificados nesta análise de sensibilidade.

Uma vez que a pressão ao longo do "riser" varia pouco, a solução das equações deve ser tratada como em escoamentos incompressíveis. No presente trabalho, a pressão foi calculada de forma a satisfazer a equação de conservação da massa como sugerido por Patankar (1980). Alternativamente, o modelo pode fazer parte de uma modelagem mais completa, envolvendo os outros componentes de unidades FCC para outros fins, como de controle.

6. Agradecimentos

Os autores expressam seus agradecimentos: i) à Agência Nacional de Petróleo - ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP através do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás - PRH-ANP/MCT (PRH10-CEFET-PR) e; ii) ao FINEP e à Petrobrás S.A., através do Projeto OCUCC (Otimização e Controle de Unidades de Craqueamento Catalítico), pelo apoio financeiro recebido para a realização deste trabalho.

7. Referências

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.

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, 2000.

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, 2001.

HAIDER, A., LEVENSPIEL, O., Drag Coefficient and Terminal Velocity of Spherical and Nonspherical Particles, *Powder Technology*, v. 58, p. 63-70, 1989.

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.

KUNII, D., LEVENSPIEL, O., Circulating fluidized-bed reactors, *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, No. 15, pp. 2471-2482, 1997.

LANSARIN, M.A., Modelagem e Simulação da Seção de Conversão de uma Unidade FCC, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas-SP, 1997.

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, 1989.

MARTIGNONI, W.P., Desenvolvimento de Modelagem e Simulação de "riser"s de FCC Modelo 1-D, *Relatório Petrobrás*, 2000.

PATANKAR, S.V., Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Second Edition, Taylor & Francis Ed., ISBN 0-89116-522-3, 1980.

SANTOS, Marlova, Modelo Dinâmico para o Controle do Conversor de uma Unidade de FCC UOP STACKED, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000

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.

YANG, W., Correlation for Solid Factor in Vertical Pneumatic Conveying Lines, *AIChE Journal*, v. 24, n.3, p. 548 - 552, 1978.