

JAIRO DOLVIM DANTAS

**ESTUDO DA GERAÇÃO DE ENTROPIA EM PROCESSOS
INDUSTRIAIS DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO PETRÓLEO**

**CURITIBA
2004**

JAIRO DOLVIM DANTAS

**ESTUDO DA GERAÇÃO DE ENTROPIA EM PROCESSOS
INDUSTRIAIS DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO PETRÓLEO**

**Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Mecânica,
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica, Setor de
Tecnologia, Universidade Federal do
Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. George Stanescu
Co-orientador: Prof. Dr. José Viriato
Coelho Vargas**

**CURITIBA
2004**

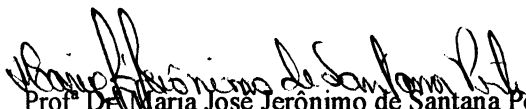
TERMO DE APROVAÇÃO

JAIRO DOLVIM DANTAS


ESTUDO DA GERAÇÃO DE ENTROPIA EM PROCESSOS INDUSTRIAIS DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO PETRÓLEO

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca examinadora:


Prof. Dr. Maria José Jerônimo de Santana Ponte
PG-MEC/UFPR


Prof. Dr. Luiz Alberto Oliveira Rocha
FURG


Prof. Dr. George Stanescu
Universidade Federal do Paraná/PG-MEC
Presidente

Curitiba, 05 de outubro de 2004.

Esta dissertação é dedicada à minha esposa Maria Elenice Costa a quem devo os momentos mais felizes de minha vida e, em especial, a meu pai José Dolvim Dantas que, aos oitenta anos, continua afeiçoado à leitura e dando seus incessantes exemplos de vida.

Meus agradecimentos a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e, em especial, ao professor Dr. George Stanescu por sua brilhante orientação.

Se mantiveres a discórdia entre o presente e o passado, correrás o risco de perder o futuro.

John Kennedy

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE GRÁFICOS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xiii
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 PETRÓLEO.....	4
2.1 Natureza química dos principais constituintes	5
2.1.1 Compostos de cadeia aberta ou alifáticos.....	5
2.1.2 Compostos de cadeia fechada	6
2.2 Caracterização do petróleo	6
3.0 REFINO DO PETRÓLEO.....	8
3.1 Destilação fracionada do petróleo	8
3.2 Craqueamento catalítico do petróleo (CCP)	9
3.2.1 Descrição do processo de CCP	9
3.2.2 Evolução histórica do processo de CCP	12
3.2.3 Catalisador mais eficiente	19
4.0 MODELAGEM MATEMÁTICA	22
4.1 Modelos matemáticos para estudo de reatores químicos	22
4.1.1 Reator tubular	22
4.1.2 Reator de mistura perfeita	25
4.2 Modelos matemáticos para estudo dos processos químicos	28
4.2.1 Modelo de 3 agrupamentos	29
4.2.2 Modelo de 4 agrupamentos	30
4.2.3 Modelo de 10 agrupamentos	34
4.2.4 Comparação entre modelos de 3 e 4 agrupamentos	35

5.0	MODELAGEM TERMODINÂMICA DE UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO	52
5.1	Modelagem termodinâmica de Unidades de Craqueamento Catalítico equipadas com riser ideal e regenerador ideal, tipo pulmão térmico, com consumo total de coque	52
5.2	Modelagem termodinâmica de Unidades de Craqueamento Catalítico equipadas com riser ideal e regenerador ideal, tipo pulmão térmico, com consumo parcial de coque	61
5.3	Modelagem termodinâmica de Unidades de Craqueamento Catalítico equipadas com riser ideal e regenerador ideal, tipo pulmão térmico, com resfriamento do catalisador	63
6.0	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS NUMÉRICOS.....	65
6.1	UCCs ideais com consumo total de coque, equipadas com riser ideal e regenerador ideal tipo pulmão térmico	67
6.2	UCCs com consumo parcial do coque, equipadas com riser ideal e regenerador ideal tipo pulmão térmico	74
6.3	UCCs com resfriamento de catalisador	80
7.0	CONCLUSÃO	81
	REFERÊNCIAS	82
	ANEXO	88

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fluxograma geral de um processo de refino de petróleo	9
FIGURA 2 - Configuração típica de uma unidade de craqueamento	10
FIGURA 3 - Unidade de craqueamento catalítico modelo II.....	13
FIGURA 4 - Unidade de craqueamento catalítico fabricada pela UOP.....	15
FIGURA 5 - Unidade de craqueamento catalítico com riser vertical	16
FIGURA 6 - Detalhe de um sistema vórtice de separação.....	17
FIGURA 7 - Unidade de craqueamento catalítico para cargas pesadas.....	18
FIGURA 8 - Resfriador de catalisador.....	19
FIGURA 9 - Comparação entre os zeólitos	20
FIGURA 10 - Estrutura tetraédrica do zeólito	20
FIGURA 11 - Estrutura cristalina dos zeólitos	21
FIGURA 12 - Reator tubular.....	22
FIGURA 13 - Elemento Infinitesimal.....	22
FIGURA 14 - Regime laminar	25
FIGURA 15 - Regime turbulento.....	25
FIGURA 16 - Reator de mistura perfeita.....	25
FIGURA 17 - Reação de primeira ordem	26
FIGURA 18 - Reação de segunda ordem.....	26
FIGURA 19 - Diagrama esquemático para 3 agrupamentos.....	29
FIGURA 20 - Diagrama esquemático para 4 agrupamentos.....	30
FIGURA 21 - Diagrama esquemático para 10 agrupamentos.....	35
FIGURA 22 - Fluxograma de uma unidade de craqueamento.....	36
FIGURA 23 - Configuração física típica de UCCs.....	53
FIGURA 24 - Fluxograma de uma UCC formada pelo conjunto riser e regenerador.....	54
FIGURA 25 - Variação da temperatura do riser e da concentração de gasolina em função de Z (qualitativo).....	56
FIGURA 26 - Regenerador ideal modelado como um reator de mistura perfeita	58

FIGURA 27 - Fluxograma de uma UCC com resfriamento do catalisador.....	64
FIGURA 28 - Fluxograma do algoritmo utilizado para simulação numérica de UCCs.....	66

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - Concentração mássica dos produtos de craqueamento catalítico do petróleo.....	31
GRÁFICO 2 - Temperatura do riser em função da altura.....	31
GRÁFICO 3 - Temperatura do riser em função da COR.....	32
GRÁFICO 4 - Produção de gasolina em função da COR.....	32
GRÁFICO 5 - Concentração de coque em função da COR.....	33
GRÁFICO 6 - Temperatura do regenerador em função da COR.....	33
GRÁFICO 7 - Temperatura do riser	45
GRÁFICO 8 - Conversão do gásóleo.....	45
GRÁFICO 9 - Temperatura do riser versus COR.....	48
GRÁFICO 10 - Gasolina versus COR	48
GRÁFICO 11 - Coque versus COR.....	49
GRÁFICO 12 - Temperatura do regenerador versus COR.....	49
GRÁFICO 13 - Coque e o catalisador regenerado versus COR	50
GRÁFICO 14 - Concentração de oxigênio versus COR.....	50
GRÁFICO 15 - Função de desativação em função da altura do riser	57
GRÁFICO 16 - Concentração mássica dos produtos de craqueamento catalítico	67
GRÁFICO 17- Temperatura do riser em função da altura.....	68
GRÁFICO 18 - Temperatura do riser em função da COR.....	69
GRÁFICO 19 - Concentração mássica da gasolina em função da COR	70
GRÁFICO 20 - Concentração mássica de coque em função da COR	71
GRÁFICO 21 - Temperatura do regenerador em função da COR.....	72
GRÁFICO 22 - Geração de entropia em função da produção de gasolina	73
GRÁFICO 23 - Concentração mássica de gásóleo em função da altura do riser.....	74
GRÁFICO 24 - Concentração mássica de gasolina em função da altura do riser.....	75
GRÁFICO 25 - Concentração mássica de coque em função da altura do riser	76

GRÁFICO 26 - Concentração mássica de gases leves em função da altura do riser.....	77
GRÁFICO 27 - Concentração mássica do coque em função da COR para UCC ideal e com combustão parcial do coque.....	78
GRÁFICO 28 - Geração de entropia em função da produção de gasolina para UCC ideal e UCC com combustão parcial.....	79
GRÁFICO 29 - Geração de entropia em função da produção de gasolina para UCC ideal, UCC com combustão parcial e UCC com resfriamento de catalisador.....	80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Dimensões da unidade de craqueamento	43
TABELA 2 - Dados da unidade de craqueamento.....	43
TABELA 3 - Propriedades físicas.....	43
TABELA 4 - Parâmetros cinéticos	43
TABELA 5 - Queima do coque	44
TABELA 6 - Queima do monóxido de carbono	44
TABELA 7 - Planta versus modelo	44
TABELA 8 - Parâmetros construtivos e funcionais utilizados na simulação numérica.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A_G	Área da seção transversal do regenerador	$[m^2]$
A_R	Área da seção transversal do riser	$[m^2]$
A_{RCT}	Área da seção transversal do vaso separador	$[m^2]$
a_V	Área de transf. de calor entre a fase bolha e emulsão	$[m^2 m^{-3}]$
C_{Cob}	Concentração de CO na fase bolha	$[kmol m^{-3}]$
C_{Cod}	Concentração do CO na fase emulsão	$[kmol m^{-3}]$
C_{H_2Ob}	Concentração de H ₂ O na fase bolha	$[kmol m^{-3}]$
C_{in}	Concentração volumétrica na entrada do reator	$[kg m^{-3}]$
C_{O_2b}	Concentração de O ₂ na fase bolha	$[kmol m^{-3}]$
C_{O_2d}	Concentração de O ₂ na fase emulsão	$[kmol m^{-3}]$
C_{O_2f}	Concentração de O ₂ na alimentação do regenerador	$[kmol m^{-3}]$
COR	Relação entre catalisador e gasóleo	$[kg_{cat} kg_{go}^{-1}]$
C_{out}	Concentração volumétrica na saída do reator	$[kg m^{-3}]$
cp_{gG}	Calor específico dos gases no regenerador	$[kJ kg^{-1} K^{-1}]$
cp_{gR}	Calor específico dos gases no riser	$[kJ kg^{-1} K^{-1}]$
cp_S	Calor específico do catalisador	$[kJ kg^{-1} K^{-1}]$
d_p	Diâmetro da partícula do catalisador	$[m]$
e	Exponencial	$[-]$
E	Energia de ativação	$[kJ kmol^{-1}]$
h_f^o	Entalpia de formação	$[kJ kg^{-1}]$
s_f^o	Entropia de formação	$[kJ kg^{-1} K^{-1}]$
\dot{E}_X	Exergia da gasolina por unidade de tempo	$[kJ kg^{-1} s^{-1}]$
F_{gR}	Vazão de gases (hidrocarbonetos) no riser	$[kg s^{-1}]$
F_{SG}	Vazão mássica de catalisador do regenerador	$[kg s^{-1}]$
F_{SR}	Vazão mássica de catalisador no riser	$[kg s^{-1}]$
g	Aceleração da gravidade	$[m s^{-2}]$
G_{CG}	Vazão volumétrica dos gases na fase emulsão	$[m^3 s^{-1}]$
\dot{S}_{ger}	Geração de entropia por unidade de tempo	$[kJ kg^{-1} K^{-1} s^{-1}]$

G_{IG}	Vazão volumétrica dos gases na fase bolha	$[m^3 s^{-1}]$
h	Coef. de transf. de calor entre a fase bolha e emulsão	$[kJ s^{-1} m^{-2} K^{-1}]$
H_L	Perdas adimensionais no riser	$[-]$
K_{AB}	Constante de reação AB	$[s^{-1}]$
K_{AC}	Constante de reação AC	$[s^{-1}]$
K_{AD}	Constante de reação AD	$[s^{-1}]$
K_{BC}	Constante de reação BC	$[s^{-1}]$
K_{BD}	Constante de reação BD	$[s^{-1}]$
K_C	Constante de reação para queima do coque	$[m^3 kmol^{-1} s^{-1}]$
K_{Cob}	Const. de reação para comb. homog. do CO	$[m^{4.5} kmol^{-0.5} kg_{cat}^{-1} s^{-1}]$
K_{COD}	Const. de reação para comb. catalítica do CO	$[m^{4.5} kmol^{-0.5} kg_{cat}^{-1} s^{-1}]$
K_g	Coeficiente de transf. de massa entre a fase bolha e emulsão	$[s^{-1}]$
L_G	Altura do leito denso do regenerador	$[m]$
L_R	Altura do riser	$[m]$
M_{SG}	Massa de catalisador no regenerador	$[kg]$
MW_C	Massa molecular do carbono (coque)	$[kg mol^{-1}]$
\emptyset_R	Função de desativação do catalisador	$[-]$
Q_{in}	Vazão volumétrica na entrada do reator	$[m^3 s^{-1}]$
Q_{out}	Vazão volumétrica na saída do reator	$[m^3 s^{-1}]$
R	Constante universal dos gases	$[kJ kmol^{-1} K^{-1}]$
T_0	Temperatura na fronteira do volume de controle (riser)	$[K]$
T_{arf}	Temperatura do ar de alimentação no regenerador	$[K]$
t_a	Tempo espacial do ar	$[s]$
\hat{R}	Taxa de reação média	$[mol s^{-1} m^{-3}]$
T_d	Temperatura da fase densa do regenerador	$[K]$
T_{ref}	Temperatura de referência	$[K]$
T_R	Temperatura do riser	$[K]$
U_{af}	Velocidade do ar de alimentação do regenerador	$[m s^{-1}]$
U_a	Velocidade do ar de fluidização	$[m s^{-1}]$
UCC	Unidade de Craqueamento Catalítico	
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização	$[m s^{-1}]$

UOP	Universal Oil Products	
\dot{m}	Vazão mássica	$[\text{kg s}^{-1}]$
W_{CG}	Fração mássica de coque no regenerador	$[\text{kg}_{\text{coque}} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1}]$
W_{CR}	Fração mássica de coque no riser	$[\text{kg}_{\text{coque}} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1}]$
y_A	Fração mássica percentual de gasóleo	$[-]$
y_B	Fração mássica percentual de gasolina	$[-]$
y_C	Fração mássica percentual de coque	$[-]$
y_{CO_2b}	Concentração adimensional de CO_2 na fase bolha	$[-]$
y_{CO_2d}	Concentração adimensional de CO_2 na fase densa	$[-]$
y_{Cob}	Concentração adimensional de CO na fase bolha	$[-]$
y_{Cod}	Concentração adimensional de CO na fase densa	$[-]$
y_{Cof}	Concentração adimensional de CO na alimentação	$[-]$
y_D	Fração mássica percentual de gases leves	$[-]$
y_{O_2b}	Concentração adimensional de O_2 na fase bolha	$[-]$
y_{O_2d}	Concentração adimensional de O_2 na fase densa	$[-]$
y_{O_2f}	Concentração adimensional de CO_2 na alimentação	$[-]$
y_{O_2f}	Concentração adimensional de O_2 na alimentação	$[-]$
Z	Distância axial no riser	$[\text{m}]$

Símbolos gregos

ΔH_{AB}	Calor de reação AB	$[\text{kJ kg}^{-1}]$
ΔH_{AC}	Calor de reação AC	$[\text{kJ kg}^{-1}]$
ΔH_{AD}	Calor de reação AD	$[\text{kJ kg}^{-1}]$
ΔH_{BC}	Calor de reação BC	$[\text{kJ kg}^{-1}]$
ΔH_{BD}	Calor de reação BD	$[\text{kJ kg}^{-1}]$
ΔH_{rc}	Calor de reação para combustão do coque	$[\text{kJ kmol}^{-1}]$
ΔH_{rcod}	Calor de reação para comb. do CO na fase densa do reg.	$[\text{kJ kmol}^{-1}]$
ϵ_{bG}	Fração de vazios na fase bolha do regenerador	$[-]$
ϵ_{dG}	Fração de vazios na fase emulsão do regenerador	$[-]$
ϵ_{gR}	Fração de vazios na fase de hidrocarbonetos no riser	$[-]$

ϵ_{RCT}	Fração de vazios no vaso separador separador	[-]
θ_S	Fator de forma da partícula do catalisador	[-]
λ	Coefficiente de excesso de ar	[-]
μ	Viscosidade do ar	[cm ⁻¹ s ⁻¹]
ρ_b	Massa específica da mistura (gases e catalisador)	[kg m ⁻³]
ρ_{gG}	Massa específica dos gases no regenerador	[kg m ⁻³]
ρ_{gR}	Massa específica dos gases no riser	[kg m ⁻³]
ρ_s	Massa específica do catalisador	[kg m ⁻³]

Subscritos

Cat	Catalisador
comb	Combustão
coq	Coque
e	Entrada
ga	Gasolina
go	Gasóleo
leves	Gases leves
r	Regenerador
R	Riser
s	Saída

RESUMO

Unidades de craqueamento catalítico convertem gásóleo e outras frações pesadas do petróleo, de baixo valor comercial, em frações leves e mais valiosas (gasolina de alta octanagem e gás liquefeito de petróleo, por exemplo). O petróleo brasileiro, por ser formado por hidrocarbonetos pesados, produz menos gasolina na destilação atmosférica. Isso enfatiza a importância das unidades de craqueamento na suplementação da produção de gasolina nas refinarias que são forçadas a processar frações cada vez mais pesadas do petróleo. Este trabalho apresenta um estudo sobre a relação entre a geração de entropia em unidades de craqueamento catalítico do petróleo e a produção de gasolina. É um passo inicial para se entender a influência da geração de entropia nesse processo. A modelagem termodinâmica do funcionamento dessas unidades permite avaliar os efeitos da (1) combustão parcial do coque no regenerador e/ou do (2) resfriamento do catalisador no desempenho da planta. Os resultados obtidos com os três modelos desenvolvidos (Unidade de craqueamento catalítico ideal, Unidade de craqueamento catalítico com combustão parcial do coque e Unidade de craqueamento catalítico com resfriamento do catalisador) indicam que a redução da geração de entropia é acompanhada pelo aumento da produção de gasolina e sugerem que esse estudo poderá ser melhor explorado numa análise mais complexa de plantas industriais.

Palavras-chaves: Petróleo; Craqueamento catalítico; Gasolina; Geração de entropia.

ABSTRACT

Fluid catalytic cracking unit convert gas oil and other low-value petroleum fractions, into valuable products such as high-octane gasoline and LPG. The petroleum from Brazil sources is made of heavy hydrocarbons. For this reason it produces less gasoline in the distillation plant than it would produce if it was made of light hydrocarbons. This emphasizes the importance of the fluid catalytic cracking unit in supplementing the gasoline production in refineries that are forced to process more and more heavier fractions of petroleum. This work presents a study of the relation between entropy generation and gasoline production in the petroleum catalytic cracking units. It is an initial step to understand the influence of entropy generation in this process. The thermodynamic models of such units make it possible to analyze the effects of (1) de coke partial combustion in the regenerator and/or (2) the catalyst cooling on the plant performance. The results obtained from the three models (Ideal catalytic cracking unit, catalytic cracking unit with coke partial combustion and catalytic cracking unit with catalyst cooling) indicate that an entropy generation reduction is followed by an increase in the gasoline production. This suggests that this study might be better explored in a more complex analysis of industrial plants.

Key words: Petroleum; Catalytic cracking; Gasoline; Entropy Generation.

1.0 INTRODUÇÃO

Na indústria de refino de petróleo, a destilação atmosférica é o processo primário de separação do petróleo bruto em diversas frações (produtos). A quantidade e a qualidade desses produtos dependem da origem geográfica do petróleo. As jazidas encontradas no Brasil fornecem um petróleo formado de hidrocarbonetos pesados. Essa característica faz com que se tenha menor quantidade de frações leves (gasolina, por exemplo) no processo de destilação atmosférica.

Antes da Primeira Guerra Mundial, toda gasolina produzida no mundo era proveniente da destilação direta do petróleo. O crescimento da indústria automotiva estimulou a criação de novos processos de refino para suplementação da produção desse combustível nas refinarias. A partir de 1920, começaram a surgir os primeiros processos comerciais de craqueamento térmico. Estes evoluíram para o craqueamento catalítico em leito fixo e, em 1942, entrou em operação o primeiro processo comercial de craqueamento catalítico fluidizado. Este, mais eficiente que os anteriores, transforma hidrocarbonetos pesados, derivados do petróleo, tais como: gasóleo e resíduos dos processos de destilação atmosférica e a vácuo, de baixo valor comercial, em hidrocarbonetos leves, de alto valor comercial. A gasolina e o gás liquefeito de petróleo (GLP) são os produtos mais valiosos desse processo.

De acordo com o Committee of Commercial Statistics, em 1990, havia 613.530.000 veículos (carros, caminhões e ônibus) circulando no mundo. Em 2001, esse número já era 26,4% maior, totalizando 775.392.000 veículos. Se essa taxa de crescimento persistir, em pouco mais de uma década, haverá um bilhão de veículos circulando em nosso planeta. No Brasil, nesse mesmo período, o número de veículos em circulação passou de 14.432.000 para 20.787.000, resultando num acréscimo de 44%. Esse aumento na frota de veículos vem exigindo das refinarias produções cada vez mais crescentes de óleo diesel e gasolina.

O crescimento da indústria automotiva forçou não apenas o aumento na produção, mas também na qualidade dos combustíveis. Com o advento dos

motores à gasolina com altas taxas de compressão, tornou-se comum a tendência de detonação do combustível (auto-ignição indevida da mistura combustível em um motor à gasolina). Para solucionar esse problema, algumas substâncias com características antidetonantes, tais como: chumbo tetraetila, eram misturadas com a gasolina. Em virtude de legislações ambientais, essas substâncias, nocivas ao meio ambiente, deixaram de ser utilizadas no Brasil. Portanto, com essa proibição, necessitava-se de gasolina com melhor característica antidetonante, octanagem.

Em virtude de a gasolina proveniente do processo de craqueamento catalítico apresentar octanagem superior à obtida na destilação e das características do petróleo brasileiro, o craqueamento catalítico tornou-se imprescindível para atender às exigências qualitativas e quantitativas do setor automotivo.

Desde a entrada em operação da primeira unidade de craqueamento catalítico fluidizado, muitos modelos matemáticos foram desenvolvidos, objetivando, por meio de simulações numéricas e otimizações termodinâmicas, melhorar o rendimento e a lucratividade desse processo.

Nas últimas décadas, vários modelos foram desenvolvidos para simular o funcionamento de unidades de craqueamento catalítico. THEOLOGOS e MARKATOS (1993), ALI e ROHANI (1996, 1997), ALI, ROHANI e CORRIOU (1997), HAN e CHUNG (2001a), HAN e CHUNG (2001b), JIA, ROHANI e JUTAN (2003) apresentaram alguns desses modelos. Estes têm sido baseados em conceitos clássicos de conservação de energia, massa e de espécies químicas.

NUMMEDAL, KJELSTRUP e COSTEA (2003) propuseram uma metodologia para determinar as condições operacionais de um reator de amônia compatíveis com a mínima destruição de exergia, ou seja, com a mínima geração de entropia. A proposta desses autores é interessante e foi motivo de inspiração para o desenvolvimento desta dissertação.

Este trabalho tem como objetivo mostrar a influência da geração de entropia na produção de gasolina numa operação conjunta do riser-regenerador e

apresentar uma metodologia que auxilie a identificar a relação entre a entropia gerada no processo de craqueamento catalítico e os seus produtos.

2.0 PETRÓLEO

Existem várias teorias a respeito da origem do petróleo (THOMAS, 2001). A mais aceita é a teoria orgânica, a qual considera que os organismos microscópicos que constituem o plâncton nos mares, ou servem de alimento a outros seres aquáticos, ou têm seus despojos sedimentados no fundo, em camadas que vão se sobrepondo. Até a profundidade de duzentos metros, a existência de oxigênio dissolvido permite a ação de bactérias aeróbias que contribuem para a destruição do material. Em mares profundos, onde não há fortes correntes, essa oxigenação é mais difícil, facilitando o processo de deposição. O material remanescente, agora em ambiente sem oxigênio, fica sujeito a bactérias anaeróbias, que transformam os carboidratos e proteínas em substâncias gasosas e solúveis em água e num resíduo constituído por gorduras e materiais estáveis lipossolúveis, como resinas, colesterol, etc., conhecidos como sapropel. Argilas, finamente divididas e levadas ao mar pelos rios ou pela erosão das costas, sedimentam-se misturadas ao material orgânico e participam da formação de camadas no fundo do mar. A ação das bactérias, durante enormes períodos de tempo, associada à pressão e à temperatura, bem como à catálise promovida pela argila, acaba transformando o sapropel em hidrocarbonetos líquidos e gasosos, explicando, também, a existência de algumas impurezas compatíveis com uma origem baseada em organismos vivos. As temperaturas, durante a formação do petróleo, não podem ter excedido os 150°C, pois, caso contrário, não existiriam porfirinas e certos compostos sulfurados. Temperaturas mais elevadas podem ter ocorrido por tempo limitado, auxiliando a maturação do petróleo. A presença de catalisadores naturais, como as argilas, explicaria a existência de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos, provenientes da polimerização e ciclização das olefinas.

O petróleo cru é constituído por centenas de diferentes substâncias químicas, do metano ao asfalto. Embora a maioria dos constituintes seja hidrocarboneto (83 a 87% de carbono e 11 a 15% de hidrogênio), a análise elementar mostra a presença de pequenas quantidades de nitrogênio (0 a 0,5%), de enxofre (0 a 6%) e de oxigênio (0 a 3,5%). É grande o trabalho de pesquisa realizado para determinar os constituintes reais do petróleo.

2.1 NATUREZA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES

Segundo BRINK e SHREVE (1997), os hidrocarbonetos podem ser divididos em duas classes químicas:

2.1.1 COMPOSTOS DE CADEIA ABERTA OU ALIFÁTICOS

Esta classe é composta de três séries de hidrocarbonetos:

- **série de parafinas normais** (C_nH_{2n+2})

Esta série de hidrocarbonetos compreende a maior fração da maioria dos tipos de petróleo. Seus membros importantes são: n-hexano e n-heptano. As parafinas normais predominam na maioria das gasolinas automotivas.

- **série de isoparafinas** (C_nH_{2n+2})

Esta série é composta de hidrocarbonetos de cadeia ramificada que são muito desejáveis e freqüentemente produzidos pela reforma catalítica, pela alquilação e por isomerização. Os membros da série que ocorrem naturalmente são os 2 e 3-metilpentanos, 2,3-dimetilpentano.

- **série olefínica** (C_nH_{2n})

Esta série ou está ausente do óleo cru ou existe em quantidades muito pequenas. Os processos de craqueamento produzem grandes quantidades de olefinas. As olefinas possuem propriedades antidetonantes melhores que as das parafinas normais, mas têm propriedades inferiores às das parafinas muito ramificadas e às dos aromáticos. A utilidade das olefinas nas misturas é um tanto reduzida, em virtude da reatividade química, pois polimerizam-se e/ou oxidam-se ao serem estocadas. As olefinas constituem a classe mais importante dos derivados químicos do petróleo para fabricação de outros produtos, por meio de outros processamentos químicos ou conversões. Nas gasolinas craqueadas e nos produtos residuais, são encontrados muitos dos membros superiores dessa série.

2.1.2 COMPOSTOS DE CADEIA FECHADA

Esta classe é composta de duas séries de hidrocarbonetos:

- **série naftênica** (C_nH_{2n})

Esta série, cuja fórmula empírica coincide com a das olefinas, tem seus membros completamente saturados. É a segunda série mais abundante na maior parte dos crus. Seus membros são metilciclopentano, ciclohexano, dimetilciclopentano e metilciclohexano. Esses naftênicos predominam na maioria dos gasóleos e dos óleos lubrificantes de todos os tipos de petróleo.

- **série aromática ou benzênica** (C_nH_{2n-6})

Os componentes dessa série apresentam-se, normalmente, em pequenas quantidades na maioria dos tipos de petróleo. Esses compostos são obtidos no processamento químico e, como as olefinas, têm boas qualidades antidetonantes. Os membros desta série são o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO

Os petróleos crus caracterizam-se pela variabilidade de composição e devem ser caracterizados antes da refinação. No decorrer dos anos, tornou-se usual dividir os crus em três bases:

- **base parafínica**

São os óleos constituídos principalmente por compostos de cadeia aberta e que fornecem, por destilação, gasolina de baixa octanagem e óleos lubrificantes excelentes.

- **base intermediária**

Estes crus contêm grandes quantidades de compostos parafínicos e naftênicos e fornecem gasolina de tipo médio e óleos lubrificantes.

- **base naftênica**

São os crus que contêm elevadas quantidades de compostos cíclicos (naftênicos) e fornecem gasolina de octanagem relativamente alta.

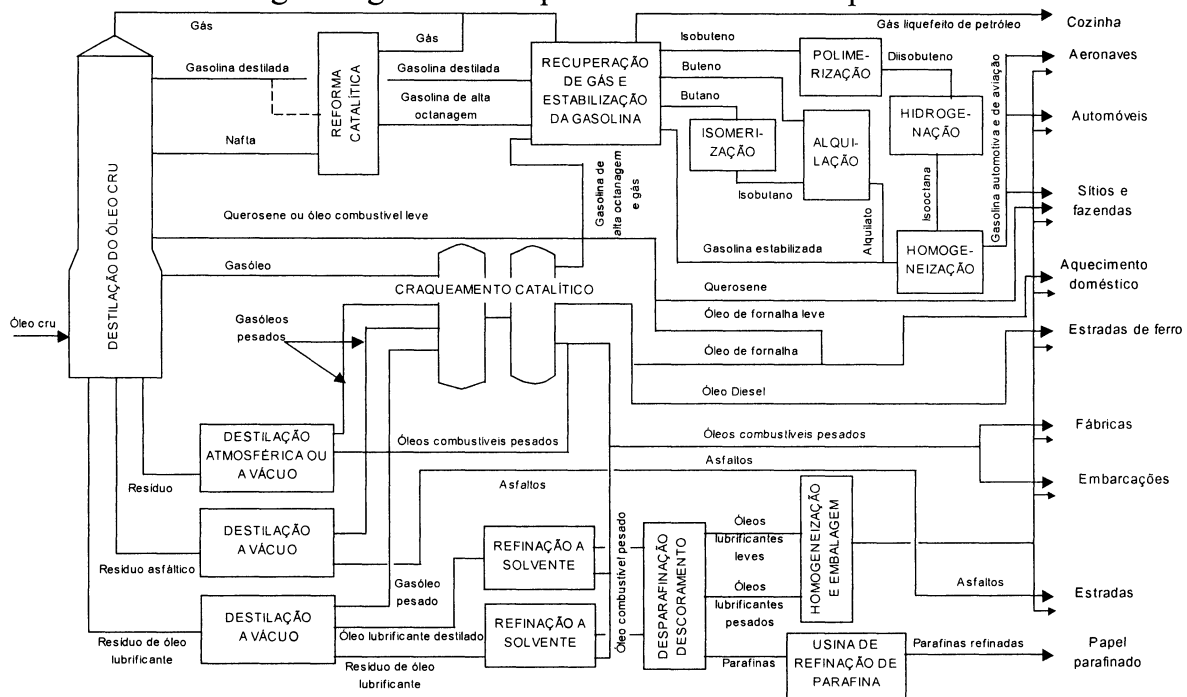
3.0 REFINO DO PETRÓLEO

O refino dos produtos do petróleo e dos produtos petroquímicos envolve dois ramos principais, as refinações físicas ou operações de separação, e as modificações químicas ou conversões. No início, o refino envolvia a separação por destilação, que compreende as operações unitárias de escoamento de fluidos, de transferência de calor e de destilação. Na verdade, foi a necessidade de estudar esses aspectos do processamento do petróleo que estimulou o desenvolvimento desta fase da engenharia química. Essas separações puramente físicas foram, desde muito cedo, suplementadas pelas conversões químicas no refino dos produtos do petróleo. O grande incentivo ao emprego das modificações químicas na fabricação dos produtos petrolíferos veio do crescente consumo da gasolina, que superou a oferta proveniente da destilação separativa. Esta situação, desenvolvendo-se depois de 1912, tornou-se obrigatória à pirolisação dos produtos do petróleo, na qual, no processo conhecido industrialmente como craqueamento, as moléculas longas são quebradas em moléculas mais curtas, convenientes para a formação da gasolina.

3.1 DESTILAÇÃO FRACIONADA DO PETRÓLEO

A separação dos componentes do petróleo é feita por sucessivas destilações. O petróleo é separado em várias frações e não em todas as substâncias que o constituem. A torre de destilação, mostrada na figura 1, consta de um grande vaso, no qual se aquece o petróleo, e de uma coluna ligada a ele. Essas frações possuem pontos de ebulição diferentes. Os vapores, aquecidos do petróleo, ao subirem pela coluna de destilação, condensam-se em diferentes temperaturas. As menores temperaturas correspondem às frações mais leves do petróleo e as maiores, às frações mais pesadas.

FIGURA 1 - Fluxograma geral de um processo de refino de petróleo



FONTE: BRINK e SHREVE (1997).

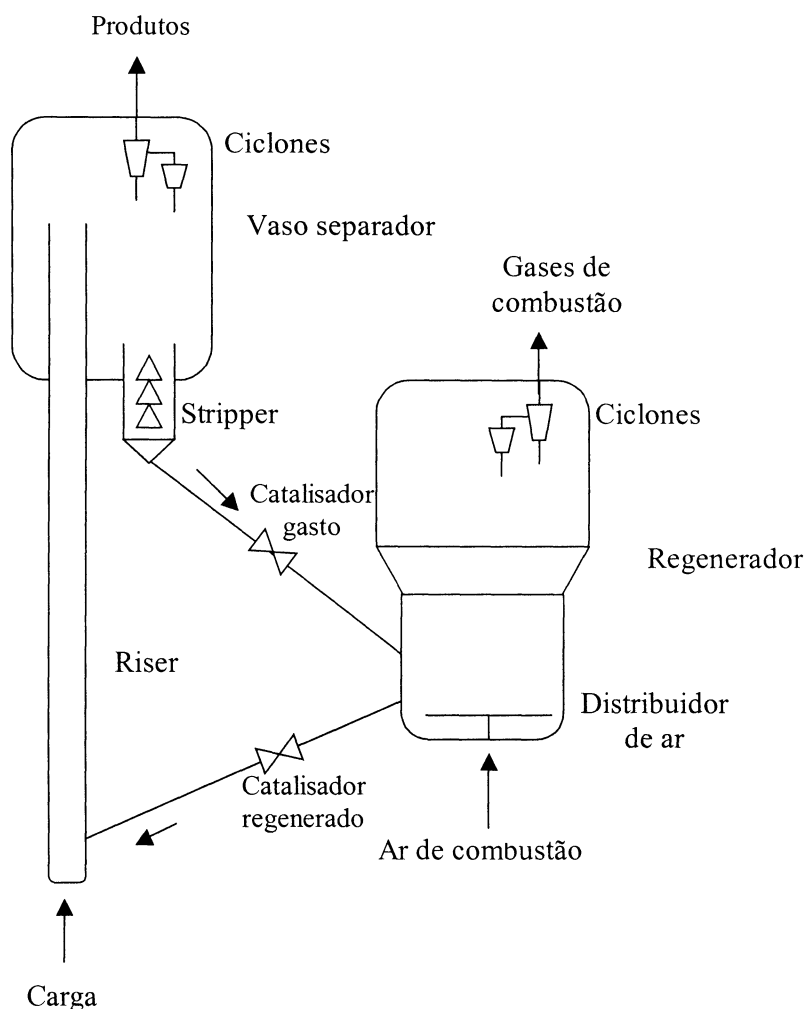
3.2 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO PETRÓLEO (CCP)

A unidade de craqueamento catalítico fluidizado, ilustrada na figura 2, é composta dos principais componentes: regenerador, riser, vaso separador e retificador.

3.2.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE CCP

O processo de craqueamento catalítico, em leito fluidizado, é um processo de conversão de hidrocarbonetos pesados, decorrentes de processos de refino do petróleo, em produtos mais valiosos, tais como: gasolina de alta octanagem, GLP, óleo combustível leve e gases ricos em olefinas. A unidade de craqueamento catalítico fluidizado pode, por meio do ajuste de parâmetros operacionais, alterar seu leque de produção. Essa versatilidade operacional é essencial para maximizar a seletividade do processo de craqueamento em função de sua carga de alimentação, de forma que se possa maximizar a sua produção, de acordo com as necessidades do mercado e interesses da refinaria.

FIGURA 2 – Configuração típica de uma unidade de craqueamento



A carga (gasóleo), normalmente pré-aquecida, até atingir uma temperatura entre 260°C e 370°C, é vaporizada na entrada do riser, próximo à sua base, onde encontra o catalisador regenerado a uma temperatura típica entre 677°C e 732°C (SADEGHBEIGI, 2000). A relação entre as vazões mássicas do catalisador e da carga, conhecida na literatura técnica por COR (Catalyst-to-Oil Ratio), é uma variável-chave no processo de craqueamento. O leito transportado, decorrente da mistura dessas vazões, propicia reações catalíticas endotérmicas que convertem hidrocarbonetos pesados em hidrocarbonetos leves. O coque é um subproduto desse processo. Nas unidades de craqueamento mais modernas, essas reações duram de 1,5 a 3 segundos antes de o catalisador e os produtos serem separados no reator. As reações de craqueamento, isto é, reações de quebra das moléculas,

começam a ocorrer logo que a carga é vaporizada. O tempo de residência dos hidrocarbonetos no riser varia de 2 a 5 segundos (SADEGHBEIGI, 2000). O reator é, na realidade, um vaso separador que abriga ciclones que separam de 75% a 99% do catalisador presente na mistura fluida que sai do riser. O contato eficiente entre o catalisador e a carga é crítico para as reações de craqueamento. Usa-se comumente vapor para atomizar a carga do riser. Gotículas menores de óleo favorecem a ação do catalisador nesse processo. O catalisador, que tem aparência de areia fina, é separado no vaso separador e, em seguida, direcionado para o retificador, onde recebe vapor para remover os hidrocarbonetos residuais que se encontram impregnados em seus poros e adsorvidos em sua superfície. As reações químicas continuam a acontecer nesse equipamento, em função da temperatura e do tempo de residência do catalisador no retificador. Recuperam-se, dessa forma, vapores de hidrocarbonetos que se encontram no catalisador gasto (catalisador impregnado de coque), sendo, na seqüência, enviado para o regenerador para queima do coque e reativação. Nem todos os hidrocarbonetos que se encontram nos poros do catalisador são recuperados. Algumas desvantagens de se ter esses hidrocarbonetos, ricos em hidrogênio, no regenerador são as seguintes:

- O aumento da temperatura do regenerador, devido ao excesso de hidrogênio, pode exceder a temperatura limite que o equipamento suporta. A formação de água, a partir da combustão do hidrogênio, fornece 3,7 vezes mais calor do que a formação de dióxido de carbono a partir da combustão do carbono.
- Perda de hidrocarbonetos que poderiam ser agregados aos produtos do riser.
- Temperatura alta combinada com a formação de vapor no regenerador destrói a estrutura cristalina do catalisador e, portanto, a sua atividade catalisadora.

O regenerador tem duas funções fundamentais no processo de craqueamento catalítico: (1) regenerar o catalisador para ser reenviado ao riser, queimando o coque nele impregnado; (2) fornecer todo o calor necessário para

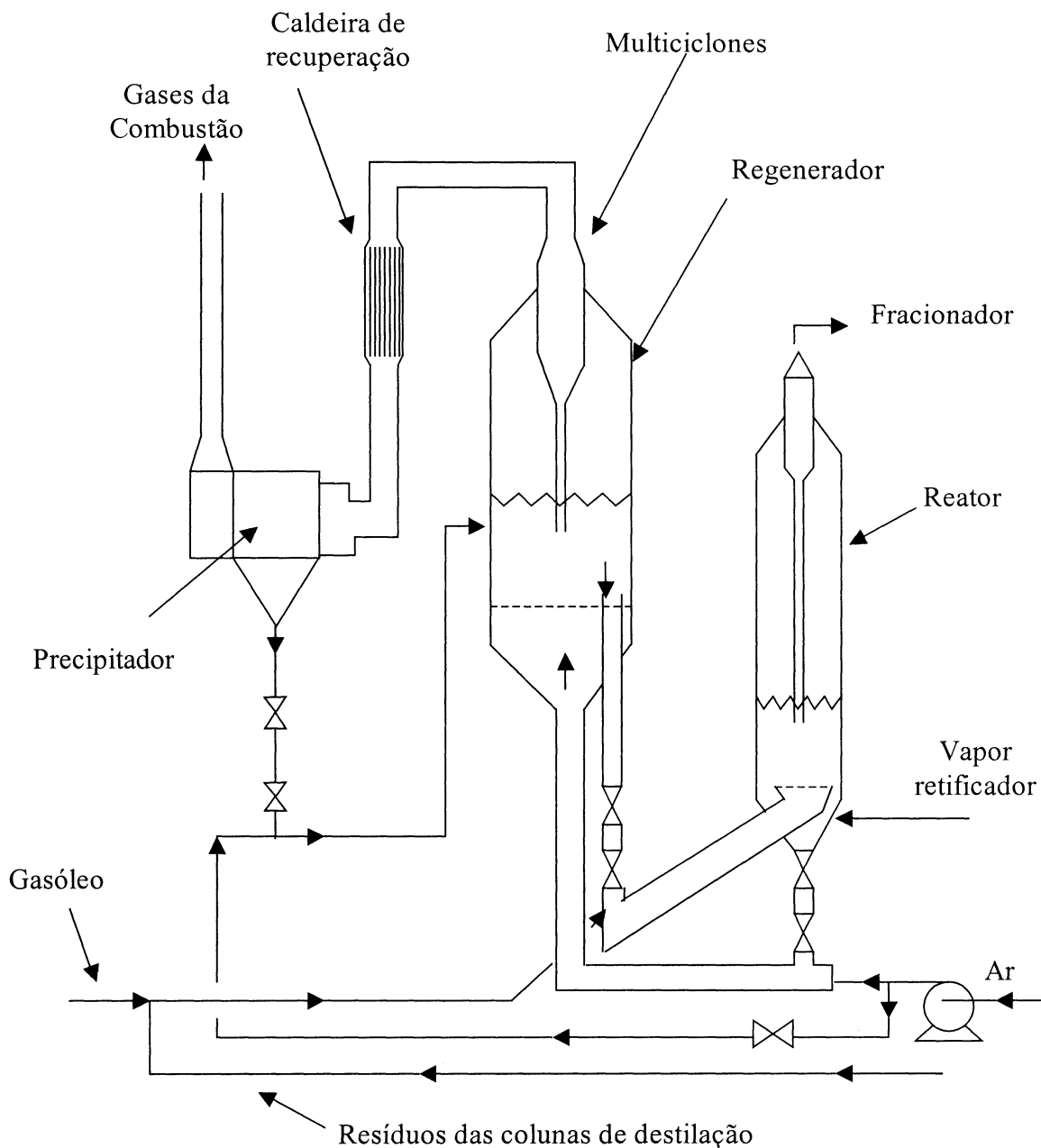
que as reações de craqueamento (reações endotérmicas) que ocorrem basicamente no riser se processem. Essa energia térmica é transportada pelo próprio catalisador regenerado e aquecido. O ar de combustão do coque é fornecido ao regenerador por meio de sopradores. Esses sopradores fornecem ar em velocidade e pressão suficientes para manter o leito do catalisador em estado fluidizado. O ar entra no regenerador por meio de um distribuidor de ar, localizado na base do regenerador (figura 2). Esses distribuidores de ar são projetados para pressões típicas, variando de 7 a 15 KPa. Na parte superior do regenerador, existem ciclones que separam os gases de combustão do catalisador. Partículas de catalisador com dimensões entre 50 e 90 μm retornam para o leito denso do regenerador. Partículas menores, entre 0 e 50 μm , são conduzidas para os ciclones. Esses ciclones são projetados para recuperar partículas com diâmetros maiores do que 20 μm . Em algumas unidades, os gases de combustão são enviados para uma caldeira de CO para produção de vapor a alta pressão (SADEGHBEIGI, 2000).

Partículas de catalisador com diâmetro inferior a 20 μm escapam tanto do regenerador quanto do riser. O catalisador perde sua atividade com o tempo. Essa perda de atividade ocorre, principalmente, devido às impurezas na carga de alimentação da unidade de craqueamento. Níquel, vanádio e sódio são os principais contaminantes. Para que a atividade do catalisador seja mantida, catalisador fresco é adicionado continuamente ao processo.

3.2.2 EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO PROCESSO DE CCP

Segundo MEYERS (1997), o processo de craqueamento catalítico começou a ser desenvolvido nos anos 30 e a primeira unidade comercial de craqueamento catalítico fluidizado (modelo I), não ilustrada em sua obra, entrou em operação nos Estados Unidos, em maio de 1942. As necessidades militares contribuíram fortemente para a comercialização de mais de trinta dessas unidades durante a Segunda Guerra Mundial. Essa unidade evoluiu rapidamente para a construção de um segundo modelo (modelo II), ilustrado na figura 3.

FIGURA 3 – Unidade de craqueamento catalítico modelo II



FONTE: MEYERS (1997).

Foram construídas vinte e uma dessas unidades. Embora projetadas por organizações diferentes, eram similares, pois a tecnologia tinha origem comum em decorrência de um pacto de cooperação entre os países aliados durante a guerra. Ainda hoje, várias unidades do primeiro modelo continuam em operação. As principais características do modelo II incluem um vaso reator próximo ao nível do solo e um regenerador num nível mais alto. Essa configuração

caracteriza-se, também, por um regenerador de baixa pressão e por um reator de alta pressão. A conversão nessas unidades era baixa (55% do volume de líquido). A maior parte das reações de craqueamento catalítico ocorria numa linha de transferência de catalisador e vapor de hidrocarboneto para um reator de leito denso (MEYERS, 1997).

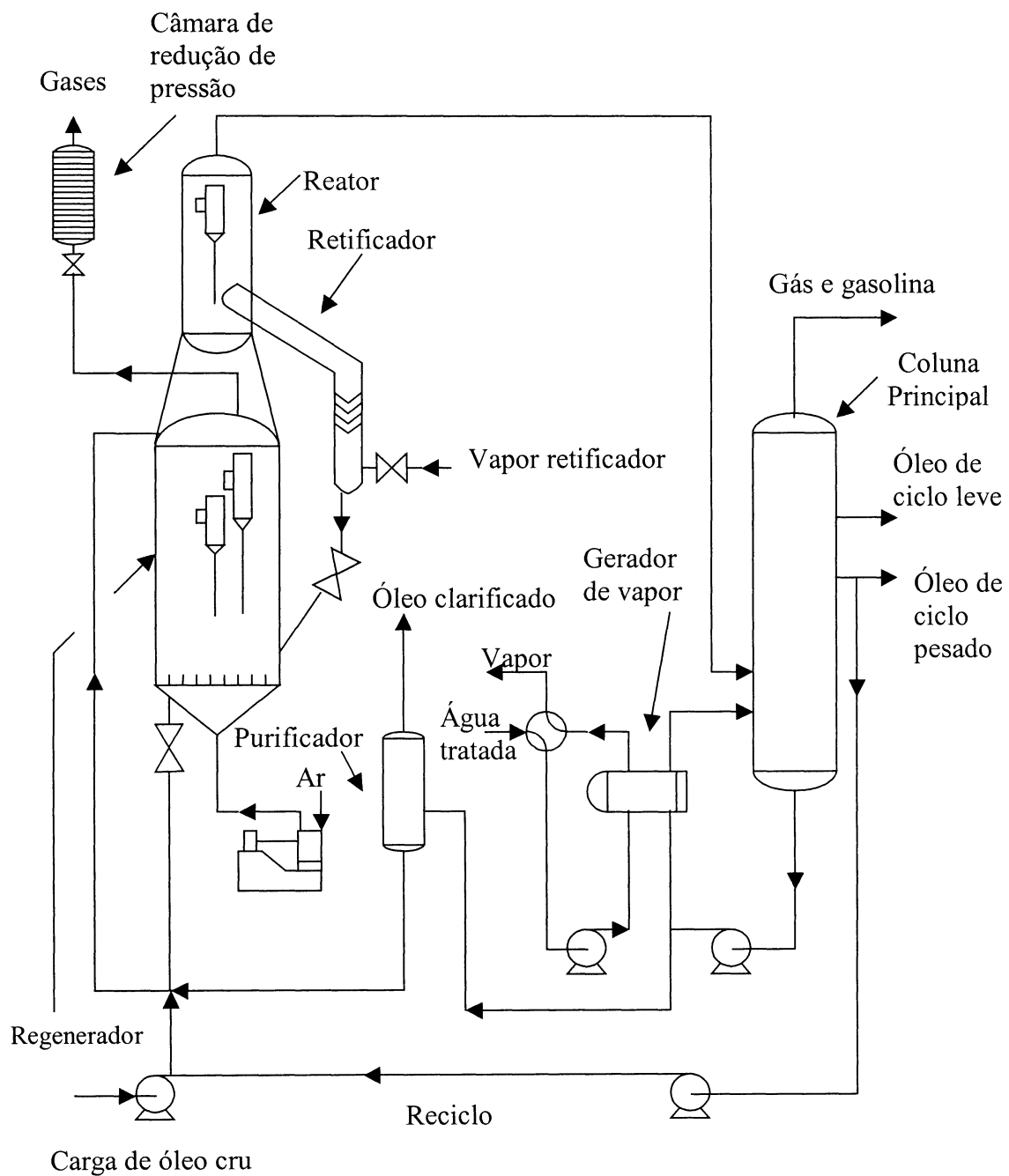
Após a Segunda Guerra Mundial, surgiu uma nova configuração de uma unidade de craqueamento, ilustrada na figura 4. Nessa configuração, o reator de baixa pressão é montado sobre o regenerador de alta pressão. Essa nova concepção foi a principal contribuição para a mudança das reações de craqueamento da fase densa do leito de catalisador para a fase diluída do riser.

Nos meados dos anos 50, uma unidade com riser vertical, conforme ilustrada na figura 5, foi introduzida no mercado. Nessa, o regenerador localizava-se ao nível do solo e o reator ao lado, numa posição superior. Catalisador regenerado, carga fresca e produtos reciclados do processo eram direcionados para o reator por meio de um longo riser vertical localizado em baixo do reator. Em comparação com o modelo anterior, a produção e a seletividade dessa unidade melhoraram substancialmente (MEYERS, 1997).

A figura 6 mostra detalhe de um sistema vórtice, denominado VSS (Vortex Separation System), pertencente ao conjunto riser-reator. Esse sistema contribui para que a maioria das reações de craqueamento ocorra no riser.

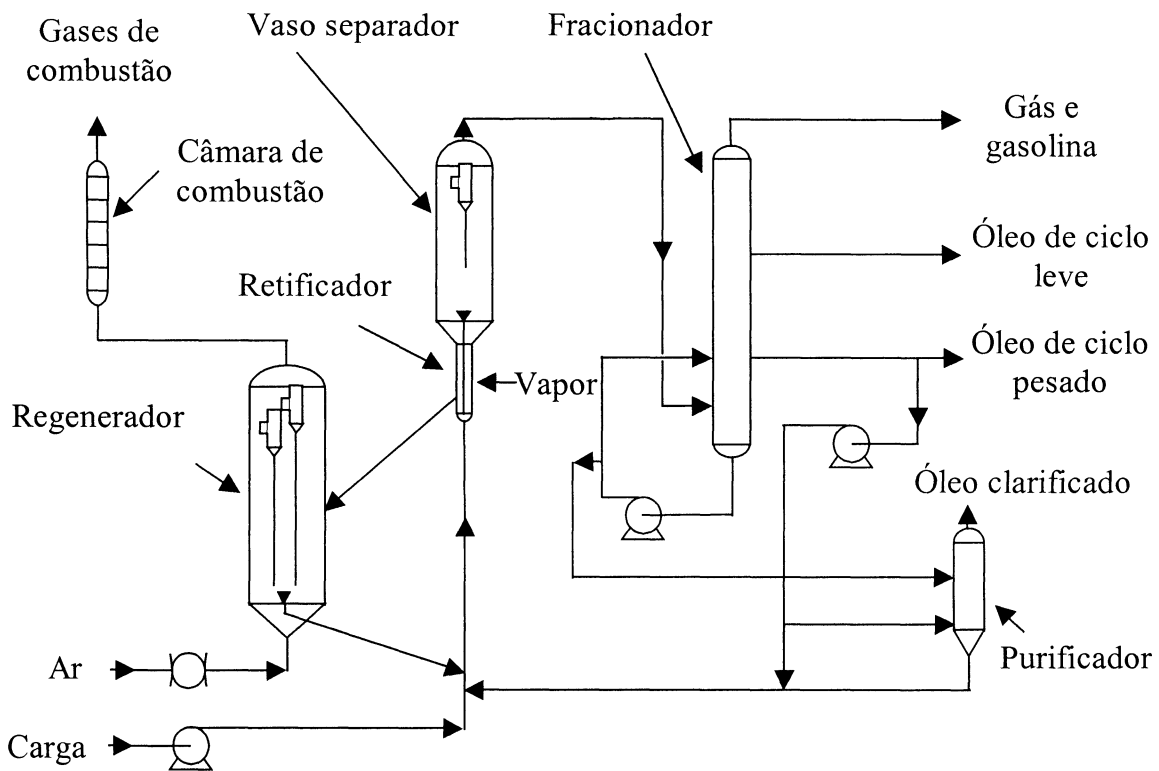
A melhor seletividade de uma unidade de craqueamento depende do contato inicial entre a carga e o catalisador. Por esse motivo, esforços têm sido canalizados para melhorar os projetos dos distribuidores de carga e, dessa forma, a eficiência dessas unidades.

FIGURA 4 – Unidade de craqueamento catalítico fabricada pela UOP (Universal Oil Products)



FONTE: MEYERS (1997).

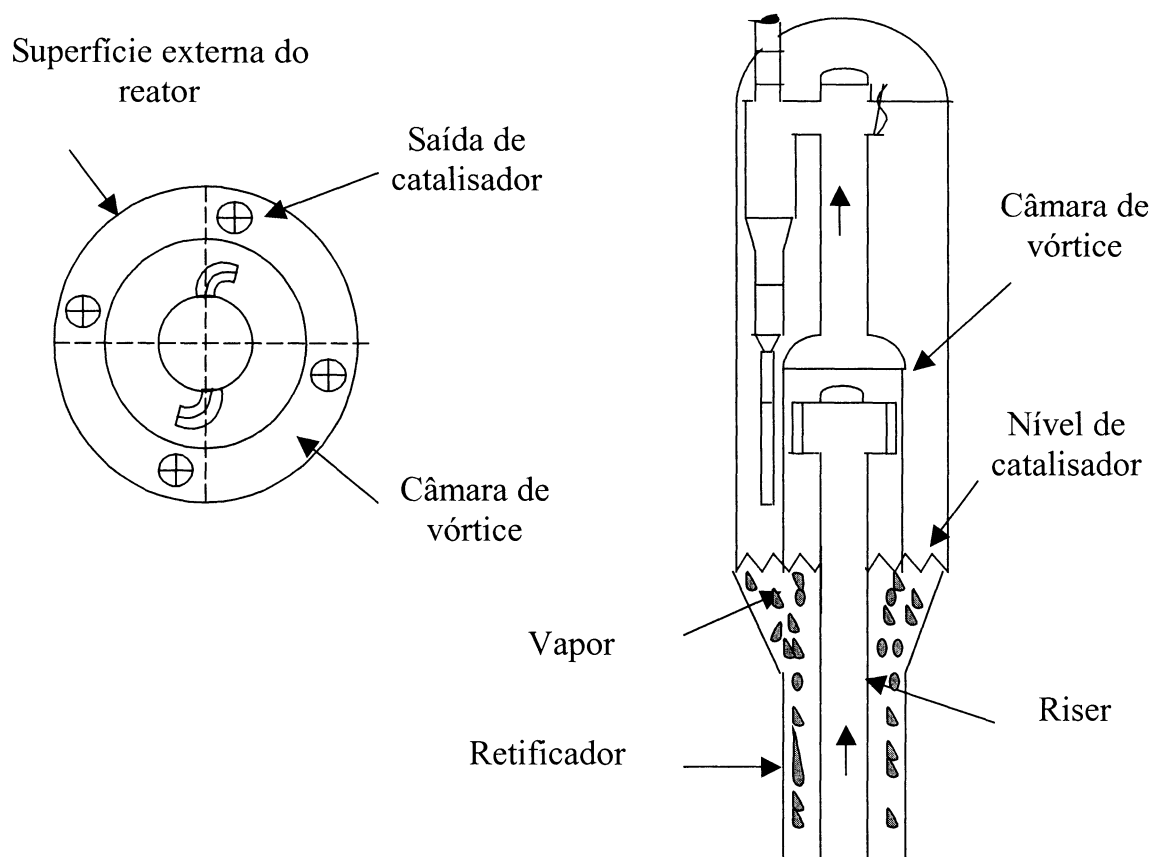
FIGURA 5 – Unidade de craqueamento catalítico com riser vertical



FONTE: MEYERS (1997).

Nos primeiros vinte anos de operação das unidades de craqueamento catalítico, o regenerador continha, em seus gases de combustão, consideráveis quantidades de monóxido e de dióxido de carbono. Operava-se com combustão incompleta. Em decorrência desse modo de operação, o percentual de carbono no catalisador regenerado era alto. Nos anos 70, com o aprimoramento dos processos de craqueamento e do catalisador, tornou-se possível a operação com combustão completa, onde o monóxido de carbono, CO, antes produzido pela combustão incompleta, transforma-se em dióxido de carbono, CO₂. Esse novo modo de operação reduz a formação de coque e as emissões de CO, atendendo, portanto, às exigências das legislações ambientais. Embora o regenerador possa operar tanto com combustão parcial quanto com combustão completa, essa última opção é predominante nos projetos mais recentes, porque dispensa a instalação de uma caldeira de CO, utilizada para reduzir as emissões desse produto a níveis permitidos pela legislação ambiental.

FIGURA 6 - Detalhe de um sistema vórtice de separação

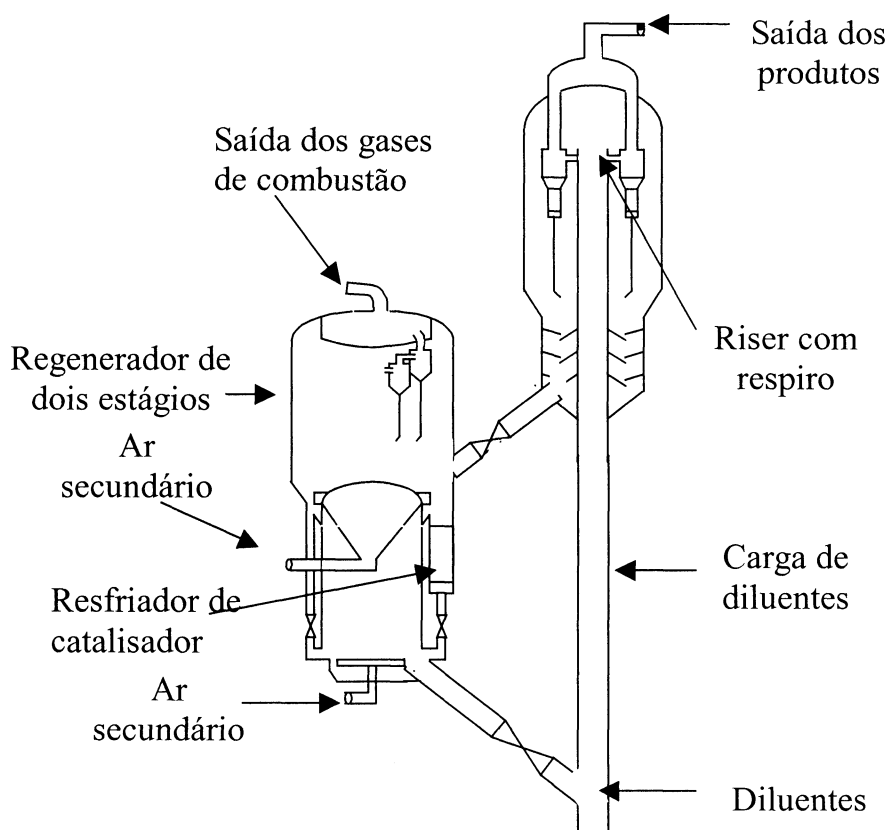


FONTE: MEYERS (1997).

Com a crise no fornecimento de petróleo nos anos 90, as refinarias começaram a se preocupar com o processamento de cargas mais pesadas, em particular, com os resíduos da destilação a vácuo. Em 1983, foi comercializada pelas companhias Ashland Oil e UOP (Universal Oil Products) a primeira unidade de craqueamento a operar com cargas mais pesadas. Desde então, o processamento de resíduos aumentou sensivelmente, de forma que mais da metade das unidades licenciadas no mundo processam resíduos. A figura 7 ilustra essa unidade.

Entre as inovações dessa unidade, pode-se citar o regenerador de dois estágios, projetado para reduzir a alta produção de coque decorrente do processamento de resíduos, e o trocador de calor, que tem a finalidade de controlar a temperatura de regeneração do catalisador. Um dos estágios do regenerador opera com combustão parcial e o outro com combustão completa.

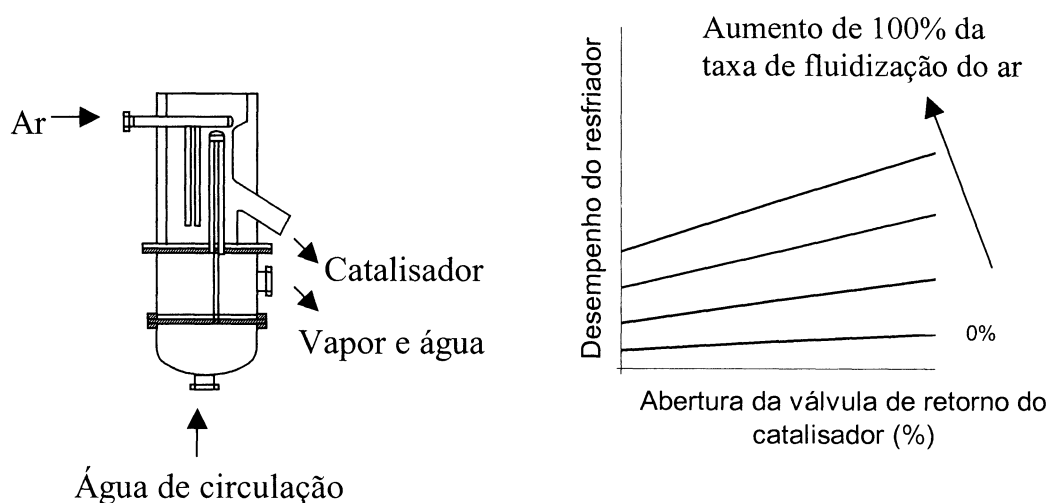
FIGURA 7 – Unidade de craqueamento catalítico para cargas pesadas



FONTE: MEYERS (1997).

Isso auxilia no ajuste do balanço de energia dessa unidade. O trocador de calor, ilustrado na figura 8, auxilia não somente a controlar a temperatura no regenerador e, conseqüentemente, o balanço de energia da unidade, mas também a manter o catalisador ativo. A temperatura do regenerador é uma variável de fundamental importância tanto para a regeneração do catalisador, impregnado de coque, quanto para as reações de craqueamento que ocorrem no riser. Esse trocador de calor tem sido aplicado com sucesso nos projetos de reforma de UCCs em operação. As inovações e pesquisas referentes aos processos de craqueamento catalítico continuam e têm por objetivo principal aumentar, de forma econômica, a eficiência dos processos de craqueamento.

FIGURA 8 – Resfriador de catalisador



FONTE: MEYERS (1997).

3.2.3 CATALISADOR MAIS EFICIENTE

O primeiro catalisador comercial para craqueamento catalítico era uma argila natural tratada com ácido. Depois, esse catalisador foi substituído por um material sintético composto de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), com 10 a 15% deste último elemento. Este novo material era mais estável e melhorava a qualidade dos produtos do riser.

Nos meados de 1950, catalisadores à base de alumina e sílica, contendo 25% de alumina, passaram a ser usados por apresentarem melhor estabilidade. Esses catalisadores sintéticos eram amorfos, com estruturas tetraédricas de sílica e alumina combinadas aleatoriamente. Novos catalisadores à base de magnésio e sílica e, também, à base de alumina, zircônia e sílica surgiram no mercado, proporcionando uma pequena melhora na produção e na seletividade das unidades de craqueamento.

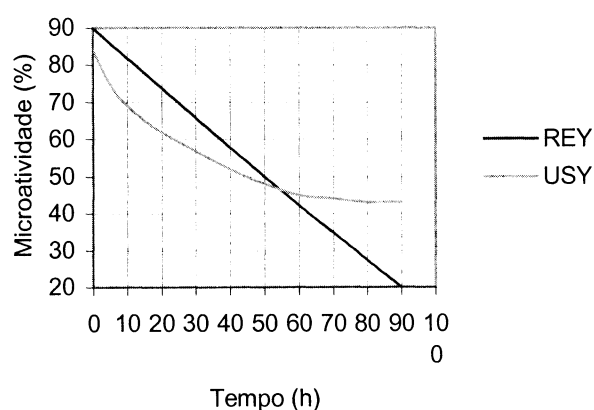
Os catalisadores modernos, cujas partículas medem, aproximadamente, 25 μm , parecem areia fina. Os catalisadores zeolíticos são, na realidade, compostos de: zeólito, matriz, ligante e enchimento. O zeólito é o componente-

chave do catalisador. Ele fornece a seletividade e a maior parte da atividade catalítica do catalisador.

O desempenho do catalisador depende fortemente da natureza e qualidade do zeólito, conforme ilustrado na figura 9. O zeólito é algumas vezes chamado de peneira molecular por formar uma rede de pequenos poros. O diâmetro dos poros de quase todos os zeólitos utilizados no craqueamento é aproximadamente 8 angströms. Essas pequenas aberturas possuem uma área superficial interna em torno de 600 m^2 , por quilo, e não permitem que os hidrocarbonetos tenham diâmetros moleculares superiores a 10 angströms (SADEGHBEIGI, 2000).

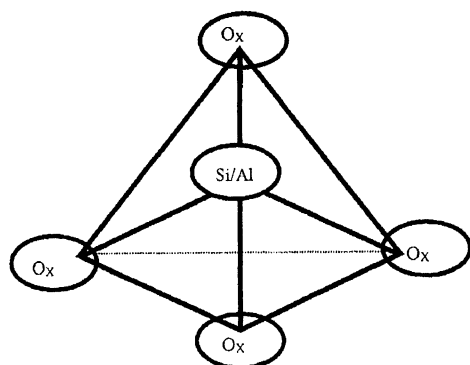
A figura 10 mostra que sua estrutura tetraédrica é composta de um átomo de silício ou alumínio, ao centro, e de átomos de oxigênio nos vértices.

FIGURA 9 – Comparação entre os zeólitos



FONTE: Fluid catalytic cracking handbook

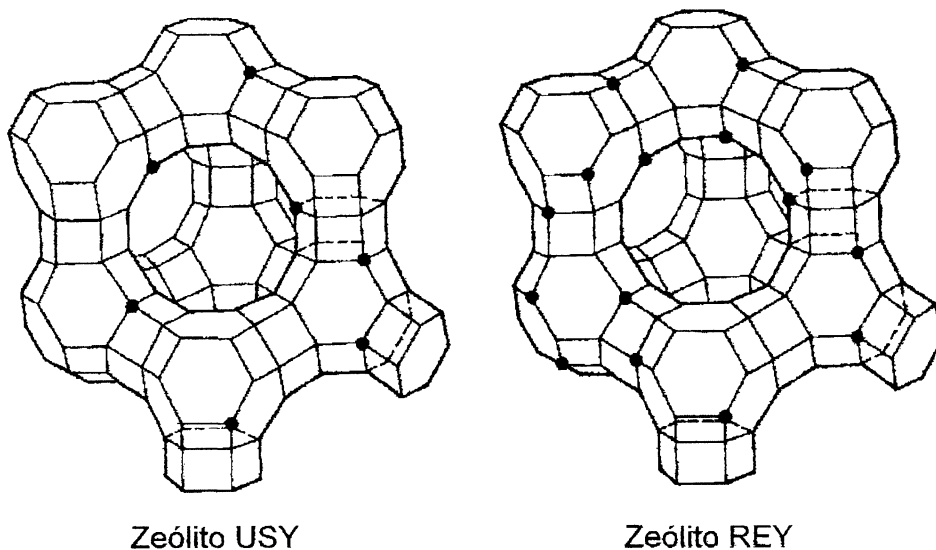
FIGURA 10 – Estrutura tetraédrica do zeólito



FONTE: Fluid catalytic cracking handbook.

Um marco na tecnologia de craqueamento catalítico fluidizado ocorreu, nos anos 60, com o desenvolvimento do catalisador zeólito. Este catalisador possui atividade, estabilidade e seletividade para gasolina, superiores às do catalisador amorfo, usado, intensamente e por muito tempo, nos processos de craqueamento. O catalisador zeólito tem contribuído para a inovação desses processos nos últimos anos. O avanço na qualidade dos catalisadores e nos processos contribuiu para uma seletividade melhor no craqueamento, produzindo mais gasolina, menos coque e gases e, conseqüentemente, reduzindo craqueamentos secundários indesejáveis. Os processos continuam sendo aprimorados para aumentar a seletividade em relação a determinados componentes e formar cada vez menos subprodutos. A figura 11 ilustra a estrutura cristalina de zeólitos. O zeólito USY contém 7 átomos em cada cristal elementar de dimensão igual a 24,25 angström e relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 54. O Zeólito REY contém 23 átomos em cada cristal elementar de dimensão igual a 24,39 angström e relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 15 (SADEGHBEIGI, 2000).

FIGURA 11 – Estrutura cristalina dos zeólitos



FONTE: Fluid catalytic cracking handbook.

4.0 MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1 MODELOS MATEMÁTICOS PARA ESTUDO DE REATORES QUÍMICOS

4.1.1 REATOR TUBULAR

Num reator tubular ideal, conforme ilustrados na figura 12, todos os elementos do fluido movem-se com velocidade uniforme ao longo de linhas de fluxo paralelas. Esses elementos se misturam completamente na direção perpendicular ao fluxo, isto é, não existe gradiente de concentração na direção radial, mas não se misturam na direção axial do fluxo (eixo z). A concentração e a temperatura do fluido variam no sentido longitudinal, ou seja, na direção z.

FIGURA 12 – Reator tubular

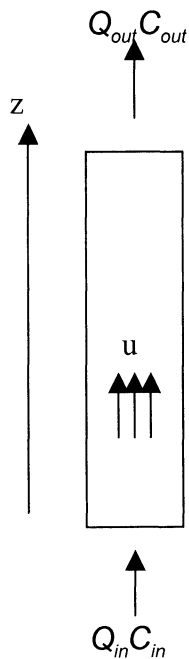
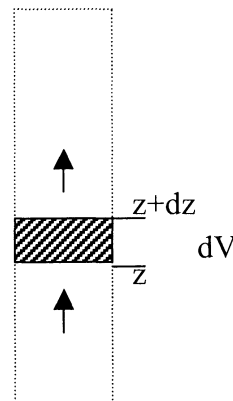


FIGURA 13 – Elemento infinitesimal



O balanço de massa no volume de controle representado pelo reator da figura 12 resulta na seguinte equação:

$$Q_{in} C_{in} + \hat{R}_A V = Q_{out} C_{out} + \frac{d(VC)}{dt} \quad (4.1)$$

onde \hat{R}_A é a taxa de reação média.

Assumindo-se que o reator opere em regime permanente, o último termo da equação (4.1) desaparece. Entretanto, mesmo considerando-se que a densidade do fluido seja constante, de modo que as vazões sejam iguais na entrada e na saída, a solução dessa equação torna-se praticamente impossível, pois a concentração dos reagentes varia ao longo do reator, na direção z , de modo que a taxa de reação, R_A , será também uma função de z . Não há formas imediatas de calcular o valor médio dessa taxa de reação.

A equação (4.1) considerou todo o reator como um volume de controle e utilizou uma taxa de reação média. Considerando-se, agora, um volume de controle infinitesimal, conforme ilustrado na figura 13, no qual a concentração C e a taxa de reação R_A são aproximadamente constantes, e aplicando o balanço de massa, em regime permanente, para o elemento infinitesimal de comprimento dz , pode-se escrever:

$$QC(z) + R_A dV = Q \left[C(z) + \frac{dC}{dz} dz \right] \quad (4.2)$$

onde $Q = \pi R^2 u$ e $dV = \pi R^2 dz$. Simplificando, tem-se:

$$R_A = u \frac{dC}{dz} \quad (4.3)$$

Com essa equação diferencial ordinária e a condição de contorno $C = C_{in}$ em $z = 0$, pode-se calcular a concentração na saída, C_{out} , do reator, utilizando-se a equação (4.3) em $z = L$.

Para reações químicas de primeira e segunda ordens, os valores de R_A são $-KC_A$ e $-KC_A^2$, respectivamente. Logo, a equação (4.3) pode ser reescrita para essas reações da seguinte forma:

$$u \frac{dC_A}{dz} + KC_A = 0 \quad (4.4)$$

$$u \frac{dC_A}{dz} + KC_A^2 = 0 \quad (4.5)$$

Nos reatores tubulares ideais, todas as porções do fluido levam o mesmo tempo para percorrer o reator, já que têm a mesma velocidade e percorrem a mesma distância. Esse tempo é calculado dividindo o comprimento do reator, L , pela velocidade, u . Em situações de fluxo mais complexas, haverá uma distribuição de tempo gasto e, nessas situações, calcula-se um tempo de residência médio. Em sistemas com densidade constante, esse tempo médio é calculado pela seguinte equação:

$$\bar{t} = \frac{V}{Q} \quad (4.6)$$

onde V é o volume do reator em m^3 e Q é a vazão volumétrica em m^3/s .

Segundo SANTOS (1990), a hipótese de comportamento ideal do reator tubular é uma aproximação razoável no caso de escoamento turbulento. Tal hipótese deixa de ser válida quando o escoamento é laminar, já que, nesse caso, existe uma variação radial da velocidade.

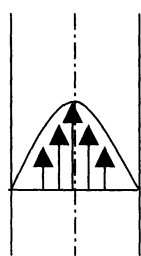
Para valores do número de Reynolds inferior a 2000 ($Re < 2000$), existe uma distribuição parabólica da velocidade em que as partículas que se deslocam no eixo do tubo apresentam uma velocidade superior às que estão mais próximas da parede. Para número de Reynolds superior a 2000, o escoamento pode ser considerado turbulento.

As figuras 14 e 15 mostram os perfis de velocidade para escoamentos com diferentes números de Reynolds.

$$Re = \frac{u\rho D}{\mu} \quad (4.7)$$

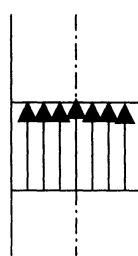
$$u_r = u_{m\acute{a}x} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] = 2u \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (4.8)$$

FIGURA 14 – Regime laminar



(Re < 2000)

FIGURA15 – Regime turbulento



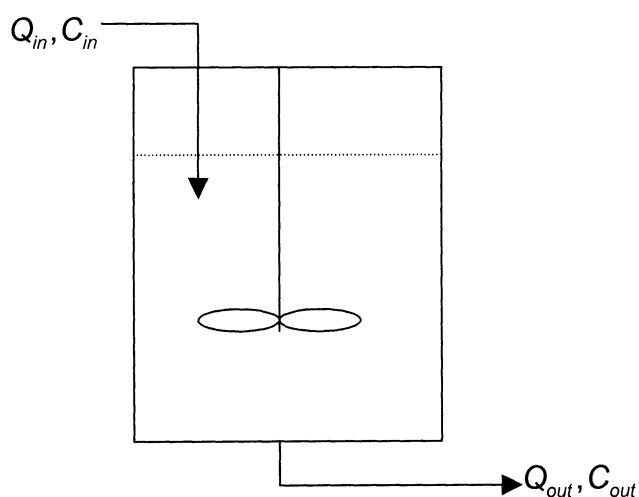
(Re > 2000)

4.1.2 REATOR DE MISTURA PERFEITA

Esse reator químico é o oposto extremo do reator tubular ideal. A concentração e a temperatura são iguais para qualquer porção do fluido no interior desse reator.

A figura 16 ilustra um reator de mistura perfeita.

FIGURA 16 – Reator de mistura perfeita



O balanço de massa resulta na seguinte equação:

$$Q_{in}C_{in} + R_A V = Q_{out}C_{out} \quad (4.9)$$

Assumindo densidade constante e, conseqüentemente, vazões constantes, essa equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$C_{in} + R_A \bar{t} = C_{out} \quad (4.10)$$

onde R_A é a taxa de reação do componente A.

As figuras 17 e 18 ilustram como se comportam as conversões químicas em um reator tubular ideal e em um reator de mistura perfeita.

FIGURA 17 – Reação de 1ª ordem

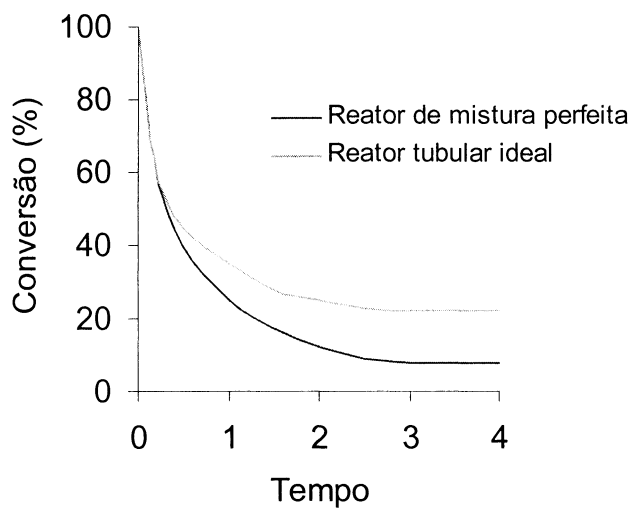
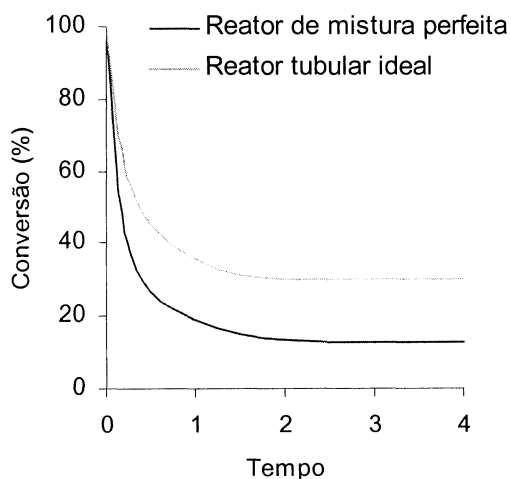


FIGURA 18 – Reação de 2ª ordem



Torna-se aparente, ao se analisar as figuras 17 e 18, que o reator tubular é substancialmente melhor do que o de mistura perfeita para obtenção de conversões mais altas.

O efeito da temperatura na taxa de reação é exponencial e dado pela equação de Arrhenius mostrada a seguir:

$$K = \alpha e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.11)$$

onde α é uma constante pré-exponencial; E, energia de ativação; R, constante universal dos gases; e T, a temperatura.

Dadas as equações abaixo:



$$R_g = \frac{1}{-v_a V} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) = \frac{1}{-v_b V} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = \frac{1}{-v_c V} \left(\frac{dn_C}{dt} \right) = \frac{1}{-v_d V} \left(\frac{dn_D}{dt} \right) \quad (4.13)$$

onde a taxa de variação global do número de mol de qualquer elemento por volume, devido à reação química, dividido pelo coeficiente estequiométrico do componente, é representado por:

$$R_g = \frac{1}{-v_j V} \left(\frac{dn_j}{dt} \right) \quad (4.14)$$

A taxa de reação global varia com a temperatura, já que K depende da temperatura, e com a concentração dos reagentes elevada a alguma potência. Portanto, podemos escrever:

$$R_g = K_{(T)} (C_A)^a (C_B)^b \quad (4.15)$$

onde, C_A é a concentração do componente A, e C_B a do componente B. Se $a = 1$, a reação é dita de primeira ordem, e se $a = 2$, a reação é dita de segunda ordem. A unidade de $K_{(T)}$ depende da ordem da reação. Isso se deve ao fato de que a taxa de reação global R tem sempre a mesma unidade (moles por unidade de tempo e por unidade de volume).

Para uma reação de primeira ordem, onde A reage para formar B, a taxa de reação global para o componente A tem unidade de mol de A por segundo por metro cúbico. Isto é:

$$R = KC_A \quad (4.16)$$

Se a taxa de reação global para a reação acima é de segunda ordem para o componente A, então:

$$R = KC_A^2 \quad (4.17)$$

4.2 MODELOS MATEMÁTICOS PARA ESTUDO DOS PROCESSOS QUÍMICOS

Embora muitos estudos tenham sido desenvolvidos para explicar como se inicia o processo de craqueamento, o mecanismo exato ainda não é bem entendido.

Numa fração típica de gasóleo, há, segundo SACHANEN (1945), aproximadamente, dez mil espécies químicas. Portanto, para tornar possível o estudo da cinética das reações de craqueamento de misturas tão complexas, adota-se uma metodologia na qual os reagentes e produtos dessas reações são representados por pseudocomponentes. WEI e KUO (1969) mostraram que é possível juntar várias espécies químicas e ainda descrever, de forma razoável, o comportamento dessa mistura ou agrupamento. Este agrupamento é, na realidade, formado por várias espécies químicas com características semelhantes, tais como: faixas de temperatura de ebulição e de peso molecular. Esse procedimento faz com que o modelo cinético seja formulado com razoável simplicidade. É, portanto, uma ferramenta útil para capturar a cinética química de misturas complexas. Entretanto, há restrições em relação às propriedades físicas previstas por esses modelos, já que são fortemente dependentes do critério de formação dos agrupamentos. Além disso, NACE, VOLTS e WEEKMAN (1971) afirmaram que cargas com maiores concentrações de parafinas ou naftênicos têm maiores constantes cinéticas no craqueamento do gasóleo e na formação da gasolina. A formação de coque está relacionada à concentração de aromáticos na carga. Portanto, a previsibilidade dos modelos matemáticos do processo de

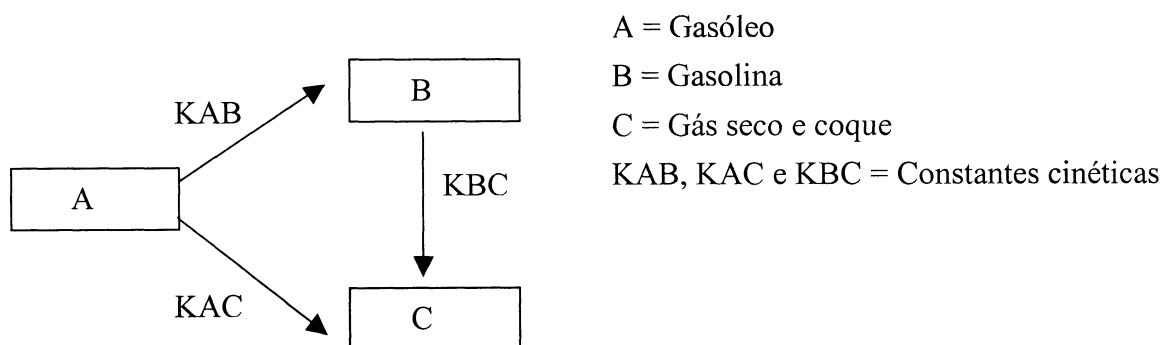
craqueamento catalítico depende não somente do modelo cinético, mas também da carga utilizada nesse processo.

4.2.1 Modelo de 3 agrupamentos

Este modelo, proposto por WEEKMAN (1968), foi bastante utilizado em diversas publicações. Entre estas, encontram-se: LAROCCA, NG e DE LASA (1990), LOPES-ISUNZA e RUIZ-MARTINEZ (1991), ARANDES e DE LASA (1992), BALCHEN, LJUNGQUIST e STRAND (1992), McFARLANE et al. (1993), ELNASHAIE e ELSHISINI (1993), THEOLOGOS e MARKATOS (1993), ALI e ROHANI (1996), MAYA-YESCAS e LOPEZ-IZUNGA (1997), ANCHEYTA-JUAREZ et al. (1997), LOEBLEIN e PERKINS (1999), CRISTEA, AGACHI e MARINOIU (1993), HOVD e SKOGESTAD (1993).

A cinética das reações de craqueamento catalítico desse modelo é de segunda ordem. Os reagentes e todos os produtos dessa reação são agrupados da seguinte forma: gasóleo, coque e gás seco (C1 – C4) e gasolina (C5 – 210°C).

FIGURA 19 – Diagrama esquemático para 3 agrupamentos



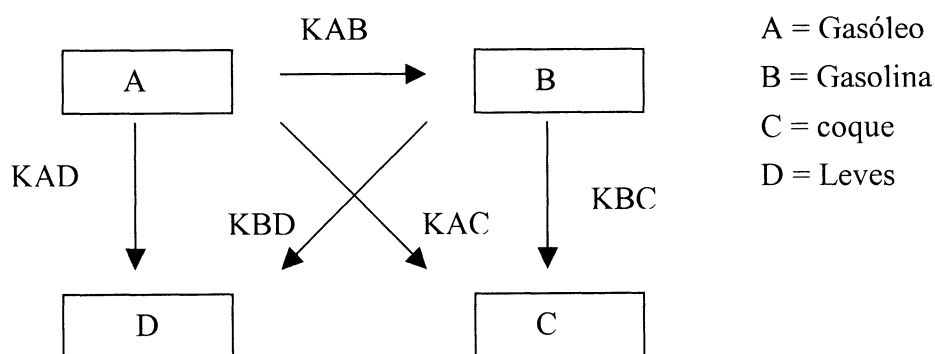
Esse modelo tem a vantagem de ser simples e de calcular a conversão do gasóleo e a produção de gasolina simultaneamente. Entretanto, seu ponto fraco está na impossibilidade de determinar, separadamente, o coque gerado nas reações. Este torna a conversão menos eficiente ao contaminar o catalisador, à medida que as reações vão se processando.

4.2.2 Modelo de 4 agrupamentos

LEE et al. (1989) propuseram o modelo de 4 agrupamentos, conforme ilustrado na figura 20. A principal diferença entre este modelo e o de WEEKMAN (1968) é um agrupamento representando somente o coque. Portanto, os agrupamentos desse modelo são: gasóleo, gasolina, gases leves (C1 – C4) e coque. Eles assumiram que o gasóleo é transformado diretamente em gasolina e indiretamente em hidrocarbonetos leves (C1 – C4) e coque. Assumiram, também, que o riser opera em temperatura alta suficiente para que haja o craqueamento secundário da gasolina para formar coque e gases leves (C1 – C4).

LEE, CHEN e HUANG (1989), ALI e ROHANI (1996, 1997), ALI, ROHANI e CORRIOU (1997), BLASETTI e DE LASA (1997), MALAY, MILNE e ROHANI (1999), HAN e CHUNG (2001a), HAN e CHUNG (2001b), JIA, ROHANI e JUTAN (2003), ABUL-HAMAYEL et al. (2002) e ABUL-HAMAYEL (2003) foram alguns dos autores que publicaram artigos relacionados a esse modelo.

FIGURA 20 – Diagrama esquemático para 4 agrupamentos



KAB, KAC, KAD, KBC e KBD são constantes cinéticas.

Os gráficos 1 a 6 mostram alguns resultados gerados pelo modelo matemático de 4 agrupamentos apresentado por ALI e ROHANI (1996, 1997).

GRÁFICO 1 – Concentração mássica dos produtos de craqueamento catalítico do petróleo

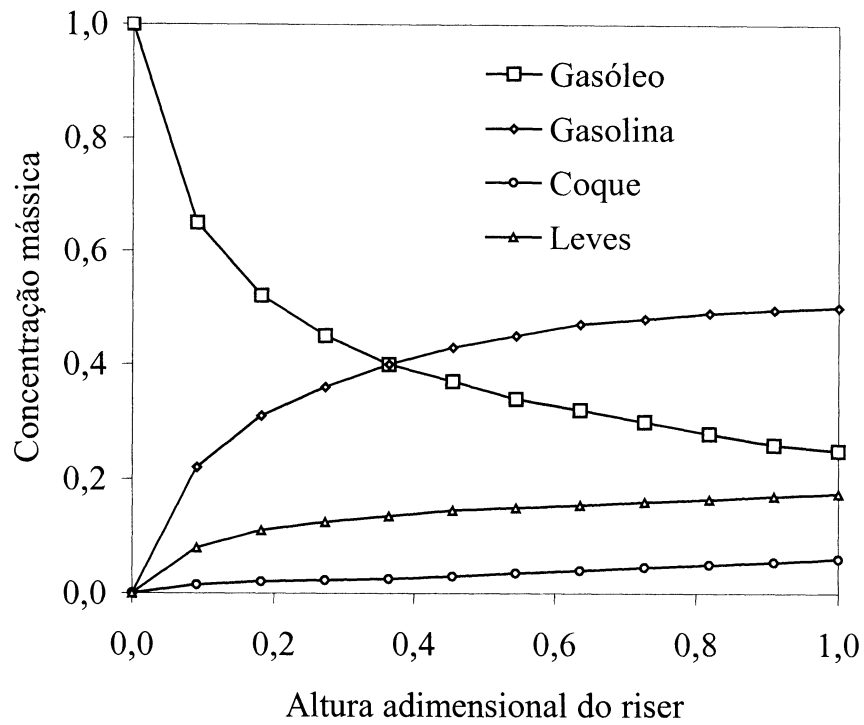


GRÁFICO 2 – Temperatura do riser em função da altura

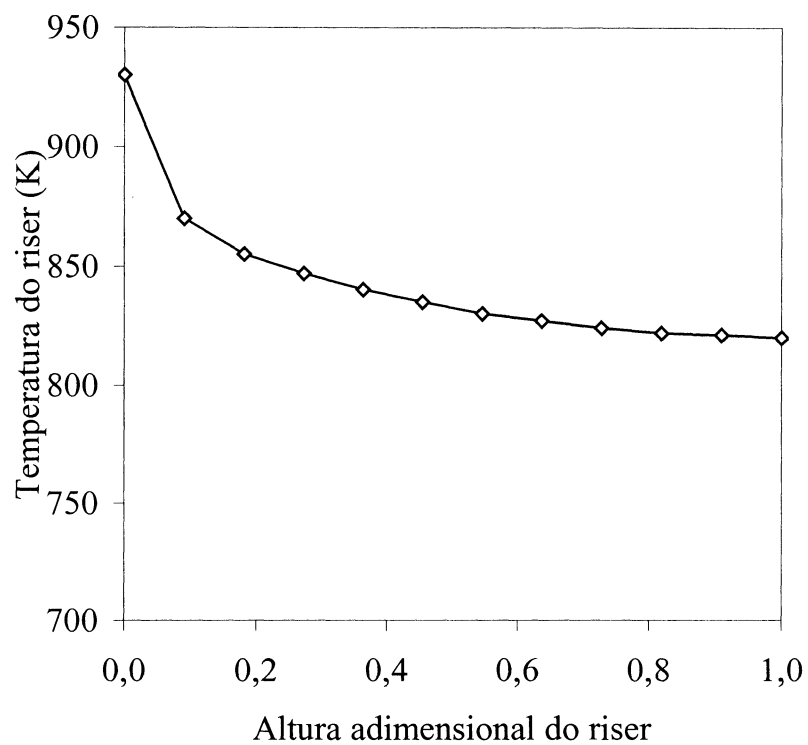


GRÁFICO 3 – Temperatura do riser em função da COR

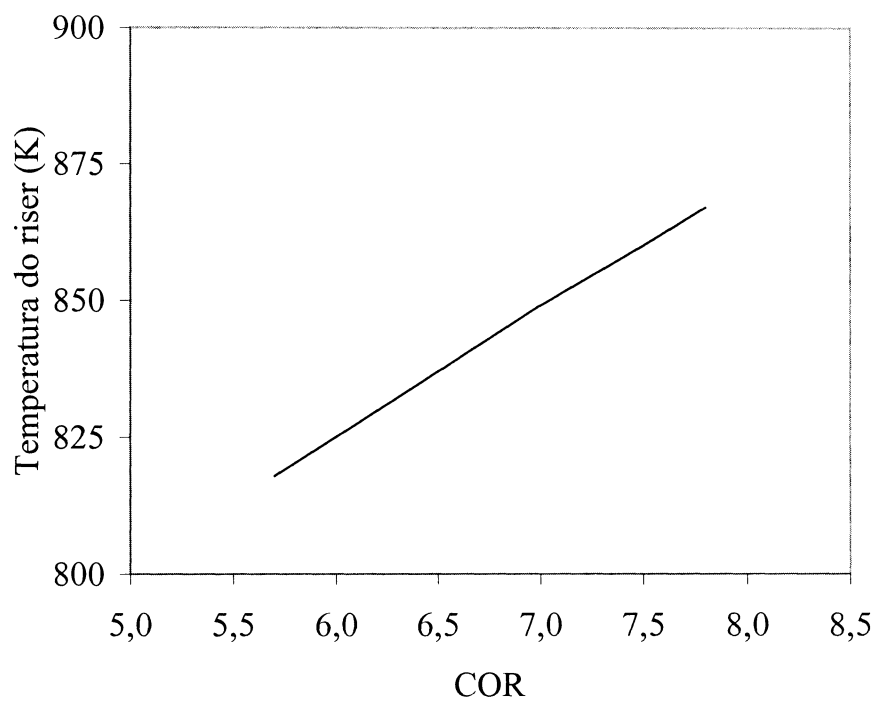


GRÁFICO 4 – Produção de gasolina em função da COR

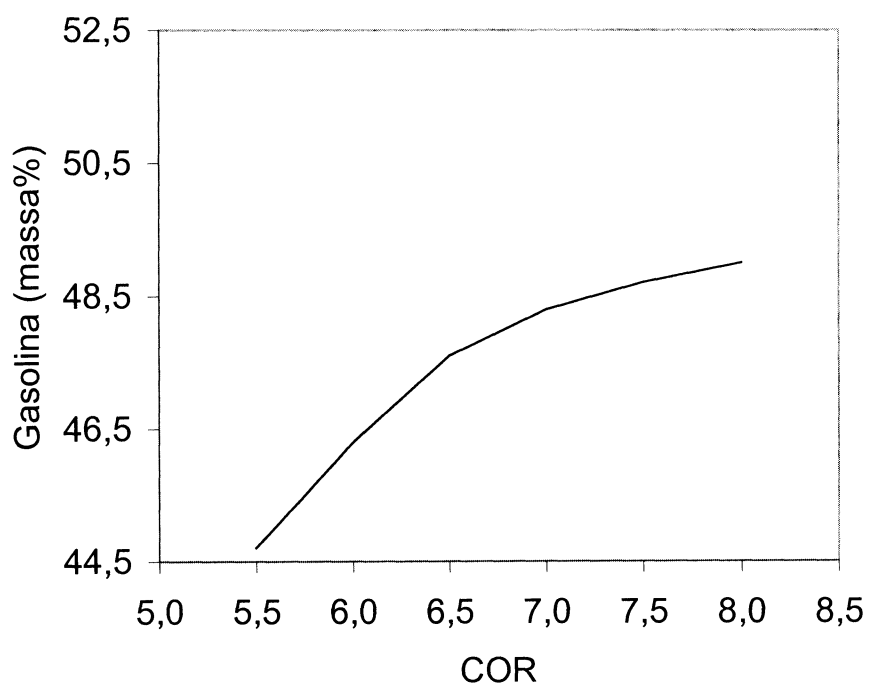


GRÁFICO 5 – Concentração de coque em função da COR

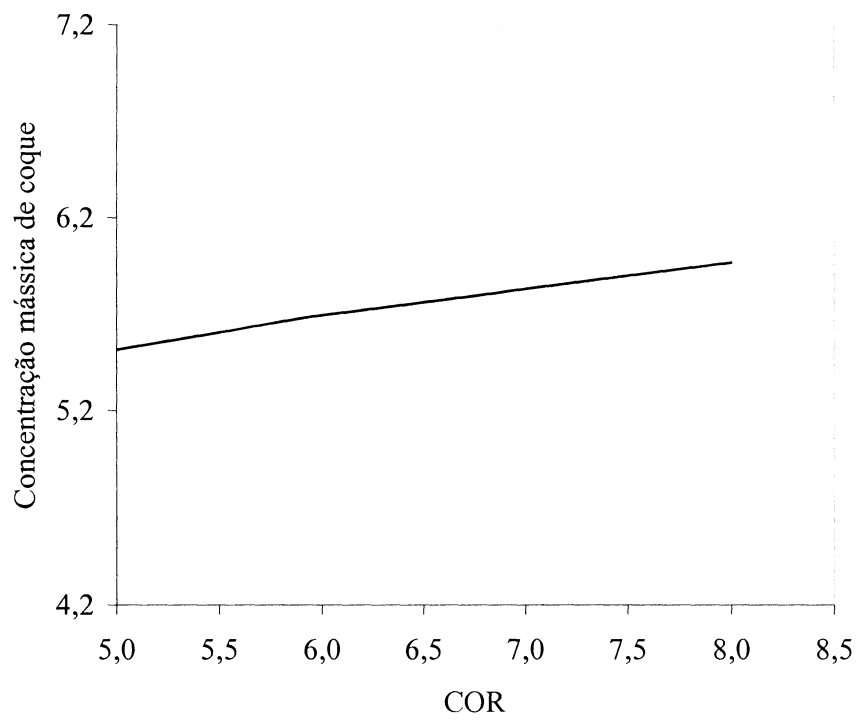
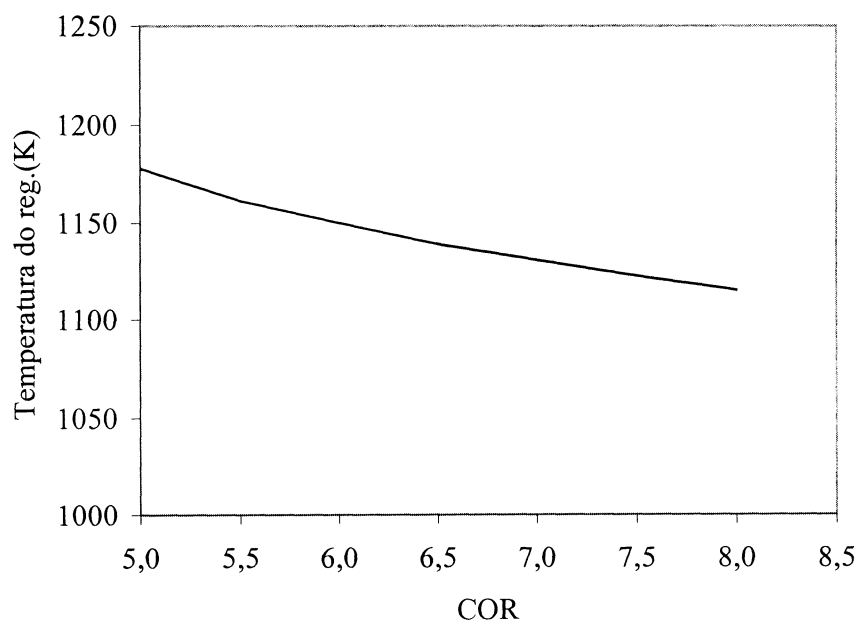


GRÁFICO 6 – Temperatura do regenerador em função da COR



4.2.3 Modelo de 10 agrupamentos

JACOB et al. (1976) propuseram um modelo de 10 agrupamentos, mais complicado e detalhado. Baseados em estrutura molecular, eles agruparam os reagentes em concentrações de parafinas, naftênicos, anéis aromáticos, frações pesadas ($>342^{\circ}\text{C}$) e leves da carga de alimentação. Os produtos dessa reação foram reunidos em dois grupos: coque e hidrocarbonetos ($\text{C}_1 - \text{C}_4$) e gasolina ($\text{C}_5 - 222^{\circ}\text{C}$). Nesse modelo, a taxa de reação independe da composição da carga de alimentação; além disso, os componentes que formam os agrupamentos podem ser medidos. As vantagens desse modelo são: a possibilidade de se estimar a conversão do gasóleo e de se calcular a produção específica de óleo combustível pesado, óleo leve e gasolina. As desvantagens são: equações matemáticas complicadas, utilização de maiores quantidades de dados experimentais e a necessidade de se analisar antecipadamente a composição da carga de alimentação. Apesar dessas desvantagens, ARBEL et al. (1995), HAN, CHUNG e RIGGS (2000), SECCHI et al. (2000) e WEEKMAN (1979) são alguns dos autores que publicaram trabalhos envolvendo esse modelo.

A figura 21 mostra as interconexões dos agrupamentos desse modelo, onde:

A_h = Peso percentual de grupos substituintes aromáticos (342°C^+)

A_l = Peso percentual de grupos substituintes aromáticos ($222 - 342^{\circ}\text{C}$)

C = $\text{C}_1 - \text{C}_4$ e coque

C_{Ah} = Peso percentual de carbono nos anéis aromáticos (342°C^+)

C_{Al} = Peso percentual de carbono nos anéis aromáticos ($222 - 342^{\circ}\text{C}$)

G = Gasolina ($\text{C}_5 - 222^{\circ}\text{C}$)

N_h = Peso percentual de moléculas naftênicas (342°C^+)

N_l = Peso percentual de moléculas naftênicas ($222 - 342^{\circ}\text{C}$)

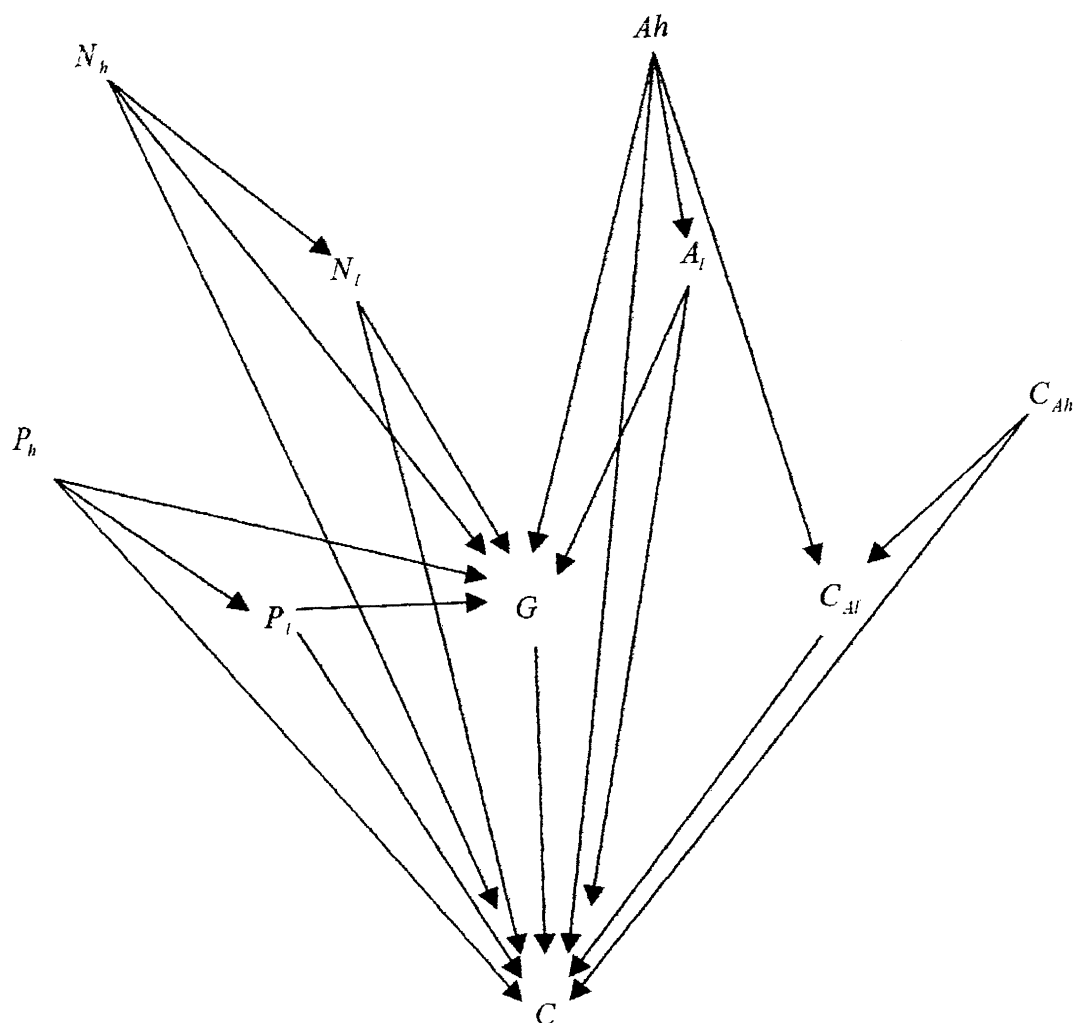
P_h = Peso percentual de moléculas parafínicas (342°C^+)

P_l = Peso percentual de moléculas parafínicas ($222 - 342^{\circ}\text{C}$)

$C_{Al} + P_l + N_l = \text{Óleo combustível leve (222 - 342}^{\circ}\text{C)}$

$C_{Ah} + P_h + N_h = \text{Óleo combustível pesado (342}^{\circ}\text{C}^+)$

FIGURA 21 – Diagrama esquemático para 10 agrupamentos

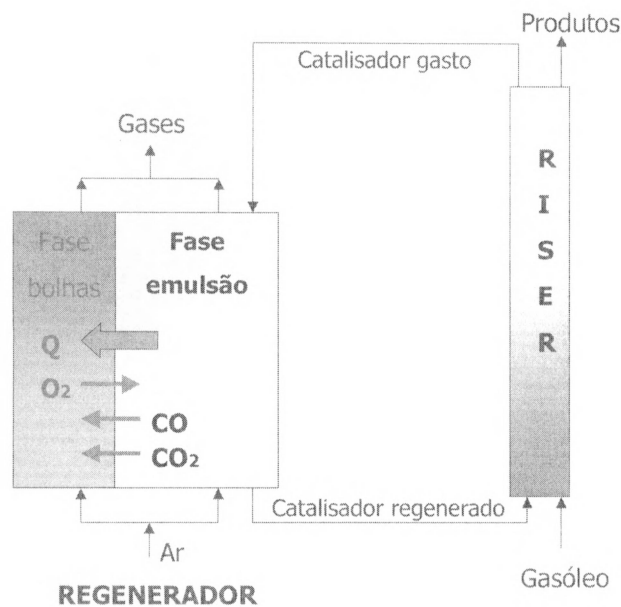


FONTE: WEEKMAN (1968).

4.2.4 COMPARAÇÃO ENTRE MODELOS DE 3 E 4 AGRUPAMENTOS

ALI e ROHANI (1996) demonstraram o efeito da cinética das reações de craqueamento na previsibilidade e confiabilidade dos modelos de 3 e 4 agrupamentos. A figura 22 ilustra o fluxograma que eles utilizaram na modelagem matemática do processo de craqueamento catalítico fluidizado.

FIGURA 22 – Fluxograma de uma unidade de craqueamento



Nesse modelo, as seguintes hipóteses foram adotadas:

Riser

- As equações são unidimensionais (THEOLOGOS e MARKATOS, 1993);
- o riser é um reator do tipo tubular ideal;
- as reações de craqueamento ocorrem apenas no riser;
- a cinética química adotada é baseada num modelo cinético de três ou de quatro agrupamentos;
- a vaporização do gásóleo é instantânea ao entrar em contato com o catalisador;
- as velocidades superficiais dos gases e dos sólidos são iguais e constantes;
- a porosidade é constante;
- a desativação do catalisador por deposição de coque é função apenas da temperatura e do tempo de residência;
- a reação de craqueamento do gásóleo é de segunda ordem;
- a reação de craqueamento da gasolina é de primeira ordem;
- a função de desativação do catalisador é idêntica para todos os agrupamentos;
- os gases leves (C1 – C4) não produzem coque;

- no modelo de três agrupamentos, considera-se o coque uma fração da produção do agrupamento formado por coque e gases leves;
- a quantidade percentual de coque na carga de alimentação é desprezível;
- o coque é formado apenas por carbono.

Regenerador

- É dividido em três regiões: região de emulsão, região de bolhas e região diluída (O efeito da região diluída não é considerado nesses modelos.);
- a região de bolhas é um reator tubular ideal;
- a região de emulsão é um reator de mistura perfeita;
- não há sólidos na região de bolhas.

Baseado nessas hipóteses, os balanços de massa e energia para uma cinética de três agrupamentos resultam nas seguintes equações:

Riser

Balanço de massa

Gasóleo

$$\frac{dy_{A3}}{dZ} = - \frac{\phi_R A_R \varepsilon_{gR} L_R \rho_{gR} \rho_b}{F_{gR}} (K_{AB3} + K_{AC3}) y_{A3}^2 \quad (4.18)$$

Gasolina

$$\frac{dy_{B3}}{dZ} = - \frac{\phi_R A_R \varepsilon_{gR} L_R \rho_{gR}}{F_{gR}} (K_{BC3} y_{B3} - K_{AB3} y_{A3}^2) \quad (4.19)$$

Coque

$$\frac{dy_{C3}}{dZ} = \frac{\phi_R A_R \varepsilon_{gR} \Psi_3 L_R \rho_{gR}}{F_{gR}} (K_{BC3} y_{B3} - K_{AC3} y_{A3}^2) \quad (4.20)$$

Balanço de energia

$$\frac{dT_{R3}}{dZ} = - \frac{\phi R \varepsilon_{gR} \rho_{gR} L_R A_R}{(F_{SR} c_{pS} + F_{gR} c_{p_{gR}}) T_{ref}} \left(y_{A3}^2 [K_{AB3} \Delta H_{AB3} + K_{AC3} \Delta H_{AC3}] + y_{B3} [K_{BC3} \Delta H_{BC3}] \right) + H_L \quad (4.21)$$

Condições de contorno em $Z = 0$:

$$y_{A3}(0) = 1 \quad (4.22a)$$

$$y_{B3}(0) = 0 \quad (4.22b)$$

$$y_{C3}(0) = 0 \quad (4.22c)$$

$$T_{R3}(0) = t_{ref} \quad (4.22d)$$

As concentrações dos gases são normalizadas em relação à concentração do oxigênio do ar de alimentação, e as temperaturas das fases emulsão e bolha são normalizadas em relação à temperatura do regenerador em regime permanente, T_{ref} . A variável temporal, τ , foi adimensionalizada da seguinte forma:

$$\tau = t \frac{U_a}{L_G} \quad (4.23)$$

Regenerador

Balanco de massa

Coque

$$\frac{dW_{CG}}{d\tau} = \frac{F_{SG}}{M_{SG}} (W_{CR} - W_{CG}) - A_G (1 - \varepsilon_{bG}) L_G \rho_b C_{O2f} K_C W_{CG} y_{O2d} \quad (4.24)$$

Monóxido de carbono (CO)

$$y_{COb} = y_{COd} + e^{-\alpha_1 z} (y_{COf} - y_{COd}) \quad (4.25)$$

$$\left[G_{IG} + G_{CG} (1 - e^{-\alpha_1}) \right] (y_{COf} - y_{COd}) - A_G (1 - \varepsilon_{bG}) \rho_b L_G \times \left(K'_{COd} y_{COd} y_{O2d}^{0.5} - \frac{K'_C W_{CG} y_{O2d}}{MW_C} \right) = 0 \quad (4.26)$$

Dióxido de carbono (CO₂)

$$y_{CO_2 b} = y_{CO_2 d} + e^{-\alpha_1 z} (y_{CO_2 f} - y_{CO_2 d}) \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} & [G_{IG} + G_{CG} (1 - e^{-\alpha_1})] (y_{CO_2 f} - y_{CO_2 d}) - A_G (1 - \varepsilon_{bG}) \rho_b L_G \\ & \times \left(K'_{COd} y_{COd} y_{O_2 d}^{0.5} + \frac{K''_C W_{CG} y_{O_2 d}}{MW_C} \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.28)$$

Oxigênio (O₂)

$$y_{O_2 b} = y_{O_2 d} + e^{-\alpha_1 z} (y_{O_2 f} - y_{O_2 d}) \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} & [G_{IG} + G_{CG} (1 - e^{-\alpha_1})] (y_{O_2 f} - y_{O_2 d}) - A_G (1 - \varepsilon_{bG}) \rho_b L_G \\ & \times \left(\frac{1}{2} K'_{COd} y_{COd} y_{O_2 d}^{0.5} + \frac{K'''_C W_{CG} y_{O_2 d}}{MW_C} \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.30)$$

Balço de energia

Temperatura

$$T_b = T_d + e^{-\alpha_n z} (T_{arf} - T_d) \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_d}{d\tau} = & \frac{[G_{IG} + G_{CG} (e^{\alpha_n z} - 1)] \rho_{gG} c p_{gG} L_G}{M_{SG} U_a c p_S} (T_{arf} - T_d) + \frac{F_{SG} L_G}{M_{SG} U_a} (T_R - T_d) + H_L \\ & + \frac{A_G (1 - \varepsilon_{bG}) \rho_b L_G^2 C_{O_2 f}}{M_{SG} U_a c p_S T_{ref}} \left[\frac{K_C W_{CG} y_{O_2 d}}{MW_C} (\Delta H_{rc}) + K_{COd} y_{COd} y_{O_2 d}^{0.5} (\Delta H_{rCOd}) \right] \end{aligned} \quad (4.32)$$

Condições de contorno em $t = 0$

$$W_{CG}(0) = W_{CGss} \quad (4.33a)$$

$$T_d(0) = T_{dss} \quad (4.33b)$$

Considerando, ainda, as hipóteses desse modelo e usando a cinética de quatro agrupamentos, os balanços de massa e energia fornecem as seguintes equações:

Riser

Balanço de massa

Gasóleo

$$\frac{dy_A}{dZ} = -\frac{\phi_R A_R \varepsilon_{gR} L_R \rho_{gR}}{F_{gR}} (K_{AB} + K_{AC} + K_{AD}) y_A^2 \quad (4.34)$$

Gasolina

$$\frac{dy_B}{dZ} = -\frac{\phi_R A_R \varepsilon_{gR} L_R \rho_{gR}}{F_{gR}} [(K_{BC} + K_{BD}) y_B - K_{AB} y_A^2] \quad (4.35)$$

Coque

$$\frac{dy_C}{dZ} = \frac{\phi_R A_R \varepsilon_{gR} L_R \rho_{gR}}{F_{gR}} (K_{BC} y_B + K_{AC} y_A^2) \quad (4.36)$$

Gases leves

$$\frac{dy_D}{dZ} = \frac{\phi_R A_R \varepsilon_{gR} L_R \rho_{gR}}{F_{gR}} (K_{BD} y_B + K_{AD} y_A^2) \quad (4.37)$$

Balanço de energia

Temperatura

$$\frac{dT_R}{dZ} = -\frac{\phi_R \varepsilon_{gR} \rho_{gR} L_R A_R}{(F_{SR} c_{pS} + F_{gR} c_{pGR}) T_{ref}} \left(y_A^2 [K_{AB} \Delta H_{AB} + K_{AC} \Delta H_{AC} + K_{AD} \Delta H_{AD}] + y_B [K_{BC} \Delta H_{BC} + K_{BD} \Delta H_{BD}] \right) + H_L \quad (4.38)$$

Condições de contorno em $Z = 0$:

$$y_A(0) = 1 \quad (4.39a)$$

$$y_B(0) = 0 \quad (4.39b)$$

$$y_C(0) = 0 \quad (4.39c)$$

$$y_D(0) = 0 \quad (4.39d)$$

$$T_R(0) = T_{ref} \quad (4.39e)$$

As equações do regenerador são idênticas às utilizadas no modelo que utiliza a cinética de três agrupamentos.

A velocidade de mínima fluidização, U_{mf} , da fase emulsão é calculada a partir da seguinte equação, proposta por KUNII e LEVENSPIEL (1991):

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{dG}^3 \theta_S} \left(\frac{d_p U_{mf} \rho_{gG}}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{dG})}{\varepsilon_{dG}^2 \theta_S^2} \left(\frac{d_p U_{mf} \rho_{gG}}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_{gG} (\rho_S - \rho_{gG}) g}{\mu^2} \quad (4.40)$$

As vazões volumétricas nas fases emulsão e bolha, G_{IG} e G_{CG} , são:

$$G_{IG} = U_{mf} A_G \quad (4.41a)$$

$$G_{CG} = U_{af} A_G - G_{IG} \quad (4.41b)$$

Fração volumétrica das bolhas

$$\varepsilon_{bG} = \frac{G_{CG} t_a}{A_G L_G} \quad (4.42)$$

As taxas de reação da combustão do coque e das combustões catalítica e homogênea do CO são apresentadas abaixo:

$$r_C = \frac{K_C W_{CG} C_{O_2 d}}{MW_C} \quad (4.43)$$

$$r_{COd} = K_{COd} C_{COd} C_{O_2d}^{0,5} \quad (4.44a)$$

$$r_{COb} = K_{COb} C_{COb} C_{H_2Ob}^{0,5} C_{O_2b}^{0,5} \quad (4.44b)$$

Outros parâmetros importantes são definidos a seguir:

$$\beta = \frac{CO_2}{CO} \quad (4.45a)$$

$$K'_c = \frac{1}{\beta + 1} K_c \quad (4.45b)$$

$$K''_c = \frac{\beta}{\beta + 1} K_c \quad (4.45c)$$

$$K'''_c = \frac{\beta + 2}{2\beta + 2} K_c \quad (4.45d)$$

$$K'_{COd} = C_{O_2f} K_{COd} \quad (4.45e)$$

$$\alpha_1 = \frac{A_G \varepsilon_{dG} (1 - \varepsilon_{bG}) L_G K_g}{G_{CG}} \quad (4.45f)$$

$$\alpha_h = \frac{A_G (1 - \varepsilon_{bG}) a_V h L_G K_g}{G_{CG} \rho_{gG} c p_{gG}} \quad (4.45g)$$

Para resolver os modelos matemáticos de três e quatro agrupamentos, utilizou-se o método iterativo Newton-Raphson para as equações algébricas não lineares e o método Runge-Kutta para as equações diferenciais ordinárias. Os parâmetros cinéticos para as reações de craqueamento e de combustão do coque foram obtidas da literatura e os dados operacionais da empresa Consumers Co-Operative Refineries Ltd.

As tabelas 1 a 6 mostram os dados utilizados na simulação numérica com modelos.

TABELA 1 – Dimensões da unidade de craqueamento

EQUIPAMENTO	COMPRIMENTO (m)	DIÂMETRO (m)
Riser	33	0,8
Regenerador	11	5,8

FONTE: ALI e ROHANI (1996, 1997).

TABELA 2 – Dados da unidade de craqueamento

SUBSTÂNCIA	VAZÃO (kg/s)	TEMP. DE ENTRADA (K)
Gasóleo	19,95	494
Ar	15,8	378
Catalisador	144,15	-

FONTE: ALI e ROHANI (1996, 1997).

TABELA 3 – Propriedades físicas

REFERÊNCIA	VALOR	UNIDADE
HIDROCARBONETOS		
Densidade	8,4	kg/m ³
Calor específico (gás)	3,299	kJ/kg K
Calor específico (líquido)	2,671	
Calor de vaporização	156	kJ/kg
Temp. de vaporização	698	K
AR		
Densidade	1,03	kg/m ³
Calor específico	1,206	kJ/kg K
Coef. transf. massa, Kg	0,5	1/s
Coef. Transf. calor, h	0,84	KJ/s m ² K
CATALISADOR		
Densidade	970	kg/m ³
Tamanho das partículas	0,00007	m
Calor específico	1,15	kJ/kg K
Catalisador no regenerador	60000	kg

FONTE: ALI e ROHANI (1996, 1997).

TABELA 4 – Parâmetros cinéticos

REAÇÃO	CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL (1/s)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (kJ/kmol)	CALOR DE REAÇÃO (kJ/kg)
Gasóleo para gasolina	13074,99	68250,00	2967,8
Gasóleo para coque	1013,65	64580,00	-19616,74
Gasóleo para leves	37908,30	89220,00	9731,04
Gasolina para coque	2210,28	1154600,00	-22584,54
Gasolina para leves	0,904	52720,00	6763,24

FONTE: ALI e ROHANI (1996, 1997).

TABELA 5 – Queima do coque

REAÇÃO	CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL (m ³ /kmol s)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (kJ/kmol)	CALOR DE REAÇÃO (kJ/kg)
Combustão do coque	0,000000014	224,99	26981,34

FONTE: ALI e ROHANI (1996, 1997).

TABELA 6 – Queima do monóxido de carbono

REAÇÃO	CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL (m ³ /kmol s)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (kJ/kmol)	CALOR DE REAÇÃO (kJ/kg)
Comb. catalítica do CO	0,000000014	224,99	288660,00

FONTE: ALI e ROHANI (1996, 1997).

TABELA 7 – Planta versus modelos

	3 AGRUPAMENTOS			4 AGRUPAMENTOS		
	Calculado	Planta	Desvio %	Calculado	Planta	Desvio %
RISER						
Gasolina (% mássico)	49,15	43,88	10,72	51,30	43,88	14,46
Coque (% mássico)	4,78	5,83	-18,01	5,79	5,83	0,69
Temperatura (K)	835	795	6,80	843	795	5,69
REGENERADOR						
Temperatura (K)	1040	960	7,70	1143	960	16,01
O ₂ na saída (% molar)	14,90	17,70	-13,90	17,95	17,70	1,50
CO ₂ na saída(% molar)	5,80	3,00	48,28	2,75	3,00	-9,89

FONTE: ALI e ROHANI (1996, 1997).

$$\text{NOTA: Desvio} = \frac{VM - VP}{VM} \times 100$$

VM = Valor calculado pelo modelo

VP = Valor ocorrido na planta

Para uma operação da unidade de craqueamento catalítico em regime permanente, a simulação numérica dos dois modelos matemáticos gerou os perfis de temperatura e de conversão ilustrados nos gráficos 7 e 8.

GRÁFICO 7 – Temperatura do riser

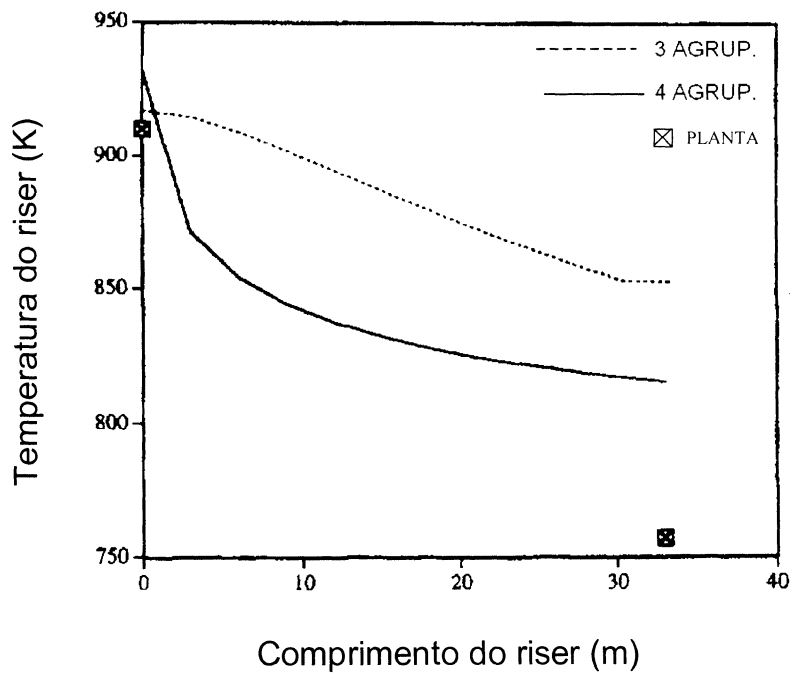
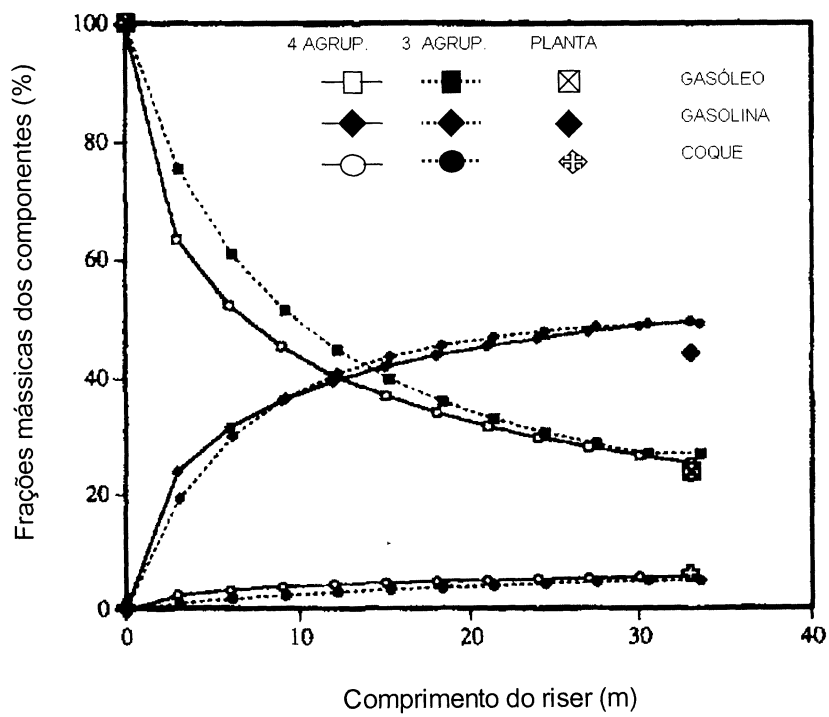


GRÁFICO 8 – Conversão do gasóleo



Analisando esses gráficos, pode ser observado que os perfis apresentam a mesma tendência. Entretanto, conforme ilustrados na tabela 7, os desvios entre os valores fornecidos pelos modelos e os da planta industrial são, em alguns casos, consideráveis. No caso do modelo de três agrupamentos, o desvio referente ao coque é muito maior nesse modelo do que no de quatro agrupamentos. Os resultados do modelo de quatro agrupamentos apresentam desvios menores referentes aos gases de combustão, O_2 e CO_2 , do que os apresentados pelo modelo de três agrupamentos.

ALI e ROHANI (1996) alertam que não há nenhum parâmetro ajustável nesses modelos e que todos os dados referentes às propriedades físicas e à cinética das reações foram obtidas da literatura. Eles enfatizam que desvios menores são esperados, se alguns parâmetros forem ajustáveis. Nenhum dos modelos prevê um ponto máximo de gasolina ao longo do riser. Essa situação seria de se esperar, devido à presença da função de desativação do catalisador nas equações das reações de craqueamento. Todavia, eles constataram que, aumentando-se o comprimento do riser em aproximadamente 20%, os modelos sinalizaram uma queda na produção de gasolina.

Foi investigado, nesses modelos, o efeito da mudança da relação catalisador-gasóleo (COR) na produção de gasolina e em outras variáveis operacionais do riser e do regenerador. Os resultados dessa investigação são apresentados nos gráficos 9 a 14.

De acordo com ALI e ROHANI (1996, 1997), um aumento da COR deve resultar em uma elevação da temperatura do riser ou, de forma contrária, uma diminuição da COR deve implicar tendência inversa dessa temperatura. O comportamento da temperatura do riser, previsto pelos modelos de três e de quatro agrupamentos, está ilustrado no gráfico 9. Vê-se, nessa ilustração, que apenas o modelo de quatro agrupamentos prevê corretamente essa temperatura. Temperaturas mais altas favorecem as reações químicas de craqueamento e, conseqüentemente, a conversão do gasóleo em produtos, tais como: gasolina, coque e gases leves. Entretanto, temperaturas muito altas podem causar reações secundárias que, por exemplo, podem formar coque em detrimento de produtos

mais nobres, como a gasolina. Apesar desse fato, o gráfico 10 mostra que a produção de gasolina é sempre crescente com o aumento da COR (conseqüentemente, com o aumento da temperatura do riser) nos dois modelos. No gráfico 11, observa-se que a produção do coque diminui com o aumento da COR, para o modelo de três agrupamentos, e aumenta para o modelo de quatro agrupamentos. Para calcular o coque no modelo de três agrupamentos, ALI e ROHANI (1996) estimaram a fração de coque no agrupamento formado por coque e gases leves.

Numa reação em série, quando há aumento na formação de um componente intermediário, a produção do componente final aumenta (não necessariamente na mesma proporção). Nas reações de craqueamento dos modelos de três e quatro agrupamentos, a gasolina é um componente intermediário na formação do coque. Portanto, uma elevação da produção de gasolina, devido ao aumento da COR, deveria resultar em um aumento da produção de coque. Conclui-se, analisando-se os gráficos 10 e 11, que o modelo de três agrupamentos não prevê corretamente essa tendência.

Na fase emulsão do regenerador, para baixos valores da COR, a temperatura é alta e diminui com o aumento da COR, gráfico 12. Isso se deve à baixa taxa de remoção de calor do regenerador para baixos valores da COR. Os dois modelos prevêem bem essa tendência.

A quantidade de coque residual no catalisador regenerado deve ser inicialmente baixa, devido à alta temperatura do regenerador, e deve aumentar à medida que a temperatura cai com o aumento da COR. Apenas o modelo de 4 agrupamentos ilustra bem essa tendência, gráfico 13.

GRÁFICO 9 – Temperatura do riser versus COR

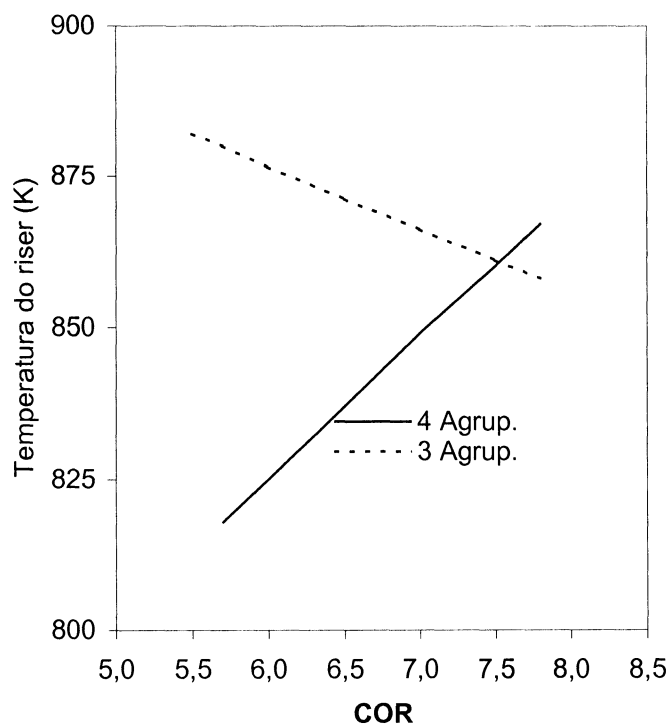


GRÁFICO 10 – Gasolina versus COR

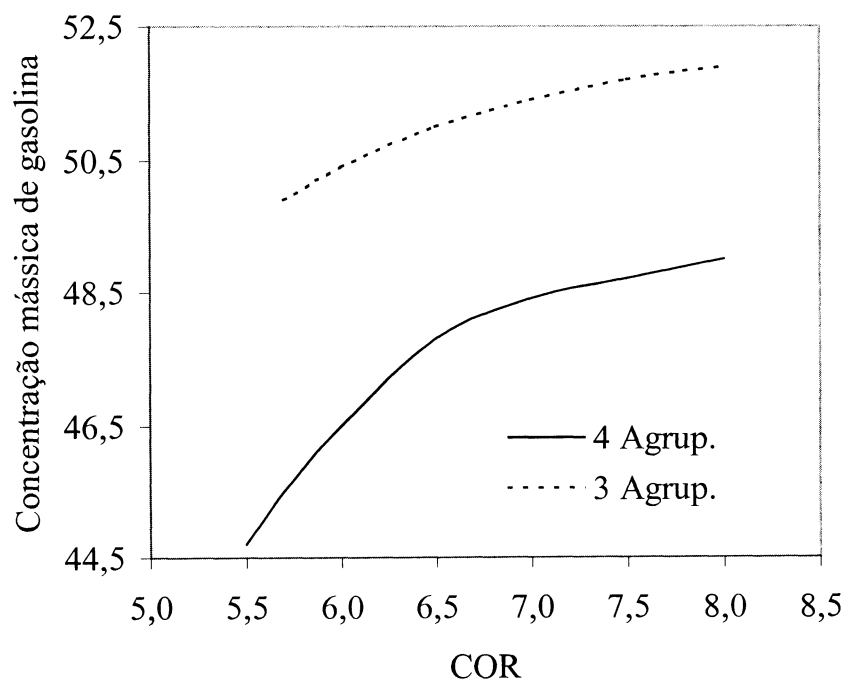


GRÁFICO 11 – Coque versus COR

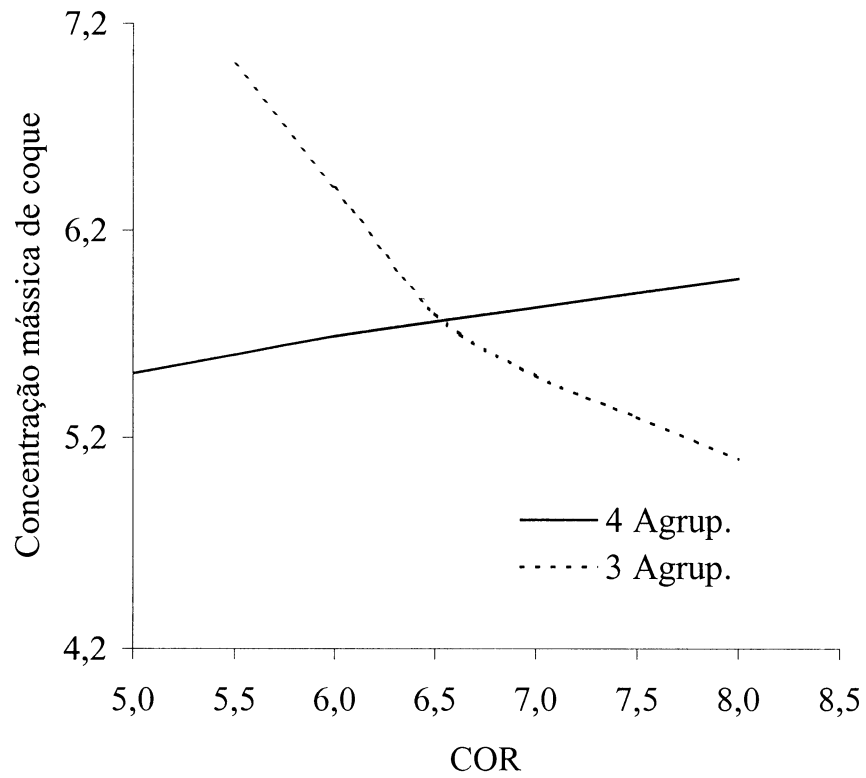


GRÁFICO 12 – Temperatura do regenerador versus COR

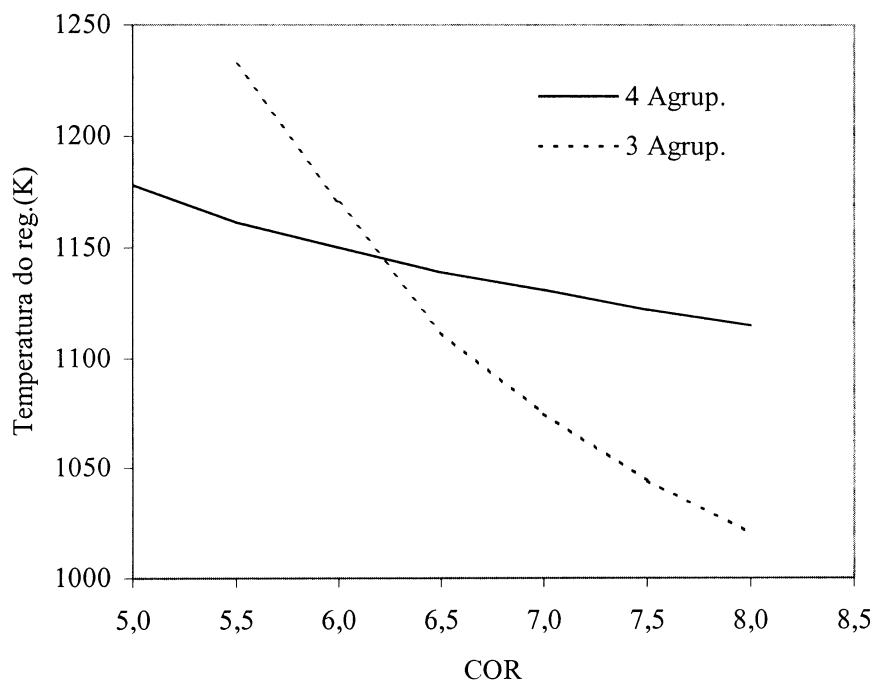
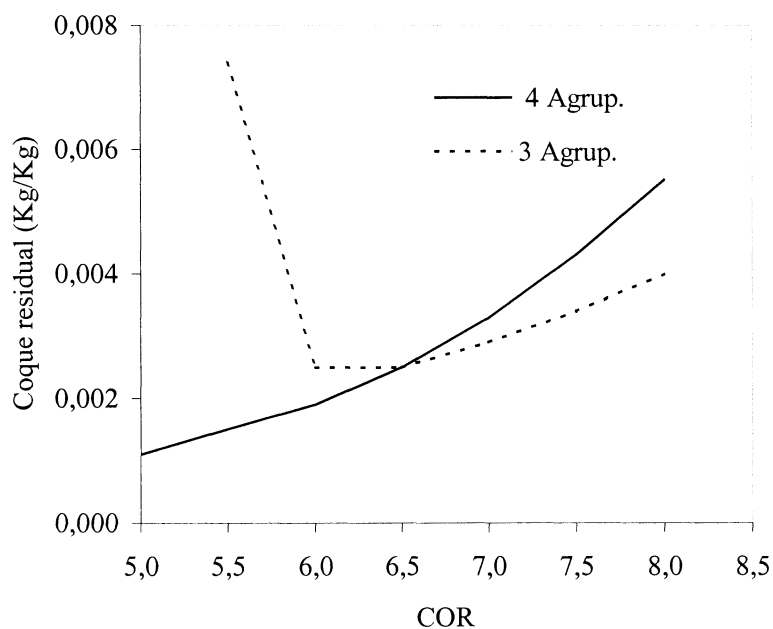
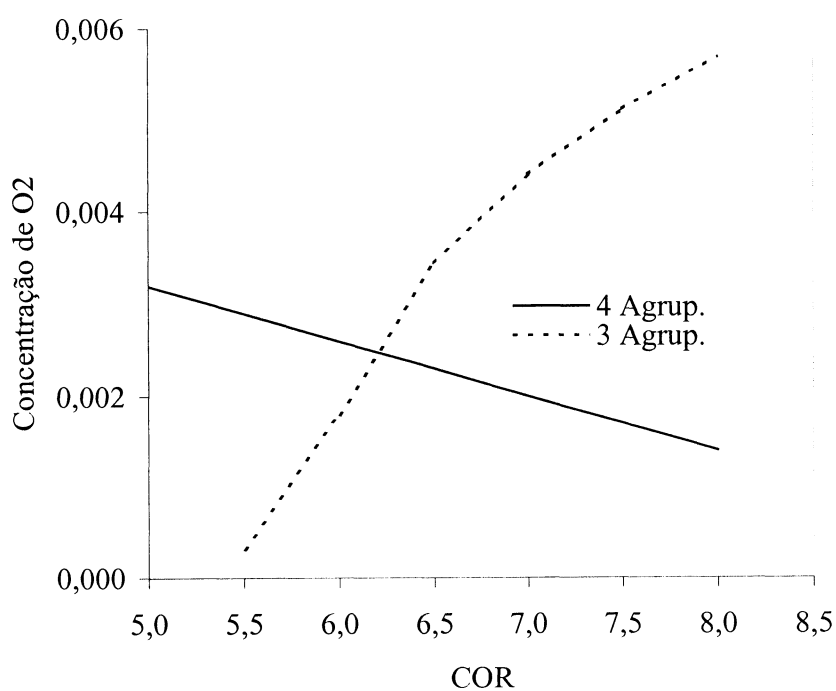


GRÁFICO 13 – Coque no catalisador regenerado versus COR



A concentração de oxigênio para baixa COR deve ser alta, porque menor quantidade de oxigênio é necessária para queimar a menor quantidade de coque produzida, gráfico 14.

GRÁFICO 14 – Concentração de oxigênio versus COR



O modelo de quatro agrupamentos previu corretamente essa tendência. De forma contrária, o modelo de três agrupamentos previu uma baixa concentração de oxigênio para baixos valores da COR. Vê-se, portanto, que a utilização do modelo de três agrupamentos para prever o efeito da variação da COR na unidade de craqueamento catalítico fluidizado não é recomendável.

5.0 MODELAGEM TERMODINÂMICA DE UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

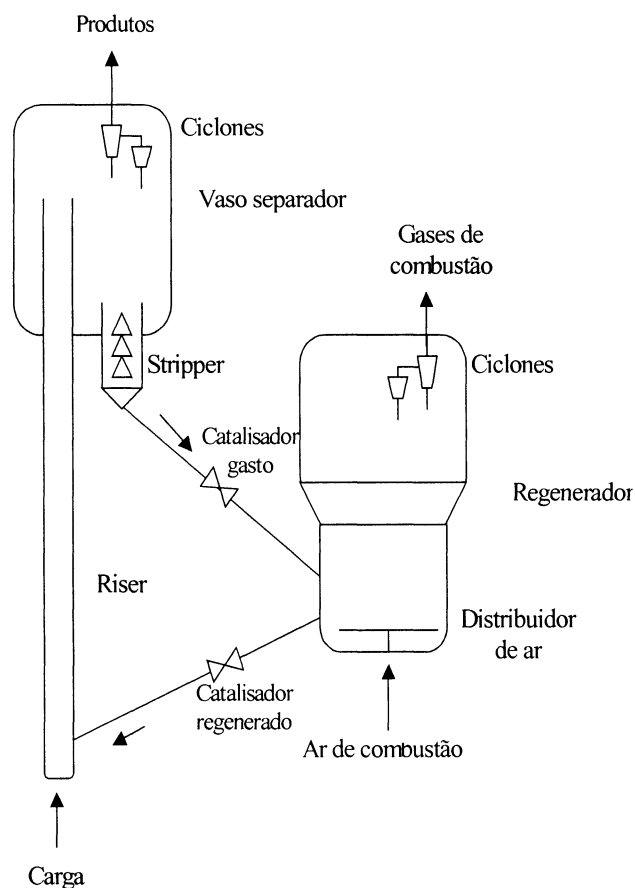
Os modelos matemáticos desenvolvidos para estudo de unidades de craqueamento catalítico até o presente momento são dedicados a estudar determinadas plantas, funcionando com um determinado tipo de gasóleo, em condições operacionais específicas. Para reproduzir numericamente dados de uma determinada planta real, a maioria desses modelos levam em consideração um grande número de detalhes construtivos e parâmetros funcionais daquela planta, sem se preocupar com o grau de generalidade dos resultados.

Neste trabalho, é realizado o modelamento matemático do funcionamento de UCCs de uma maneira que permite explicar como alguns mecanismos (químicos e térmicos) de geração de entropia, presentes em todos os equipamentos de craqueamento catalítico, afetam a eficiência da planta.

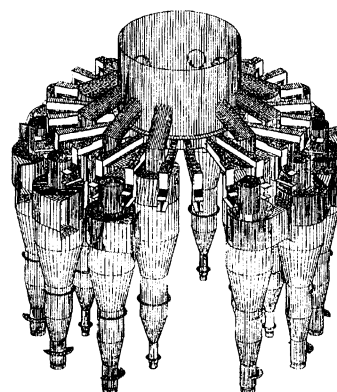
Enquanto a geração de entropia, durante as reações químicas que ocorrem no riser e no regenerador, relaciona-se com a irreversibilidade intrínseca (mínima) associada ao funcionamento destes equipamentos, as gerações de entropia decorrentes da combustão parcial do coque e do resfriamento do catalisador são parâmetros a serem otimizados.

5.1 Modelagem termodinâmica de Unidades de Craqueamento Catalítico equipadas com riser ideal e regenerador ideal, tipo pulmão térmico, com consumo total do coque

FIGURA 23 - Configuração física típica de UCCs



Os componentes principais da unidade de craqueamento catalítico são: (1) o riser, onde ocorrem as reações químicas de decomposição do gasóleo com a formação de gasolina, gases leves e coque; e (2) o regenerador, onde o coque, formado nas porosidades do catalisador, é queimado.

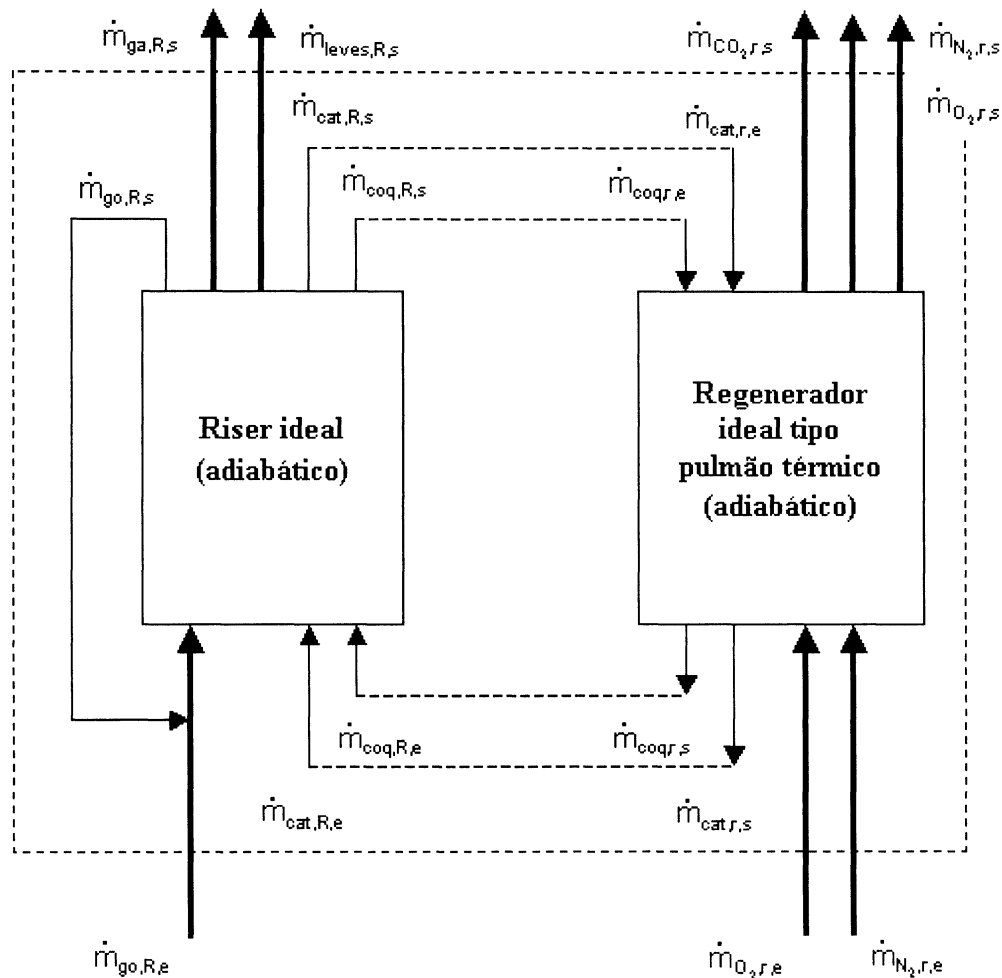


Detalhe a - Ciclones montados na saída do regenerador, para separar os gases de combustão e o catalisador. A mistura de duas fases entra no ciclone, na direção horizontal, e os gases de combustão e o catalisador (separados) saem na direção vertical.



Detalhe b - Devido ao número muito grande de orifícios para a passagem de ar de combustão, os distribuidores de ar otimizam o processo de combustão do coque incrustado no catalisador.

FIGURA 24 – Fluxograma de uma UCC formada pelo conjunto riser e regenerador



O primeiro modelo matemático desenvolvido neste trabalho, para determinar a mínima geração de entropia associada ao funcionamento de UCCs, estuda o funcionamento de um conjunto riser e regenerador, conforme apresentado na figura 23.

Pelo fato de ser considerada só a geração intrínseca de entropia, associada aos processos químicos que ocorrem nos dois equipamentos, esta configuração é chamada de UCC ideal. Neste caso, a geração específica de entropia calculada é associada à irreversibilidade mínima durante a operação de qualquer UCC real.

O fluxograma dos escoamentos realizados pelos reagentes e os produtos do processo de craqueamento catalítico entre o riser e o regenerador é apresentado na figura 24.

O cálculo de geração de entropia durante o funcionamento em regime permanente de UCC ideal com combustão total de coque, equipada com riser ideal e regenerador ideal tipo pulmão térmico, é baseado nas seguintes hipóteses:

Riser ideal e adiabático

- O riser é modelado como um reator tubular com escoamento isobárico e uniforme ao longo de linhas de fluxo (plug flow reactor), paralelas ao eixo longitudinal;
- as velocidades superficiais de todas as fases são iguais e constantes;
- a fronteira do subsistema "riser" é rígida e adiabática;
- não existem gradientes de temperatura ou concentração na direção radial;
- na saída do riser, os produtos do craqueamento catalítico estão em equilíbrio térmico;
- a variável independente é na direção axial do reator (eixo Z na figura 25);
- a geração de entropia decorre, exclusivamente, das reações químicas;
- a vaporização do gasóleo na entrada do riser é instantânea;
- as reações químicas de craqueamento ocorrem integralmente no riser, conforme a cinética de quatro agrupamentos:

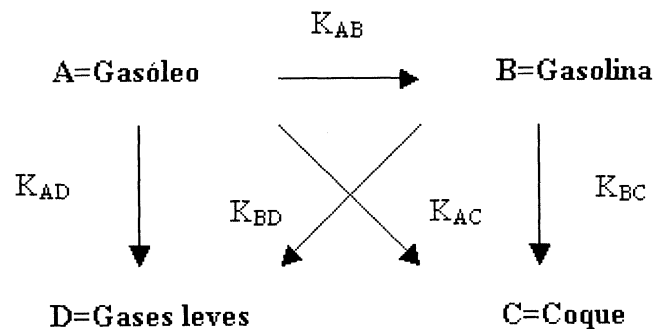
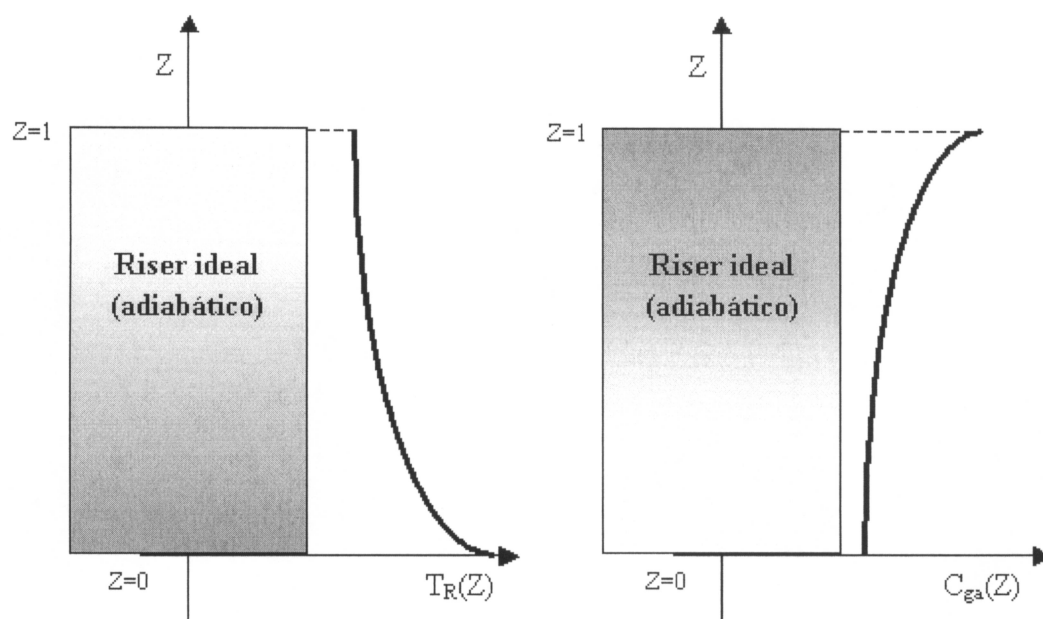


FIGURA 25 – A variação da temperatura do riser e da concentração de gasolina em função de Z (qualitativo)



- a reação de craqueamento do gasóleo é de segunda ordem;
- a reação de craqueamento da gasolina é de primeira ordem;
- a sensibilidade do modelo em relação à função de desativação Φ_R foi determinada pela utilização de funções constante, linear, parabólica e exponencial:

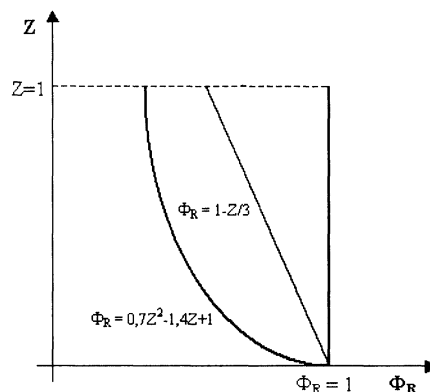
$$\Phi_R = 1$$

$$\Phi_R = 1 - Z/3$$

$$\Phi_R = 0,7 * Z^2 - 1,4Z + 1$$

$$\Phi_R = \exp(-26,72y_C)$$

para reproduzir a diminuição da atividade do catalisador com o tempo de residência no riser e/ou com a sua contaminação pelo coque produzido;

GRÁFICO 15 – Função de desativação Φ_R em função da altura do riser

- a função de desativação do catalisador é idêntica para todos os agrupamentos;
- os gases leves não produzem coque;
- a quantidade percentual de coque na carga de alimentação da UCC é desprezível;
- o coque é formado apenas por carbono.

Regenerador ideal e adiabático

- O regenerador é modelado como um reator de mistura perfeita na forma de uma câmara de combustão isobárica de mistura perfeita (a combustão do coque e a realização do equilíbrio térmico no regenerador são instantâneas);
- a fronteira do subsistema "regenerador" é rígida e adiabática;
- a geração de entropia decorre, exclusivamente, das reações químicas;
- a massa de catalisador presente no volume interno do regenerador é variável, permitindo, dessa forma, o controle da temperatura do catalisador que alimenta o riser;
- o controle da temperatura do catalisador na saída do regenerador é realizado para suprir o riser com a energia térmica necessária para a vaporização do gásóleo;
- na saída do regenerador, as substâncias estão em equilíbrio térmico (figura 27);

- a vazão de ar de combustão, formado de ar atmosférico pré-aquecido até uma temperatura conhecida $T_{ar,r,e}$ (T_{arf}), é sempre calculada conforme a equação:

$$\frac{\dot{m}_{coq,R,s}}{12} C + \frac{\lambda \dot{m}_{coq,R,s}}{12} O_2 + \frac{3,76\lambda \dot{m}_{coq,R,s}}{12} N_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{\dot{m}_{coq,R,s}}{12} CO_2 + \frac{(\lambda - 1)\dot{m}_{coq,R,s}}{12} O_2 + \frac{3,76\lambda \dot{m}_{coq,R,s}}{12} N_2 \quad (5.1)$$

onde $\dot{m}_{coq,R,s}$ representa a produção de coque no riser;

- a combustão do coque no regenerador ideal é completa (formação de CO_2) e ocorre com consumo total do coque que entra no regenerador:

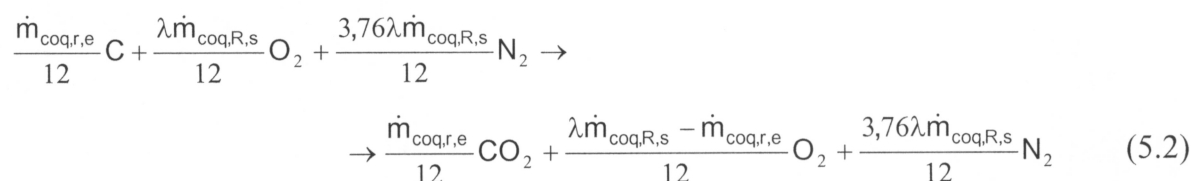
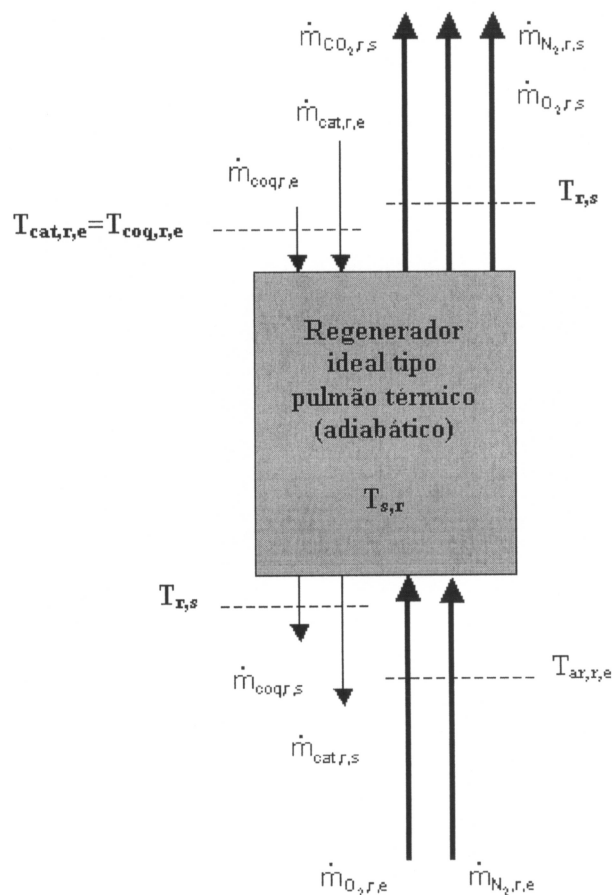


FIGURA 26 – O regenerador ideal modelado como um reator de mistura perfeita



- numa UCC ideal $\dot{m}_{\text{coq,R,s}} = \dot{m}_{\text{coq,r,e}}$, as equações (5.1) e (5.2) são equivalentes, e $\dot{m}_{\text{coq,R,e}} = \dot{m}_{\text{coq,r,s}} = 0$;
- os gases de combustão são formados de três espécies químicas CO_2 , O_2 e N_2 .

Modelo termodinâmico de uma UCC ideal

Modelo termodinâmico de riser ideal e adiabático

Os processos que ocorrem no riser (conversão do gásóleo em gasolina, gases leves e coque) são representados com base no equacionamento proposto por ALI e ROHANI (1997), para modelagem do riser:

Conservação das espécies químicas

Gasóleo

$$\frac{dy_A}{dZ} = -\frac{\phi_R A_R \varepsilon_{gR} L_{RP} \rho_{gR}}{F_{gR}} (K_{AB} + K_{AC} + K_{AD}) y_A^2 \quad (5.3)$$

Gasolina

$$\frac{dy_B}{dZ} = -\frac{\phi_R A_R \varepsilon_{gR} L_{RP} \rho_{gR}}{F_{gR}} [(K_{BC} + K_{BD}) y_B - K_{AB} y_A^2] \quad (5.4)$$

Coque

$$\frac{dy_C}{dZ} = \frac{\phi_R A_R \varepsilon_{gR} L_{RP} \rho_{gR}}{F_{gR}} (K_{BC} y_B + K_{AC} y_A^2) \quad (5.5)$$

Gases leves

$$\frac{dy_D}{dZ} = \frac{\phi_R A_R \varepsilon_{gR} L_{RP} \rho_{gR}}{F_{gR}} (K_{BD} y_B + K_{AD} y_A^2) \quad (5.6)$$

Conservação da energia

$$\frac{dT_R}{dZ} = - \frac{\phi_R \varepsilon_{gR} \rho_{gR} L_R A_R}{(F_{SR} c_{pS} + F_{gR} c_{p_{gR}}) T_{ref}} \left(y_A^2 [K_{AB} \Delta H_{AB} + K_{AC} \Delta H_{AC} + K_{AD} \Delta H_{AD}] + y_B [K_{BC} \Delta H_{BC} + K_{BD} \Delta H_{BD}] \right) \quad (5.7)$$

Balço de exergia

$$\dot{E}x_{go,R,e} + \dot{E}x_{cat,R,e} + \dot{E}x_{coq,R,e} = \dot{E}x_{go,R,s} + \dot{E}x_{ga,R,s} + \dot{E}x_{coq,R,s} + \dot{E}x_{leves,R,s} + T_0 \dot{S}_{ger,R} \quad (5.8)$$

O sistema de equações diferenciais ordinárias (5.3) – (5.7) é completado pelas seguintes condições de contorno e iniciais:

$$y_A(Z=0) = 1 \quad (5.9)$$

$$y_i(Z=0) = 0, \quad i = B, C, D \quad (5.10)$$

$$T_R(Z=0) = T_{Rf} \quad (5.11)$$

Modelo termodinâmico de regenerador ideal e adiabático

Conservação das espécies químicas

$$\dot{m}_{O_2,r,e} = 2,67 \lambda \dot{m}_{coq,R,s} \quad (5.12)$$

$$\dot{m}_{N_2,r,e} = 8,77 \lambda \dot{m}_{coq,R,s} \quad (5.13)$$

$$\dot{m}_{coq,r,s} = 0 \quad (5.14)$$

$$\dot{m}_{\text{CO}_2,r,s} = 3,67\dot{m}_{\text{coq},r,e} \quad (5.15)$$

$$\dot{m}_{\text{O}_2,r,s} = 2,67(\lambda\dot{m}_{\text{coq},R,s} - \dot{m}_{\text{coq},r,e}) \quad (5.16)$$

$$\dot{m}_{\text{N}_2,r,s} = 8,77\lambda\dot{m}_{\text{coq},R,s} \quad (5.17)$$

Conservação da energia

$$\sum_{j=1}^4 \dot{m}_{j,r,e} [h_f^0 + \Delta h(T_j)] - \sum_{i=1}^5 \dot{m}_{i,r,s} [h_f^0 + \Delta h(T_{i,r,s})] = 0 \quad (5.18)$$

com $j = \text{cat}, \text{coq}, \text{O}_2$ e N_2 e $i = \text{cat}, \text{coq}, \text{CO}_2, \text{O}_2$ e N_2

Balanço de entropia

$$\sum_{j=1}^4 \dot{m}_{j,r,e} [s_f^0 + \Delta s(T_j)] - \sum_{i=1}^5 \dot{m}_{i,r,s} [s_f^0 + \Delta s(T_{i,r,s})] + \dot{S}_{\text{ger},r} = 0 \quad (5.19)$$

A geração de entropia, durante o funcionamento da UCC ideal, é calculada com:

$$\dot{S}_{\text{ger},\text{UCC}} = \dot{S}_{\text{ger},R} + \dot{S}_{\text{ger},r} \quad (5.20)$$

5.2 Modelagem termodinâmica de Unidades de Craqueamento Catalítico equipadas com riser ideal e regenerador ideal, tipo pulmão térmico, com consumo parcial de coque

Modelo termodinâmico de uma UCC com consumo parcial do coque

As diferenças entre as hipóteses utilizadas para estudo de UCCs ideais com consumo total do coque e UCCs com consumo parcial do coque constam em:

Riser ideal de uma UCC com consumo parcial do coque

- As condições de contorno e iniciais para integração do sistema de equações diferenciais ordinárias (5.3) – (5.7) no caso de UCCs com consumo parcial do coque são:

$$y_A(Z = 0) = 1 \quad (5.21)$$

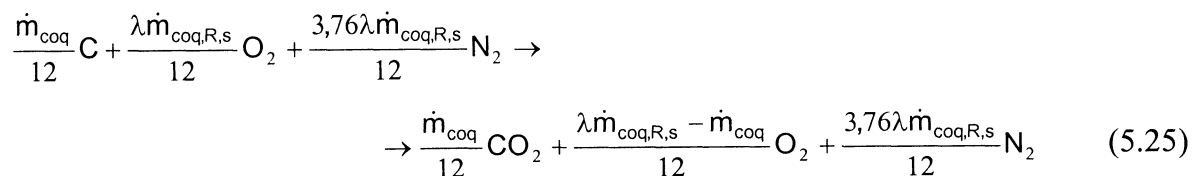
$$y_C(Z = 0) = y_C \quad (5.22)$$

$$y_i(Z = 0) = 0, \quad i = B, D \quad (5.23)$$

$$T_R(Z = 0) = T_{Rf} \quad (5.24)$$

Regenerador ideal de uma UCC com consumo parcial do coque

- A combustão no regenerador ideal de uma UCC com consumo parcial do coque consome só uma fração do coque formado no riser, mas ocorre até a formação de CO_2 :



onde $\dot{m}_{\text{coq}} \leq \dot{m}_{\text{coq},r,e} = \dot{m}_{\text{coq},R,s}$ indica o coque queimado no regenerador e $\dot{m}_{\text{coq},r,s} = \dot{m}_{\text{coq},r,e} - \dot{m}_{\text{coq}}$ é o coque que continua contaminando o catalisador na saída do regenerador;

- as equações de conservação das espécies químicas são:

$$\dot{m}_{\text{O}_2,r,e} = 2,67\lambda\dot{m}_{\text{coq},R,s} \quad (5.26)$$

$$\dot{m}_{\text{N}_2,r,e} = 8,77\lambda\dot{m}_{\text{coq},R,s} \quad (5.27)$$

$$\dot{m}_{\text{coq},r,s} = \dot{m}_{\text{coq},r,e} - \dot{m}_{\text{coq}} \quad (5.28)$$

$$\dot{m}_{\text{CO}_2,r,s} = 3,67\dot{m}_{\text{coq}} \quad (5.29)$$

$$\dot{m}_{\text{O}_2,r,s} = 2,67(\lambda\dot{m}_{\text{coq},R,s} - \dot{m}_{\text{coq}}) \quad (5.30)$$

$$\dot{m}_{\text{N}_2,r,s} = 8,77\lambda\dot{m}_{\text{coq},R,s} \quad (5.31)$$

5.3 Modelagem termodinâmica de Unidades de Craqueamento Catalítico equipadas com riser ideal e regenerador ideal, tipo pulmão térmico, com resfriamento do catalisador

Modelo termodinâmico de uma UCC com resfriamento do catalisador

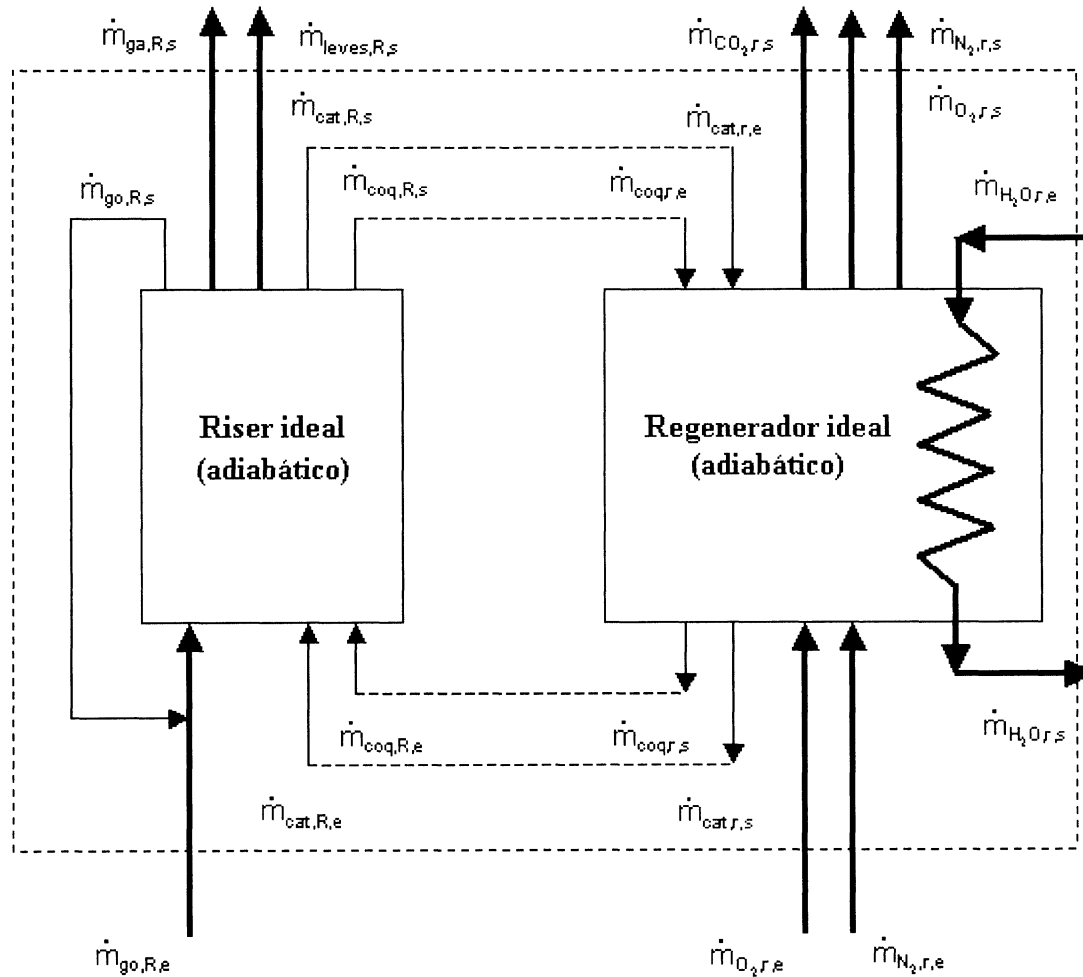
O estudo do funcionamento de UCC com resfriamento do coque pode ser realizado com base no equacionamento desenvolvido anteriormente, considerando o consumo total ou parcial do coque produzido no riser. Para adequar esses modelos ao estudo de UCC com resfriamento do catalisador, é necessário considerar as seguintes alterações:

Conservação de energia no regenerador

$$\sum_{j=1}^5 \dot{m}_{j,r,e} [h_f^0 + \Delta h(T_j)] - \sum_{i=1}^6 \dot{m}_{i,r,s} [h_f^0 + \Delta h(T_{i,r,s})] = 0 \quad (5.32)$$

com $j = \text{cat, coq, O}_2, \text{N}_2 \text{ e H}_2\text{O}$ e $i = \text{cat, coq, CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2 \text{ e H}_2\text{O}$

FIGURA 27 – Fluxograma de uma UCC com resfriamento do catalisador



Geração de entropia no regenerador

$$\sum_{j=1}^5 \dot{m}_{j,r,e} [s_f^0 + \Delta s(T_j)] - \sum_{i=1}^6 \dot{m}_{i,r,s} [s_f^0 + \Delta s(T_{i,r,s})] + \dot{S}_{ger,r} = 0 \quad (5.33)$$

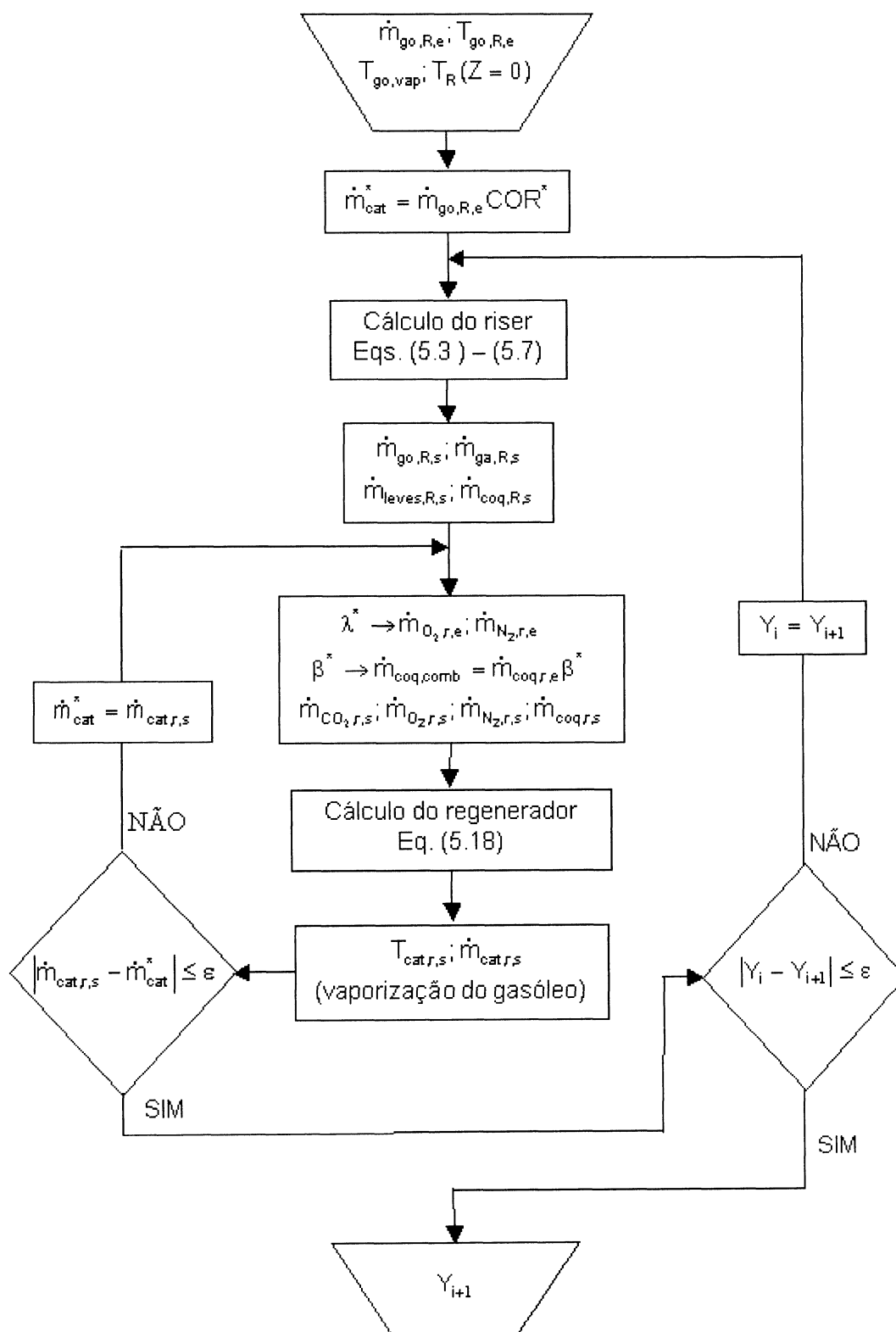
6.0 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS NUMÉRICOS

A simulação numérica de UCCs foi realizada com base no algoritmo apresentado esquematicamente na figura 28. A listagem do programa computacional desenvolvido é apresentada em anexo. Os valores numéricos dos parâmetros utilizados na simulação numérica são mostrados na tabela 8.

TABELA 8 – Parâmetros construtivos e funcionais utilizados na simulação numérica

SUBSTÂNCIA	VAZÃO (kg/s)	TEMP. DE ENTRADA (K)	
Gasóleo	1	494	
Ar	-	378	
REAÇÃO	CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL (1/s)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (kJ/kmol)	CALOR DE REAÇÃO (kJ/kg)
Gasóleo para gasolina	13074,99	68250,00	2967,8
Gasóleo para coque	1013,65	64580,00	-19616,74
Gasóleo para leves	37908,30	89220,00	9731,04
Gasolina para coque	2210,28	1154600,00	-22584,54
Gasolina para leves	0,904	52720,00	6763,24

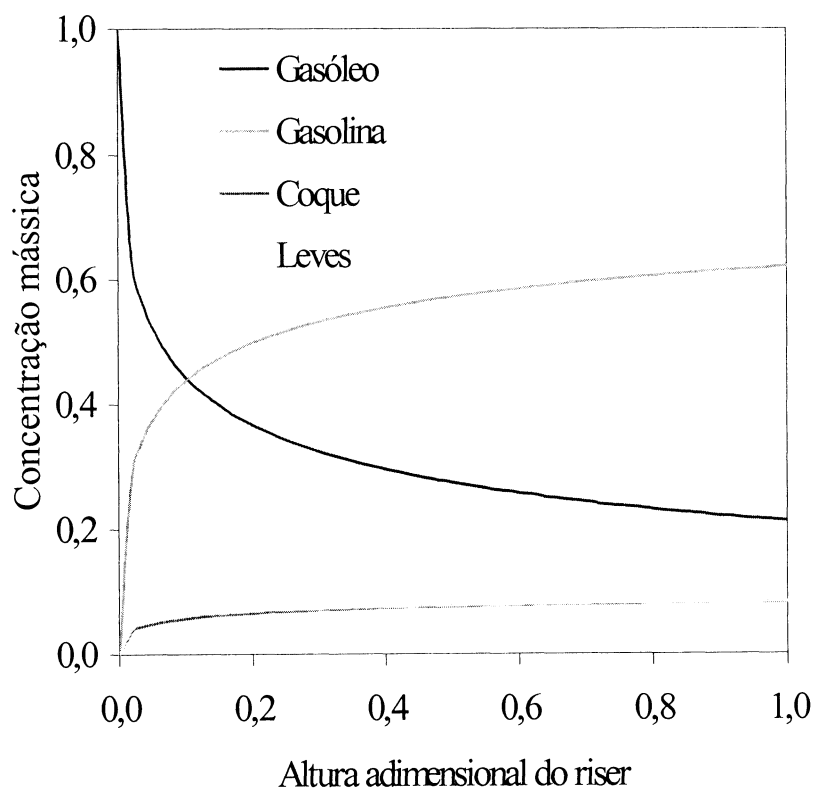
FIGURA 28 – Fluxograma do algoritmo utilizado para simulação numérica de UCCs



O procedimento matemático que permite a resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias e algébricas que formam o modelo termodinâmico das UCCs é formado de: (1) um módulo dedicado à integração das equações que descrevem o processo químico e a conservação de energia no riser; e (2) um módulo dedicado ao cálculo do regenerador, considerando a conservação das espécies químicas e da energia. Os dois módulos usam o método de Runge-Kutta-Verner da quinta e sexta ordens, para integração de sistemas de equações diferenciais ordinárias com condições iniciais. A tolerância no controle do erro global foi de $5 \cdot 10^{-4}$ em ambos os casos.

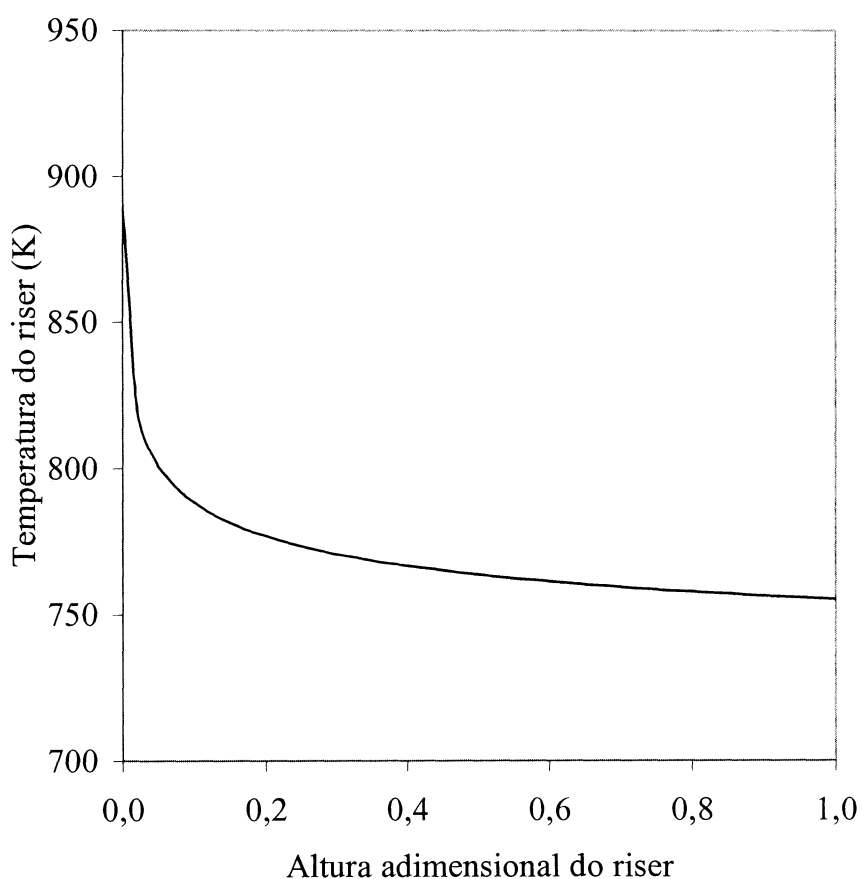
6.1 UCCs ideais com consumo total do coque, equipadas com riser ideal e regenerador ideal tipo pulmão térmico

GRÁFICO 16 – Concentração mássica dos produtos de craqueamento catalítico



Os dados obtidos no gráfico 16 mostram boa concordância com os apresentados por LEE, CHEN e HUANG (1989), ALI e ROHANI (1996, 1997), ALI, ROHANI e CORRIOU (1997), BLASETTI e DE LASA (1997), MALAY, MILNE e ROHANI (1999), HAN e CHUNG (2001a), HAN e CHUNG (2001b), JIA, ROHANI e JUTAN (2003), ABUL-HAMAYEL et al. (2002) e ABUL-HAMAYEL (2003).

GRÁFICO 17 – Temperatura do riser em função da altura

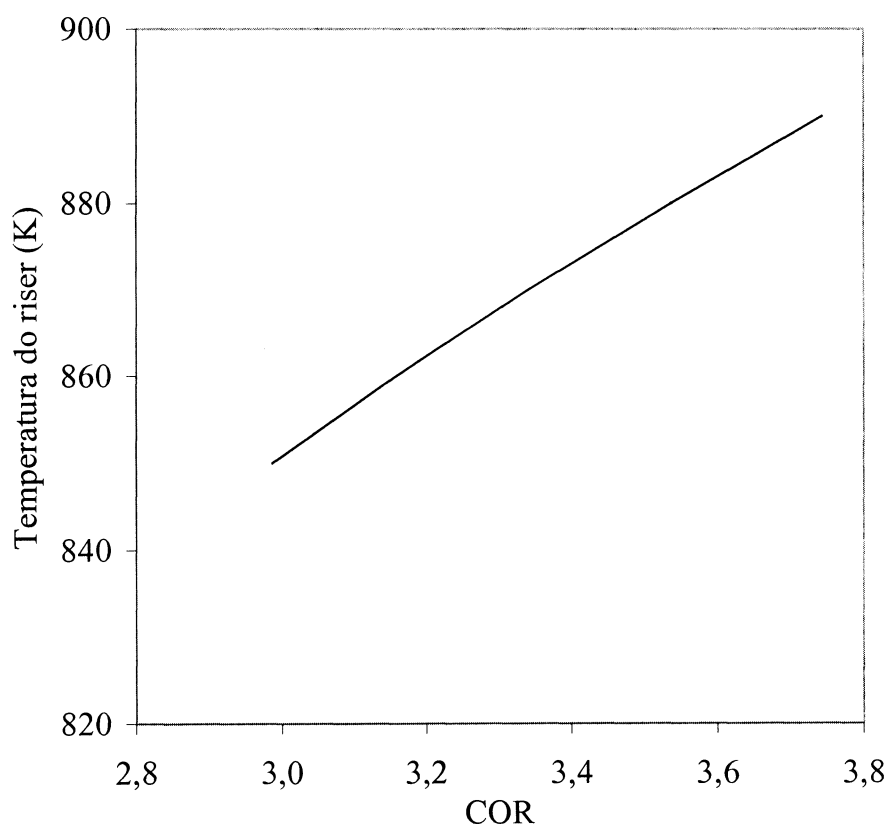


O gráfico 17 ilustra que há um decréscimo acentuado da temperatura antes que a carga do riser percorra 20% de seu comprimento. Mostra, também, que, à medida que as reações de craqueamento catalítico vão se desenvolvendo ao longo do riser, a temperatura vai diminuindo. Isso se deve às características endotérmicas dessas

reações e à atividade do catalisador. As reações geram um subproduto (coque) que reduz a atividade do catalisador e, portanto, as conversões químicas.

Os dados obtidos no gráfico 17 mostram boa concordância com os apresentados por LEE, CHEN e HUANG (1989), ALI e ROHANI (1996, 1997), ALI, ROHANI e CORRIOU (1997), BLASETTI e DE LASA (1997), MALAY, MILNE e ROHANI (1999), HAN e CHUNG (2001a), HAN e CHUNG (2001b), JIA, ROHANI e JUTAN (2003), ABUL-HAMAYEL et al. (2002) e ABUL-HAMAYEL (2003).

GRÁFICO 18 – Temperatura do riser em função da COR

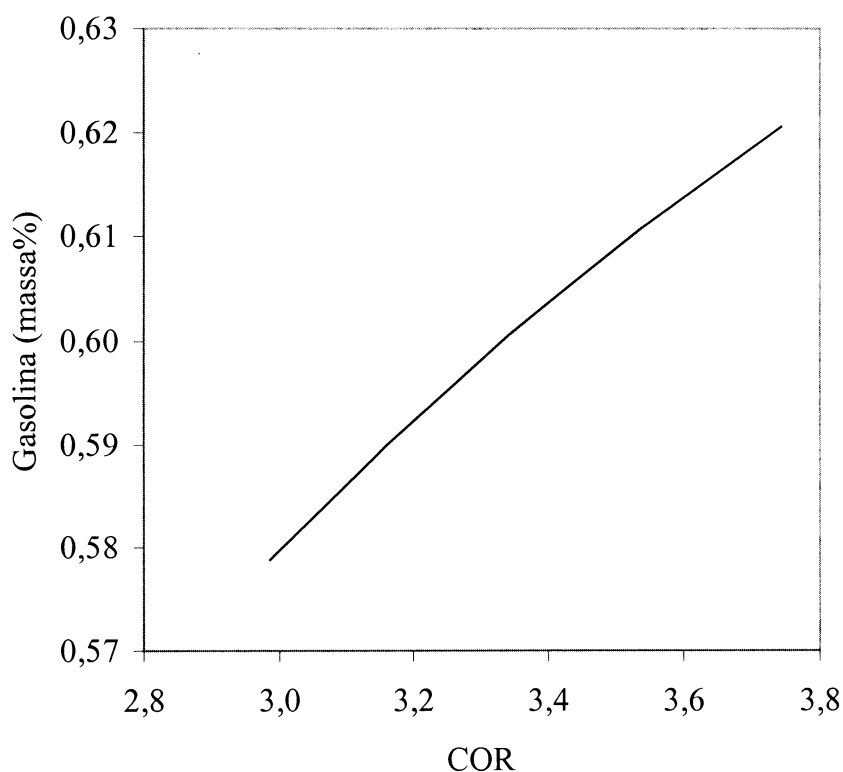


A relação catalisador-óleo, COR, mede, na realidade, a proporção entre as vazões de catalisador e de gás-óleo que circulam no riser. O gráfico 18 mostra que a temperatura do riser aumenta com o aumento da COR. Isso é atribuído ao aumento da

taxa de remoção de calor do regenerador decorrente do aumento da vazão de catalisador.

Os dados obtidos no gráfico 18 mostram boa concordância com os apresentados por LEE, CHEN e HUANG (1989), ALI e ROHANI (1996, 1997), ALI, ROHANI e CORRIOU (1997), BLASETTI e DE LASA (1997), MALAY, MILNE e ROHANI (1999), HAN e CHUNG (2001a), HAN e CHUNG (2001b), JIA, ROHANI e JUTAN (2003), ABUL-HAMAYEL et al. (2002) e ABUL-HAMAYEL (2003).

GRÁFICO 19 – Concentração mássica de gasolina em função da COR

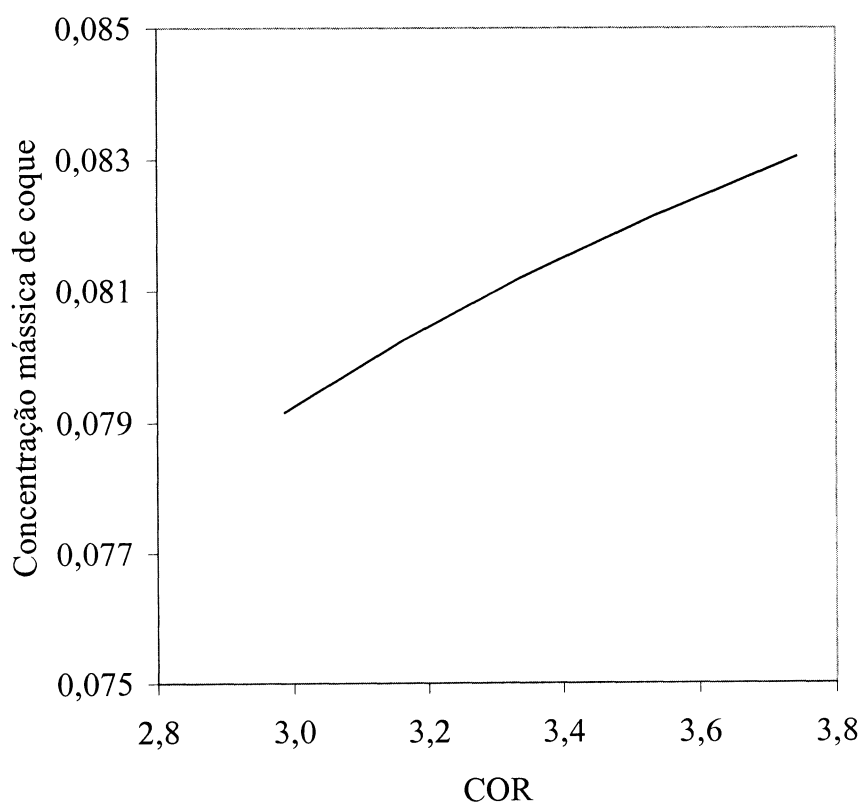


O aumento da relação catalisador-óleo, COR, pode ser traduzido como um aumento da vazão de catalisador. Uma maior quantidade de catalisador para uma mesma quantidade de gás-óleo resulta numa maior conversão da carga em produtos, já que mais catalisador encontra-se disponível para as reações de craqueamento. O

gráfico 19, apesar de indicar que o aumento da COR favorece a produção de gasolina, há limites nesse aumento, pois a temperatura também cresce e, em temperaturas muito altas, parte da gasolina pode ser craqueada (convertida noutros produtos) antes que atinja a saída do riser.

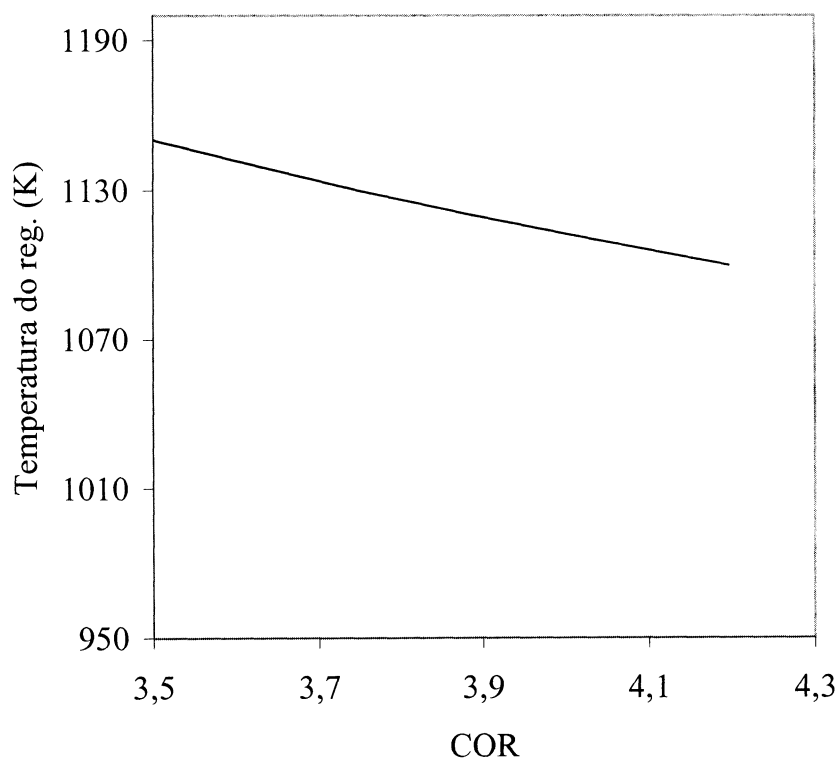
Os dados obtidos no gráfico 19 mostram boa concordância com os apresentados por LEE, CHEN e HUANG (1989), ALI e ROHANI (1996, 1997), ALI, ROHANI e CORRIOU (1997), BLASETTI e DE LASA (1997), MALAY, MILNE e ROHANI (1999), HAN e CHUNG (2001a), HAN e CHUNG (2001b), JIA, ROHANI e JUTAN (2003), ABUL-HAMAYEL et al. (2002) e ABUL-HAMAYEL (2003).

GRÁFICO 20 – Concentração mássica de coque em função da COR



O gráfico 20 mostra que a quantidade de coque produzido no riser aumenta com o aumento da COR. Viu-se que o aumento dessa variável contribui para o aumento da carga (gasóleo) em produtos. Sendo o coque subproduto das reações de conversão, infere-se que mais produtos implicam mais coque, não necessariamente na mesma proporção. Esse gráfico é, qualitativamente, similar aos apresentados por diversos autores de modelos matemáticos de 4 agrupamentos, referenciados no capítulo 4.

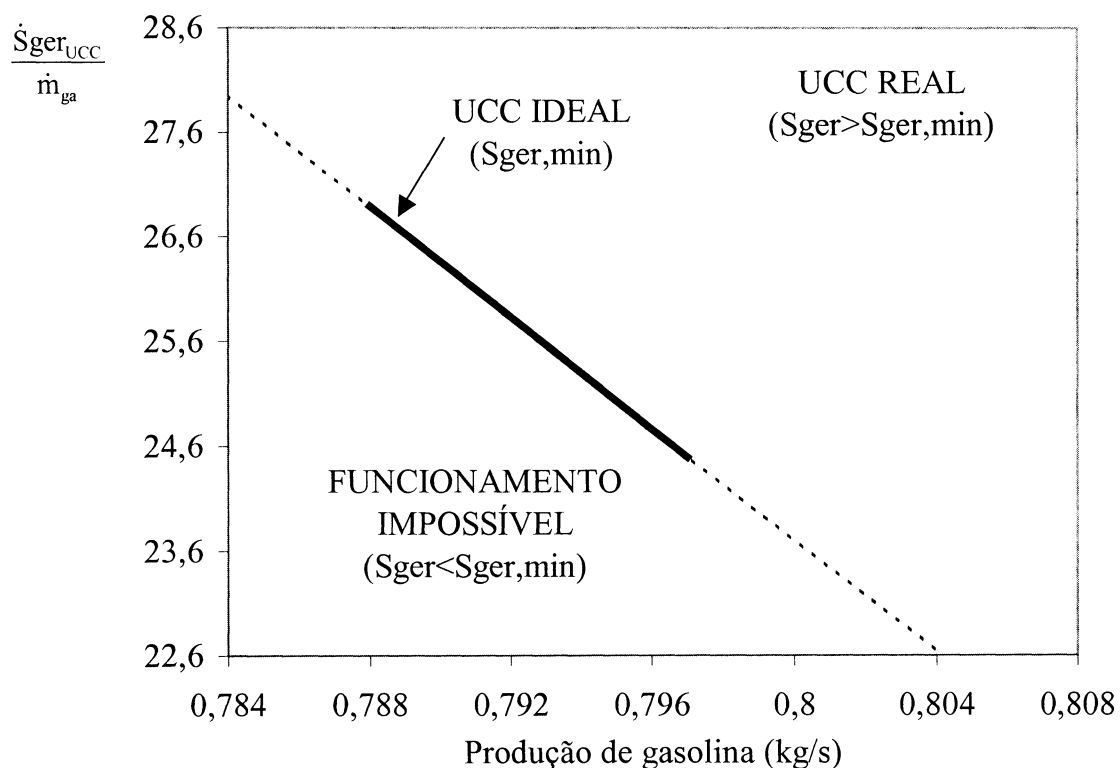
GRÁFICO 21 – Temperatura do regenerador em função da COR



A temperatura do regenerador decresce com o aumento da COR. Isso deve ser atribuído à maior taxa de remoção de catalisador do regenerador quando se aumenta a vazão de catalisador (procedimento comum para se aumentar a COR) que circula entre o riser e o regenerador. O gráfico 21 mostra, qualitativamente, a mesma

tendência observada nos gráficos apresentados por autores, citados no capítulo 4, em simulações numéricas de modelos matemáticos de 4 agrupamentos.

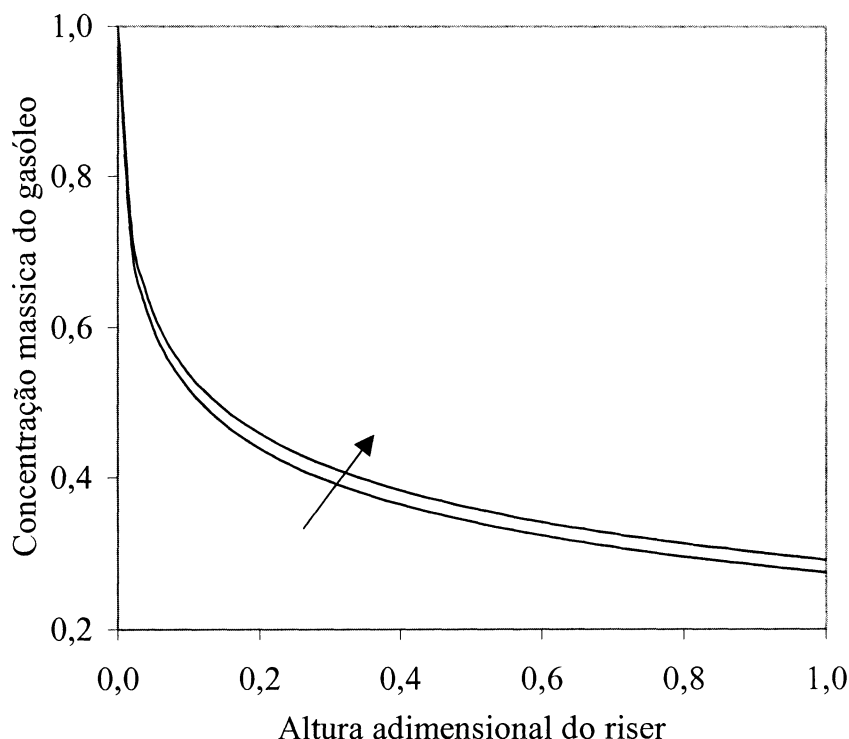
GRÁFICO 22 – Geração de entropia em função da produção de gasolina



O gráfico 22 indica a mínima geração de entropia durante o funcionamento de uma unidade de craqueamento catalítico de petróleo. A linha $S_{ger,UCC}/\dot{m}_{ga} = f(\dot{m}_{ga})$ divide o plano real em duas regiões. A região acima dessa linha é a região onde uma UCC real pode operar, enquanto os pontos abaixo dessa linha são inacessíveis para uma UCC. Nesse gráfico, pode ser observado que um aumento da produção de gasolina pode ser obtido pela redução da geração de entropia.

6.2 UCCs com consumo parcial do coque, equipadas com riser ideal e regenerador ideal tipo pulmão térmico

GRÁFICO 23 – Concentração mássica de gasóleo em função da altura do riser

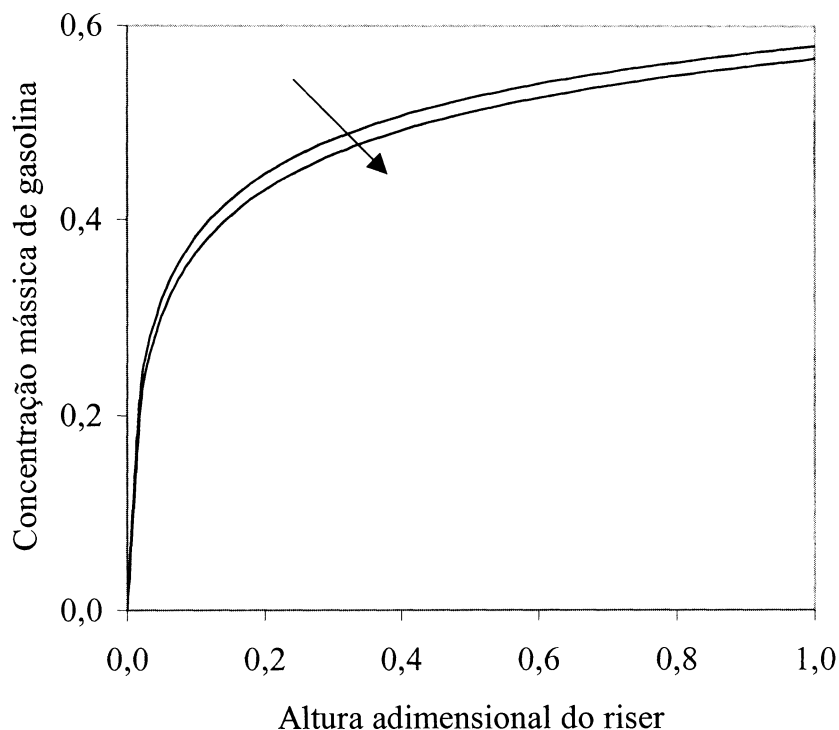


O gráfico 23 mostra que a queima parcial do coque (coeficiente de combustão igual a 93%) reduz a conversão do gasóleo em 1,67%. Na condição de queima parcial do coque, o catalisador que alimenta o riser encontra-se contaminado com esse subproduto. Sendo o coque responsável pela desativação do catalisador, as reações que se desenvolvem quando o gasóleo entra em contato com o catalisador são, conseqüentemente, menos intensas, promovendo uma redução na conversão do gasóleo.

Os dados obtidos no gráfico 23 mostram boa concordância com os apresentados por LEE, CHEN e HUANG (1989), ALI e ROHANI (1996, 1997), ALI, ROHANI e CORRIOU (1997), BLASETTI e DE LASA (1997), MALAY, MILNE e

ROHANI (1999), HAN e CHUNG (2001a), HAN e CHUNG (2001b), JIA, ROHANI e JUTAN (2003), ABUL-HAMAYEL et al. (2002) e ABUL-HAMAYEL (2003).

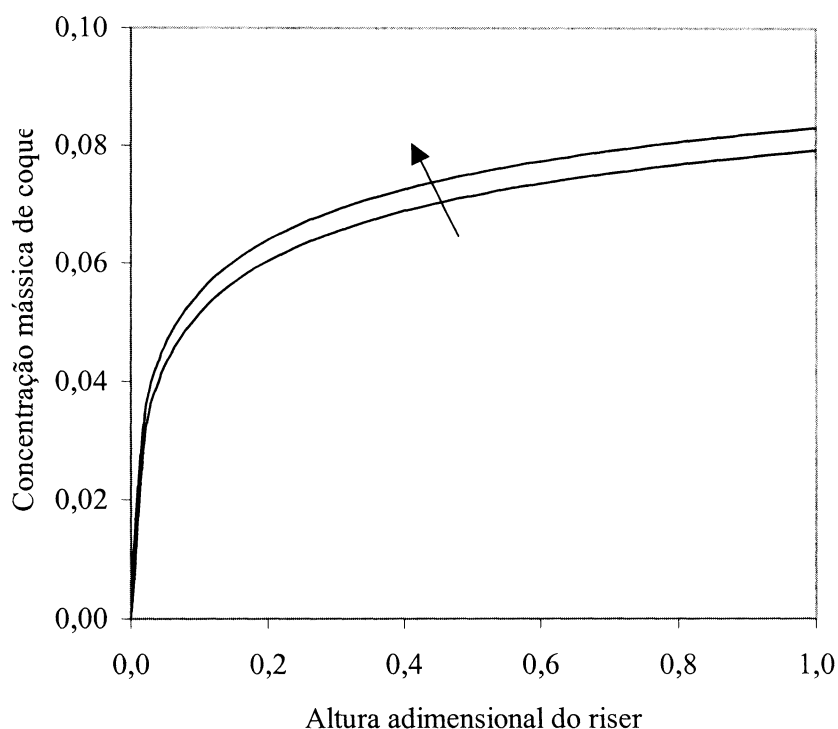
GRÁFICO 24 – Concentração mássica de gasolina em função da altura do riser



Catalisador contaminado com coque, na alimentação do riser, reduz a produção de gasolina. O modelo matemático mostrou que, quando o regenerador opera com um coeficiente de combustão do coque de 93%, a produção de gasolina se reduz em 1,35%.

Os dados obtidos no gráfico 24 mostram boa concordância com os apresentados por LEE, CHEN e HUANG (1989), ALI e ROHANI (1996, 1997), ALI, ROHANI e CORRIOU (1997), BLASETTI e DE LASA (1997), MALAY, MILNE e ROHANI (1999), HAN e CHUNG (2001a), HAN e CHUNG (2001b), JIA, ROHANI e JUTAN (2003), ABUL-HAMAYEL et al. (2002) e ABUL-HAMAYEL (2003).

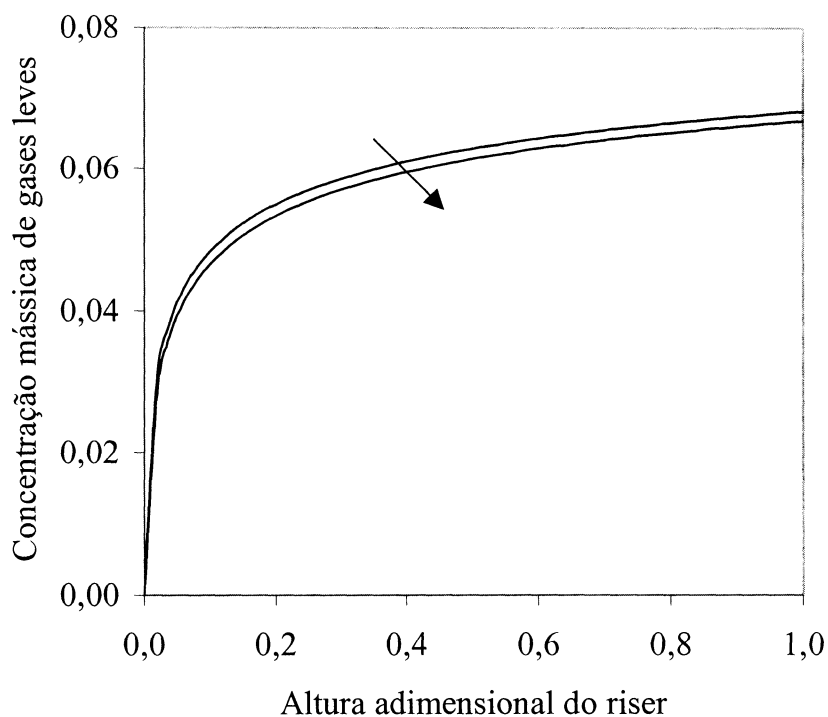
GRÁFICO 25 – Concentração mássica de coque em função da altura do riser



O gráfico 25 mostra que a quantidade de coque na saída do riser aumenta em 0,39%. Isso se deve ao fato de esse coque impregnado no catalisador se adicionar ao coque gerado pelas reações de craqueamento. Esse aumento não é desejável quando ocorre em detrimento de produtos mais valiosos, como a gasolina, por exemplo.

Os dados obtidos no gráfico 25 mostram boa concordância com os apresentados por LEE, CHEN e HUANG (1989), ALI e ROHANI (1996, 1997), ALI, ROHANI e CORRIOU (1997), BLASETTI e DE LASA (1997), MALAY, MILNE e ROHANI (1999), HAN e CHUNG (2001a), HAN e CHUNG (2001b), JIA, ROHANI e JUTAN (2003), ABUL-HAMAYEL et al. (2002) e ABUL-HAMAYEL (2003).

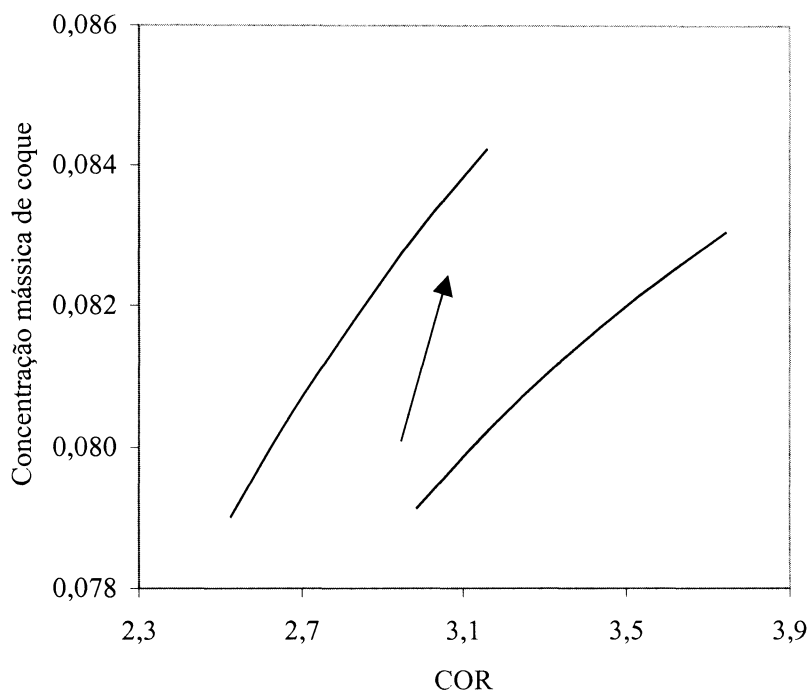
GRÁFICO 26 – Concentração mássica de gases leves em função da altura do riser



O modelo matemático mostrou que, quando o regenerador opera com um coeficiente de combustão de 93%, há uma redução na produção de gases leves. Isso também se deve ao fato de a conversão do catalisador ser reduzida pela contaminação adicional do catalisador e, portanto, pela sua desativação.

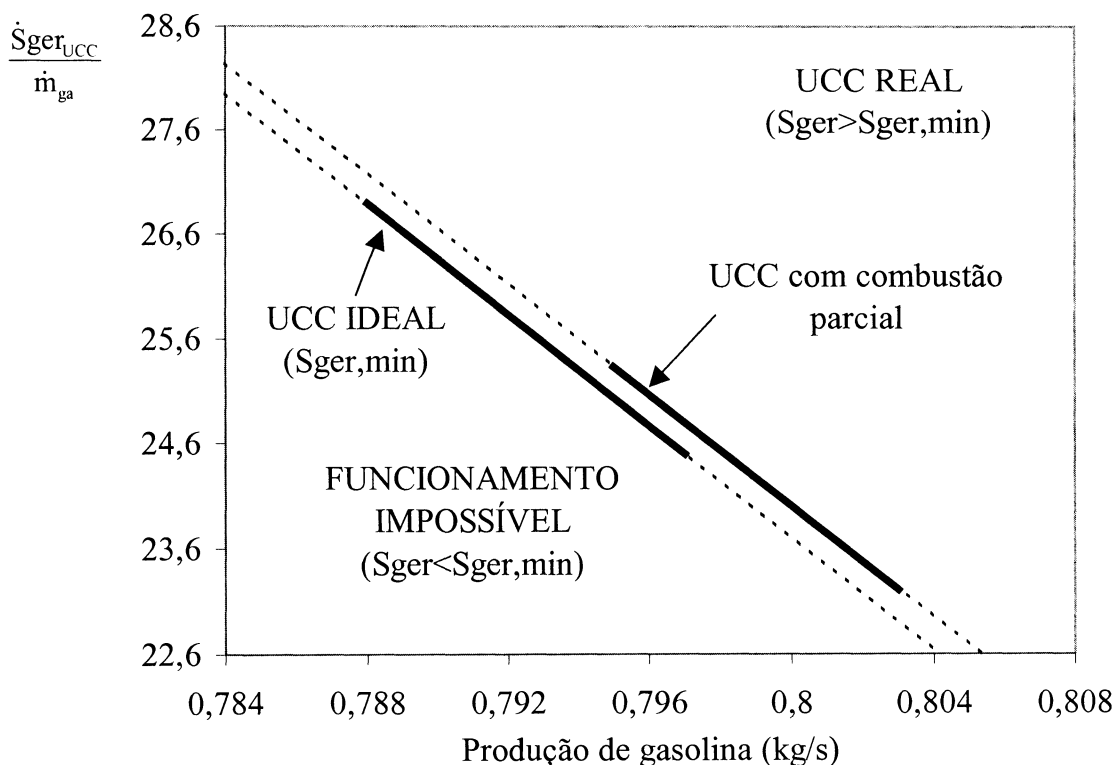
Os dados obtidos no gráfico 26 mostram boa concordância com os apresentados por LEE, CHEN e HUANG (1989), ALI e ROHANI (1996, 1997), ALI, ROHANI e CORRIOU (1997), BLASETTI e DE LASA (1997), MALAY, MILNE e ROHANI (1999), HAN e CHUNG (2001a), HAN e CHUNG (2001b), JIA, ROHANI e JUTAN (2003), ABUL-HAMAYEL et al. (2002) e ABUL-HAMAYEL (2003).

GRÁFICO 27 – Concentração mássica do coque em função da COR para UCC ideal e com combustão parcial do coque



Na comparação da UCC ideal com a UCC operando com combustão parcial do coque no regenerador (93%), o gráfico 27 mostra que, nessas duas condições, a concentração mássica de coque cresce com o aumento da COR. Para valores comuns da COR, vemos que a queima parcial do coque resulta numa concentração maior de coque na saída do regenerador.

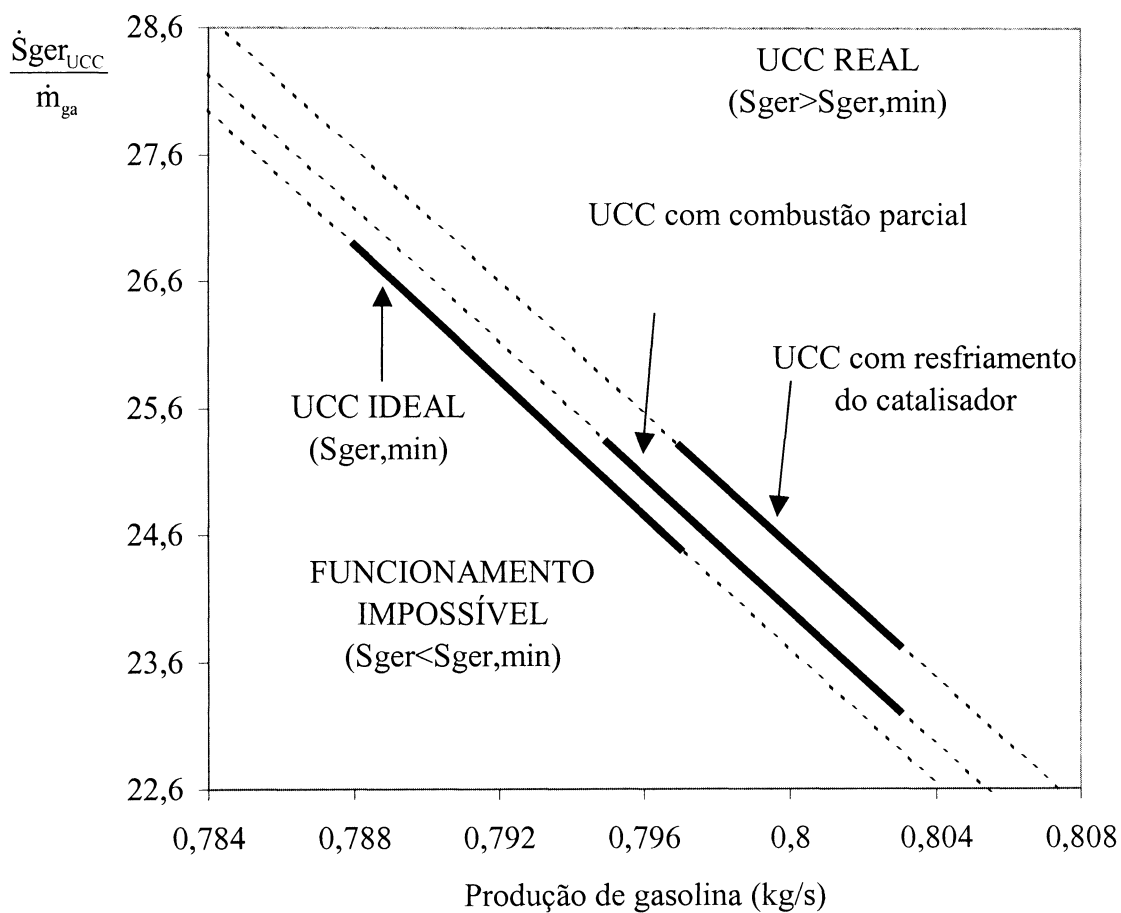
GRÁFICO 28 – Geração de entropia em função da produção de gasolina para UCC ideal e UCC com combustão parcial



O gráfico 28 apresenta a variação da geração de entropia com a produção de gasolina. Pode ser observado que a geração de entropia é maior numa UCC com combustão parcial do coque. Os dois modelos indicam que a redução na geração de entropia é acompanhada pelo aumento da produção de gasolina.

6.3 UCCs com resfriamento de catalisador

GRÁFICO 29 – Geração de entropia em função da produção de gasolina para UCC ideal, UCC com combustão parcial e UCC com resfriamento de catalisador



Os resultados apresentados no gráfico 29 mostram que a geração de entropia numa UCC com resfriamento de catalisador e com combustão parcial de coque atinge valor superior aos apresentados pela UCC ideal e pela UCC com combustão parcial. Os três gráficos indicam que uma diminuição da geração de entropia gera um aumento na produção de gasolina.

7 CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta três modelos termodinâmicos, baseados em volumes de controle, para estudo de geração de entropia em unidades de craqueamento catalítico de petróleo. A escolha do modelo de quatro agrupamentos deveu-se à simplicidade e à coerência qualitativa dos resultados numéricos desse modelo em relação às plantas industriais, conforme mostrado por ALI e ROHANI (1996, 1997). Os dados necessários para uso desses modelos na indústria são mensuráveis nas entradas e saídas e na fronteira de cada um dos volumes de controle (componentes da planta), tarefa realizada corriqueiramente em refinarias. Assim, pode ser reduzido de maneira considerável o número de parâmetros individuais empregados em análises de UCCs e desenvolvidos modelos matemáticos mais robustos para controle dos processos.

Os modelos termodinâmicos desenvolvidos neste trabalho, para estudo de funcionamento em regime permanente de UCCs, capturam as tendências reais de plantas industriais. Os resultados numéricos obtidos confirmam a observação de outros autores (ELNASHAIE e ELSHISHINI, 1993; HAN e CHUNG, 2001) sobre a sensibilidade dos modelos matemáticos de UCCs em relação ao coeficiente de desativação do catalisador, Φ_R .

Os três mecanismos de geração de entropia considerados são: (1) as reações químicas de craqueamento catalítico; (2) a descontaminação incompleta do catalisador no regenerador pela queima parcial do coque; e (3) a interação térmica no regenerador pelo resfriamento do catalisador.

Os resultados numéricos obtidos com os três modelos termodinâmicos desenvolvidos neste trabalho, (1) UCC ideal, (2) UCC com combustão parcial do coque e (3) UCC com resfriamento do catalisador, indicam a mesma tendência de aumento da produção de gasolina quando se diminui a geração de entropia. Os dados obtidos neste trabalho sugerem que o estudo da geração de entropia poderá ser melhor explorado numa análise mais complexa de plantas industriais.

REFERÊNCIAS

ABUL-HAMAYEL, M. A. **Kinetic modeling of high-severity fluidized catalytic cracking**. Fuel, v. 82, p. 1113-1118. Disponível em: <www.sciencedirect.com>
Acesso em: 18 dez. 2003.

ABUL-HAMAYEL, M. A.; SIDDIQUI, M. A.-B.; INO, T.; AITANI, A. B. **Experimental determination of high-severity fluidized catalytic cracking (HS-FCC) deactivation constant**. Applied Catalysis A. General 237, 2002, p. 71-80.

ALI, H.; ROHANI, S. **Dynamic modeling and simulation of a riser-type fluid catalytic cracking unit**. Chem. Eng. Tech. 20 (2), 118-130, 1997.

ALI, H.; ROHANI, S. **Effect of cracking reaction kinetics on the model predictions of an industrial fluid catalytic cracking unit**. Chem. Eng. Comm. 146, 163-184, 1996.

ALI, H.; ROHANI, S.; CORRIOU, J. P. **Modeling and control of a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit**. IChemE. 75, 1997.

ANCHEYTA-JUAREZ, J.; LOPEZ-ISUNGA, F.; AGUILAR-RODRIGUEZ, E.; MORENO-MAYORGA, J. C. **A strategy for kinetic parameter estimation in the fluid catalytic cracking process**. Ind. Eng. Chem. Res. 36, 1997, p. 5170-5174.

ARANDES, J. M.; DE LASA, H. I. **Simulation and multiplicity of steady states in fluidized FCCU's**. Chem. Eng. Sci., 47, 1992, p. 2535-2540.

ARBEL, A.; HUANG, Z.; RINARD, I. H.; SHINNAR, R. **Dynamic and control of fluidized catalytic crackers**. 1. Modeling of the current generation of FCC's. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 1995, p. 1228-1243.

BALCHEN, J. G.; LJUNGQUIST, D.; STRAND, S. **State-space predictive control**. *Chem. Eng. Sci.*, 4, v. 7, 1992, p. 787-807.

BEJAN, A. **Advanced engineering thermodynamics**. New York: Wiley, 1988.

BEJAN, A. **Entropy generation minimization**. New York: Wiley, 1996.

BLASETTI, A.; DE LASA, H. **FCC riser unit operated in the heat transfer mode: Kinetic modeling**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, 1997, p. 3223-3229.

BRINK JR., J. A.; SHREVE, R. N. **Indústrias de processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997.

COXSON, P. G.; BISCHOFF, K. B. **Introduction techniques and applications of cluster analysis**. *Ind. Eng. Chem. Proc. Res.*, 1987, p. 1239-1248.

CRISTEA, M. V.; AGACHI, S. P.; MARINOIU, V. **Simulation and model predictive control of a UOP fluid catalytic cracking unit**. *Chem. Eng. Proc.* 42, 2003, p. 67-91.

ELNASHAIE, S. S. E. H.; ELSHISHINI, S. S. **digital simulation of industrial fluid catalytic cracking unit – Bifurcation and its implications**. *Chem. Eng. Sci.*, v. 45, 1990, p. 553-559.

ELNASHAIE, S. S. E. H.; ELSHISHINI, S. S. **digital simulation of industrial fluid catalytic cracking unit – IV Dynamic behaviour**. Chem. Eng. Sci, 48, 1993, p. 567-583.

HAN, I.-S.; CHUNG, C.-B.; RIGGS, J. B. **Modeling of a fluidized catalytic cracking process**. Comp. Chem. Eng., 24, 2000, p. 1681-1687.

HAN, I.-S.; CHUNG, C.-B. **Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process**. Part I: Process modeling. Chem Eng. Sci. 56, 2001a, p. 1951-1971.

HAN, I.-S.; CHUNG, C.-B. **Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process**. Part II: Property estimation and simulation. Chem Eng. Sci. 56, 2001b, p. 1973-1990.

HOVD, M.; SKOGESTAD, S. **Procedure for regulatory control structure selection with application to the FCC model**. AIChE J. 12, v. 39, 1993.

JACOB, S. M.; GROSS, B.; VOLTS, S. E.; WEEKMAN, V. W. **A lumping and reaction scheme for catalytic cracking**. AIChE J., 22, 1976, p. 701-713.

JIA, C.; ROHANI S.; JUTAN, A. **FCC unit modeling, identification and model predictive control, a simulation study**. Chem. Eng. Proc. 42, 2003, p. 311-325.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering**. Butterworth-Heinemann Publishers, MA, USA, 1991.

LAROCCA, M.; NG, S.; DE LASA, H. **Fast catalytic cracking of heavy gas Oils: Modeling coke deactivation**. Ind. Eng. Chem. Res. 29, 1990, p. 171-180.

LEE, L-S.; CHEN, Y-W.; HUANG, T-N.; PAN W-Y. **Four-lump kinetic model for fluid catalytic cracking process**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 67, 1989.

LOEBLEIN, C.; PERKINS, J. D. **Structural design for on-line process optimization: II – Application to a simulated FCC**. AIChE J. 5, v. 45, 1999, p. 1030-1040.

LOPEZ-ISUNZA, F.; RUIZ-MARTINEZ, R. **Dynamic modelling of a fluid catalytic cracking unit**. AIChE Annual Conference, Los Angeles, USA, 1991.

MALAY, P., MILNE, B. J.; ROHANI, S. **The modified dynamic model of a riser type fluid catalytic cracking unit**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 67, 1989, p. 169-179.

MAYA-YESCAS, R.; LOPEZ-IZUNGA, F. **Comparison of two dynamic models for FCC units**. Catalysis Today, v. 38, 1997, p. 137- 147.

McFARLANE, R. C.; REINEMAN, R. C.; BARTEE, J. F.; GEORGAKIS, C. **Dynamic simulator for a model IV fluid catalytic cracking unit**. Comp. Chem. Eng. 17, 1993, 275-300.

MEYERS, R. A. **Handbook of petroleum refining processes**. New York: McGraw-Hill, 1997.

NACE, D. M; VOLTS, S. E; WEEKMAN, V. W. **Application of a Kinetic model for catalytic cracking**. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., v. 10, 1971.

NUMMEDAL, L.; KJELSTRUP, S.; COSTEA, M. **Minimizing the entropy production rate of an exothermic reactor with a constant heat-transfer coefficient: the ammonia reaction.** *Ind. Eng. Chem.* 42 (5), 2003, p. 1044-1056.

SACHANEN, A. N. **The chemical constituents of petroleum.** Reinhold, New York, 1945, p. 289, 303.

SADEGHBEIGI, R. **fluid catalytic cracking handbook.** Texas: Gulf Publishing Company, 2000.

SECCHI, A. R.; SANTOS, M. G.; NEUMANN, G. A.; TRIERWEILER, J. O. **A dynamic model for a FCC UOP stacked converter unit.** *Comp. Chem. Eng.*, 25, 2000, p. 851-858.

THEOLOGOS, K. N.; MARKATOS, N. C. **Advanced modeling of fluid catalytic cracking riser-type reactors.** *AIChE Journal* 39 (6), 1993.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia do petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

WEEKMAN, V. W. **A model of catalytic cracking conversion in fixed, moving and fluid-bed reactors.** *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 7, 1968, p. 90-95.

WEEKMAN, V. W. **Lumps models and Kinetic in Practice.** *AIChE Monograph Series* No. 11, 75, 1979, p. 3-29.

WEEKMAN, V. W; NACE, D. M. **Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving and fluid bed reactors.** *AIChE Journal* 16 (3), 1970.

WEI, J.; KUO, J. C. W. **A lumping analysis in monomolecular reaction systems.**
Ind Eng. Chem. Fundamentals, 8, 1969, p. 114.

ANEXO

```

program FCCU
use msimsl

IMPLICIT NONE
INTEGER      MXPARM,IDO,iter,iterr,i
PARAMETER   (MXPARM=50)
REAL*4      PARAM(MXPARM)
REAL*8      YR(9),dZR,TOL,COR,cps,cpgol,dhgo,cpgog,Tboil
REAL*8      Tfeed,Treg,Tref,T_riser,YREG(14),dtempo,AAA
REAL*8      mdot_go_riser_e,mdot_cat_riser_e,mdot_ga_riser_e
REAL*8      mdot_coke_riser_e,mdot_leves_riser_e,mdot_total_riser_e
REAL*8      C_go_riser_e,C_ga_riser_e,C_coke_riser_e,C_leves_riser_e
REAL*8      y_go_riser_e,y_ga_riser_e,y_coke_riser_e,y_leves_riser_e
REAL*8      mdot_go_riser_s,mdot_cat_riser_s,mdot_ga_riser_s
REAL*8      mdot_coke_riser_s,mdot_leves_riser_s,mdot_total_riser_s
REAL*8      C_go_riser_s,C_ga_riser_s,C_coke_riser_s,C_leves_riser_s
REAL*8      y_go_riser_s,y_ga_riser_s,y_coke_riser_s,y_leves_riser_s
REAL*8      lamda,mdot_coke_comb,mdot_cat_reg_e,YV,h_CO2,Sger_mga
REAL*8      mdot_cat_reg_s,mdot_coke_reg_e,Tair,Sger_reg
REAL*8      s_O2_reg_e,s_O2_reg_s,s_N2_reg_e,s_N2_reg_s,s_CO2_reg_s
REAL*8      mdot_o2_reg_e,mdot_n2_reg_e,YT1(22),YT2(22),hf_CO2
REAL*8      mdot_co2_reg_s,mdot_o2_reg_s,mdot_n2_reg_s,mdot_coke_reg_s
REAL*8      n_o2_reg_s,n_n2_reg_s,n_co2_reg_s,ndot_reg_s
REAL*8      y_o2_reg_s,y_n2_reg_s,y_co2_reg_s,Qdot_riser
REAL*8      Ex_go_riser_e,Ex_go_riser_s,Ex_ga_riser_s,Ex_coke_riser_s
REAL*8      Ex_leves_riser_s,Ex_Q,IREV_riser,Sger_riser,Sger_FCCU
REAL*8      Ex_coke_riser_e,coef_comb

EXTERNAL    FCNR,FCNREG,h_CO2,hf_CO2,h_O2,hf_O2,h_N2,hf_N2

15  format(6(2x,f9.7))
16  format(5(2x,f9.5))
17  format(5(2x,f9.4))
27  format(5(2x,f9.4))
255 format(2x,' m_go ',2x,' m_cat ',2x,' m_ga ',2x,' m_coke
& ',2x,' m_leves ',2x,' m_total ',2x,' Tref ',
355 format(2x,' kg/s ',2x,' kg/s ',2x,' kg/s ',2x,' kg/s
& ',2x,' kg/s ',2x,' kg/s ',2x,' K ')
256 format(6(3x,f8.4),4x,f8.2)
257 format(2x,f5.2,4(2x,f9.6),2x,f6.2)

258 format(2x,' Coke_REG_e ',2x,'Cat_REG_e',2x,'O2_REG_e ',
&2x,' N2_REG_e ')
259 format(2x,'CO2_REG_s ',2x,'O2_REG_s',2x,' N2_REG_s ',
&2x,'Coke REG_s',1x,'Cat_REG_s')
1109 format(2x,i3,5x,f14.5)

do 111 i=1,21
YT1(i)=0.d0
111 continue

cps = 1.15d0 ! kJ/(kgK)
cpgol = 2.671d0 ! kJ/(kgK)
dhgo = 156.d0 ! kJ/kg
cpgog = 3.299d0 ! kJ/(kgK)
Ex_go_riser_e = 4.18d0*1.d4 ! kJ/kg gasoil
Ex_go_riser_s = 4.18d0*1.d4 ! kJ/kg gasoil
Ex_ga_riser_s = 4.18d0*1.1d4 ! kJ/kg gasoline
Ex_coke_riser_e = 8.d3 ! kJ/kg coke
Ex_coke_riser_s = 8.d3 ! kJ/kg coke
Ex_leves_riser_s = 1.d4 ! kJ/kg gases leves

!VARIÁVEIS DE CONTROLE
!*****
Tair=578.0d0 ! K
Tref=1200.d0 ! K
Tboil=698.d0 ! K
Tfeed=494.d0 ! K
Treg=1200.d0 ! K
T_riser =850.d0 ! K !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
mdot_go_riser_e = 1.d0 ! kg gasoil/s
COR=5.d0
YREG(2) = 1.d0 ! kg - massa inicial de catalyst no regenerador
!*****

YREG(3) = Treg ! temperatura do regenerador no fim da iteração anterior
mdot_coke_riser_e = 0.d0 ! kg coke/s

```

```

write(*,255)
write(*,355)

55  YREG(1) = 0.d0                ! tempo

mdot_go_riser_e   = mdot_go_riser_e   ! kg gasoil/s
mdot_ga_riser_e   = 0.d0              ! kg gasoline/s
mdot_leves_riser_e = 0.d0             ! kg leves/s
mdot_cat_riser_e  = mdot_go_riser_e*COR ! kg catalyst/s
mdot_cat_riser_s  = mdot_cat_riser_e  ! kg catalyst/s

mdot_total_riser_e = mdot_go_riser_e +
&mdot_ga_riser_e + mdot_coke_riser_e + mdot_leves_riser_e      ! kg/s

C_go_riser_e      = mdot_go_riser_e/mdot_total_riser_e
C_ga_riser_e      = mdot_ga_riser_e/mdot_total_riser_e
C_coke_riser_e    = mdot_coke_riser_e/mdot_total_riser_e
C_leves_riser_e   = mdot_leves_riser_e/mdot_total_riser_e

y_go_riser_e      = C_go_riser_e/C_go_riser_e
y_ga_riser_e      = C_ga_riser_e/C_go_riser_e
y_coke_riser_e    = C_coke_riser_e/C_go_riser_e
y_leves_riser_e   = C_leves_riser_e/C_go_riser_e

!  Set initial conditions

dZR=.01d0
iter=ANINT(1.d0 /dZR)
YR(1) = 0.0d0      ! z/Lriser
YR(2) = y_go_riser_e      ! (=y_go_riser_e)
YR(3) = y_ga_riser_e      ! (=y_ga_riser_e)
YR(4) = y_coke_riser_e    ! (=y_coke_riser_e)
YR(5) = y_leves_riser_e   ! (=y_leves_riser_e)
YR(6) = T_riser/Tref      ! Triser/Tref
YR(7) = COR              ! transmite COR para a subrotina DIVPRK e FCNR
YR(8) = mdot_go_riser_e   ! transmite mdot_go_riser_e para DIVPRK e FCNR
YR(9) = Tref             ! transmite Tref para a subrotina DIVPRK e FCNR

write(*,256) mdot_go_riser_e,mdot_cat_riser_e,mdot_ga_riser_e,
&mdot_coke_riser_e,mdot_leves_riser_e,mdot_total_riser_e,YR(6)*Tref
write(*,*)
! write(*,*)

TOL = 0.0005d0
PARAM(10) = 1.
CALL SSET (50, 0.0, PARAM, 1)
IDO = 1
iterr=0

write(*,257) YR(1),YR(2),YR(3),YR(4),YR(5),YR(6)*Tref

1  iterr=iterr+1
CALL DIVPRK (IDO,9, FCNR, YR(1),YR(1)+dZR, TOL, PARAM, YR)

do 4444 i=1,50

if(dabs(YR(1)-DFLOAT(i)/50.)<=0.0001) then !*****
write(*,257) YR(1),YR(2),YR(3),YR(4),YR(5),YR(6)*Tref

endif

4444 continue

IF (iterr .LT.iter) THEN
goto 1
endif

IF (iterr.eq.iter) then
! write(*,*) YR(1),YR(6)*Tref

IDO = 3
GOTO 1
END IF

```

```

y_go_riser_s    = YR(2)
y_ga_riser_s    = YR(3)
y_coke_riser_s  = YR(4)
y_leves_riser_s = YR(5)

C_go_riser_s    = y_go_riser_s*C_go_riser_e
C_ga_riser_s    = y_ga_riser_s*C_go_riser_e
C_coke_riser_s  = y_coke_riser_s*C_go_riser_e
C_leves_riser_s = y_leves_riser_s*C_go_riser_e

mdot_total_riser_s = mdot_total_riser_e
mdot_go_riser_s    = mdot_total_riser_s*C_go_riser_s
mdot_ga_riser_s    = mdot_total_riser_s*C_ga_riser_s
mdot_coke_riser_s  = mdot_total_riser_s*C_coke_riser_s
mdot_leves_riser_s = mdot_total_riser_s*C_leves_riser_s

!
write(*,*)
write(*,*)          !*****

write(*,256) mdot_go_riser_s,mdot_cat_riser_s,mdot_ga_riser_s,
&mdot_coke_riser_s,mdot_leves_riser_s,mdot_total_riser_s,YR(6)*Tref

write(*,*)

IF (YR(6)*Tref.lt.Tboil) then
write(*,*)
write(*,211)

211  format(2x,'Temperatura no fim da vaporizacao do gasoil
&menor que a temperatura Tboil')
write(*,212)

212  format(2x,'Aumentar a T_riser')
write(*,*)
goto 1400
endif

YT2(1)=mdot_go_riser_e
YT2(2)=mdot_cat_riser_e
YT2(3)=mdot_coke_riser_e
YT2(4)=T_riser
YT2(5)=mdot_go_riser_s
YT2(6)=mdot_ga_riser_s
YT2(7)=mdot_leves_riser_s
YT2(8)=mdot_coke_riser_s
YT2(9)=mdot_cat_riser_s
YT2(10)=YR(6)*Tref

!
Integração do regenerador

mdot_cat_reg_s = mdot_cat_riser_s
!*****

88  lamda = 1.d0
coef_comb=1.d0
!*****

mdot_coke_reg_e=mdot_coke_riser_s
mdot_coke_comb =coef_comb*mdot_coke_reg_e ! coke queimado no regenerador
mdot_cat_reg_e =mdot_cat_riser_s
mdot_o2_reg_e  =32.d0/12.d0*lamda*mdot_coke_reg_e
mdot_n2_reg_e  =28.d0*3.76d0/12.d0*lamda*mdot_coke_reg_e
mdot_co2_reg_s =44.d0/12.d0*mdot_coke_comb
mdot_o2_reg_s  =32.d0/12.d0*(lamda*mdot_coke_reg_e-mdot_coke_comb)
mdot_n2_reg_s  =mdot_n2_reg_e          ! kg N2 /s
mdot_coke_reg_s=mdot_coke_reg_e - mdot_coke_comb

dtempo=.1d0
iter=ANINT(5.d0 /dtempo)
!
! YREG(1) = 0.d0          ! tempo
! YREG(2) = 100.d0       ! kg - massa de catalyst no regenerador
! YREG(3) = Treg         ! temperatura do regenerador no fim da iteracao anterior
YREG(4) = mdot_coke_comb
YREG(5) = mdot_coke_reg_e
YREG(6) = mdot_cat_reg_e
YREG(7) = mdot_o2_reg_e
YREG(8) = mdot_n2_reg_e
YREG(9) = mdot_co2_reg_s

```

```

YREG(10)= mdot_o2_reg_s
YREG(11)= mdot_n2_reg_s
YREG(12)= mdot_coke_reg_s
YREG(13)= mdot_cat_reg_s
YREG(14)= YR(6)*Tref

TOL = 0.0005d0
PARAM(10) = 1.
CALL SSET (50, 0.0, PARAM, 1)
IDO = 1
iterr=0

51  iterr=iterr+1
    CALL DIVPRK(IDO,14,FCNREG, YREG(1),YREG(1)+dtempo,TOL,PARAM,YREG)

    IF (iterr .LT.iter) THEN
      goto 51
    endif

    IF (iterr.eq.iter) then
      mdot_cat_reg_s=mdot_go_riser_e*(cpgol*(Tboil-Tfeed)+dhgo
&+cpgog*(T_riser-Tboil))/(cps*(YREG(3)-T_riser))
      if (mdot_cat_reg_s.lt.0.d0) then
        write(*,213)

213  format(2x,'Erro! Vazão mássica de catalisador na saída
& do regenerador negativa')
        write(*,214)
214  format(2x,'Aumenta Treg')
        goto 1400
      endif
      ! write(*,*) YREG(1),YREG(2),YREG(3)
      IDO = 3
      GOTO 51
    END IF

    if(dabs(mdot_cat_reg_s-YREG(13)).gt.1.d-06) then
      YREG(1)=0.d0
      YREG(3)=Treg
      goto 88
    end if

    mdot_go_riser_e      = mdot_go_riser_e          ! kg gasoil/s

    mdot_cat_riser_e    = mdot_cat_reg_s
    mdot_go_riser_e     = 1.d0 + mdot_go_riser_s
    COR=mdot_cat_riser_e/mdot_go_riser_e
    ! write(*,221) COR ,mdot_ga_riser_s/mdot_go_riser_e,
    ! &mdot_coke_riser_s/mdot_go_riser_e
!221  format(3(5x,f7.5))

    ! write(*,*)
    ! write(*,*)
    ! write(*,*)
    ! write(*,*)

    ! pause
    mdot_cat_riser_s    = mdot_cat_riser_e
    mdot_ga_riser_e     = 0.d0
    mdot_coke_riser_e   = mdot_coke_reg_s

    YT2(11)=mdot_cat_reg_e
    YT2(12)=mdot_coke_reg_e
    YT2(13)=mdot_o2_reg_e
    YT2(14)=mdot_n2_reg_e
    YT2(15)=YR(6)*Tref
    YT2(16)=mdot_cat_reg_s
    YT2(17)=mdot_coke_reg_s
    YT2(18)=mdot_co2_reg_s
    YT2(19)=mdot_o2_reg_s
    YT2(20)=mdot_n2_reg_s
    YT2(21)=YREG(3)
    YT2(22)=YREG(2)

    AAA=0
    do 222 i=1,22
      if ((YT1(i).eq.0.d0).and.(YT2(i).eq.0.d0)) then
        AAA=AAA+1
      goto 333

```

```

endif
if (dabs(YT2(i)-YT1(i))/YT2(i).le.1.d-5) then
AAA=AAA+1
! write(*,*) i,abs(YT2(i)-YT1(i))/YT2(i)*100.d0
! pause
endif
333 YT1(i)=YT2(i)
222 continue

if (AAA.eq.22) then
goto 1200
endif

goto 55

1200 do 444 i=17,22 !*****
! pause !*****
write(*,1109) i,YT2(i)

444 continue
pause
write(*,16)lamda,coef_comb,COR,YT2(18)/YT2(13),YT2(19)/YT2(13)

!***** Calculo das entropias na entrada no regenerador

YV=Tair/100.d0

s_o2_reg_e=205.148d0-8.3143d0*dlog(.21d0)+37.432d0*dlog(YV/2.98d0)
&+.020102d0/1.5d0*(YV**1.5d0-2.98d0**1.5d0)
&+178.57d0/1.5d0*(YV**(-1.5d0)-2.98d0**(-1.5d0))-
&236.88d0/2.d0*(YV**(-2.d0)-2.98d0**(-2.d0))
s_o2_reg_e=s_o2_reg_e/32.d0

s_N2_reg_e=191.609d0-8.3143d0*dlog(.79d0)+39.060d0*dlog(YV/2.98d0)
&+512.d0/1.5d0*(YV**(-1.5d0)-2.98d0**(-1.5d0))
&-1072.7d0/2.d0*(YV**(-2.d0)-2.98d0**(-2.d0))
&+820.4d0/3.d0*(YV**(-3.d0)-2.98d0**(-3.d0))
s_N2_reg_e=s_N2_reg_e/28.d0

! ***** Cálculo das entropias na saída do regenerador

YV=YT2(21)/100.d0

n_o2_reg_s=YT2(19)/32.d0
n_n2_reg_s=YT2(20)/28.d0
n_co2_reg_s=YT2(18)/44.d0

ndot_reg_s=n_o2_reg_s+n_n2_reg_s+n_co2_reg_s

y_o2_reg_s=n_o2_reg_s/ndot_reg_s
y_n2_reg_s=n_n2_reg_s/ndot_reg_s
y_co2_reg_s=n_co2_reg_s/ndot_reg_s
write(*,*)
write(*,*)
! write(*,*) y_o2_reg_s,y_n2_reg_s,y_co2_reg_s,'***'
! pause

if (mdot_o2_reg_s.ne.0.d0) then
s_o2_reg_s=205.148d0-8.3143d0*dlog(y_o2_reg_s)
&+37.432d0*dlog(YV/2.98d0)
&+.020102d0/1.5d0*(YV**1.5d0-2.98d0**1.5d0)
&+178.57d0/1.5d0*(YV**(-1.5d0)-2.98d0**(-1.5d0))
&-236.88d0/2.d0*(YV**(-2.d0)-2.98d0**(-2.d0))
s_o2_reg_s=s_o2_reg_s/32.d0
endif

s_N2_reg_s=191.609d0-8.3143d0*dlog(y_n2_reg_s)
&+39.060d0*dlog(YV/2.98d0)
&+512.d0/1.5d0*(YV**(-1.5d0)-2.98d0**(-1.5d0))
&-1072.7d0/2.d0*(YV**(-2.d0)-2.98d0**(-2.d0))
&+820.4d0/3.d0*(YV**(-3.d0)-2.98d0**(-3.d0))
s_N2_reg_s=s_N2_reg_s/28.d0

s_CO2_reg_s=213.794d0-8.3143d0*dlog(y_co2_reg_s)
&-3.7357d0*dlog(YV/2.98d0)
&+30.529d0/.5d0*(YV**.5d0-2.98d0**.5d0)
&-4.1034d0*(YV-2.98d0)+.024198d0/2.d0*(YV**2.d0-2.98d0**2.d0)

```

```

s_CO2_reg_s=s_CO2_reg_s/44.d0

Sger_reg=mdot_o2_reg_s*s_O2_reg_s+mdot_n2_reg_s*s_N2_reg_s+
&mdot_co2_reg_s*s_CO2_reg_s-mdot_o2_reg_e*s_O2_reg_e-
&mdot_n2_reg_e*s_N2_reg_e+mdot_cat_reg_e*cps*dlog(YT2(21)/YT2(10))
&+mdot_coke_reg_s*(5.74d0/12.d0+.61d0*dlog(YT2(21)/298.d0))-
&mdot_coke_reg_e*(5.74d0/12.d0+.61d0*dlog(YT2(10)/298.d0))

Sger_mga=Sger_reg/mdot_ga_riser_s

write(*,*)
write(*,1110) mdot_ga_riser_s
1110 format(2x,'mdot_ga_riser_s          =',f10.5,'kg gasolina')
write(*,*)
write(*,1111) Sger_reg
1111 format(2x,'Sger_reg              =',f10.5,'kW/K')
write(*,*)

! pause

Qdot_riser=- (YT2(15)+YT2(21))/2.d0*mdot_cat_riser_e*cps
&*dlog(YT2(21)/YT2(15))
Ex_Q=- (1.d0-298.d0*2.d0/(YT2(10)+YT2(4)))*Qdot_riser
IREV_riser=mdot_go_riser_e*Ex_go_riser_e+Ex_Q
&+mdot_coke_riser_e*Ex_coke_riser_e
&-mdot_go_riser_s*Ex_go_riser_s
&-mdot_ga_riser_s*Ex_ga_riser_s
&-mdot_coke_riser_s*Ex_coke_riser_s
&-mdot_leves_riser_s*Ex_leves_riser_s
Sger_riser=IREV_riser/298.d0
Sger_FCCU=Sger_riser+Sger_reg

write(*,1115) Sger_riser
1115 format(2x,'Sger_riser            =',f10.5,'kW/K')
write(*,*)
write(*,1112) Sger_FCCU
1112 format(2x,'Sger_FCCU            =',f10.5,'kW/K')
write(*,*)
write(*,1116) Sger_FCCU/mdot_ga_riser_s
1116 format(2x,'Sger_FCCU/mdot_ga    =',f10.5,'(kJ/K)/kg gasolina')

write(*,*)
write(*,*)

1400 stop
END

```

```

SUBROUTINE FCNR (N, T, Y, YPRIME)
IMPLICIT NONE
INTEGER      N
REAL*8      Y(N), YPRIME(N), T
REAL*8      AR, epsgR, LR, rogR, FgR, FsR, alpha, tc, cps
REAL*8      cpgr, Tref, fiR, D1, H1RISER
REAL*8      DHRAB, DHRAD, DHRAC, DHRBD, DHRBC
REAL*8      KAB, KAC, KAD, KBC, KBD, COR

```

```

COR=Y(7)          ! kg catalyst/kg gasoil
AR=atan(1.)*.8**2 ! m2
epsgR= 0.5d0      ! -
LR= 33.0d0        ! m
rogR= 8.4d0       ! kg/m3
FgR= Y(8)         ! kg gas oil/s
FsR= FgR*COR      ! kg catalyst/s
alpha= 0.1177d0   ! ?
tc= 3.d0          ! ?
cps= 1.15d0       ! kJ/(kg catalyst K)
cpgr= 3.299d0    ! kJ/(kg gas K)
Tref= Y(9)        ! K

```

```

!
! Constantes Rohani (Original) !
DHRAB = 2967.8d0 ! kJ/kg
DHRAD = 9731.04d0 ! kJ/kg

```

```

! DHRAC = -23796.7d0 ! kJ/kg
! DHRAC = -19616.74d0 ! kJ/kg
! DHRAC = -30796.7d0 ! kJ/kg
! DHRBD = 6763.24d0 ! kJ/kg
! DHRBC = -22584.54d0 ! kJ/kg
KAB=13074.990d0 *dexp(-68250.d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s
KAD=37908.300d0 *dexp(-89220.d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s
KAC= 1013.650d0 *dexp(-64580.d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s
KBD= 0.904d0 *dexp(-52720.d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s
KBC= 2210.280d0 *dexp(-115460.d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s

```

Constantes Rohani 2

```

! DHRAB = 2967.8d0 ! kJ/kg
! DHRAD = 9731.04d0 ! kJ/kg
! DHRAC = -23796.7d0d0 ! kJ/kg !!!!!(23796.7d0)
! DHRBD = 6763.24d0 ! kJ/kg
! DHRBC = -22584.54d0 ! kJ/kg
! KAB=554.d0 *dexp(-68249.5d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s
! KAD=1895.4d0 *dexp(-89216.4d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s
! KAC=10.45d0 *dexp(-64575.d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s
! KBD=0.904d0 *dexp(-52718.4d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s
! KBC=2210.28d0 *dexp(-115458.d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s

```

Constantes de Chung

```

! DHRAB = 195.d0 ! kJ/kg
! DHRAD = 670.d0 ! kJ/kg
! DHRAC = 745.d0 ! kJ/kg
! DHRBD = 530.d0 ! kJ/kg
! DHRBC = 690.d0 ! kJ/kg
! KAB= 1457.5d0*dexp(-57359.d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s
! KAD= 127.59d0*dexp(-52754.d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s
! KAC= 1.98d0*dexp(-31820.d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s
! KBD= 256.81d0*dexp(-65733.d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s
! KBC= 6.29d-4*dexp(-66570.d0/(8.3143d0*Y(6)*Tref)) ! 1/s

```

H1RISER = 0.0d0 ! adimensional ! Modificado

```

! *****
! fir = 1.d0 !+++++++ T(850-890) ga(72.90-74.13)
! fir=dexp(-1.28d0*Y(1)) !***** T(850-890) ga(69.59-72.04)
! fir=dexp(-26.72d0*Y(4)) !+++++++ T(850-890) ga(57.88-62.05)
! *****

```

```

! fir=dexp(-49.7d0*Y(4)) !***** T(850) ga(46.40)
! fir=dexp(-14.4d0*Y(1)) !***** T(850) ga(44.31)

```

```

! fir=dexp(-88.d0*Y(1)*Y(4)) !***** T(850-890) ga(56.50-61.57)
! fir=dexp(-7.2d0*Y(1)) !+++++++ T(850-890) ga(54.55-60.90)
! fir=dexp(-7.2d0*Y(1)) !***** T(850-890) ga(54.45-60.90)
! fir=dexp(-Y(1)*3.d0*COR) !***** T(850) ga(49.74)
! fir=dexp(-20.d0*(Y(4)**2+Y(4)))
! *****
! fir=.4583d0*Y(1)**2-.8583d0*Y(1)+1.d0
! fir=.7231d0*Y(1)**2-1.3931d0*Y(1)+1.d0
! fir=exp(-5.0d0*0.01)
! fir = 1.d0-Y(1)/1.5d0 !***** T(850-900) ga(71.46-73.58)
! fir=dexp(-(.75*Y(1))*(100.d0*Y(4)))

```

D1=fir*AR*epsgR*LR*rogR/FgR

```

YPRIME(1) = 1.0d0
YPRIME(2) = -D1*(KAB+KAC+KAD)*Y(2)**2
YPRIME(3) = -D1*((KBC+KBD)*Y(3)-KAB*Y(2)**2)
YPRIME(4) = D1*(KBC*Y(3)+KAC*Y(2)**2)
YPRIME(5) = D1*(KBD*Y(3)+KAD*Y(2)**2)
YPRIME(6) = -D1*(Y(2)**2*(KAB*DHRAB+KAD*DHRAD+KAC*DHRAC)+Y(3)*
&(KBD*DHRBD+KBC*DHRBC))/((FsR*cps+FgR*cpgr)*Tref/FgR)-H1RISER
YPRIME(7) = 0.0d0
YPRIME(8) = 0.0d0
YPRIME(9) = 0.0d0
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE FCNREG (N,T,Y,YPRIME)
IMPLICIT NONE
INTEGER      N,i
REAL*8      Y(N),YPRIME(N),T,Tair,cps,Tref
REAL*8      mdot_cat_reg_e,mdot_coke_reg_e,mdot_o2_reg_e
REAL*8      mdot_n2_reg_e,mdot_co2_reg_s,mdot_o2_reg_s
REAL*8      mdot_n2_reg_s,mdot_coke_reg_s,mdot_cat_reg_s
REAL*8      dh_cat_e,dh_cat_s,dh_coke_e,dh_coke_s,YU
REAL*8      h_CO2_s,h_O2_e,h_O2_s,h_N2_e,h_N2_s

mdot_coke_reg_e = Y(5)
mdot_cat_reg_e  = Y(6)
mdot_o2_reg_e   = Y(7)
mdot_n2_reg_e   = Y(8)
mdot_co2_reg_s = Y(9)
mdot_o2_reg_s   = Y(10)
mdot_n2_reg_s   = Y(11)
mdot_coke_reg_s = Y(12)
mdot_cat_reg_s  = Y(13)

cps=1.15d0           ! kJ/(kgK)
Tref=1200.d0        ! K
Tair=378.0d0        ! K

dh_cat_e = cps*(Y(14)-298.d0)
dh_cat_s = cps*(Y(3)-298.d0)
dh_coke_e = 2.456d0*(Y(14)-298.d0)
dh_coke_s = 2.456d0*(Y(3)-298.d0)

YU=Y(3)/100.d0

h_CO2_s=1.d2*(-3.7357*(YU-2.98d0)
&+30.529d0/1.5d0*(YU**1.5d0-2.98d0**1.5d0)
&-4.1034d0/2.d0*(YU**2.d0-2.98d0**2.d0)
&+0.024198d0/3.d0*(YU**3.d0-2.98d0**3.d0))
h_CO2_s=h_CO2_s/44.d0

h_O2_s=1.d2*(37.432d0*(YU-2.98d0)
&+.020102d0/2.5d0*(YU**2.5d0-2.98d0**2.5d0)
&+178.57d0/.5d0*(YU**(-.5d0)-2.98d0**(-.5d0))
&-236.88d0*(1.d0/YU-1.d0/2.98d0))
h_O2_s=h_O2_s/32.d0

h_N2_s=1.d2*(39.06*(YU-2.98d0)
&+512.79d0/.5d0*(YU**(-.5d0)-2.98d0**(-.5d0))
&-1072.7d0*(YU**(-1.d0)-2.98d0**(-1.d0))
&+820.4d0/2.d0*(YU**(-2.d0)-2.98d0**(-2.d0)))
h_N2_s=h_N2_s/28.d0

YU=Tair/100.d0

h_O2_e=1.d2*(37.432d0*(YU-2.98d0)
&+.020102d0/2.5d0*(YU**2.5d0-2.98d0**2.5d0)
&+178.57d0/.5d0*(YU**(-.5d0)-2.98d0**(-.5d0))
&-236.88d0*(1.d0/YU-1.d0/2.98d0))
h_O2_e=h_O2_e/32.d0

h_N2_e=1.d2*(39.06*(YU-2.98d0)
&+512.79d0/.5d0*(YU**(-.5d0)-2.98d0**(-.5d0))
&-1072.7d0*(YU**(-1.d0)-2.98d0**(-1.d0))
&+820.4d0/2.d0*(YU**(-2.d0)-2.98d0**(-2.d0)))
h_N2_e=h_N2_e/28.d0

! write(*,*) "____",Y(3),h_O2_e,h_N2_e

YPRIME(1) = 1.0d0
YPRIME(2) = mdot_cat_reg_e + mdot_coke_reg_e +
&mdot_o2_reg_e + mdot_n2_reg_e - mdot_cat_reg_s -
&mdot_coke_reg_s - mdot_co2_reg_s - mdot_o2_reg_s -
&mdot_n2_reg_s
YPRIME(3) = (mdot_cat_reg_e*dh_cat_e-mdot_cat_reg_s*dh_cat_s+
&mdot_coke_reg_e*dh_coke_e-mdot_coke_reg_s*dh_coke_s+
&mdot_o2_reg_e*h_O2_e- mdot_o2_reg_s*h_O2_s+
&mdot_n2_reg_e*h_N2_e-mdot_n2_reg_s*h_N2_s
&-mdot_co2_reg_s*(-393522.d0/44.d0+h_CO2_s))/(Y(2)*cps)
YPRIME(4) = 0.0d0
YPRIME(5) = 0.0d0

```

```
YPRIME (6) = 0.0d0
YPRIME (7) = 0.0d0
YPRIME (8) = 0.0d0
YPRIME (9) = 0.0d0
YPRIME (10) = 0.0d0
YPRIME (11) = 0.0d0
YPRIME (12) = 0.0d0
YPRIME (13) = 0.0d0
YPRIME (14) = 0.0d0
```

```
RETURN
END
```