



ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DOS *LUMPS* EM FUNÇÃO DOS PERFIS DE VELOCIDADE EM *RISERS* DE FCC

Ary Saad Brum

Dep. de Física, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália, km 8, Rio Grande-RS, 96201-900, Brasil
arysaad@ibestvip.com.br

Jeferson Avila Souza

Dep. de Física, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália, km 8, Rio Grande-RS, 96201-900, Brasil
jasouza@furg.br

Resumo: *O FCC (Craqueamento Catalítico em leito Fluidizado) é um dos processos mais importantes em uma refinaria de petróleo. A modelagem numérica deste processo é relatada na literatura por diversos autores que propuseram diferentes modelos matemáticos. Com o constante aumento das potencialidades computacionais, tais modelos têm se tornado cada vez mais complexos e com aplicações mais abrangentes. Diferentes modelos para a mecânica dos fluidos e cinética de craqueamento podem ser encontrados. Estes modelos variam desde os mais simples de uma fase e unidimensionais, até os modelos tridimensionais com três fases. Conseqüentemente não há consenso a respeito da formulação mais adequada, tanto que vantagens e inconvenientes podem ser identificados em todos os modelos disponíveis. No presente trabalho, um modelo relativamente complexo relatado na literatura é reproduzido. Mesmo sendo esse um modelo unidimensional, o mesmo inclui vários fenômenos físicos, como a dependência das propriedades físicas com a temperatura e a formulação das equações de transporte para as duas fases (gás e partícula). Em um estágio seguinte algumas simplificações na formulação matemática são incluídas ao modelo e os resultados obtidos com ambas a formulação (com e sem simplificações) é comparada. No presente trabalho, partindo do modelo apresentado por Brum (2006), novos fenômenos são incorporados e comparações são feitas com relação à diferença entre os resultados obtidos e a melhora na predição das concentrações na saída do riser.*

Palavras-chave: *FCC, craqueamento catalítico, diferenças finitas, Mecânicas dos fluidos.*

1. INTRODUÇÃO

Uma variedade de processos é requerida para a transformação de petróleo cru em produtos finais. Contudo, existem diferentes tipos de petróleo. O petróleo brasileiro por exemplo, provém em sua maioria da Bacia de Campos, e tem como característica ser um petróleo pesado e de difícil refino. Neste caso, para a quebra de seus hidrocarbonetos, pode-se usar em conjunto com o processo de destilação o processo de FCC.

O processo de FCC – *Fluidized Catalytic Cracking* (ou craqueamento catalítico em leito fluidizado) é um processo chave para a indústria do refino de petróleo. Com esse processo, moléculas pesadas de hidrocarbonetos são quebradas. Com isso, produtos de grande interesse comercial, como gasolina e GLP (gás liquefeito de petróleo) podem ser obtidos em larga escala, com custos relativamente baixos. Outra vantagem do processo de FCC, está no fato de que o gasóleo (usado como alimentação do processo) é um “subproduto” de processos petroquímicos como destilação atmosférica e a vácuo. Este “subproduto” é então transformado em produtos de alto valor agregado. Existem vantagens ambientais que também podem ser citadas, visto que se resíduos industriais são usados como alimentação para o FCC, a quantidade dos mesmos rejeitada ao ambiente, pode ser consideravelmente diminuída. Outro importante item a ser considerado é que as mais importantes variáveis do processo como a temperatura da fase particulada, e da alimentação de gasóleo entre outras podem facilmente ser controladas, permitindo um flexível ajuste da produção às variações impostas pelo mercado.

A modelagem numérica de FCC foi reproduzida na literatura científica por diversos autores. Alguns dos modelos relatados simulam toda a unidade de craqueamento (Figura 1), e sua formulação matemática leva em conta tanto o *riser*, como o *stripper* e o regenerador (responsável pela regeneração do catalisador usado no craqueamento). Modelos mais simples concentram a análise em equipamentos específicos, desenvolvendo assim formulações mais detalhadas. O trabalho proposto prevê apenas a modelagem do *riser*.

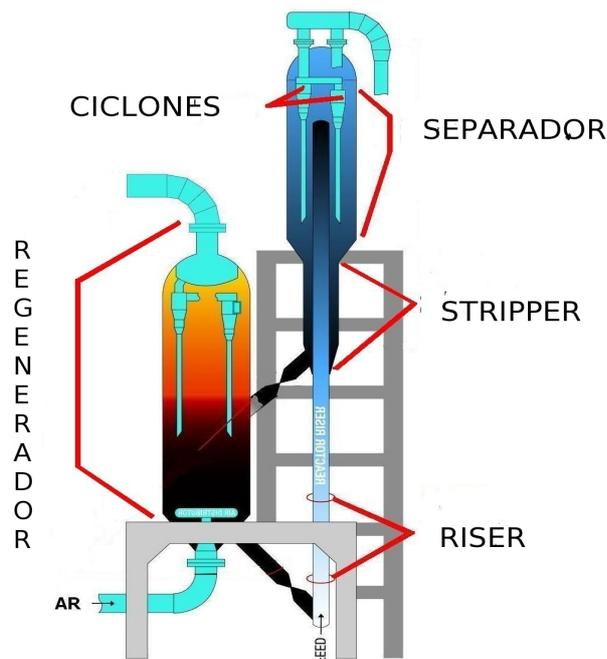


Figura 1: Unidade Esquemática de FCC.

Há diferentes tipos de modelos para o *riser* de FCC. Tais modelos dirigem sua formulação para o escoamento, para a cinética de craqueamento ou para ambos. A complexidade destes modelos pode variar desde os modelos simples de uma fase e unidimensionais, até os modelos tridimensionais de três fases. Dependendo da aplicação industrial, Souza, (2006) propôs que diferentes modelos de FCC podem ser usados para: (i) o desenvolvimento de um modelo completo, onde as simulações de toda a unidade de FCC sejam consideradas; (ii) teste e estudo de fenômenos específicos do craqueamento, como a desativação do catalisador, a cinética de craqueamento, etc. (iii) busca por melhores condições operacionais (otimização da unidade), e (iv) estudo do fenômeno que envolve o problema físico.

Para o primeiro tipo de modelo, a simulação é executada não somente para o *riser* como também para os demais equipamentos da unidade (regenerador, *stripper*). Este tipo de modelo é usado normalmente no desenvolvimento de sistemas de controle, onde a característica mais desejada é a solução computacional em um baixo tempo. Nestas aplicações, não é necessário uma determinação exata dos valores das variáveis, mas apenas uma consideração qualitativamente correta do sistema, a fim de determinar mudanças nas condições operacionais. Exemplos desse tipo de modelo são os trabalhos de Han e Chung (2001) e Ali *et al.* (1997). O segundo tipo, abrange os modelos usados quando o objetivo principal é estudar especificamente os fenômenos físicos do craqueamento catalítico, como a análise da função de desativação do catalisador (Cerqueira *et al.* 1997a), a formação de coque no processo de craqueamento (Cerqueira *et al.* 1997b), o fenômeno de adsorção no craqueamento catalítico (Martignoni e Lasa, 2001) e a construção de modelos cinéticos (Ancheyta *et al.* 1999). O terceiro tipo de modelo se concentra na otimização da unidade. Neste caso é necessário ter um modelo rápido e suficientemente preciso, que seja usado para simular diversas situações, encontrando assim os melhores valores para as variáveis de entrada (concentrações mássicas, temperaturas, etc.). O quarto e último tipo, diz respeito aos modelos que tentam incluir todos os fenômenos físicos (Gao *et al.* 2001; Chang e Zhou, 2003). Tais modelos são geralmente tridimensionais com duas ou três fases. As equações de conservação são escritas para cada fase e as propriedades físicas não são necessariamente supostas constantes. Modelos turbulentos são geralmente usados para descrever o fluxo.

Baseado na gama de modelos, com diferentes níveis de complexidade mostrados no parágrafo acima, é razoável concluir que não há consenso a respeito da formulação mais adequada para modelar o processo de FCC. Os quatro tipos de modelos discutidos acima podem ser usados como referência, escolhendo-se então o modelo mais adequado para determinada necessidade, no entanto, observa-se uma grande diferença de complexidade em modelos classificados para um mesmo tipo de aplicação.

2. MODELO MATEMÁTICO

A Figura 2 mostra um diagrama esquemático do modelo de sistema estudado, onde H mostra o comprimento do *riser* no sentido do fluxo. O catalisador regenerado e o gásóleo incorporam o sistema do fundo do *riser*, visto que os *lumps* e o catalisador desativado saem no alto do *riser*.

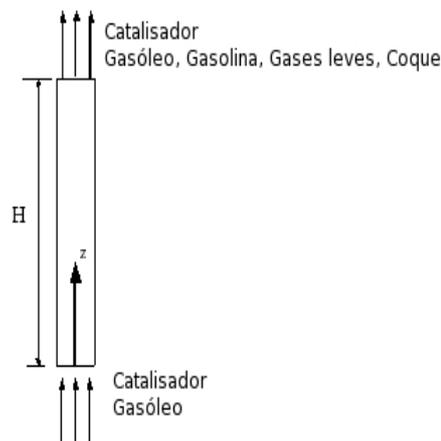


Figura 2: Esboço do sistema

Como relatado anteriormente, apenas o modelo do *riser* faz parte da simulação. A formulação atual considera também as seguintes suposições: fluxo incompressível, laminar, unidimensional e mistura homogênea.

O modelo cinético que determinará o perfil da fração mássica dos produtos ao longo do *riser* foi baseado em 4 *lumps* (que são agrupamentos de substâncias com características químicas semelhantes), como mostrado na Figura 3. Todas as constantes pré-exponenciais (k_{ij}) do modelo cinético e as entalpias de reação estão disponíveis em Han e Chung (2001).

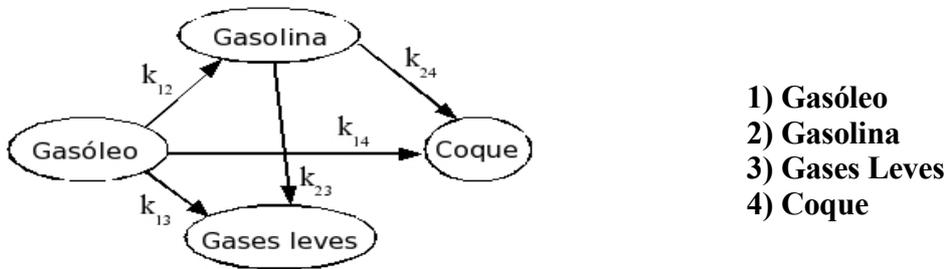


Figura 3: Modelo cinético de *lumps*

Uma simplificação ao modelo de Han e Chung (2001), é apresentada por Brum (2006) onde os perfis da fração mássica dos *lumps* ao longo do *riser* são descritos por:

$$\frac{\partial y_i}{\partial z} = \frac{\rho_c \varepsilon_c A \Phi_c}{m_g} \Omega_i \quad \text{com } i = 1 \text{ até } 4 \quad (1)$$

onde

$$\begin{aligned} \Omega_1 &= -(k_{12} + k_{13} + k_{14}) y_1^2 \\ \Omega_2 &= k_{12} y_1^2 - k_{23} y_2 - k_{24} y_2 \\ \Omega_3 &= k_{13} y_1^2 + k_{23} y_2 \\ \Omega_4 &= k_{14} y_1^2 + k_{24} y_2 \end{aligned} \quad (2)$$

Nas equações 1-2, y é a fração mássica dos *lumps*, ρ a massa específica, ε porosidade, Φ a função desativação do catalisador, z a coordenada axial, A a área da seção transversal do *riser*, \dot{m} vazão mássica, Ω o termo de reação, e k a constante pré-exponencial. Os subíndices c e g representam catalisador e gás respectivamente.

O perfil das temperaturas do gasóleo e do catalisador são determinados seguindo as equações da energia.

$$\frac{\partial T_c}{\partial z} = \frac{A h_p}{m_c C p_c} (T_g - T_c) \quad (3)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial z} = \frac{A}{m_g C p_g} [h_p (T_g - T_c) + \rho_c \varepsilon_c \Omega_T] \quad (4)$$

onde

$$\Omega_T = -\Phi_c (\Delta H_1 k_{12} y_1^2 + \Delta H_2 k_{13} y_1^2 + \Delta H_3 k_{14} y_1^2 + \Delta H_4 k_{23} y_2 + \Delta H_5 k_{24} y_2) \quad (5)$$

Nas equações (3-5), T é a temperatura, $h_p = h A_p$ coeficiente de troca de calor entre as fases sólida e gasosa, Ω_T o termo de reação da energia, C_p o calor específico e ΔH o calor de reação.

O trabalho de Han e Chung (2001) considera todas as propriedades físicas como função da temperatura, pressão ou carga. No presente estado de desenvolvimento deste trabalho, apenas a dependência do calor específico da fase gasosa com a temperatura e o tipo de carga foram incorporados ao modelo.

O calor específico do gasóleo e da gasolina na fase gasosa é calculado como (Lee and Kesler, 1988):

$$C_{p_g} = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T^2 \quad (6)$$

onde:

$$\beta_1 = -1.492343 + 0.124432 K_f + \beta_4 \left(1.23519 - \frac{1.04025}{S_g} \right) \quad (7)$$

$$\beta_2 = -7.53624 \times 10^{-4} \left[2.9247 - (1.5524 - 0.05543 K_f) + \beta_4 \left(6.0283 - \frac{5.0694}{S_g} \right) \right] \quad (8)$$

$$\beta_3 = 1.356523 \times 10^{-6} (1.6946 + 0.0884 \beta_4) \quad (9)$$

$$\beta_4 = \left[\left(\frac{12.8}{K_f} \right) \left(1 - \frac{10}{K_f} (S_g - 0.885) (S_g - 0.7) \times 10^{-4} \right) \right]^2 \text{ para } 10 < K_f < 12.8 \quad (10)$$

$$\beta_4 = 0 \text{ para todos os outros casos}$$

A densidade S_g e o parâmetro K_f são definidas como:

$$S_g = \frac{141.5}{API + 131.5} \quad (11)$$

$$K_f = \frac{(1.8 T_{Me})^{1/3}}{S_g} \quad (12)$$

onde T_{Me} é a temperatura média de ebulição.

3. RESULTADOS

O sistema de equações diferenciais ordinárias formado pelas equações (1), (2), (3) e (4) foi resolvido com um algoritmo de Runge-Kutta de quarta-ordem (Kincaid, 1991). A Figura 4 mostra o domínio computacional com as condições de contorno apropriadas para o problema. Para a equação de transporte do modelo cinético (Equação 1), na seção de entrada do *riser*, considera-se que somente o gasóleo está entrando. Conseqüentemente ajusta-se a fração mássica do gasóleo para 1, enquanto que para os outros 3 *lumps* as frações mássicas foram ajustadas para zero. As temperaturas do catalisador e do gasóleo (gás) são uma condição sabida na entrada do *riser*, assim, um valor prescrito é atribuído a estas variáveis no modelo matemático. As demais condições para todas as simulações são apresentadas na Tabela 1.

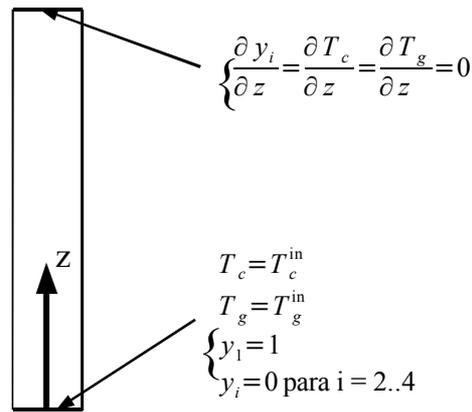


Figura 4: Condições de contorno e domínio computacional

Na seção de saída do *riser* considerou-se que as frações mássicas dos *lumps* já não estão mais variando, e no sentido do fluxo uma condição de derivada nula é prescrita para cada *lump*. As mesmas condições de contorno são utilizadas para as temperaturas do catalisador e da fase gasosa na saída do *riser*, como também é mostrado em Figura 4.

Tabela 1: Condições Gerais de Operação Para Todas as Simulações

GEOMETRIA	
Altura (m)	30
Diâmetro (m)	1.1
CARGA	
Vazão Mássica de Gás (kg/s)	50
Vazão Mássica de Catalisador (kg/s)	350
PARÂMETROS FÍSICOS	
Densidade do Catalisador (kg/m ³)	1410
Calor Específico do Catalisador (kJ/kg.K)	1.15
Temperatura de Entrada do Catalisador (K)	910
Calor Específico do Gasóleo (kJ/kg.K)	4.5*
Temperatura de Entrada do Gasóleo	670
Coef. de Troca Térmica entre fases (kJ/s.K)	1e-2

*para as simulações com calor específico da fase gás constante.

A solução do problema mostrado na seção 2, Modelo Matemático, é apresentada em Brum (2006). Neste modelo a velocidade no interior do *riser* é dita constante e calculada com base nas vazões mássicas de cada fase (gasosa e sólida). No presente trabalho uma equação do movimento (quantidade de movimento) para cada fase foi acrescida ao modelo: a conservação da quantidade de movimento para a fase gasosa

$$\frac{dv_g}{dx} + \frac{\Omega}{F_g} \frac{dP}{dx} - \frac{C_f(v_c - v_g)\Omega}{F_g} + \frac{2f_g v_g}{D} + \frac{g}{v_g} = 0 \quad (13)$$

e a conservação da quantidade de movimento para fase sólida.

$$\frac{dv_c}{dx} + G_c \frac{\Omega}{F_c} \frac{d\varepsilon_c}{dx} - \frac{C_f(v_g - v_c)\Omega}{F_c} + \frac{2f_c v_c}{D} + \frac{g}{v_c} = 0 \quad (14)$$

Nas Equações 13 e 14 v é a velocidade, de se refere a porosidade do leito e varia de zero a um, dP é a derivada da pressão, g é a aceleração da gravidade, D é o diâmetro da seção transversal do *riser* e F_c é a vazão mássica de catalisador, cujo valor referente pode ser verificado na Tabela 1. As equações construtivas das quais esses valores são obtidos estão disponíveis em Chung (2001).

A massa específica da fase gasosa é função da velocidade do escoamento e determinada por

$$\rho_g = \frac{F_g}{\varepsilon_g v_g \Omega} \quad (14)$$

As Figuras 5 e 6 mostram os resultados da comparação da solução de Brum (2006), com o modelo apresentado neste trabalho. Nota-se uma boa concordância entre os resultados obtidos tanto para as concentrações (*lumps*) quanto para o perfil de temperatura (Figura 6).

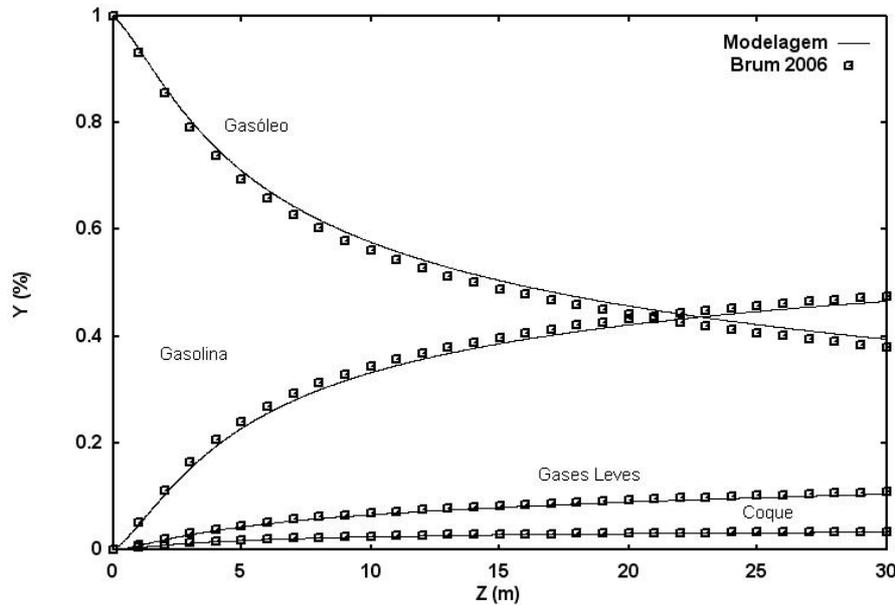


Figura 5: Comparação entre a modelagem e os resultados de Brum (2006), referente à conservação dos *lumps*.

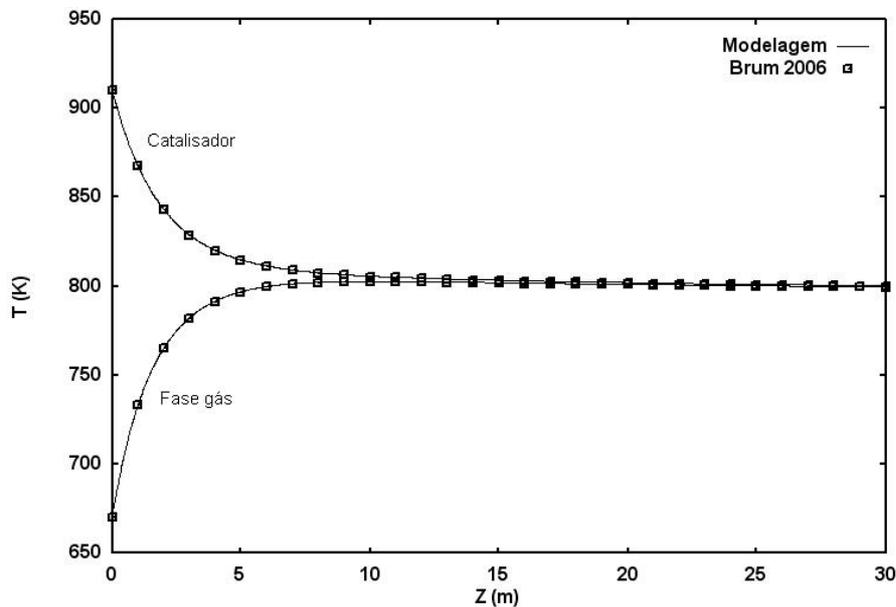


Figura 6: Comparação entre a modelagem e os resultados de Brum (2006), referente aos perfis de temperaturas.

Analisando agora a Figura 7, onde é mostrada a comparação dos resultados obtidos para a velocidade do catalisador e da fase gasosa entre o presente trabalho e os resultados obtidos por Han e Chung (2001), nota-se uma grande discrepância entre os resultados. Dificuldades foram encontradas na solução do sistema de equações diferenciais atual, onde foram adicionadas as Equações 13 e 14. Aparentemente, o método utilizado, Runge-Kutta de 4ª ordem, não está se mostrando capaz de resolver este sistema de equações diferenciais. No atual estágio de desenvolvimento do trabalho, um método numérico mais preciso está sendo implementada buscando-se com isto um resultado melhor para a determinação das velocidades de cada fase do escoamento.

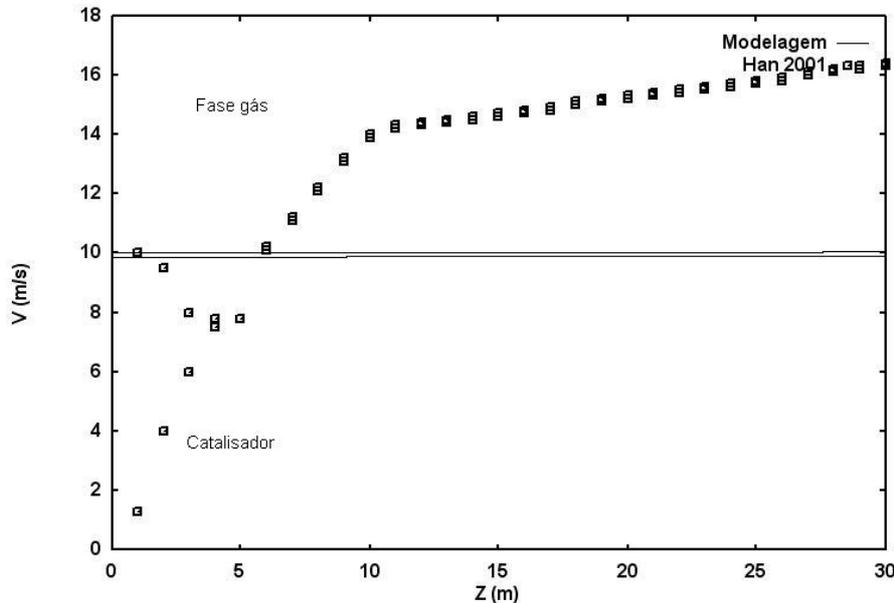


Figura 7: Comparação do perfil de velocidade encontrado na simulação com Han e Chung (2001).

Embora os perfis de velocidades apresentados na Figura 7 se mostrem muito diferentes do esperado, aparentemente a massa é conservada nas equações do movimento, visto que os ótimos resultados foram obtidos nas Figuras 5 e 6. É necessário salientar que no presente trabalho, a massa específica deixa de ser constante (no modelo de Saad, (2006) a massa específica da mistura gasosa era constante), variando junto com a velocidade da fase gasosa e conseqüentemente garantindo a conservação da massa como observado anteriormente.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho dá seguimento aos resultados obtidos por Brum (2006). Aqui, duas novas equações do movimento foram adicionadas ao modelo matemático. Observou-se que a metodologia numérica utilizada por Brum (2006) (Runge-Kutta de 4ª ordem) encontra dificuldade para resolver o novo sistema de equações diferenciais, e resultados inesperados foram encontrados para as duas novas variáveis do problema: velocidades do sólido e do gás. Contudo, a massa continuava sendo conservada ao longo do *riser* e pouca influência na determinação dos perfis de temperatura e concentrações ou longo do *riser* foi observada.

Assim como no trabalho de Brum (2006), modelos matemáticos para *risers* de FCC com diferentes níveis de complexidade foram comparados e pouca diferença entre os resultados foram observados. Concluí-se nesta etapa do estudo que a complexidade de um modelo matemático para *risers* de FCC talvez não seja o parâmetro mais importante a ser observado na busca de resultados que represente adequadamente o problema real e que a outros fatores como por exemplo o esforço necessário para a obtenção da solução numérica devem ser levados em consideração.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro dado pela FAPERGS – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul.

6. REFERÊNCIAS

- Ali, H., Rohani, S. and Corriou, J. P., 1997, “Modeling and control of a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit”, *Trans IchemE*, vol. 75, Part A, 1997.
- Ancheyta J, Lopez-Isunza F, Aguilar-Rodriguez E., 1999, “5-Lump kinetic model for gasoil catalytic cracking”, *Applied Catalysis A-General*, vol 177, n. 2 pp. 227-235.
- Cerqueira H. S., Biscaia E. C. Jr., Aguiar E. F. S. 1997a, “Mathematical modeling of deactivation by coke formation in the cracking of gasoil”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 111, pp. 303-310.
- Cerqueira H. S., Biscaia E. C., Sousa-Aguiar E. F., 1997b, “Mathematical modeling and simulation of catalytic cracking of gasoil in a fixed bed: Coke formation”, *Applied Catalysis A-General*, vol. 164, n 1-2, pp. 35-45.
- Chang S. L. and Zhou C. Q. 2003, “Simulation of FCC riser flow with multiphase heat transfer and cracking reactions”, *Computational Mechanics*, vol. 31, n. 6, pp. 519–532.
- Gao J. S., Xu C. M., Lin S. X., Yang G. H., Guo Y. C., 2001, “Simulations of gas-liquid-solid 3-phase flow and reaction in FCC riser reactors”, *AIChE Journal*, vol. 47, n. 3, pp. 677-692.
- Han, I. S. and Chang, B. C., 2001, Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process Part I: process modeling, *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 1951-1971.
- Kincaid, D. and Cheney, W., 1991, “Numerical analysis mathematics of scientific computing”, Cole Publishing Company, Pacific Grove, California.
- Lee, B. I., and Kesler, M. G., 1988, “Isobaric teat capacity of petroleum fraction liquids/vapors”, *Technical data book-petroleum refining*, Tulsa, OK: American Petroleum Institute.
- Martignoni W, de Lasa H. I., 2001, “Heterogeneous reaction model for FCC riser units”, *Chemical Engineering Science*. vol. 56, n. 2, pp. 605-612.
- Brum, A. S., Souza, J. A., Vargas, J. V. C., 2006, "A two-phase one-dimensional model for simulation of FCC risers" in *Proceedings of the 11th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering -- ENCIT 2006*.
- Souza, J. A., Vargas, J. V. C., Meien, O. F. von, Martignoni, W., Amico, S. C., 2006, “A simplified two-dimensional model for the simulation, control and optimization of FCC risers”. *AIChE Journal*, vol. 52, n. 5, pp. 1895-1905.

LUMPS DEPENDENCE ON THE FLOW VELOCITY PROFILE INSIDE FCC RISERS

Ary Saad Brum

Dep. de Física, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália, km 8, Rio Grande-RS, 96201-900, Brasil
arysaad@ibestvip.com.br

Jeferson Avila Souza

Dep. de Física, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Av. Italia, km 8, Rio Grande-RS, 96201-900, Brasil
jasouza@furg.br

Abstract: *The FCC (Fluidized Catalytic Cracking) is one of the most important processes in a petroleum refinery plant. The numerical modeling of this process has been performed by several authors who have proposed different mathematical models and reported them in the literature. With the constant increase of computational capabilities, such models have become even more complex and with wider application. The different models address both fluid flow and cracking kinetic, varying from simple one phase and one-dimensional models to three-dimensional and three-phase models. Therefore, there is no common ground regarding the most adequate formulation, and advantages and drawbacks may be identified in each available model. In the present work, a relatively complex model reported in the literature is reproduced. Even though it is a one dimensional model, it includes many physical phenomena, like the dependence of the fluid properties on temperature and the transport equations formulation for both phases (gas and particulate). In a following stage, some simplifications in the mathematical formulation are included to the model and the results obtained with both formulations (with and without simplifications) are compared. In the present work, taking as reference the work of Saad (2006), new phenomenons were incorporated to the model. The new results were compared, and discussed, with the work presented by Saad (2006).*

Keywords: *FCC, Catalytic cracking, Finite differences, Fluid flow.*