



MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO (FCC RISER) VIA FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL.

Hiuquem Monteiro Lopes¹; Willy Rodrigo de Araujo²; Cláudia Bezerra Silva³; Suênia Fernandes de Vasconcelos⁴; José Jailson Nicácio Alves⁵

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – hiuquem.lopes@gmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – willyrodrigo19@gmail.com

³ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – cl16dinha@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – sueniaafernandes@gmail.com

⁵ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – jailson@deq.ufcg.edu.br

RESUMO

O craqueamento catalítico é um processo de refino caracterizado pela conversão de cortes pesados, provenientes da destilação do petróleo, em frações mais leves e de maior valor agregado. Surgiu com a necessidade da produção de gasolina em quantidade e qualidade necessárias para atender à crescente demanda desse tipo de combustível. O *riser* é um reator *plug flow* e é o principal equipamento do processo, nele ocorre a maior parte das reações e o seu escoamento é de extrema complexidade devido aos fenômenos físicos e químicos envolvidos. Neste trabalho, foram realizadas a modelagem e simulação do escoamento multifásico (sólido e gasoso) de um reator *riser* via fluidodinâmica computacional. Com base nas simulações, foi possível estudar os perfis de composição dos produtos e a comparação com dados experimentais existentes na literatura, mostrando, assim, que a modelagem utilizada foi satisfatória para avaliar a dinâmica dos fluidos envolvida neste equipamento.

Palavras Chave: Craqueamento catalítico, Riser, Simulação, Fluidodinâmica Computacional.

1. INTRODUÇÃO

Até 1913 toda a gasolina era produzida da destilação direta do petróleo pesado de cadeia longa, o que acarretava variação de rendimentos, qualidade e quantidade. Com o desenvolvimento da indústria automobilística, surgiu a necessidade de se intensificar a produção de gasolina. A partir de então, começaram a surgir os processos de craqueamento térmico e, mais tarde, os processos catalíticos de craqueamento [ERTHAL et al., 2003].

O processo em leito catalítico fluidizado (FCC-*Fluid Catalytic Cracking*)

tem um papel fundamental na refinaria moderna, uma vez que sua função é a transformação de hidrocarbonetos de alto peso molecular, como o petróleo bruto, em produtos mais leves com maior valor agregado que é o caso da gasolina e dos óleos combustíveis.

O FCC pode ser dividido em três estágios: Reação, separação e regeneração. No primeiro estágio, o gásóleo é injetado no reator *riser*, onde ocorre 90% das reações e que se resume basicamente em um tubo posicionado verticalmente, com duas entradas e uma saída. Na sua extremidade inferior, com temperatura em torno de 300°C, alimenta-



se uma carga líquida previamente aquecida, misturada com vapor d'água. A carga é colocada em contato com um catalisador, provocando sua evaporação. O catalisador sólido é alimentado em torno de 700°C através de uma válvula situada na lateral que coincide com a saída do regenerador, sua vazão varia em função do diferencial de pressão existente [SANTOS; MEDRONHO, 2007].

É importante ressaltar que essa zona de entrada tem como característica ser a região de maiores gradientes de concentração, temperatura e energia cinética turbulenta. Assim, o escoamento no *riser* é de extrema complexidade, já que envolve um série de fenômenos físicos e químicos [ALI *et al.*, 1997].

Devido à ação da temperatura e das propriedades catalíticas do meio, as moléculas da carga são quebradas em compostos mais leves e em coque que se deposita na superfície do catalisador, promovendo desativação gradual. Os gases deixam o reator pela saída superior e o catalisador é arrastado pela carga vaporizada em consequência da variação da massa específica da fase gasosa. Nesta etapa, o tempo de permanência da mistura no reator, cerca de 4 segundos, constitui um fator determinante para obtenção dos produtos, devido ao processo de desativação catalítica [ERTHAL, 2003].

No segundo estágio, ao passar pelo *riser*, a mistura segue para uma seção de separação, onde o catalisador é separado dos produtos do craqueamento por ciclones instalados. No terceiro estágio, o catalisador contendo entre 1 e 2% de coque é introduzido por gravidade em um *stripper*, onde sofre uma lavagem por injeção de vapor. Posteriormente, as partículas chegam ao regenerador, que queima o coque e reaquece o catalisador. Depois de limpo, o catalisador segue novamente para o *riser*, completando o ciclo [ERTHAL, 2003]. A regeneração do

catalisador é uma reação bastante exotérmica e as unidades utilizam esta energia (oriunda da elevação de temperatura do catalisador) para vaporizar a carga de alimentação e para as reações endotérmicas no *riser* [ABASAEED, 1998].

O reator *riser* é o equipamento mais importante em uma montagem industrial de FCC. Como todas as reações de craqueamento e formação de combustíveis úteis ocorrem nessa unidade, um modelo matemático pode ser uma ferramenta valiosa para descrever modificações ou mudanças operacionais de forma que se melhore o rendimento do processo [AHARI, 2008].

Como a descrição detalhada da química do craqueamento catalítico envolve um grande número de componentes desconhecidos presentes na carga, é difícil a inclusão de modelos matemáticos do reator FCC em escala industrial [JAIMES, 2009]. Entretanto, devido à complexidade que envolve as frações de petróleo é comum representar os compostos por *lumps*. Segundo Martignoni [2000], *lumps* são frações distintas com características similares entre si, como massa molar e ponto de ebulição. Segundo Juarez *et al.* [1997], esta é uma forma de simplificar a cinética das reações que determinam a evolução da massa molecular média da fase gasosa. O primeiro modelo cinético apresentado foi o de três *lumps* de Weekman.

Em geral, existem duas técnicas básicas para o *lumping* do craqueamento catalítico. No primeiro método os *lumps* são grupos de pseudo-componentes dependendo do corte na destilação e são consideradas reações químicas entre eles [JAIMES, 2009]. Estes *lumps* são usualmente a carga e os produtos finais do craqueamento, como gasolina, LCO (*Ligth Cycle Oil*) e o coque. Na segunda metodologia, há o agrupamento dos



lumps de acordo com a família química como parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos. Este método pode ser usado para descrever os diferentes caminhos de reação [PITAUULT *et al.*, 1994].

Estas duas categorias de modelos não incluem informação química, como o tipo de reação e a estequiometria da mesma e, o número de constantes cinéticas é rapidamente aumentado com o número de *lumps*. Todos estes modelos assumem que a alimentação à unidade FCC e os produtos são compostos de certo número de *lumps*, e os parâmetros cinéticos para estes grupos são estimados empiricamente considerando a conversão de um *lump* em outro, em vez de “craqueamento” de um só [JAIMES, 2009].

Atualmente, problemas multifásicos são baseados em dois tipos básicos de abordagens para a fase particulada: A Euleriana e a Lagrangeana. A modelagem Lagrangeana trata cada partícula individualmente, resolvendo a equação de Newton para cada unidade, podendo considerar o choque entre as mesmas, colocando o peso da perda de energia cinética das partículas por choque em um coeficiente de restituição. Ademais, essa abordagem contabiliza muito bem o efeito da fase fluida sobre fase particulada, mas, essa modelagem não é recomendada para problemas onde a quantidade de partículas é grande [ANSYS, 2007]. Na abordagem Euleriana, correntemente empregada para suspensões com altas concentrações de partículas, resolve-se um conjunto de equações de conservação para cada uma das fases. A principal dificuldade associada a esta abordagem está em identificar as propriedades viscosas da fase sólida. Para superar essa dificuldade, foi desenvolvido o modelo de teoria cinética granular [SANTOS; MEDRONHO, 2007].

A teoria cinética granular tem forte analogia com a teoria cinética dos gases

e a partir dela podemos calcular propriedades inerentes a fluidos como viscosidade, pressão (semelhante a uma equação de estado) e temperatura granular [Gidaspow, 1994], a partir de equações que são funções da flutuação da velocidade e da fração volumétrica do leito. Com este tipo de modelagem, é possível identificar o escoamento core-anular, que aumenta a ineficiência do contato gás-sólido [Huilin e Gidaspow, 2003], sendo assim uma forma promissora de modelagem para fase particulada [SANTOS; MEDRONHO, 2007].

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver uma modelagem de um reator de craqueamento catalítico e simulação deste por meio da técnica de fluidodinâmica computacional. No desenvolvimento do modelo algumas considerações foram realizadas, tais como: vaporização instantânea, reator adiabático e modelo de quatro *lumps*.

2. METODOLOGIA

Para a realização do estudo do comportamento fluidodinâmico do reator de craqueamento catalítico, foram confeccionadas a geometria e a malha representativas do equipamento, utilizando os softwares Design Modeler e Meshing, ambos do pacote comercial Ansys CFX® versão 15.0. Em seguida, os modelos matemático e cinético foram implementados no CFX-Pre e deu-se início as simulações.

2.1. Dimensões e condições de contorno do reator.

O reator em questão trata-se de tubo cilíndrico com dimensões de 33m de altura e diâmetro de 0,8m. Um detalhe da malha na região de alimentação de óleo pode ser observado através da Figura 1.



A malha numérica do reator é composta por 150.859 elementos. Maiores refinamentos exigem maior desempenho computacional logo, é necessária uma avaliação do refinamento da malha e sua influência sobre os resultados para evitar possíveis problemas.

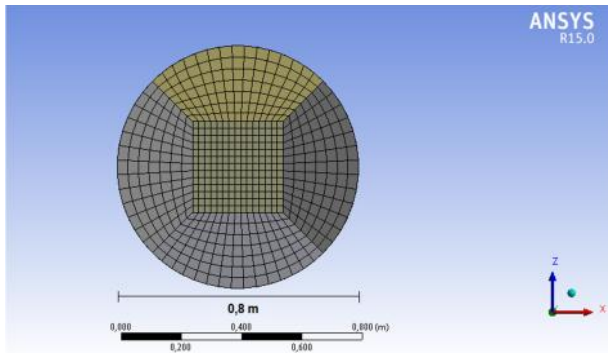


Figura 1: Detalhe da malha na região de entrada do reator.

Antes do início das simulações foi necessário definir as condições de contorno. Tais condições são baseadas nos dados industriais do reator *riser* disponível em Ali [1997] e estão expostas na Tabela 1.

As simulações são realizadas para estudar o desempenho do *riser* e a validação do modelo, analisando a conversão do gásóleo e os rendimentos dos produtos provenientes do craqueamento da gasolina.

Uma visão geral do reator e suas condições de contorno podem ser vistas na Figura 2.

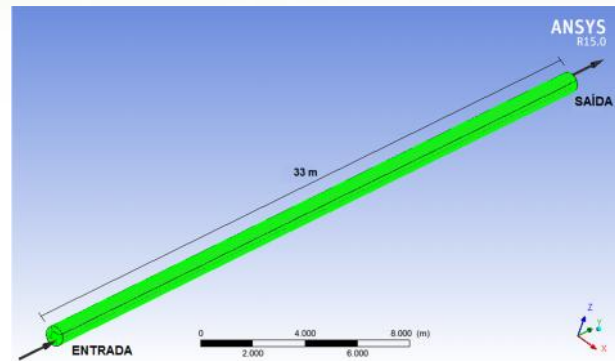


Figura 2: Visão geral do reator em estudo.

2.2. Modelo cinético do Riser

O esquema reacional para o modelo cinético de quatro *lumps* (Gásóleo de Vácuo (VGO), Gasolina, Gases leves e Coque) está mostrado na Figura 3.

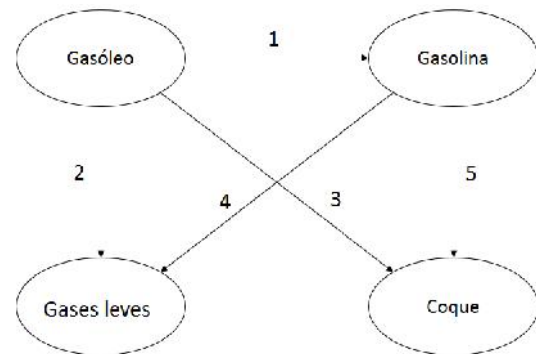


Figura 3: Esquema reacional para o modelo cinético de quatro *lumps*.

A partir das Equações 1, 2, 3 e 4 pode-se obter as taxas de reação (Kg/s) de cada *lump* por unidade de volume de catalisador.

Gasóleo:

$$r_{1,i} = -\phi(K_{r1,i} + K_{r2,i} + K_{r3,i}) \left(\frac{\rho_{gi} y_{c1,i}}{\rho_{g0i}} \right)^2 \quad [1]$$

Gasolina:

$$r_{2,i} = \phi \left(\frac{K_{r1,i} (\rho_{gi} y_{c1,i})^2}{\rho_{g0i}} - (K_{r4,i} + K_{r5,i}) \rho_{gi} y_{c2,i} \right) \quad [2]$$

Tabela 1: Condições de contorno relatadas por Ali [1997].

Variável	Valor
Vazão mássica de VGO	20 Kg/s
Temperatura de entrada do VGO	494 K
Vazão mássica de catalisador	144 Kg/s
Vazão mássica de VGO	20 Kg/s
Pressão de referência	2,9 atm



Gases leves:

$$r_{3,i} = \phi \left(\frac{K_{r2,i} (\rho_{gi} Y_{c1,i})^2}{\rho_{g0i}} + K_{r4,i} \rho_{gi} Y_{c2,i} \right) \quad [3] \quad [3]$$

Coque:

$$r_{4,i} = \phi \left(\frac{K_{r3,i} (\rho_{gi} Y_{c1,i})^2}{\rho_{g0i}} + K_{r5,i} \rho_{gi} Y_{c2,i} \right) \quad [4] \quad [4]$$

A cinética das reações, é uma função da temperatura e expressa pela equação de Arrhenius.

Na modelagem desenvolvida, considerou-se o modelo de desativação não seletivo do catalisador, mostrado na Equação 5 como o fator de atividade, ϕ , que relaciona-se com a concentração de coque presente no catalisador (C_c).

$$\phi = \frac{1}{1 + \frac{B}{A} \exp\left(\frac{E_c}{RT}\right)} \quad [5]$$

Os valores para as constantes A e B são, segundo Gupta e Rao [2001], 4,29 e 10,4, respectivamente. As propriedades do catalisador utilizadas na simulação estão descritas na Tabela 2 e também foram sugeridas pelos mesmos autores.

O riser comporta-se aproximadamente como um reator *plug flow*. Na Tabela 3 estão descritos os valores das constantes cinéticas sugeridas por Pitault et al. [1995] para o modelo de quatro *lumps*.

Tabela 2: Propriedades do catalisador

Propriedades	Valor
Densidade de partícula	1200 Kg/m ³
Diâmetro médio de partícula	75 $\frac{\text{Kg}}{\mu\text{m}}$
Coque sobre o catalisador	0,05 – 0,15 wt%

regenerado

Tabela 3: constantes cinéticas relatadas por Pitault et al. [1995].

Constante cinética	Valor (m ³ m _{cat} ⁻³ .s ⁻¹) a 756K
Kr1	68,30
Kr2	17,15
Kr3	2,32
Kr4	0,20
Kr5	0,55

Os valores para a energia de ativação relatados por Lee et al. [1989] e para os calores de reação relatados por Heydari et al. [2010], são assumidos para a modelagem e estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Energia de ativação para reações de craqueamento relatadas por Lee et al. (1989)

Reações de craqueamento	Energia de ativação (Kcal/Kmol)	ΔH (KJ/Kg)
VGO → Gasolina	16328	393
VGO → Gases	21344	795
VGO → Coque	15449	1200
Gasolina → Gases	12612	1150
Gasolina → Coque	27621	151

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da Figura 4 pode-se verificar o gráfico de contorno da composição de gasolina no reator sobre um plano YZ. Nessa imagem, o reator está posicionado na posição horizontal apenas para facilitar a visualização, enquanto que sua operação é na posição vertical.



Como resultado obteve-se 0,484 em peso de gasolina na saída do reator. Reatores isotérmicos que operam em altas temperaturas podem atingir altos rendimentos de gasolina ao longo do reator. Entretanto, caso a temperatura seja mantida em elevados patamares, a gasolina formada também será craqueada em gases leves (0,196 em peso) e coque (0,088 em peso), o que explica a baixa composição de saída. Os contornos de composição mássica dos gases leves e do coque, também no plano YZ ao longo do reator, podem ser observados nas Figuras 6 e 7 respectivamente.

Uma análise quantitativa dos perfis de composição dos principais componentes do processo de craqueamento do óleo é apresentada na Figura 7. Comparando com os dados industriais disponíveis em Ali et al. [1997] para este tipo de reator, pode-se perceber que os valores obtidos na simulação apresentam conformidade com os dados industriais.

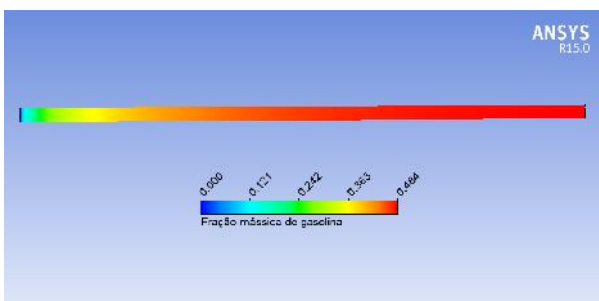


Figura 4: Perfil da composição da gasolina num plano YZ ao longo do reator.

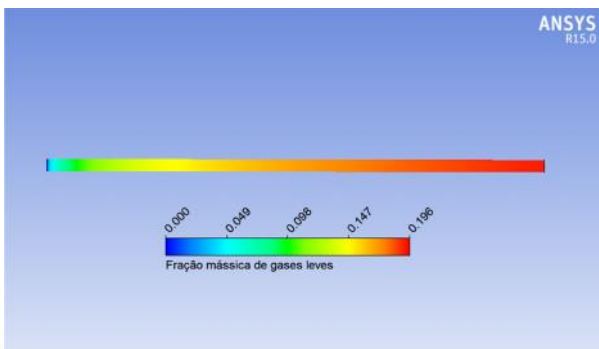


Figura 5: Perfil da composição dos gases leves num plano YZ ao longo do reator.

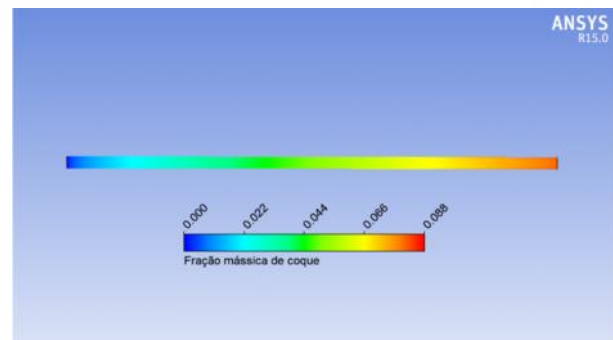


Figura 6: Perfil da composição de coque num plano YZ ao longo do reator.

Percebe-se também que a conversão é mais intensa nos primeiros metros do reator, o que caracteriza essa região como a de escoamento mais complexo.

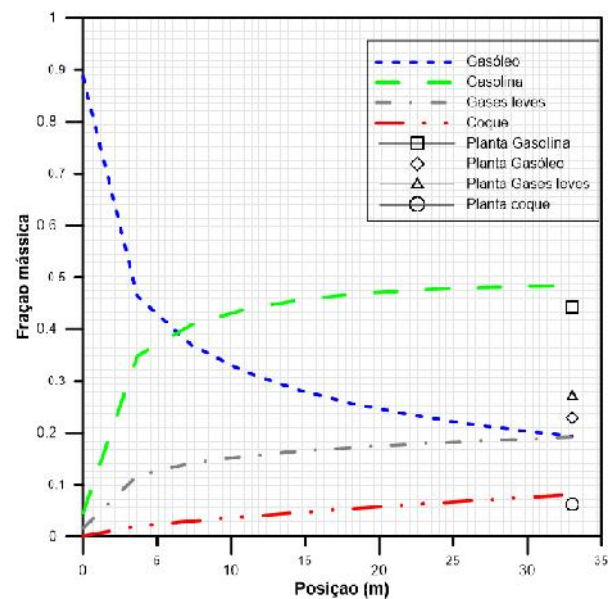


Figura 7: Comparação das composições do modelo com os dados da planta.

Obteve-se também o perfil de conversão do Gasóleo ao longo do reator, assim como a curva de deposição de coque sobre o catalisador determinado pela Equação [5]. Esses gráficos são apresentados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

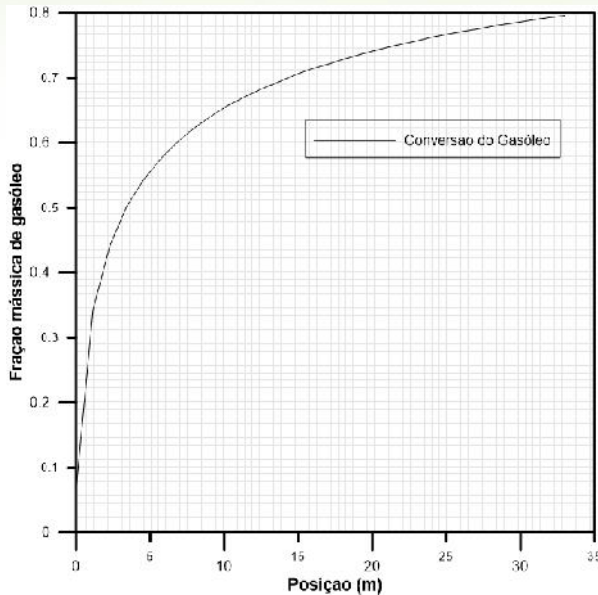


Figura 8: Conversão do gasóleo ao longo do reator.

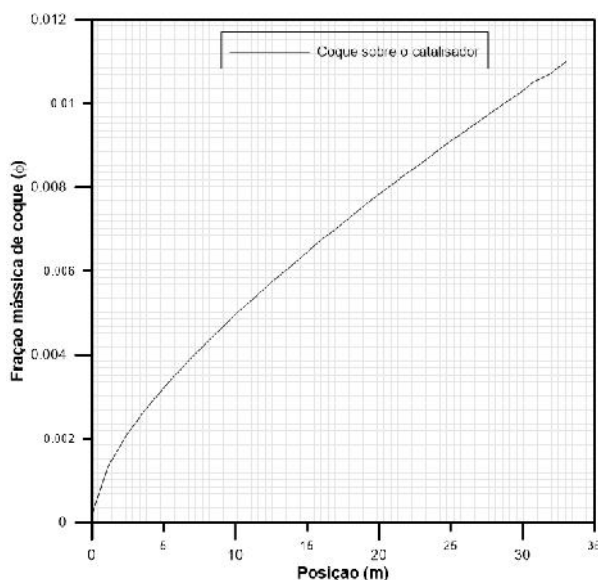


Figura 9: Concentração de coque sobre o catalisador.

Verificou-se uma conversão máxima de gasóleo de 80% na saída do reator. Com relação a deposição de coque sobre o catalisador, percebe-se que a concentração de coque aumenta ao longo do reator causando a desativação do catalisador. Isso explica o uso de regeneradores acoplados com este tipo de reator para recuperação do catalisador.

4. CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um modelo para a fluidodinâmica do reator de craqueamento catalítico (*riser*) via CFD. Pôde-se analisar os contornos de cada produto do craqueamento ao longo do comprimento do reator, assim como suas composições. Verificou-se também a conversão de gasóleo e a desativação catalítica.

Considerando a deposição do coque sobre o catalisador um efeito não desejável no curso do processo, foi possível prever a extensão desse efeito na desativação catalítica.

Sabendo que a adição de *lumps* ao modelo cinético torna a simulação mais próxima da realidade do processo, e que por outro lado o grau de complexidade do problema é aumentado, o modelo de quatro *lumps* utilizado descreveu o esquema reacional de forma simples e suficiente para obtenção de dados de conversão.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASAEED, A. E., ELNASHIC, S. S. E. H. and ELSHISHINI, S. S. **Simulation and Optimization of Industrial FCC Units Using a 4-Lump Kinetic Model**. V. 7, 221-226, 1998.

AHARI, J. S., FARSHI, A.; FORSAT, K. A. **Mathematical Modeling Of The Riser Reactor In Industrial FCC Unit**. Petroleum & Coal. V. 50, p. 15-24, 2008.

ALI, H., ROHANI, S.; CORRIOU, J. P. **Modelling and Control of a Riser Type Fluid Catalytic Cracking (FCC) Unit**. Institution of Chemical Engineers, v. 75, part.A, 1997.

ANSYS, Inc. **CFX-Solver Modeling Guide**. Southpointe, 275 Technology Drive April 2007.



ERTHAL, H., R. **Modelagem e simulação dinâmica de um conversor de craqueamento catalítico.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, 2003.

GUPTA, A., RAO, S.D., **model for the performance of a fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor: effect of feed atomization.** Chemical Engineering Science, 2001.

HUILIN, L., GIDASPOW, D., **Hydrodynamics of binary fluidization in a riser: CFD simulation using two granular temperatures,** Chemical Engineering Science, n.58, p.3777-3792, 2003.

JAIMES, R. R. **Modelagem matemática e simulação de uma unidade industrial FCC e colaboração no desenvolvimento BATPETRO usando protocolo CAPE-OPEN.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, 2009.

JUAREZ, J.A., ISUNZA, F.L., RODRIGUEZ, E.A., MAYORGA, J.C.M., **A Strategy for kinetic Parameter Estimation in the Fluid Catalytic Cracking Process.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, n. 12, p. 5170-5174, 1997.

MARTIGNONI, W.P., **Desenvolvimento de modelagem e simulação de “risers” de FCC modelo 1-D.** Relatório Petrobrás, 2000.

PITAUULT, I. NEVICATO, D., FORRICIER, M. BERNARD, J.R. **Kinetic Model Based on a Molecular Description for Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil.** *Chem. Eng. Sci.*, V. 49, No. 24A, pp. 4249-4262, 1994.

PITAUULT, I., FORISSIER, M., & BERNARD, J. R. **Determination de constantes cinetiques du craquage catalytique par la modelisation du test de**

microactivite (MAT). The Canadian Journal of Chemical Engineering, 73, 498–503, 1995.

SANTOS, F. P. dos; MEDRONHO, R. A. **Simulação numérica da fluidodinâmica de um riser de craqueamento catalítico.** PDPETRO, 4, São Paulo, 2007.