



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

## MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO GASÓLEO APLICANDO CÁLCULO VARIACIONAL PARA DETERMINAÇÃO DO PERFIL ÓTIMO DE TEMPERATURA

Stefano CIANNELLA<sup>1</sup>, José Jailson Nicácio ALVES<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campus I, Campina Grande – PB. E-mail: [stefano.quimica@gmail.com](mailto:stefano.quimica@gmail.com) Telefone: (83) 3512 9034

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campus I, Campina Grande – PB. E-mail: [jailson@deq.ufcg.edu.br](mailto:jailson@deq.ufcg.edu.br) Telefone: (83) 2101 1764

### RESUMO

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é utilizado na indústria petroquímica com a finalidade de transformar hidrocarbonetos de alto peso molecular em produtos de menor peso molecular e maior valor agregado, como gasolina e GLP. A linha de pesquisa adotada é a de otimização do processo de craqueamento catalítico. O presente trabalho tem por objetivo apresentar um modelo matemático adequado para a simulação do processo de craqueamento catalítico de gasóleo no interior de um *riser*, a principal unidade de uma montagem industrial de FCC. As reações químicas são descritas por um modelo cinético de 4 *lumps*. Os cálculos para resolução das equações que regem o sistema são realizados através do uso do cálculo variacional, através da técnica do *Princípio Máximo de Pontryagin*, utilizando a linguagem técnica de programação MATLAB<sup>®</sup>. As simulações apresentaram o perfil ótimo de temperatura para o sistema reacional que maximiza a produção de gasolina no dado reator catalítico.

PALAVRAS CHAVE: Craqueamento, otimização, gasóleo

### 1. INTRODUÇÃO

As duas formas mais conhecidas de conversão de frações pesadas com alto ponto de ebulição em cortes mais leves com maior valor agregado, como a gasolina e óleos combustíveis, são craqueamento térmico e o catalítico. Este último evoluiu ao ponto de utilizar-se tecnologia suficiente para realizar o processo de forma fluidizada, tornando-se a forma mais aplicada industrialmente hoje em dia. Neste, faz-se o uso de catalisadores, os quais são responsáveis pelo aceleração da conversão de frações pesadas em produtos leves. O processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) implica em processos de quebra molecular, sendo sua carga uma mistura de gasóleo de vácuo e óleo desasfaltado, que, submetida a condições severas de temperatura e pressão em presença de catalisador, é transformada em frações leves, como gasolina de alta octanagem e GLP. Uma montagem básica de FCC consiste em uma seção de reação e uma seção de fracionamento que operam juntas em um processo integrado. A seção de reação inclui dois reatores: o *riser*, onde quase todas as reações endotérmicas de craqueamento ocorrem, e o reator de regeneração, onde ar é usado para queimar o coque acumulado na superfície do catalisador.



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

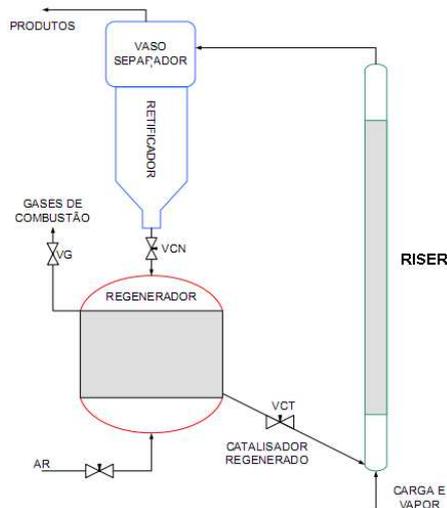


Figura 1 - Esquema básico de uma unidade de craqueamento catalítico de gasóleo

A Figura 1 apresenta um esquema dos principais equipamentos de uma unidade de FCC: o *riser*, vaso separador, retificador, regenerador e válvulas controladoras. O *riser* possui duas válvulas de entrada e uma de saída. Na extremidade inferior, são introduzidas a carga de gasóleo misturada com vapor d'água e a carga de catalisador pela lateral, ambas em alta temperatura. É nessa região onde observa-se maiores gradientes de pressão, temperatura e concentração, já que as cargas têm temperaturas diferentes (Rosa e Mori, 2002).

## 2. MODELOS CINÉTICOS PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

A carga da unidade de FCC é uma mistura contendo em torno de  $10^4$  tipos de hidrocarbonetos, principalmente parafinas, naftenos e aromáticos, em que as concentrações destes influenciam diretamente na formação dos produtos. A complexidade da carga é um dos principais obstáculos para a modelagem e simulação de uma unidade de FCC. Devido a complexidade química do gasóleo, bem como o complexo mecanismo de reações envolvidas no processo, ainda não é possível descrever através de um modelo cinético todas as reações de uma unidade de FCC, para isto foi criada uma saída elegante e muito eficiente, ao invés de considerar todos os hidrocarbonetos existentes junto com todas as reações químicas possíveis de ocorrerem, a forma largamente utilizada é a de reunir elementos químicos (hidrocarbonetos) com propriedades e comportamento semelhantes em grupos denominados de *lumps*, e então, criar modelos cinéticos com base nestes grupos previamente estabelecidos (DANTAS, 2010).

*Lumps* são frações distintas ou agrupamentos de compostos de classe como características similares entre si, como massa molecular e ponto de ebulição. Esta é uma forma de se simplificar a cinética das reações que determinam a evolução da massa molecular média da fase gasosa



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

(JAIMES, 2009).

## 2.1. Modelo cinético de 4 lumps

O modelo 4 de *lumps* para cinética de craqueamento catalítico pode ser considerado como uma extensão do modelo 3 de *lumps*, como indicado por vários estudos. Este modelo separa o coque dos gases leves em dois grupos diferentes (*lumps*). Considera-se que a produção de gasolina contribui à formação de gases leves (over cracking) e formação de coque (SILVA, 2009). Neste trabalho, será analisado o modelo da Figura 2:

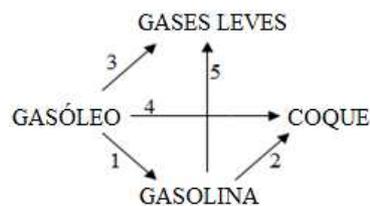


Figura 2 - Modelo cinético de 4 lumps

Adota-se que as reações de conversão de gasóleo em gasolina, de gasóleo em coque e de gasóleo em gases leves sejam de segunda ordem e as demais de primeira.

## 3. METODOLOGIA

Alguns métodos usuais envolvem o pacote computacional ANSYS-CFX® que simula a fluidodinâmica no conversor. Contudo, nessas simulações não há a determinação de valores ótimos de uma determinada variável segundo alguns parâmetros. Existem trabalhos que investigam também o controle do processo, utilizando diversos softwares como Aspen-Dynamics® e o pacote Simulink®, sendo essa uma área bem abrangente de estudo. Existem vários métodos de otimização como SIMPLEX, mínimos quadrados, gradiente máximo, passo ascendente, princípio máximo de Pontryagin, etc. Todos estes métodos buscam os pontos de máximo ou mínimo de uma função objetivo. O presente trabalho exerce sua importância no âmbito da determinação de um parâmetro otimizador, no caso a temperatura, no estado estacionário. Ou seja, através de uma rotina simples de cálculo numérico, gera-se um perfil de temperatura capaz de maximizar a composição da fração de gasolina dentro do reator no estado estacionário, servindo assim, por exemplo, de base de estudo para trabalhos posteriores na mesma temática e também como fonte de dados para comparação.

Para a solução de um problema de otimização é necessária uma função objetivo, tomando-se como preceito inicial as restrições impostas. Normalmente, equações são utilizadas para descrever fenômenos e o excesso de incógnitas com relação à estas corresponde às variáveis do projeto, as quais são conhecidas como independentes. O propósito do estudo está implícito na determinação do máximo ou mínimo de uma função: a objetivo. O método de otimização utilizado neste trabalho faz uso do cálculo variacional. A condição necessária para um mínimo ou máximo de uma função:



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

$$f(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0 \quad (1)$$

em relação às variáveis

$$x_i = \{x_1, x_2, \dots, x_N\},$$

é que satisfaça as relações

$$f(x_1, x_2, \dots, x_N) = C_k, \quad \forall k = 1, 2, \dots, N \text{ e } \frac{\partial f}{\partial x_i} = 0, \quad \forall i = 1, 2, \dots, N.$$

Onde  $C_k$  são constantes e

$$f^+ = f + \sum_{k=1}^N \lambda_k f_k. \quad (2)$$

As constantes  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$  introduzidas como incógnitas, denominadas multiplicadores de Lagrange, são calculadas juntamente com os valores de minimização ou maximização de  $x_i$ . De acordo com Jenson et al. (1994), a maioria dos problemas importantes em engenharia de reações químicas é avaliada pela otimização do perfil de temperatura no sistema reacional, e em uma análise é necessária a aplicação de variáveis multiplicadores de Lagrange. Neste método, tem-se uma função objetivo dependente da temperatura e composições envolvidas da seguinte forma:

$$I = \int_0^\theta f_0(x_1, x_2, \dots, x_n, T) dt \quad (3)$$

Os multiplicadores de *Lagrange* são definidos por:

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = -\frac{\partial f_0}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \lambda_j \quad (4)$$

E a função *Hamiltonian* derivada em relação à temperatura pode ser descrita:

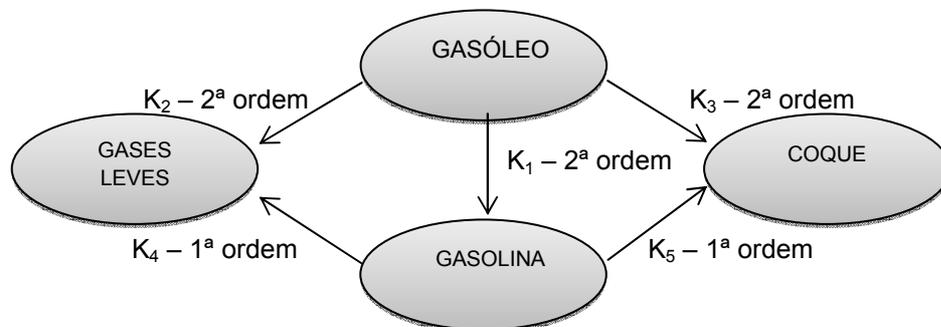
$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial f_0}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^n f_i \lambda_i \quad (5)$$

Onde,  $f_0$  é a função da composição que se deseja maximizar e  $f_i$  (com  $i = 1, 2, \dots, n$ ) são as funções de cada reagente. Claramente, se a derivada da função Hamiltoniana atinge um valor próximo a zero, encontra-se um valor de temperatura que maximiza a função objetivo  $f_0$ , no caso, a equação de formação de gasolina ou equação de velocidade da mesma.



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

Neste modelo encontram-se quatro lumps: gásóleo de vácuo, gasolina, gases leve e coque, encontrados separadamente. Com esse modelo, é possível realizar uma previsão mais interessante acerca do comportamento da formação de coque. Foi observado experimentalmente que as reações gásóleo  $\rightarrow$  gasolina, gásóleo  $\rightarrow$  gases leves e gásóleo  $\rightarrow$  coque são todas de segunda ordem, sendo as reações gasolina  $\rightarrow$  gases leves e gasolina  $\rightarrow$  coque são de primeira ordem, como mostra o esquema abaixo:



**Figura 3 - Esquema para modelagem matemática do modelo de 4 lumps**

As equações oriundas da modelagem do sistema são:

$$\frac{dx_1}{dt} = -k_1x_1^2 - k_2x_1^2 - k_3x_1^2 = f_1 \quad (6)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_1x_1^2 - k_4x_2 - k_5x_2 = f_2 \quad (7)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_2x_1^2 + k_4x_2 = f_3 \quad (8)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = k_3x_1^2 + k_5x_2 = f_4 \quad (9)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2k_1x_1(\lambda_1 - \lambda_2) + 2k_2x_1(\lambda_1 - \lambda_3) + 2k_3x_1\lambda_1 \quad (10)$$



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_4(\lambda_2 - \lambda_3) + k_5x_2 \quad (11)$$

$$\frac{d\lambda_3}{dt} = 0 \quad (12)$$

$$\frac{d\lambda_4}{dt} = 0 \quad (13)$$

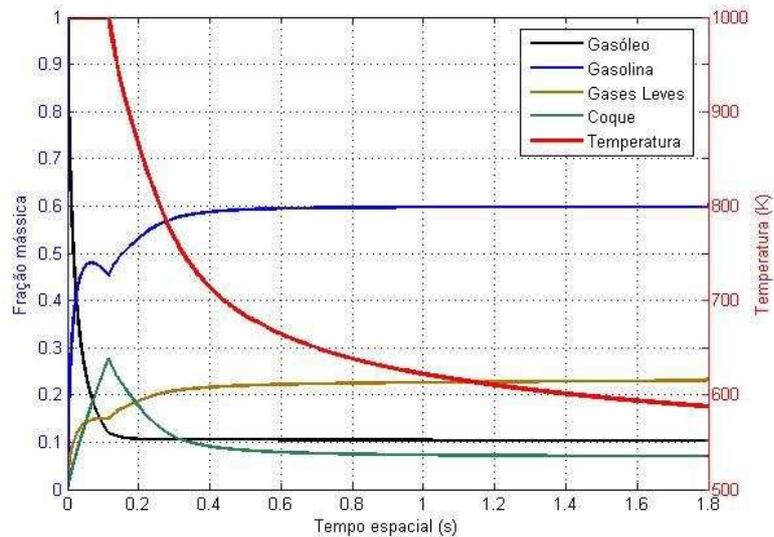
$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \left[ (\lambda_2 - 1 - \lambda_1)x_1^2 k_1 E_1 - (\lambda_2 - 1 - \lambda_3)x_2 k_2 E_2 - (\lambda_2 - 1 - \lambda_4)x_2 k_5 E_5 - (\lambda_1 - \lambda_4)x_1^2 \cdot k_3 \lambda_1 E_3 - (\lambda_1 + \lambda_3)x_1^2 \cdot k_4 \lambda_1 E_4 \right] \quad (14)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desenvolveu-se uma rotina de cálculo via linguagem MATLAB® e realizaram-se as simulações para o modelo cinético já explicitado (4 *lumps*), considerando um sistema não-adiabático. Na Figura 4, encontra-se o padrão de comportamento obtido para as composições consideradas no modelo de 4 grupos, considerando o tempo como espacial, ou seja, o tempo em que a mistura se encontra dentro do reator em uma determinada posição. A temperatura máxima admitida no reator foi estabelecida no valor de 1000K:



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB



**Figura 4 - Comportamento das composições e perfil ótimo de temperatura ao longo do tempo espacial para o modelo de 4 lumps.**

É importante explicitar alguns fatos interessantes observados nesse padrão. Primeiramente, observa-se um evidente aumento da fração de gasolina ao longo do tempo em que a temperatura se mantém constante em 1000K. Esse crescimento é devido à ação direta do catalisador, a qual é uma reação muito rápida e se processa em altas temperaturas. Contudo, é importante perceber que existe uma grande formação da fração de coque além de degradação da fração de gasolina, sendo essa primeira uma reação indesejada e que é a maior responsável pela desativação do catalisador por entupimento de poros e por formação de uma crosta ao redor da superfície catalítica, afetando, assim, os sítios ativos do mesmo.

Após esse período, inicia-se de fato a aplicação do perfil ótimo de temperatura. Com isso, a formação de gasolina volta a sofrer um crescimento e a fração de coque começa a decair, pois as reações de conversão de gasóleo em gases leves voltam a se tornar evidentes. Em pouco tempo, o sistema atinge o equilíbrio dinâmico e as concentrações dos compostos considerados tornam-se constantes. A Tabela 1 mostra os resultados finais para as composições do modelo de 4 lumps.



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

Tabela 1 – Resultados para composições em modelo de 4 lumps

Espécie	Composição
Gasóleo	0,1025
Gasolina	0,6057
Gases leves	0,2332
Coque	0,0572

A Figura 5 mostra o comportamento da formação de gasolina em função da conversão catalítica promovida sobre o gasóleo no sistema considerado. Observa-se um salto na fração mássica de gasolina devido à ação conjunta do catalisador e o do perfil ótimo de temperatura aplicado no reator:

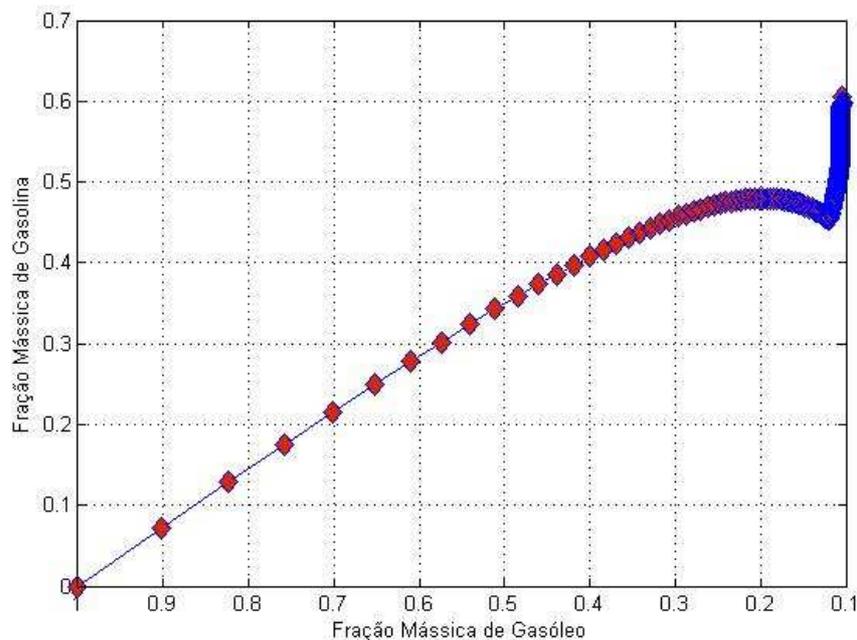
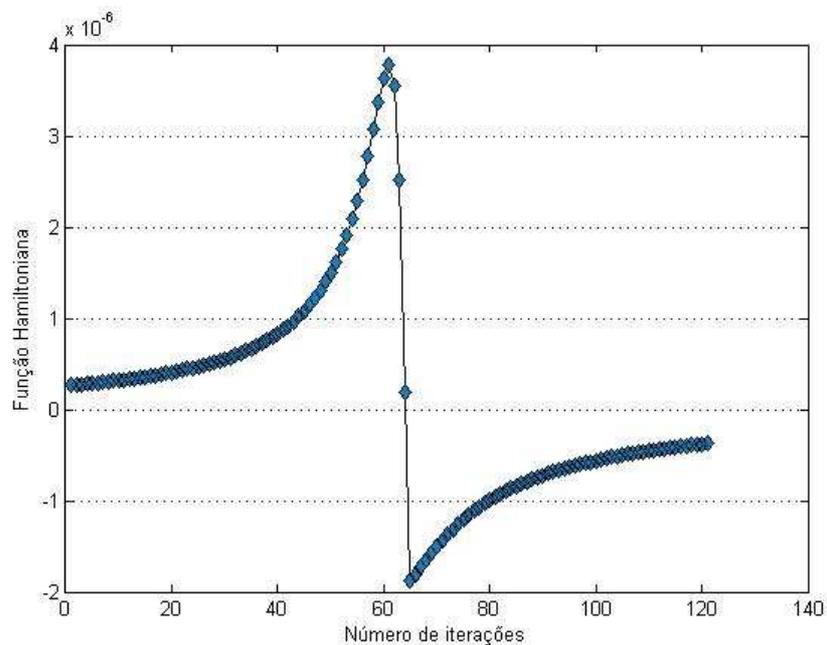


Figura 5 – Padrão de formação de gasolina em função da quebra de gasóleo

Como já foi explicado, a função Hamiltoniana é calculada objetivando valores que se aproximem de zero para que seja possível encontrar o perfil de temperatura que maximize a produção do meu componente objetivo, ou seja, a gasolina. Logo, é importante avaliar o comportamento dessa função



ao longo da execução do algoritmo utilizado no programa utilizado. A Figura 6 mostra o valor da derivada da função Hamiltoniana em relação à temperatura ao longo das iterações executadas até atingir a convergência:



**Figura 6 – Comportamento da derivada da Hamiltoniana ao longo da execução do programa**

Observa-se que os valores flutuam ao redor da nulidade, iniciando num crescimento do valor da derivada porém sofrendo uma queda próximo à metade da execução do programa. Contudo, os valores voltam a decair, aproximando do valor zero e atingindo o valor especificado para a convergência e, logo, parada da execução do algoritmo. Isso mostra que o perfil de temperatura encontrado é válido matematicamente.

## 5. CONCLUSÃO

O modelo cinético de quatro lumps apresentou um aumento na produção de gasolina em cerca de 36,09% em relação à média da produção usual de gasolina em plantas de FCC, o que se faz prever que modelos cada vez mais complexos realizam uma previsão mais exata quanto ao comportamento e produção final de cada lump considerado. O presente trabalho exerce sua importância no âmbito da determinação de um parâmetro otimizador, no caso a temperatura, no estado estacionário. Ou seja, através de uma rotina simples de cálculo numérico, gera-se um perfil de temperatura capaz de maximizar a composição da fração de gasolina dentro do reator no estado estacionário, servindo assim, por exemplo, de base de estudo para trabalhos posteriores na mesma temática e também como fonte de dados para comparação.



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

O princípio máximo de Pontryagin mostrou-se eficaz na determinação do perfil ótimo de temperatura no riser de craqueamento catalítico de gasóleo para produção de gasolina, ou seja, foi eficiente na determinação do perfil de temperatura que maximiza a produção de gasolina. Uma grande vantagem do modelo aplicado neste trabalho é o fato do mesmo utilizar de relações físicas clássicas e gerar rapidamente resultados otimizados das variáveis estudadas, já que não é preciso o cálculo de propriedades parciais dos componentes em questão, pois há a presença mínima de equações parciais diferenciais a serem resolvidas.

## REFERÊNCIAS

ABADIE, E., **Craqueamento Catalítico**, Relatório SEREC/CEN-SUD, RJ, 1997.

ALI, H.; ROHANI, S.; CORRIOU, J. P. **Modeling and control of a riser type Fluid Catalytic Cracking (FCC) unit**. *TranslChemE*, Vol. 75, Part A, 1997.

ALVES, J. J. N. **Modelagem Fenomenológica e Simulação Bidimensional da Fluidodinâmica de Reatores de Leito Fluidizado Circulante**, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, 1998 a.

DANTAS, H. V., **Modelagem e Simulação de Reatores de Craqueamento Catalítico do Gasóleo Utilizando o Software CFX**. Dissertação de Mestrado em Engenharia química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2010, 74 f.

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

JENSON, V. G. and JEFFREYS, G. V., **Mathematical Methods in Chemical Engineering, Second Edition**, Academic Press, London, 1994.

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

SILVA, G. G. **Modelagem e simulação de reatores gás-sólido de escoamento descendente (Downer)**, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, 2008.



# **Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB**

