

SIMULAÇÃO DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO GASÓLEO NO REATOR DE LEITO FIXO UTILIZANDO UM MODELO CINÉTICO 4-LUMP

M. G. F. Rodrigues¹, L. G. S. Vasconcelos², F. P. M. Farias³

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó - CEP: 58109-970 – Campina Grande – PB

Telefone: (83) 310-1115 – E-mail: meiry@deq.ufpb.br

2,3 – Idem 1: E-mail: vasco@deq.ufpb.br, fabianapmf@msn.com

Palavras-chave: Craqueamento catalítico; gasóleo, coque.

Área do Conhecimento: III - Engenharias

RESUMO – Um modelo cinético 4-lump é proposto para descrever o craqueamento catalítico do gasóleo num reator de leito fixo, que considera o decaimento da atividade do catalisador como função do teor de coque depositado. Com as constantes cinéticas, previamente publicadas na literatura, aplicadas ao modelo foi desenvolvido um programa computacional empregando o método da colocação ortogonal, que converte o sistema de equações diferenciais parciais num sistema de equações algébricas, o qual foi resolvido pelo método de Gear. Os resultados das simulações foram os produtos: gasolina, gases ($C_1 - C_4$) e coque, no intervalo de temperatura de 482,2-615,5 °C.

1. INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico é um dos processos mais importante e lucrativo empregado nas refinarias, onde a utilização de reatores catalíticos têm tido uma atenção cada vez maior.

A desativação catalítica no processo de craqueamento catalítico é causada, em geral, pela deposição de coque na superfície do catalisador. Devido à sua natureza, a desativação catalítica transforma o regime estacionário de operação do reator em um regime estritamente transiente, seja pela diminuição da conversão dos reagentes em produtos, ou pelo aumento de temperatura imposto ao sistema para compensar cineticamente a perda de atividade (Porto, 1993; Megiris, 1990). Escolher um modelo cinético adequado e que represente bem a desativação catalítica para o processo de craqueamento catalítico é importante, uma vez que este é ferramenta essencial para o estudo do desempenho de um dado catalisador (Cerqueira, 1996).

O presente trabalho propõe estudar as reações do craqueamento catalítico do gasóleo num reator de leito fixo utilizando um modelo cinético de quatro grupos ("4-lump"), bem como desenvolver uma ferramenta computacional para servir de subsídio no desenvolvimento de técnicas de controle avançado. Pois, para o desenvolvimento de estratégias de controle de processos, o reator de leito fixo apresenta uma dinâmica bastante complexa devido a não linearidade e a rápida desativação catalítica, exigindo o emprego de sistemas mais avançados. Para resolver o modelo matemático proposto empregou-se a técnica da colocação ortogonal.

2. MODELO CINÉTICO

O modelo cinético proposto para ser utilizado no presente trabalho é baseado no modelo proposto por Lee et al. (1989) como

mostra a figura 1.

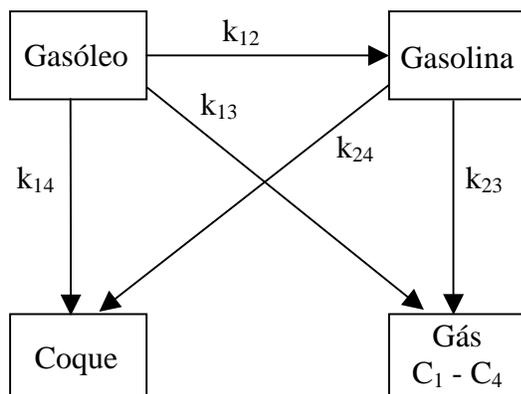


Figura 1 - Modelo cinético de quatro grupos.

As considerações para o modelo são:

- Reator de leito fixo sem dispersão axial;
- A reação de craqueamento catalítico do gasóleo é de segunda ordem;
- A reação de craqueamento catalítico da gasolina é de primeira ordem;
- Gás (C₁ – C₄) não produz coque;
- O coque é formado principalmente de hidrocarbonetos aromáticos;
- Quantidade de coque na alimentação é muito baixa, sendo desprezível;
- A equação cinética para o processo de desativação catalítica é função do tempo de contato entre o catalisador e o fluido no interior do reator.

Com estas suposições e com o modelo cinético representado na figura 1, as reações globais podem ser expressas através do seguinte sistema de equações diferenciais das velocidades de reação:

$$\frac{dy_1}{dt} = -k_{12}\phi y_1^2 - k_{13}\phi y_1^2 - k_{14}\phi y_1^2 \quad (1)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_{12}\phi y_1^2 - k_{23}\phi y_2 - k_{24}\phi y_2 \quad (2)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = k_{13}\phi y_1^2 + k_{23}\phi y_2 \quad (3)$$

$$\frac{dy_4}{dt} = k_{14}\phi y_1^2 + k_{24}\phi y_2 \quad (4)$$

Sendo,

$$\phi = \text{Exp}(-\alpha t) \quad (5)$$

Onde ϕ é a função decaimento da atividade do catalisador; t é o tempo de contato entre o catalisador e o fluido no

interior do reator; α é um parâmetro de desativação catalítica; k_{ij} são as constantes da taxa de reação do “lump” i para o “lump” j ; y_1 é o gasóleo, massa %; y_2 é a gasolina, massa %; y_3 são os gases C₁-C₄, massa %; e, y_4 é o coque, massa %.

Este modelo tem uma vantagem em relação a outros, principalmente, por prever a taxa de formação do coque no catalisador, dada pela conversão do gasóleo e isolada dos gases C₁ – C₄ (Juárez et. al., 1996).

2.1. Modelo cinético modificado

O modelo propõe que a função decaimento da atividade do catalisador (ϕ) seja relacionada diretamente com a formação do coque. Esta é uma forma de poder observar a influência do coque no processo de desativação catalítica, pois a estimativa da atividade do catalisador torna-se extremamente útil na decisão de uma programação ótima para a reposição de uma nova carga de catalisadores.

Para encontrar uma equação que represente a função decaimento da atividade do catalisador (ϕ) em função da deposição do coque foi desenvolvido um programa computacional para resolver as equações diferenciais 1 a 5, com auxílio da linguagem de programação Fortran 90 e métodos numéricos adequados disponíveis na biblioteca IMSL, (subprograma IVPAG, o qual utiliza o método de integração GEAR) do Visual Fortran da Compaq, versão 6.1.

Para resolver numericamente as equações 1 a 5 foi necessário calcular as constantes cinéticas (k_{ij}) e o parâmetro de desativação catalítica (α), em diferentes temperaturas ($482,2 \leq T \leq 615,5$ °C), com auxílio da equação (3.6) de Arrhenius, dada por Lee et al. (1989):

$$k_{ij}(\text{ou } \alpha) = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (6)$$

Onde R é a constante universal dos gases; k_0 (fator de frequência) e E_a (energia de ativação) são constantes, cujos valores foram obtidos por Lee et al. (1989);

Os resultados numéricos da função decaimento da atividade (ϕ) em função do coque (y_4) foram ajustadas a diferentes tipos de equações, como por exemplo: Exponencial, Polinomial, Boltzmann, Gauss, entre outras (Farias, 2001), sendo a equação de Boltzmann a que melhor se ajustou:

$$\phi = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(y_4 - A_4)/A_3}} + A_2 \quad (7)$$

onde y_4 é o teor de coque e A_i ($i = 1, 2, \dots, n$) são parâmetros que dependem da temperatura como pode ser observado na tabela 1.

TABELA 1 - Parâmetros da equação de Boltzmann para diferentes temperaturas.

T(°C)	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	R ²
482,2	1	-0,601	0,027	0,098	0,998
500,7	1	-0,543	0,020	0,078	0,998
519,4	1	-0,635	0,016	0,067	0,999
537,9	1	-0,768	0,014	0,059	0,999
556,4	1	-0,932	0,011	0,053	0,999
574,9	1	-1,450	0,010	0,051	0,999
593,4	1	-2,879	0,010	0,053	0,999
615,5	1	-20,952	0,010	0,068	0,999

3. MODELO MATEMÁTICO

O modelo matemático utilizado no presente trabalho está representado pela equação (8). Estas equações foram escritas em termos de fração mássica, diferentemente do observado em Froment (1990):

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} + G_v \frac{\partial y_i}{\partial z} = M \cdot R_i \quad (8)$$

onde:

$$G_v = \frac{F_T}{\varepsilon \rho_f \Omega} \quad (9)$$

$$M = \frac{\rho_c}{\varepsilon \rho_f} \quad (10)$$

e R_i é a taxa de reação do agrupamento cinético, onde o índice i sendo igual a: 1, representa o gasóleo; 2, a gasolina; 3, os gases $C_1 - C_4$; e 4, o coque (Farias, 2001).

Adotou-se como método de discretização do modelo matemático do reator de leito fixo, o método da COLOCAÇÃO ORTOGONAL, o qual representa os termos da equação diferencial por polinômios ortogonais nodais. Segundo Kwong (1993) o método da colocação ortogonal se ajusta consideravelmente para a resolução de problemas da engenharia das reações químicas que envolvam equações diferenciais sem solução analítica, em especial, em alguns casos ligados a modelagem de reatores de leito fixo.

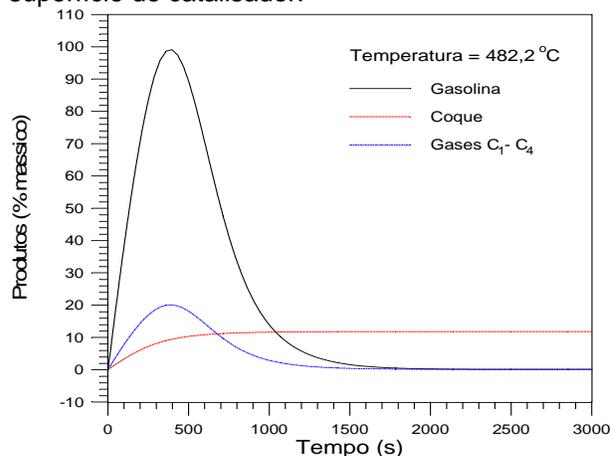
O sistema algébrico resultante da discretização das equações diferenciais ordinárias de primeira ordem foi resolvido numericamente com auxílio de uma sub-rotina IVPAG, da biblioteca IMSL disponível no Visual Fortran 6.1 da Compaq, a qual utiliza o método de integração GEAR, com auxílio de uma malha que representa de forma fictícia o sistema em estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

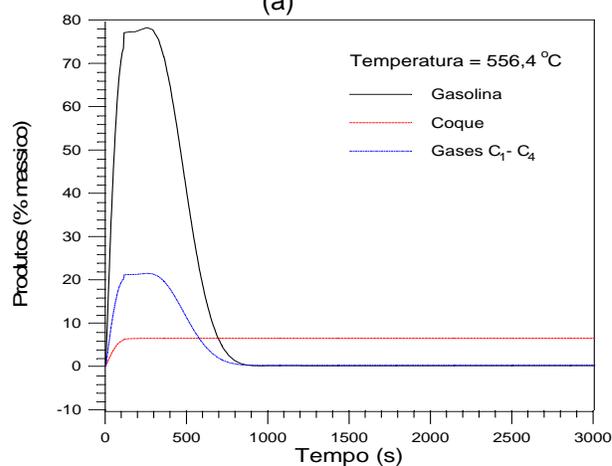
O programa computacional desenvolvido permitiu gerar um simulador capaz de determinar os valores da conversão do gasóleo e os produtos: gasolina, coque e gases ($C_1 - C_4$), bem como os valores da função decaimento da atividade do catalisador (ϕ).

As figuras 2 (a), (b) e (c) ilustram um comportamento semelhante entre si e se verifica a formação de dois picos dentro de um intervalo de tempo, 0 a 1500 segundos, sendo o de maior intensidade observado para a gasolina e o menor para os gases $C_1 - C_4$. A taxa de gasolina aumenta consideravelmente até atingir um valor máximo e, em seguida, começa a decrescer com intensidade semelhante. Isto está relacionado com a diminuição da atividade do catalisador em virtude da desativação

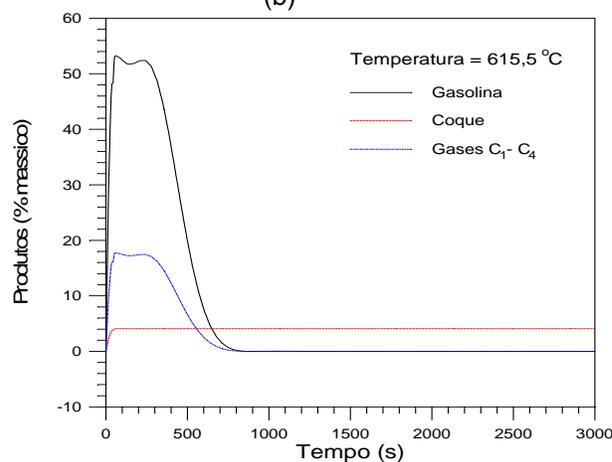
catalítica pela deposição do coque sobre a superfície do catalisador.



(a)



(b)

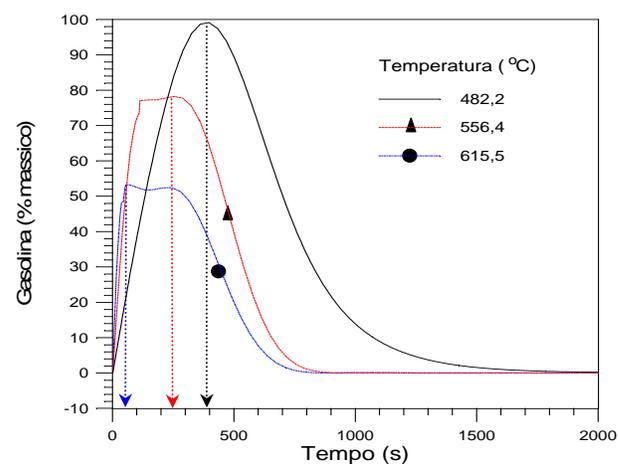


(c)

Figura 2 - Produtos em função do tempo para diferentes temperaturas: (a) 482,2°C (b) 556,4°C e (c) 615,5°C.

Observa-se, na figura 2, que em tempos superiores a 1500 segundos, os percentuais mássicos tornam-se constantes e iguais a zero para a gasolina e os gases C₁-C₄, decorrentes da total desativação do catalisador, ou seja, o leito catalítico não oferece mais condições adequadas para que ocorram as reações de craqueamento do gásóleo. Pode-se verificar também que a temperatura é um fator predominante no processo de craqueamento, isto pode ser evidenciado pela figura 3, a qual representa o comportamento da gasolina produzida em função do tempo em diferentes temperaturas.

Figura 3 - Gasolina em função do tempo para as temperaturas: 482,2 °C; 556,4 °C e 615,5 °C.



As retas paralelas ao eixo vertical (figura 3), identificam os valores dos tempos dos quais a gasolina atinge um valor máximo para cada temperatura. Na figura 4, identificou-se cada tempo correspondente ao teor de coque. Assim, foi possível determinar as taxas (ou gradientes) do teor de coque, listadas na tabela 2, que representam a velocidade de formação do coque.

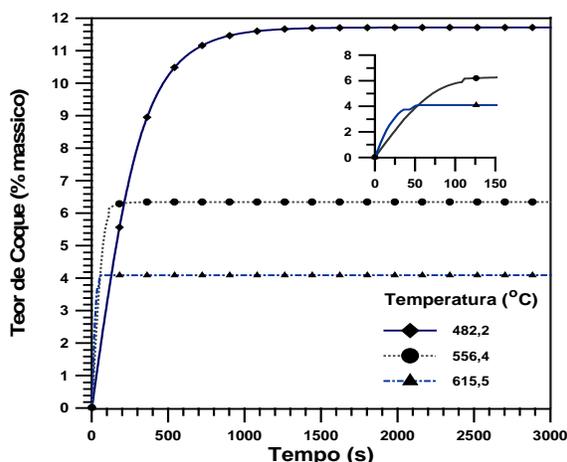


Figura 4 - Teor de coque em função do tempo para as diferentes temperaturas: 482,2 °C; 556,4 °C e 615,5 °C.

TABELA 2 - Taxa de coque para os valores máximo de produção de gasolina.

T (°C)	Tempo (s)	TAXA DE COQUE (s ⁻¹) *
482,2	396	0,023
556,4	252	0,025
615,5	40	0,066

$$* \text{ taxa de coque} = \frac{\text{variação do teor de coque}}{\text{variação de tempo}}$$

Estes resultados mostraram que, para a temperatura de 482,2 °C, a taxa de coque é mais lenta do que para as temperaturas de 556,4 e 615,5 °C¹, embora o teor de coque no leito a 482,2 °C seja superior aos observados nas outras temperaturas. Observa-se também que a temperatura influencia diretamente na desativação do catalisador, ou seja, à medida que o valor da temperatura aumenta, mais rapidamente ocorre a desativação catalítica. Segundo Figueiredo et al. (1993) é possível obter uma menor quantidade de coque depositado sobre o catalisador a elevadas taxas de coque. Eles supõem que isto ocorra devido a um rápido bloqueio na entrada dos poros, onde há maior concentração de sítios ativos, impedindo a passagem do reagente.

¹ Ver ampliação no canto direito superior da figura 4 e a tabela 2.

5. CONCLUSÃO

A resolução numérica das equações diferenciais que modelam o craqueamento catalítico do gasóleo em um reator de leito fixo, utilizando o modelo cinético de quatro grupos e o método da colocação ortogonal implementados a um programa computacional usando a linguagem de programação FORTRAN, permitiu estudar o comportamento do coque e da gasolina em função da temperatura. Assim, foi possível concluir que: a função decaimento da atividade do catalisador foi bem representada pela equação de Boltzmann para a faixa de temperatura estudada; a gasolina e o coque têm forte influência da temperatura; a produção de gases se mantém praticamente inalterada com a variação da temperatura; a velocidade de desativação catalítica depende da taxa do teor de coque depositado sobre a superfície do catalisador, que é influenciada pela temperatura, ou seja, quanto mais elevada a temperatura maior é a taxa de coque, influenciando assim na atividade do catalisador.

6. NOMENCLATURA

- d_p** Diâmetro da partícula (m)
- F_t** Taxa total de fluxo mássico (kg/s)
- G_v** Velocidade mássica
- M** Constante adimensional que relaciona massa do catalisador e massa de fluido contida nos espaços vazios (poros) do catalisador
- y_i** Fração mássica do componente i
- z** Coordenada axial no reator (m)
- ε** Fração de vazios no leito
- ρ_c** Densidade do catalisador (kg cat./m³)
- ρ_f** Densidade do fluido (kg/m³)
- Ω** Seção transversal do reator (m²)
- θ** Tempo de contato do gasóleo com o catalisador na seção transversal reator (s)

7. BIBLIOGRAFIA

CERQUEIRA, H.S. Modelagem e Simulação do Craqueamento Catalítico do Gasóleo em Leito Fixo: Formação do Coque, Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, Brasil, 1996.

FARIAS, F. P. M. Simulação do Craqueamento Catalítico do Gasóleo no Reator de Leito Fixo utilizando um Modelo Cinético 4-lump, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2001

FIGUEIREDO, J.L.; PINTO, M.L.G.O.M.; ÓRFÃO, J.J.M. Adsorption of Propane and Coke Formation on Cracking Catalyst (FCC), *Applied Catalysis A General*, 104, 1-9, 1993.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. Chemical Reactors Analysis and Design, 2ª edição, Wiley: New York, 1990.

JUÁREZ, J. A.; ISUNZA, H.L.; MOGICA, E.; JERÔNIMO, D. Analisis de los Modelos Cinéticos de 3 y 4 Pseudocomponentes para el Craqueo Catalítico FCC. In: XV Simpósio Iberoamericano de Catalisis, Córdoba, Argentina, 1996, v. 1, 337-42.

KWONG, W.H. Método da Colocação Ortogonal. Introdução à Teoria e Prática, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, 1993.

LEE, L.; CHEN, Y.; HUANG, T. Four-lump Kinetic Model for Fluid Catalytic Cracking Process, *Can. J. Chem. Eng.* 67, 615-19, 1989.

MEGIRIS, C.E.; BUTT, J.B. Effects of Poisoning on the dynamics of Fixed Bed Reactors.1. Isothermal in a cyclic Policy of Operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 1065.

PORTO, L.M. Co-Deactivation of a Fixed bed Reactor. Poisoning of a Nickel/Kieselguhr Catalyst by Thiophene and 1-Propanethiol. Ph.D. Dissertation, Northwestern University, Evanston, IL, 1993.