



MODELAGEM CINÉTICA DO REATOR DE UMA UNIDADE DE COQUEAMENTO RETARDADO

Barbara Damásio de Castro Cioqueta

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Príamo Albuquerque Melo Junior

Rio de Janeiro

Abril de 2017

MODELAGEM CINÉTICA DO REATOR DE UMA UNIDADE DE COQUEAMENTO
RETARDADO

Barbara Damásio de Castro Cioqueta

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

Prof. André Luís Alberton, D.Sc.

Prof. Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2017

Cioqueta, Barbara Damásio de Castro

Modelagem cinética do reator de uma unidade de coqueamento retardado/ Barbara Damásio de Castro Cioqueta. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XXI, 112 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Junior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 72-76.

1. Coqueamento Retardado. 2. Modelagem Cinética. 3. EMSO. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*À minha mãe e ao meu pai, que sempre
me ensinaram a valorizar o estudo.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela vida e por sempre guiar meus caminhos.

Aos meu pais, Maria Emília e Cleofas, pelo apoio, carinho e incentivo e aos meus irmãos Felipe e Rodolfo, pela cumplicidade de toda uma vida.

Ao meu marido Dener, pelo amor, companheirismo e paciência durante este período.

Aos meus orientadores, professores Argimiro e Príamo, por compartilharem seus ensinamentos e pela atenção durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho, por me pouparem da sobrecarga de atividades para que eu pudesse desenvolver este projeto.

À Petrobras, pelo incentivo à pós-graduação.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODELAGEM CINÉTICA DO REATOR DE UMA UNIDADE DE COQUEAMENTO RETARDADO

Barbara Damásio de Castro Cioqueta

Abril/2017

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Junior

Programa: Engenharia Química

Processos de conversão térmica de resíduos pesados de petróleo são bastante interessantes para o esquema de refino de petróleo por não precisarem de catalisadores para transformar estes resíduos em produtos de alto valor agregado. A Unidade de Coqueamento Retardado (UCR) está entre esses processos e ganhou importância dentro do cenário econômico mundial por converter resíduos de petróleo em produtos como GLP, nafta, diesel, gasóleos e coque. As reações envolvidas no processo de craqueamento térmico são bastante complexas e diversos trabalhos foram desenvolvidos para simplificar a cinética dessas reações e obter um modelo para prever rendimentos das plantas. Neste trabalho, uma modelagem matemática foi desenvolvida para representar os reatores de uma planta industrial de coqueamento retardado. Além disso, foi proposto um modelo cinético que consegue prever de forma satisfatória os rendimentos dos produtos. Também é possível utilizar o modelo para prever a variação dos rendimentos com a temperatura. O modelo também foi testado com diferentes unidades de coqueamento retardado e não se mostrou adequado, pois os erros encontrados na previsão dos rendimentos foram bastante elevados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

KINETIC MODELING OF A DELAYED COKING REATOR

Barbara Damásio de Castro Cioqueta

April/2017

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Junior

Department: Chemical Engineering

Thermal conversion processes of heavy oil residues are quite interesting for the petroleum refining industries because they do not use catalysts to turn these residues into products with high value. The Delayed Coking Units (DCU) are one of these processes and has importance within the world economic scenario by converting petroleum residues into products such as LPG, naphtha, diesel, gas oils and coke. The reactions involved in the thermal cracking process are quite complex and several researches have been developed to simplify the kinetics of these reactions and to obtain a model to predict product yields of these plants. In this work, a mathematical modeling was developed to represent the reactors of an industrial plant. In addition, a kinetic model that can predict satisfactorily the yields of the products was proposed. It is also possible to use the model to predict the variation of yields with temperature. The model was also tested with different delayed coking units and was not adequate, because the errors found in the yields prediction were quite high.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Símbolos	xix
Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Revisão da Literatura.....	3
2.1. O Processo de Coqueamento Retardado.....	3
2.2. Características do Reator.....	5
2.3. Modelos de Craqueamento Térmico	6
2.4. Modelagem em Unidades de Coqueamento Retardado.....	14
2.5. Variáveis Operacionais	18
2.6. Modelagem do Reator de uma Unidade de Coqueamento Retardado	21
Capítulo 3 - Metodologia.....	22
3.1. Hipóteses Para Construção do Modelo Matemático.....	22
3.2. Cinética das Reações	24
3.3. Caracterização dos Componentes	26
3.4. Modelagem Matemática	29
3.4.1. Equações do Modelo Cinético.....	29
3.4.2. Equações do Balanço Molar.....	30
3.4.3. Equações de Formação de Coque.....	31
3.4.4. Equações do Equilíbrio Líquido-Vapor	31
3.5. Resolução do Modelo Matemático e Comparação com Dados da Planta.....	31
3.6. Modelagem Dinâmica Isotérmica	33
3.6.1. Equações do Modelo Dinâmico.....	33

3.7. Modelagem Dinâmica Não-Isotérmica.....	34
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	35
4.1. Dados de Processo.....	35
4.2. Caracterização em <i>Lumps</i>	37
4.2.1. Curvas de Calor Específico para o <i>Lump</i> Gás.....	38
4.2.2. Curva de Pressão de Vapor do <i>Lump</i> Gás	41
4.2.3. Curvas de Calor Específico para os Demais <i>Lumps</i>	46
4.2.4. Curvas de Pressão de Vapor para os demais <i>Lumps</i>	49
4.3. Ajuste dos Parâmetros Cinéticos.....	51
4.4. Validação do Modelo em Outras Unidades	52
4.5. Análise de Sensibilidade do Modelo.....	55
4.6. Resultados do Modelo Dinâmico Isotérmico.....	58
4.7. Resultados do Modelo Dinâmico Não-isotérmico	62
Capítulo 5 - Conclusão	70
5.1. Sugestão para Trabalhos Futuros	71
Capítulo 6 - Referências Bibliográficas	72
Apêndice A - Caracterização do <i>Lumps</i>	77
A.1. Caracterização do <i>Lumps</i> para a UCR 1	77
A.2. Caracterização do <i>Lumps</i> para a UCR 2.....	84
A.3. Caracterização do <i>Lumps</i> para a UCR 3 – Caso 1	91
A.4. Caracterização do <i>Lumps</i> para a UCR 3 – Caso 2.....	98
A.5. Caracterização do <i>Lumps</i> para a UCR 3 – Caso 3.....	105

Lista de Figuras

Figura 1.1: Esquema Simplificado de uma UCR.	4
Figura 3.1: Desenho esquemático do reator.	23
Figura 3.2: Mecanismo cinético proposto por SOUZA (2013).	24
Figura 3.3: Mecanismo de reações proposto por DEL BIANCO <i>et al.</i> (1993).	25
Figura 3.4: Mecanismo cinético proposto neste trabalho.	26
Figura 4.1: Calor específico do gás ideal para o <i>lump</i> Gás em função da temperatura e ajuste polinomial de quarta ordem.	39
Figura 4.2: Ajuste polinomial de 4ª ordem para o calor específico do líquido do <i>lump</i> Gás em função da temperatura.	39
Figura 4.3: Extrapolação do polinômio de 4ª ordem para temperaturas mais elevadas.	40
Figura 4.4: Extrapolações com diferentes funções para temperaturas mais elevadas.	40
Figura 4.5: Ajuste polinomial de 1ª ordem para o calor específico do líquido do <i>lump</i> Gás em função da temperatura e extrapolação para temperaturas elevadas.	41
Figura 4.6: Pressão de vapor do <i>lump</i> Gás considerando a presença de hidrogênio na composição e desconsiderando o hidrogênio.	42
Figura 4.7: Ajuste da pressão de vapor do <i>lump</i> Gás com equação logarítmica.	42
Figura 4.8: Extrapolação da pressão de vapor do <i>lump</i> Gás com equação logarítmica.	43
Figura 4.9: Extrapolação para temperaturas elevadas dos ajustes polinomiais de 1ª e 2ª ordens para a pressão de vapor do <i>lump</i> Gás em função da temperatura.	44
Figura 4.10: Extrapolação para temperaturas elevadas dos ajustes polinomiais de 3ª e 4ª ordens para a pressão de vapor do <i>lump</i> Gás em função da temperatura.	44
Figura 4.11: Comparação entre a pressão de vapor gerada no Petro-SIM para os modelos termodinâmicos de Margules, Antoine e Wilson com as equações dos ajustes	

polinomiais de 1 ^a e 2 ^a ordens para a pressão de vapor do <i>lump</i> Gás em função da temperatura.	45
Figura 4.12: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Nafta e ajuste polinomial de quarta ordem.	46
Figura 4.13: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> GOL e ajuste polinomial de quarta ordem.	47
Figura 4.14: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> GOP e ajuste polinomial de quarta ordem.	47
Figura 4.15: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Intermediário e ajuste polinomial de quarta ordem.	48
Figura 4.16: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Resíduo e ajuste polinomial de quarta ordem.	48
Figura 4.17: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Nafta e equação de ajuste.	49
Figura 4.18: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> GOL e equação de ajuste.	49
Figura 4.19: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> GOP e equação de ajuste.	50
Figura 4.20: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Intermediário e equação de ajuste.	50
Figura 4.21: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Resíduo e equação de ajuste.	51
Figura 4.22: Rendimento do <i>lump</i> Gás em função da temperatura.	55
Figura 4.23: Rendimento do <i>lump</i> Nafta em função da temperatura.	56
Figura 4.24: Rendimento do <i>lump</i> GOL em função da temperatura.	56
Figura 4.25: Rendimento do <i>lump</i> GOP em função da temperatura.	57
Figura 4.26: Rendimento do <i>lump</i> Coque em função da temperatura.	57
Figura 4.27: Rendimento do <i>lump</i> Gás em função do tempo de reação.	58
Figura 4.28: Rendimento do <i>lump</i> Nafta em função do tempo de reação.	59
Figura 4.29: Rendimento do <i>lump</i> GOL em função do tempo de reação.	59
Figura 4.30: Rendimento do <i>lump</i> GOP em função do tempo de reação.	60

Figura 4.31: Rendimento do <i>lump</i> Coque em função do tempo de reação.....	60
Figura 4.32: Rendimento do <i>lump</i> Resíduo em função do tempo de reação.....	61
Figura 4.33: Rendimento do <i>lump</i> Intermediário em função do tempo de reação.....	61
Figura 4.34: Comparação do nível do reator de coque em função do tempo de reação da planta industrial com o nível do reator descrito pelo modelo dinâmico.....	62
Figura 4.35: Rendimento do <i>lump</i> Gás em função do tempo de reação.....	64
Figura 4.36: Rendimento do <i>lump</i> Nafta em função do tempo de reação.....	64
Figura 4.37: Rendimento do <i>lump</i> GOL em função do tempo de reação.....	65
Figura 4.38: Rendimento do <i>lump</i> GOP em função do tempo de reação.....	65
Figura 4.39: Rendimento do <i>lump</i> Coque em função do tempo de reação.....	66
Figura 4.40: Rendimento do <i>lump</i> Resíduo em função do tempo de reação.....	66
Figura 4.41: Rendimento do <i>lump</i> Intermediário em função do tempo de reação.....	67
Figura 4.42: Comparação do nível do reator de coque em função do tempo de reação da planta industrial com o nível do reator descrito pelo modelo dinâmico não isotérmico.....	68
Figura 4.43: Comparação da pressão de saída do reator em função do tempo de reação da planta industrial com o nível do reator descrito pelo modelo dinâmico não isotérmico.....	68
Figura 4.44: Comparação da temperatura de saída do reator em função do tempo de reação da planta industrial com o nível do reator descrito pelo modelo dinâmico não isotérmico.....	69
Figura A.1: Calor específico do gás ideal para o <i>lump</i> Gás em função da temperatura e ajuste polinomial de quarta ordem.....	79
Figura A.2: Ajuste polinomial de 1ª ordem para o calor específico do líquido do <i>lump</i> Gás em função da temperatura e extrapolação para temperaturas elevadas.....	79
Figura A.3: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Nafta e ajuste polinomial de quarta ordem.....	80
Figura A.4: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> GOL e ajuste polinomial de quarta ordem.....	80

Figura A.5: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> GOP e ajuste polinomial de quarta ordem.....	81
Figura A.6: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Resíduo e ajuste polinomial de quarta ordem.	81
Figura A.7: Extrapolação para temperaturas elevadas do ajuste polinomial de 2ª ordem para a pressão de vapor do <i>lump</i> Gás em função da temperatura.....	82
Figura A.8: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Nafta e equação de ajuste.....	82
Figura A.9: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> GOL e equação de ajuste.....	83
Figura A.10: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> GOP e equação de ajuste.....	83
Figura A.11: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Resíduo e equação de ajuste.	84
Figura A.12: Calor específico do gás ideal para o <i>lump</i> Gás em função da temperatura e ajuste polinomial de quarta ordem.	86
Figura A.13: Ajuste polinomial de 1ª ordem para o calor específico do líquido do <i>lump</i> Gás em função da temperatura e extrapolação para temperaturas elevadas.	86
Figura A.14: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Nafta e ajuste polinomial de quarta ordem.	87
Figura A.15: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> GOL e ajuste polinomial de quarta ordem.	87
Figura A.16: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> GOP e ajuste polinomial de quarta ordem.....	88
Figura A.17: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Resíduo e ajuste polinomial de quarta ordem.....	88
Figura A.18: Extrapolação para temperaturas elevadas dos ajustes polinomiais de 1ª e 2ª ordens para a pressão de vapor do <i>lump</i> Gás em função da temperatura.....	89
Figura A.19: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Nafta e equação de ajuste.....	89
Figura A.20: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> GOL e equação de ajuste.....	90

Figura A.21: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> GOP e equação de ajuste.	90
Figura A.22: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Resíduo e equação de ajuste.	91
Figura A.23: Calor específico do gás ideal para o <i>lump</i> Gás em função da temperatura e ajuste polinomial de quarta ordem.	93
Figura A.24: Ajuste polinomial de 1ª ordem para o calor específico do líquido do <i>lump</i> Gás em função da temperatura e extrapolação para temperaturas elevadas.	93
Figura A.25: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Nafta e ajuste polinomial de quarta ordem.	94
Figura A.26: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> GOL e ajuste polinomial de quarta ordem.	94
Figura A.27: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> GOP e ajuste polinomial de quarta ordem.	95
Figura A.28: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Resíduo e ajuste polinomial de quarta ordem.	95
Figura A.29: Extrapolação para temperaturas elevadas do ajuste polinomial de 2ª ordem para a pressão de vapor do <i>lump</i> Gás em função da temperatura.	96
Figura A.30: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Nafta e equação de ajuste.	96
Figura A.31: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> GOL e equação de ajuste.	97
Figura A.32: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> GOP e equação de ajuste.	97
Figura A.33: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Resíduo e equação de ajuste.	98
Figura A.34: Calor específico do gás ideal para o <i>lump</i> Gás em função da temperatura e ajuste polinomial de quarta ordem.	100
Figura A.35: Ajuste polinomial de 1ª ordem para o calor específico do líquido do <i>lump</i> Gás em função da temperatura e extrapolação para temperaturas elevadas.	100
Figura A.36: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Nafta e ajuste polinomial de quarta ordem.	101

Figura A.37: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> GOL e ajuste polinomial de quarta ordem.	101
Figura A.38: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> GOP e ajuste polinomial de quarta ordem.	102
Figura A.39: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Resíduo e ajuste polinomial de quarta ordem.	102
Figura A.40: Extrapolação para temperaturas elevadas do ajuste polinomial de 2ª ordem para a pressão de vapor do <i>lump</i> Gás em função da temperatura.	103
Figura A.41: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Nafta e equação de ajuste.	103
Figura A.42: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> GOL e equação de ajuste.	104
Figura A.43: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> GOP e equação de ajuste.	104
Figura A.44: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Resíduo e equação de ajuste.	105
Figura A.45: Calor específico do gás ideal para o <i>lump</i> Gás em função da temperatura e ajuste polinomial de quarta ordem.	107
Figura A.46: Ajuste polinomial de 1ª ordem para o calor específico do líquido do <i>lump</i> Gás em função da temperatura e extrapolação para temperaturas elevadas.	107
Figura A.47: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Nafta e ajuste polinomial de quarta ordem.	108
Figura A.48: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> GOL e ajuste polinomial de quarta ordem.	108
Figura A.49: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> GOP e ajuste polinomial de quarta ordem.	109
Figura A.50: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o <i>lump</i> Resíduo e ajuste polinomial de quarta ordem.	109
Figura A.51: Extrapolação para temperaturas elevadas do ajuste polinomial de 2ª ordem para a pressão de vapor do <i>lump</i> Gás em função da temperatura.	110
Figura A.52: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Nafta e equação de ajuste.	110

Figura A.53: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> GOL e equação de ajuste.	111
Figura A.54: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> GOP e equação de ajuste.	111
Figura A.55: Pressão de vapor em função da temperatura para o <i>lump</i> Resíduo e equação de ajuste.	112

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Dimensões do reator e dados de processo de uma unidade industrial.....	35
Tabela 4.2: Rendimentos dos produtos de uma planta industrial.	36
Tabela 4.3: Propriedades do coque utilizadas no modelo.	36
Tabela 4.4: Propriedades do resíduo de vácuo.....	36
Tabela 4.5: Composição do gás.	37
Tabela 4.6: Propriedades médias dos <i>lumps</i>	38
Tabela 4.7: Parâmetros cinéticos ajustados.....	51
Tabela 4.8: Resultado dos rendimentos da planta com o modelo ajustado.....	52
Tabela 4.9: Dimensões do reator e dados de processo das unidades industriais utilizadas na validação do modelo.	53
Tabela 4.10: Resultado dos rendimentos da UCR 1.	54
Tabela 4.11: Resultado dos rendimentos da UCR 2.	54
Tabela 4.12: Resultado dos rendimentos da UCR 3.	54
Tabela 4.13: Resultados dos rendimentos do modelo dinâmico isotérmico.	58
Tabela 4.14: Resultados dos rendimentos do modelo dinâmico não isotérmico.....	63
Tabela A.1: Propriedades do resíduo de vácuo da UCR 1.....	77
Tabela A.2: Composição do gás da UCR 1.....	78
Tabela A.3: Propriedades médias dos <i>lumps</i> para UCR1.	78
Tabela A.4: Propriedades do resíduo de vácuo da UCR 2.....	84
Tabela A.5: Composição do gás da UCR 2.....	85
Tabela A.6: Propriedades médias dos <i>lumps</i> para UCR2.	85
Tabela A.7: Propriedades do resíduo de vácuo da UCR 3 - Caso 1.....	91
Tabela A.8: Composição do gás da UCR 3 - Caso 1.	92
Tabela A.9: Propriedades médias dos <i>lumps</i> para UCR3 – Caso 1.	92
Tabela A.10: Propriedades do resíduo de vácuo da UCR 3 - Caso 2.....	98

Tabela A.11: Composição do gás da UCR 3 - Caso 2.	99
Tabela A.12: Propriedades médias dos <i>lumps</i> para UCR3 – Caso 2.	99
Tabela A.13: Propriedades do resíduo de vácuo da UCR 3 - Caso 3.....	105
Tabela A.14: Composição do gás da UCR 3 - Caso 3.	106
Tabela A.15: Propriedades médias dos <i>lumps</i> para UCR3 – Caso 3.	106

Lista de Símbolos

A	Parâmetro de ajuste de função.
a	Parâmetro ajustável do modelo de SOUZA (2013) que está relacionado com o fator pré-exponencial (k_0).
B	Parâmetro de ajuste de função.
b	Parâmetro ajustável do modelo de SOUZA (2013) que estão relacionados com a energia de ativação (E).
C	Parâmetro de ajuste de função.
c_p	Calor específico.
D	Parâmetro de ajuste de função.
E_a	Energia de ativação.
E	Energia interna.
F	Vazão molar de entrada no reator.
f^l	Fugacidade na fase líquida.
f^v	Fugacidade na fase vapor.
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo.
h_F	Entalpia da corrente de entrada.
h_V	Entalpia da fase vapor
h_L	Entalpia da fase líquida.
h_c	Entalpia do coque.
i	Índice que identifica o <i>lump</i> .
k	Constante cinética da reação.
k_0	Fator pré-exponencial.
M_W	Massa molar.
M_{W_V}	Massa molar do vapor na saída do reator.
M_{W_F}	Massa molar da carga.
N	Número de mols.
N_L	Número total de mols da fase líquida.

N_V	Número total de mols da fase vapor.
P	Pressão do reator.
P_C	Pressão crítica.
P^{sat}	Pressão de saturação.
P_V	Pressão de vapor.
R	Constante universal dos gases.
r	Taxa da reação.
r_c	Taxa de formação de coque.
$S(a)$	Função objetivo para estimação de parâmetros.
T	Temperatura.
T_C	Temperatura crítica.
T_R	Temperatura de referência dos experimentos realizados no trabalho de SOUZA (2013), cujo valor é 753 K.
V	Vazão molar de saída do reator.
Vol	Volume do meio reacional.
v_L	Volume específico molar da fase líquida.
v_V	Volume específico molar da fase vapor.
$y(a)$	Rendimento do modelo para estimação de parâmetros.
y^{planta}	Rendimento da planta para estimação de parâmetros.
z	Fração mássica.
z_V	Fração molar do componente na fase vapor.
z_F	Fração molar do componente na carga.
z_L	Fração molar do componente na fase líquida.
ΔH	Calor de reação.
ρ_F	Massa específica da carga.
ω	Fator acêntrico.
σ	Variância experimental.

Acrôminos

- GOL Gasóleo Leve.
- GOP Gasóleo Pesado.
- IBP *Initial Boiling Point* (Ponto Inicial de Ebulição).
- PE Ponto de Ebulição.
- PEV Ponto de Ebulição Verdadeiro.
- PFE Ponto Final de Ebulição.
- PFR *Plug Flow Reactor*.
- PIE Ponto Final de Ebulição.
- UCR Unidade de Coqueamento Retardado.

Capítulo 1

Introdução

A Unidade de Coqueamento Retardado (UCR) é uma das unidades mais lucrativas de uma refinaria, pois converte resíduos provenientes da destilação do petróleo em produtos de maior valor agregado, tais como GLP, nafta, diesel e coque.

O coqueamento pode ser considerado um craqueamento térmico severo. A carga típica de uma UCR é o resíduo de vácuo, porém algumas refinarias foram projetadas para processar resíduo atmosférico.

Na unidade de coqueamento retardado a carga é aquecida em um forno onde recebe energia suficiente para iniciar as reações de craqueamento térmico e, em seguida, é enviada ao reator, onde as reações de craqueamento se completam. Essas reações geram hidrocarbonetos mais leves, que saem do reator na forma de vapor, e também o coque, que se deposita no interior do reator.

Os produtos mais leves seguem para uma torre fracionadora para serem separados em GLP, nafta e diesel. O coque gerado precisa ser retirado, numa etapa de descoqueamento. Para que isso seja feito, a carga é desviada e enviada a outro reator, que está vazio e pronto para receber a carga.

Portanto, enquanto o forno e a fracionadora recebem carga continuamente, os reatores de coque operam em ciclo, passando por etapas de coqueamento e descoqueamento. Isso caracteriza o comportamento semi-contínuo do processo.

Devido à grande quantidade de compostos presentes nos resíduos processados nas UCRs, as reações de conversão da carga em produtos mais leves e em coque são bastante complexas. Modelos cinéticos vêm sendo desenvolvidos para representar essas reações, a maioria deles baseada na técnica de agrupamento dos compostos em função de propriedades semelhantes ou de faixas de pontos de ebulição. Porém, a maioria dos modelos existentes são fortemente dependentes das propriedades da carga e das condições operacionais.

A obtenção de um modelo cinético que consiga prever os rendimentos para qualquer carga e qualquer condição operacional requer um banco de dados experimentais extenso e disponível para várias cargas e diferentes condições operacionais. Obter esses dados de uma planta é uma tarefa difícil, pois não faz parte

da rotina de uma refinaria alterar essas condições e, principalmente, fazer análise completa das propriedades da carga.

Por outro lado, aumentar o rendimento dos produtos, principalmente gasolina e diesel, traz benefícios econômicos para as refinarias (TIAN *et al.*, 2012). Dessa forma, as unidades de coqueamento retardado vêm sendo otimizadas para maximizar a produção desses derivados. Portanto, um bom modelo cinético que consiga prever os rendimentos dos produtos e indicar o comportamento da planta com as mudanças nas variáveis operacionais torna-se uma ferramenta importante para alcançar a maximização dos produtos.

Nesse contexto, este trabalho tem por objetivo elaborar um modelo cinético para representar as reações que ocorrem no reator de uma das unidades de coqueamento retardado da Petrobras. A modelagem desenvolvida é utilizada para prever os rendimentos dos principais produtos: gás, nafta, gasóleo leve, gasóleo pesado e coque. A modelagem proposta também prevê a variação dos rendimentos desses produtos com a temperatura de saída do forno. O modelo foi validado com os dados reais de uma planta industrial.

Esta dissertação está organizada em seis capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma introdução ao tema e aos objetivos do trabalho. O Capítulo 2 traz uma revisão da literatura sobre o processo de coqueamento retardado, as principais variáveis operacionais do processo, os modelos cinéticos que descrevem as reações envolvidas no reator e os principais trabalhos de modelagem em estado estacionário e dinâmico envolvendo essas unidades.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada neste trabalho, descrevendo a modelagem matemática desenvolvida, a caracterização dos grupos que representam os reagentes e os produtos das reações e o modelo cinético proposto.

Os Capítulos 4 e 5 abordam, respectivamente, os resultados e as conclusões e o Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

Neste capítulo são abordados os seguintes tópicos: o processo de coqueamento retardado, os modelos de craqueamento térmico existentes na literatura e os principais trabalhos de modelagem em coqueamento retardado já realizados até o presente momento.

2.1. O Processo de Coqueamento Retardado

A carga típica de uma Unidade de Coqueamento Retardado (UCR) é o resíduo de vácuo, que corresponde à fração mais pesada do processo de destilação a vácuo do petróleo. Algumas refinarias podem processar resíduo atmosférico, proveniente da destilação atmosférica do petróleo ou frações pesadas de outros processos de refino, tais como o óleo decantado proveniente do processo de craqueamento catalítico e o resíduo asfáltico, proveniente do processo de desasfaltação.

A Figura 1.1 apresenta o esquema simplificado de uma Unidade de Coqueamento Retardado (UCR). O processo de coqueamento retardado se inicia com o preaquecimento da carga em uma bateria de trocadores que utilizam as correntes quentes geradas na própria unidade. Após essa etapa, a carga é enviada ao fundo da fracionadora, que opera como um vaso de acúmulo.

Na fracionadora, ocorre a incorporação do reciclo proveniente dos reatores à carga, formando a carga combinada. O reciclo é a parte mais pesada do produto fracionado, gerado pela condensação dos hidrocarbonetos mais pesados que o Gasóleo Pesado, também podendo ser denominado Gasóleo Extrapesado, e é utilizado para auxiliar no aquecimento da carga e ajustar a qualidade do Gasóleo Pesado (GOP). Quanto maior for o reciclo, maior será a temperatura da carga combinada e melhor a qualidade do GOP. Além disso, o reciclo altera todo o perfil de rendimentos da unidade.

Do fundo da fracionadora, a carga combinada é enviada para o forno. O objetivo do forno é fornecer a energia necessária para ocorrerem as reações de craqueamento térmico. As moléculas começam a se quebrar pela ação do calor fornecido, resultando em hidrocarbonetos mais leves e coque. A carga recebe uma injeção de vapor d'água na entrada e em outros pontos ao longo da serpentina do forno para aumentar a

velocidade nos tubos e facilitar a vaporização dos hidrocarbonetos. Dessa forma, o projeto do forno é feito de forma a retardar a formação de coque nas paredes dos tubos e daí vem o nome do processo, coqueamento retardado. Na saída do forno, a carga encontra-se em torno de 25% vaporizada e a uma temperatura de 500°C (LAGA *et al.*, 2007).

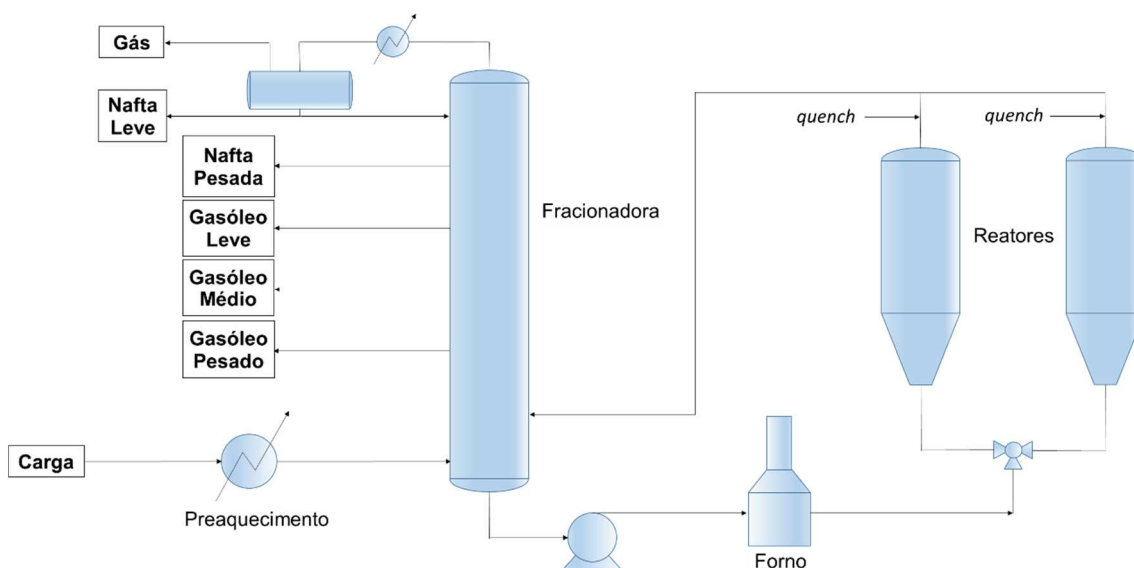


Figura 1.1: Esquema simplificado de uma UCR.

Após o aquecimento no forno, a carga craqueada segue para o reator de coque, também denominado tambor, onde as reações iniciadas no forno se completam. Os hidrocarbonetos leves saem do reator em forma de vapor e o coque fica retido em seu interior.

O projeto de uma unidade de coqueamento retardado prevê sempre um forno para dois reatores de coque. Enquanto o primeiro recebe a carga, o segundo está fora de operação para ser descoqueado. Quando o primeiro reator atinge seu nível máximo, a carga é direcionada ao segundo reator, que já deve estar limpo e preparado para receber a carga. A mudança de carga de um reator para o outro é feita por uma válvula instalada no fundo do par de reatores, denominada válvula *switch*.

O coque que fica retido no reator é, primeiramente, purgado e resfriado. A purga é feita com vapor d'água e tem o objetivo de retificar o leito de coque, recuperando hidrocarbonetos leves retidos na massa. O resfriamento é feito com água, que reduz a temperatura do coque a valores em torno de 100°C. Após o resfriamento, o reator pode ser drenado e aberto. O coque é então retirado através de uma operação de perfuração. Um corte central é feito com uma lança perfuratriz e água a 250 kgf/cm². Em seguida,

corta-se a massa lateral, retirando todo o coque. O reator é então fechado, purgado com vapor para remover oxigênio e aquecido com parte da corrente de vapor efluente do reator que está coqueando.

A temperatura dos vapores que saem do topo do reator está entre 438 a 454°C. Essa corrente de vapor recebe uma injeção de fluido frio, denominada *quench*, com o objetivo de interromper imediatamente as reações e evitar formação de coque na linha. O fluido frio utilizado pode ser gasóleo médio ou gasóleo pesado. Esses vapores são enviados para a fracionadora, onde podem ser separados em gás combustível (GC), gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta leve (NL), nafta pesada (NP), gasóleo leve (GOL), gasóleo médio (GOM) e gasóleo pesado (GOP).

A configuração da fracionadora varia de uma unidade para outra, sendo que em algumas unidades não há retirada de GOM. O GLP é retirado juntamente com a nafta leve e com o gás, e é recuperado posteriormente em torres auxiliares presentes na UCR.

2.2. Características do Reator

O reator da unidade de coqueamento retardado tem geometria cilíndrica em quase toda sua extensão, com exceção da base, que é constituída de um cone. A entrada da carga ocorre na região inferior do reator, normalmente na lateral do cone, podendo existir dois bocais de entrada.

A etapa em que o reator recebe a carga e ocorrem as reações é denominada enchimento. No início desta etapa, o reator encontra-se vazio e aquecido a uma temperatura de cerca de 315°C (BRASIL *et al.*, 2011).

A formação de coque no reator ocorre de baixo para cima. Segundo BRASIL *et al.* (2011), no recebimento da carga, a uma temperatura da carga está mais elevada que a do reator. O reator vai se aquecendo com o tempo e os produtos mais leves e o coque vão sendo formados. Devido ao fluxo contínuo de carga, um canal principal é formado ao longo da massa de coque, que depois se ramifica. Os vapores formados sobem pelos canais e saem pelo topo. O nível de coque vai aumentado em direção ao topo.

Segundo SILVA *et al.* (2000), a velocidade no bocal de entrada do reator é da ordem de 25 m/s e, devido a essa alta velocidade, a deposição de coque ocorre apenas na parede do reator, formando uma linha de centro livre de coque na entrada. Os autores afirmam que, à medida que a camada de coque aumenta, a carga quente proveniente do forno se acumula no topo do leito, onde as reações se completam. Ainda segundo SILVA *et al.* (2000), no fundo do reator ocorre perda de calor através das paredes, mas

essa perda é compensada pela contínua alimentação de carga quente e, portanto, as temperaturas nessa região diminuem lentamente. Já no topo, a temperatura aumenta à medida que a etapa de enchimento se processa, pois a carga quente proveniente do forno se acumula no topo do leito de coque. Essa temperatura aumenta rapidamente após o chaveamento dos reatores e, em seguida, continua subindo lentamente, tendo em vista que as reações são endotérmicas e consomem a energia fornecida pela carga.

O nível do coque no reator é acompanhado por sensores de radiação, geralmente localizados a 50%, 75% e 90% da altura do vaso (BRASIL *et al.*, 2011). A temperatura é medida por termopares instalados na parede ao longo de todo o reator.

Tipicamente, o período de um ciclo é de 24 horas, mas algumas refinarias adotam ciclos menores. O tempo de enchimento varia em função da carga processada e da qualidade do coque que se deseja obter (SOUZA, 2013). Durante esse tempo, o outro reator está sendo descoqueado, como descrito no item anterior.

2.3. Modelos de Craqueamento Térmico

A destilação do petróleo gera resíduos pesados, de baixo valor agregado e de difícil processamento (SOUZA, 2013). Além disso, a presença de uma grande quantidade de metais, que envenenam catalisadores, e de compostos de elevada massa molar, tais como resinas e asfaltenos, que contribuem para a formação de coque, inviabilizam a degradação desses resíduos de destilação via rotas catalíticas convencionais (SINGH *et al.*, 2012).

Dessa forma, o craqueamento térmico torna-se uma rota interessante na degradação de resíduos, pois é capaz de transformar essas cargas pesadas em produtos mais leves, apenas fornecendo energia suficiente para que as reações ocorram. Por causa disso, é um processo bastante estudado e diversos trabalhos já foram publicados para descrever a cinética dessas reações.

Os mecanismos das reações de craqueamento térmico compreendem os seguintes tipos de reações: iniciação, abstração de hidrogênio, cisão β , adição de pequenos radicais, adição substitutiva de radicais em moléculas insaturadas, isomerização, desidrogenação, desmetilação e terminação (BOZZANO e DENTE, 2005). A iniciação consiste na formação de radicais livres, a cisão β é a decomposição do radical livre em outro radical e uma olefina (PASSOS, 2008) e adição substitutiva é a adição de um radical de cadeia longa em uma outra molécula de cadeia longa

(BOZZANO e DENTE, 2005). As reações de terminação consistem na combinação de radicais livres (CRISTINA, 2008).

Segundo BOZZANO e DENTE (2005), o elevado tempo de residência da fase líquida no reator (24 horas) favorece a polimerização das moléculas poliaromáticas mais pesadas, devido às reações de adição substitutiva. Conseqüentemente, o número de reações que ocorrem pode chegar a 1600, com cerca de 450 componentes envolvidos.

Além dos mecanismos de craqueamento térmico, ocorrem também os mecanismos de formação de coque no interior do reator. Existem dois tipos principais de mecanismos envolvidos no coqueamento, a precipitação de asfaltenos e a condensação de aromáticos (PASSOS, 2008). O primeiro mecanismo ocorre devido ao aumento da concentração de asfaltenos no meio reacional até o limite de solubilidade, gerando uma segunda fase líquida, rica em asfaltenos. Os asfaltenos reagem pelo mecanismo de polimerização por radicais livres, gerando o coque (WIEHE, 1993). Na condensação de poliaromáticos ocorre desidrogenação e desalquilação de estruturas aromáticas, formando radicais livres que irão se polimerizar, gerando moléculas polinucleadas precursoras do coque (PASSOS, 2008).

Tendo em vista o elevado número de reações e a complexidade dos mecanismos envolvidos, a técnica de agrupamento (*lumping*) dos componentes torna-se indispensável. A metodologia de se utilizar *lumps* para modelar as reações químicas é bastante utilizada quando se trata de frações de petróleo. Nessa metodologia, os componentes com propriedades semelhantes são agrupados, baseando-se na temperatura de ebulição de cada componente. Quanto maior o número de *lumps*, melhor a representação do sistema, porém mais complexa é a modelagem (SUGAYA, 1994). Alguns autores consideram certas propriedades químicas ao invés do ponto de ebulição para agrupar os componentes.

SINGH *et al.* (2012) apresentaram uma análise crítica a diversos modelos cinéticos de craqueamento térmico existentes na literatura, dentre eles modelos empíricos e baseados nas características da carga. Os autores classificaram os modelos existentes em dois grupos: modelos simples (desenvolvidos com um a cinco frações ou *lumps*) e modelos complexos (com mais de cinco *lumps*).

Segundo SINGH *et al.* (2012), os modelos com cinco ou menos *lumps* foram desenvolvidos com base em dados experimentais e a maioria deles tem por objetivo estudar o efeito da natureza da carga na cinética da reação. Os autores concluíram que esses modelos são simples, mas fornecem uma estimativa razoável para uma avaliação preliminar do rendimento dos produtos a partir de uma determinada carga. Já os

modelos complexos são mais acurados e normalmente ajudam a explicar melhor o processo, porém, para serem utilizados, requerem uma análise detalhada da carga e dos produtos, o que nem sempre é possível de se obter em uma refinaria. Além disso, modelos mais complexos precisam de um esforço computacional maior para serem simulados. Por causa disso, SINGH *et al.* (2012) concluíram que modelos mais simples normalmente são mais úteis para aplicação na indústria.

Os modelos cinéticos com *lumps* podem ser divididos em duas categorias: 1) agrupamento pelos produtos do processo (gás, nafta, gasóleos, coque), onde estão a maioria dos modelos existentes; 2) agrupamento por faixas estreitas de pontos de ebulição dos pseudo-componentes (YANG *et al.*, 2012).

SUGAYA (1994) apresentou um modelo mais complexo, com dezesseis *lumps* para prever os rendimentos dos produtos. O modelo foi utilizado como ferramenta para simulação computacional do craqueamento térmico de óleo pesado. O autor desenvolveu uma modelagem baseada em um aparato experimental de uma planta piloto formada por uma serpentina onde ocorrem as reações. O modelo proposto pelo autor considera a serpentina representada por dois reatores do tipo PFR (*Plug Flow Reactor*) em paralelo, um para a fase vapor e outra para a fase líquida. Além de dados de planta piloto, SUGAYA (1994) utilizou dados de uma planta real para validação do modelo. SUGAYA (1994) desenvolveu também um modelo matemático para os fornos de unidades de coqueamento retardado, considerando o equipamento como um reator do tipo PFR.

YASAR *et al.* (2001) propuseram um modelo de quatro *lumps* (gás, malteno, asfalteno e coque) a partir de dados experimentais de reações de craqueamento de resíduos e asfaltenos de diferentes petróleos em um microrreator em batelada. As reações foram conduzidas em diferentes temperaturas, o modelo considerou reações de primeira ordem e os autores concluíram que em temperaturas de 400°C a 425°C, os asfaltenos isolados dão origem a maltenos. A 450°C, asfaltenos reagem formando predominantemente coque. Ainda concluíram que a pirólise do malteno isolado forma asfaltenos e coque, em série.

SINGH *et al.* (2004 e 2005) conduziram experimentos em um reator batelada com quatro cargas: dois resíduos de vácuo de diferentes refinarias, uma carga de unidade de viscorredução e uma carga asfáltica. O modelo cinético ajustado considerou reações de primeira ordem e cinco *lumps*: carga, gás, gasolina, gasóleo leve e gasóleo de vácuo. Os autores escolheram condições de temperatura e de tempo de residência para que não houvesse formação de coque. Foi verificado que a conversão da carga

em fração de gás, gasolina e gasóleo leve aumenta com o tempo de residência e com a temperatura. Já a conversão da carga em gasóleo de vácuo tem um aumento linear no início e, à medida que o tempo de residência aumenta, a conversão diminui. Esse comportamento pode ser explicado pelo craqueamento do gasóleo de vácuo em frações mais leves à medida que o tempo de residência aumenta. A formação de gasóleo de vácuo também diminui com o aumento da temperatura, devido à maior severidade das reações. O trabalho dos autores permitiu concluir que o gás e o gasóleo de vácuo se formam devido a reações primárias e a gasolina é formada por reações secundárias (carga para gasóleo de vácuo ou gasóleo leve e desses para gasolina).

O trabalho de YANG *et al.* (2012) teve como objetivo estudar o comportamento das reações de craqueamento secundárias e desenvolver um modelo baseado nas frações estreitas. Para isso, os autores utilizaram um microrreator em batelada com temperatura na faixa de 410°C a 480°C para realizar os experimentos. O modelo cinético desenvolvido considerou reações de primeira ordem e onze *lumps*, sendo um para a carga, nove para os produtos de reações primárias, a saber, gás, frações IBP-210°C, 210-240°C, 240-360°C, 360-390°C, 390-420°C, 420-450°C, 450-480°C e 480-540°C, e um para representar um pseudo-*lump* que irá gerar as reações secundárias. Este pseudo-*lump* é composto pela soma das frações 420-450°C, 450-480°C e 480-540°C e as reações secundárias que ocorrem para este pseudo-*lump* geram as frações IBP-210°C, 210-240°C, 240-360°C, 360-390°C, 390-420°C e o gás. YANG *et al.* (2012) comprovaram que mesmo em craqueamento de baixa severidade, as reações secundárias (que ocorrem em série) devem ser levadas em conta.

SOUZA (2013) desenvolveu um estudo cinético do craqueamento térmico de resíduo de vácuo de petróleo Marlim, com dados experimentais obtidos de uma planta piloto. A planta piloto utilizada pelo autor possui duas fornalhas isotérmicas, que podem chegar a uma temperatura máxima de 570°C e uma pressão máxima de 25 bar, quando ocorrem as reações de craqueamento. Os experimentos foram realizados em diferentes níveis de pressão (de 446kPa a 1.825kPa) e de temperatura (de 440°C a 520°C). O modelo cinético do autor foi definido com cinco *lumps*, caracterizados pelos pontos de ebulição (gás, nafta, gasóleo leve, gasóleo pesado, resíduo). Foram testados dois modelos reacionais, um com quatro reações em paralelo e outro com cinco reações, sendo as quatro reações do primeiro modelo mais uma reação consecutiva. Nos dois modelos, as reações foram consideradas de primeira ordem.

Além do modelo cinético, SOUZA (2013) também desenvolveu correlações para previsão de rendimento dos produtos com base na severidade da reação, que relaciona a conversão da carga com a temperatura e a pressão. Segundo o autor, a severidade

está relacionada à conversão da carga em produtos. As condições da temperatura, da pressão e do tempo de residência aumentam a severidade da reação. SOUZA *et al.* (2015), verificaram que o aumento da temperatura ou da pressão aumenta a conversão do resíduo e o rendimento dos produtos, pois a severidade do processo aumenta. Além disso, o aumento da pressão tende a aumentar a formação de gás-óleo leve, sugerindo a existência de reações consecutivas de craqueamento, que tendem a aumentar com o aumento da pressão. Os autores também verificaram que o rendimento de gás a pressões mais elevadas é menor e as reações de formação de gás e nafta são mais lentas, devido à maior energia de ativação. Já as energias de ativação das reações de formação de GOL e GOP são menores.

A maioria dos modelos cinéticos existentes para coqueamento retardado depende da composição da carga, sendo que, para cada composição, os parâmetros do modelo precisam ser recalculados (ZHOU *et al.*, 2007). Em vista disso, ZHOU *et al.* (2007) desenvolveram um modelo que prevê bem o rendimento para uma ampla faixa de composição do resíduo utilizado como carga. O modelo cinético considerou reações de primeira ordem, com seis *lumps* para a carga e cinco *lumps* para os produtos, num total de onze *lumps*. Os componentes da carga foram criados com base no tipo de hidrocarboneto existente: saturado, aromático leve, aromático pesado, resina leve, resina pesada e asfalteno. Para os produtos, foi considerado gás, nafta, destilados médios de saturados, destilados médios de não-saturados e coque. Os experimentos foram conduzidos em um microrreator em batelada. Os resultados encontrados podem ser utilizados de forma satisfatória para diferentes tipos de carga, na faixa de operação de 420°C a 440°C.

ALVAREZ *et al.* (2011) estudaram as reações de pirólise de resíduo atmosférico e de suas frações (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) e, baseado em análises termogravimétricas, ajustaram um modelo cinético para formação de coque a partir dessas três cargas. Nos experimentos, os autores verificaram que o rendimento de coque é semelhante tanto para asfaltenos quanto para resinas e aromáticos, mas a energia de ativação dos asfaltenos é maior que a do resíduo atmosférico e das demais frações. Os saturados vaporizam-se quase totalmente.

Assim como o coqueamento retardado, um processo bastante comum para produção de derivados por craqueamento térmico é o processo de viscorredução (*visbreaking*), que consiste em um craqueamento térmico de baixa severidade. As unidades de viscorredução operam a temperaturas mais baixas em relação ao coqueamento retardado e mais baixos tempos de residência. Normalmente possuem um forno, uma coluna de destilação para separar os produtos e podem ter ou não um

vaso (*soaker drum*) após o forno para aumentar o tempo de residência das reações. Assim como no coqueamento retardado, este vaso precisa ser descoqueado.

AGUILAR *et al.* (2012) apresentaram um modelo de cinco *lumps* para simular as reações de uma unidade de viscorredução: gás, gasolina, gasóleo leve, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo. O modelo cinético desenvolvido pelos autores foi utilizado para otimizar um esquema de refino de fundo de barril baseado no processo de rejeição de carbono. Neste trabalho, a simulação foi criada para maximizar o lucro da refinaria em função das variáveis operacionais das unidades.

MOHADDECY e SADIGHI (2011) desenvolveram um modelo cinético para reações em uma unidade de viscorredução. Nesse estudo, seis *lumps* foram utilizados: resíduo de vácuo, combustível, gasóleo, gasolina, GLP e gás. Um modelo de 15 reações de primeira ordem foi proposto e elaborado a partir de dados de uma carga composta de resíduo de vácuo e gasóleo de vácuo de uma unidade comercial. Além do modelo cinético, a unidade foi simulada, considerando o forno como um reator tubular ideal (*plug-flow*) e o vaso como um reator de mistura completa. As equações do modelo cinético e dos balanços de massa e de energia foram resolvidas simultaneamente no ambiente de programação do *software Aspen Custom Modeler (ACM)* da AspenTech. A caracterização dos *lumps* foi feita no *software Petro-SIM* da KBC *Advanced Technologies Limited*. A vantagem do modelo desenvolvido pelos autores sobre os trabalhos anteriores foi ter considerado o gás e o GLP como *lumps* diferentes, o que pode ser útil para uma melhor análise econômica do processo (MOHADDECY e SADIGHI, 2011).

KATARIA *et al.* (2004) estudaram as reações de craqueamento térmico de baixa severidade no processo de redução de viscosidade. Os experimentos foram realizados em um microrreator batelada com faixa de temperatura de 400°C a 430°C. O modelo cinético adotado pelos autores possui cinco *lumps*, sendo um para a carga (resíduo) e quatro para os produtos (gás, gasolina, gasóleo leve e gasóleo pesado). Sete reações de primeira ordem foram descritas, podendo ocorrer em paralelo ou em série. Neste trabalho, os autores não observaram formação de coque.

DEL BIANCO *et al.* (1993) estudaram o craqueamento térmico em um microrreator processando resíduo de vácuo e determinaram os parâmetros cinéticos das reações. Um modelo de três *lumps* foi proposto pelos autores: resíduo de vácuo, destilados e coque. Foi verificado que a formação de destilados segue a cinética de primeira ordem e que a produção de destilados aumenta com o tempo até um ponto máximo, a partir do qual permanece aproximadamente constante. Já a formação de

coque a partir de resíduo de vácuo não pode ser representada por uma reação de primeira ordem. Os autores concluíram que o coque provavelmente é gerado por uma reação intermediária, ou seja, ocorre formação de um composto intermediário a partir do resíduo de vácuo e, em seguida, após um período de indução, este composto dá origem ao coque. Essas duas reações em série seguem uma cinética de primeira ordem. O tempo de indução para a formação de coque diminui com o aumento da temperatura.

O trabalho de MARTÍNEZ *et al.* (1997) teve como proposta um modelo de três *lumps* que considera reações em paralelo em um reator tubular. A carga utilizada pelos autores foi resíduo asfáltico e os *lumps* são asfalto (carga), óleo+gás e coque. Os experimentos foram realizados em um microrreator tubular em diferentes temperaturas e diferentes tempos de reação. Foi observado que a conversão de asfaltos aumenta à medida que a temperatura e o tempo de reação aumentam, mas após um certo tempo, a conversão permanece constante. Os autores verificaram que as reações de asfalto gerando óleo+gás e asfalto gerando coque seguem uma cinética de segunda ordem, exceto quando as condições experimentais foram mais severas, com maior tempo de reação e maior temperatura. Nesse caso, foi observado que reações secundárias do óleo gerando coque podem ocorrer. Essas reações secundárias não foram consideradas para o cálculo dos parâmetros cinéticos do modelo.

GRAY *et al.* (2004) investigaram a cinética do craqueamento térmico em filmes reacionais de betume com espessura de 20 μm , incluindo o craqueamento, a formação de coque e a vaporização. O modelo cinético foi construído com base em cinco *lumps* na fase líquida (resíduo pesado, resíduo leve, gásóleo, precursores de coque e coque) e quatro *lumps* na fase vapor (resíduo pesado, resíduo leve, destilados e gásóleo). O modelo considerou apenas transferência de massa da fase líquida para a fase vapor, de forma bem simplificada, mas foi possível representar de forma satisfatória o rendimento de coque em função do tempo e os rendimentos de frações de resíduo e de gásóleo na fase vapor e na fase líquida.

RADMANESH *et al.* (2008) realizaram um estudo de cinética de craqueamento térmico levando em conta a transferência de massa na fase líquida e na fase vapor. O modelo cinético utilizado foi baseado no modelo desenvolvido por GRAY *et al.* (2004) e possui 6 *lumps*: resíduo pesado, destilados, resíduo leve, gásóleo, coque intrínseco e coque extrínseco. Os dados para o trabalho foram obtidos a partir de experimentos com filmes de resíduo de vácuo de diferentes espessuras (20 a 80 μm). Segundo os autores, a formação de coque pode ocorrer de duas formas: a primeira, é a formação de coque intrínseco, que ocorre devido à presença de grandes núcleos aromáticos na carga que não sofrem craqueamento e não vaporizam; a segunda, é a formação de coque

extrínseco, que é gerado pela polimerização e recombinação de frações mais leves. Os resultados mostraram que o rendimento de coque intrínseco independe da temperatura e que o rendimento de coque extrínseco aumenta com o aumento da temperatura. Além disso, quanto maior a espessura do filme, maior o rendimento de coque, o que mostra a importância da transferência de massa no interior do filme líquido. Foi observado também que, em filmes mais finos, o rendimento total de coque não aumentou significativamente com o aumento da temperatura, mostrando que a formação de coque intrínseco prevalece. Já em filmes mais espessos, a formação de coque extrínseco torna-se mais importante, pois o tempo de residência das frações mais leves no interior do filme líquido é maior. Isso prova que, no processo de coqueamento retardado, as limitações de transferência de massa no interior do líquido reacional e o maior tempo de residência dos reagentes no interior do líquido podem promover as reações de coque extrínseco e aumentar o rendimento total de coque.

WIEHE (1993) e YUE *et al.* (2004) estudaram a formação de coque a partir de hidrocarbonetos pesados. No modelo cinético para a formação de coque de WIEHE (1993), os reagentes e produtos foram divididos em classes de componentes baseados na volatilidade e na solubilidade em solventes. YUE *et al.* (2004) basearam-se neste modelo e testaram diferentes cargas. Nos dois trabalhos, as conclusões sobre a formação de coque foram semelhantes. Os autores observaram que o coque se forma imediatamente a partir de asfaltenos, mas a partir de maltenos, a taxa de formação de coque é lenta e é necessário um tempo de indução. Além disso, quando as reações ocorrem a temperaturas mais elevadas, os asfaltenos são praticamente consumidos. Outra conclusão de ambos os trabalhos é de que a quantidade de asfaltenos presente na carga inicialmente aumenta até um ponto máximo e, então, diminui, mostrando que há formação de asfaltenos a partir da carga e em seguida, esses são consumidos para formação de coque.

EBRAHIMI *et al.* (2007) também conseguiram demonstrar o mesmo comportamento de formação de coque observado no trabalho de WIEHE (1993). Os autores estudaram a cinética de formação de coque considerando reações de primeira ordem e os parâmetros foram obtidos a partir de medidas de solubilidade em tolueno e hexano. Foi observado que quanto maior a severidade das reações (maior temperatura), mais rápida é a formação de coque. Para condições acima de 387°C, o coque se forma imediatamente, não havendo período de indução. À medida que a temperatura diminui, o tempo de indução para formação de coque aumenta e a taxa de formação de coque torna-se lenta.

KRISHNA *et al.* (1988) fizeram experimentos em um reator de fluxo contínuo em escala de bancada, utilizando resíduo atmosférico do petróleo Aghajhari e consideraram um modelo de dois *lumps*. Os autores mostraram que as reações iniciais, com faixa de conversão de até 7%, são de primeira ordem e, acima dessa conversão, mostraram que as reações são de ordens superiores.

AL-SOUFI *et al.* (1988) também desenvolveram um modelo de dois *lumps* utilizando dados de uma unidade de craqueamento térmico brando em escala de bancada, em regime contínuo. A carga utilizada foi resíduo atmosférico de petróleo iraquiano.

No trabalho de CASTELLANOS *et al.* (1991), o modelo proposto considerou reações de primeira ordem em paralelo e dividiu os componentes da carga e dos produtos em função da caracterização de hidrocarbonetos pelos seus pontos de ebulição, densidade API e massa molar.

DI CARLO e JANIS (1992) obtiveram dados de uma planta piloto em regime contínuo, com uma carga rica em asfaltenos, resinas e compostos polares, e associaram os parâmetros cinéticos com esses componentes.

DENTE *et al.* (1993) utilizaram dados experimentais de DI CARLO e JANIS (1992), AL-SOUFI *et al.* (1988) e KRISHNA *et al.* (1988) e desenvolveram uma metodologia que considera cada pseudo-componente como sendo um *lump*. Inicialmente, o modelo sugerido continha 150 pseudo-componentes e 100 reações.

Uma abordagem diferente da utilização de agrupamento dos componentes em função das propriedades semelhantes ou faixa de ponto de ebulição é o método de agrupamento por estrutura orientada (*Structure-Oriented Lumping* - SOL). Nessa técnica, os *lumps* são criados com base nas estruturas das moléculas e as reações são tratadas a nível molecular. TIAN *et al.* (2012) desenvolveram um modelo utilizando o método SOL com 7004 *lumps* de moléculas para caracterizar a carga. Os resultados obtidos foram bem próximos aos resultados experimentais.

2.4. Modelagem em Unidades de Coqueamento Retardado

Os artigos encontrados na literatura que envolvem a modelagem matemática do reator da Unidade de Coqueamento Retardado são poucos. O foco maior dos trabalhos encontrados é o modelo cinético das reações.

CHAKMA e ISLAM (1990) trabalharam na modelagem matemática de um reator em que uma carga de betume é atomizada na forma de jato (*jet reactor*). Neste modelo,

os efeitos térmicos e a cinética das reações não foram avaliados, porém, segundo os autores, o modelo pode ser modificado para incluir esses efeitos. O objetivo principal do estudo foi determinar a viscosidade do líquido na saída do reator e desenvolver um modelo físico para representar a quebra das moléculas de asfaltenos. O modelo considerou quatro componentes na carga (maltenos, asfaltenos, coque e gás) e apenas a fase líquida para escrever as equações do balanço de massa, da continuidade, de momento e de transporte. Segundo os autores, o conceito deste tipo de reator é baseado na hipótese de que o arranjo molecular do asfalteno é quebrado em um novo arranjo e a presença dos maltenos impede que as moléculas quebradas coalesçam.

Segundo BOZZANO e DENTE (2005), o modelo matemático pode ser uma ferramenta importante para otimização da unidade, planejamento da produção e seleção da carga. Além disso, pode-se utilizar o modelo para conhecer a influência das variáveis de processo, tais como temperatura e pressão, na conversão dos produtos. Ainda segundo os autores, a modelagem do reator é bastante complexa, pois além da presença de vários pseudo-componentes e da ocorrência de um grande número de reações, a fase reacional é composta de fase líquida e fase vapor e apenas uma delas (fase vapor) sai do reator. Também é preciso levar em conta que uma terceira fase (sólida) é formada no interior do reator e que não participa do equilíbrio líquido-vapor. BOZZANO e DENTE (2005) primeiramente desenvolveram um modelo cinético de seis *lumps*, que foram escolhidos com base no tipo de hidrocarboneto aromático presente na carga. Os experimentos foram conduzidos em um microrreator batelada com diferentes faixas de temperatura e diferentes tempos de residência. Em seguida, fizeram a modelagem do reator com as equações do balanço de massa e energia, considerando equilíbrio ideal. O modelo tem como resposta a composição das fases líquida, vapor e sólida, a vazão de efluente, a temperatura média do reator e pressão na saída do reator. O modelo foi comparado com dados de uma planta comercial para cinco cargas de resíduo atmosférico e resíduo de vácuo combinadas com diferentes razões de reciclo e os autores obtiveram resultados que confirmaram a validade do modelo.

ZHOU *et al.* (2010) simularam o reator de coque considerando o modelo de tanque agitado (STR - *Stirred Tank Reactor*) em estado estacionário. Os parâmetros cinéticos utilizados foram obtidos previamente (ZHOU *et al.*, 2007) a partir de resultados experimentais de um sistema de microrreator. O modelo cinético proposto pelos autores é composto de onze *lumps*. Nesse trabalho, os autores também discutem os efeitos das variáveis operacionais nas reações de coqueamento retardado. ZHOU *et al.* (2010) verificaram que a temperatura no interior do reator vazio, que é bem menor que a temperatura da carga que sai dos fornos, aumenta rapidamente nas primeiras horas de

enchimento do reator. Indicadores de temperatura localizados na parede do reator mostraram que as temperaturas ao longo de todo o reator atingiram o estado estacionário 4 horas após o início do ciclo de coqueamento. A temperatura dos vapores no topo do reator atinge o estado estacionário ainda mais rapidamente, cerca de uma hora após o início do ciclo. ZHOU *et al.* (2010) identificaram que o estado estacionário das reações de coqueamento é atingido após, aproximadamente, duas horas após o início da entrada de carga e, deste momento em diante, o reator pode ser tratado como um reator tipo tanque agitado, em que as composições da fase líquida e fase vapor permanecem constantes, assim como a quantidade de líquido convertida. Isso resulta em um rendimento constante de gásóleo leve e de nafta da unidade.

Outra variável operacional importante considerada no trabalho de ZHOU *et al.* (2010) é a razão de reciclo, que é a razão entre a vazão de hidrocarbonetos pesados incorporados na carga pelo fundo da fracionadora e a vazão de carga. Numa unidade de coqueamento retardado, essa variável normalmente é mantida constante e é utilizada para ajustar o ponto final de ebulição do destilado mais pesado. O aumento da razão de reciclo causa aumento no rendimento de coque e de gás e, portanto, torna-se interessante operar a unidade com a menor razão de reciclo possível. Segundo ZHOU *et al.* (2010), a uma dada temperatura e razão de reciclo constantes, uma pressão de operação mais baixa diminui o tempo de residência dos vapores no reator, diminui o rendimento de coque e também melhora a qualidade do coque.

ROSAL (2013) adaptou os modelos cinéticos de SUGAYA (1994) e de SINGH (2005) para elaborar um modelo matemático do forno de uma unidade de coqueamento retardado. As equações dos balanços de massa e de energia foram desenvolvidas considerando o forno como um reator do tipo PFR. As propriedades dos *lumps* foram obtidas no simulador de processos HYSYS e de equações empíricas disponíveis na literatura. A modelagem do forno foi baseada no trabalho de SUGAYA (1994) e de DIAZ MATEUS (2008).

No trabalho de DIAZ MATEUS (2008), o autor desenvolveu uma modelagem matemática e uma simulação computacional de um forno de coqueamento retardado. O modelo cinético utilizado foi o de SUGAYA (1994).

BORGES *et al.* (2014, 2015) desenvolveram um balanço de massa e energia para o sistema forno-reator de uma unidade industrial. O forno foi modelado como um reator tubular em estado estacionário com escoamento bifásico e o reator de coque como um reator contínuo de mistura perfeita em estado pseudo-estacionário. O modelo foi utilizado para determinar as características do reciclo e do efluente do reator. O

modelo cinético do forno considerou reações em série e em paralelo e cinco *lumps*: gás, nafta, gasóleo leve, gasóleo pesado e resíduo de vácuo. Para o reator de coque, além dos cinco *lumps*, foi considerado também o coque como produto das reações e o modelo foi dividido em três fases: vapor, líquido e sólido.

Devido à natureza semi-contínua de uma unidade de coqueamento retardado, a carga da fracionadora sofre perturbações na temperatura, na pressão e na vazão em função das etapas dos ciclos dos reatores, impactando diretamente o rendimento dos produtos. Assim, o processo apresenta dificuldades para a sintonia de controladores e para otimização da unidade. Dessa forma, a simulação dinâmica é uma ferramenta importantíssima para maximizar os produtos da unidade, principalmente o gasóleo leve de coque, que é tratado e enviado ao *pool* de diesel. Alguns trabalhos encontrados na literatura abordam a modelagem dinâmica dessas unidades.

DEPEW *et al.* (1988) avaliaram uma estratégia de controle para a fracionadora de uma unidade de coque com a finalidade de manter o equipamento estável na etapa de troca dos reatores e de melhorar a qualidade dos produtos. Neste trabalho, os autores modelaram dinamicamente os principais equipamentos de uma unidade típica. O cálculo dos rendimentos dos produtos foi baseado no modelo de Castiglioni (1983). O modelo foi comparado com os dados da planta. Após a modelagem, os autores avaliaram os controles existentes na fracionadora e observaram que, no momento da troca de reatores, a operação da fracionadora é impactada significativamente. Além disso, a qualidade dos produtos e o inventário de líquido na fracionadora são alterados durante esta operação. Por isso, os autores propuseram uma modificação na seção de gasóleo leve e gasóleo pesado. Na seção de GOL, a proposta foi alterar o controle de retirada de produto em função do nível da retificadora lateral para um controle em função da temperatura do vapor abaixo da panela de retirada do produto. Na seção de GOP, a vazão de retirada de produto controlada pelo nível da panela foi mantida, mas o controle de vazão do refluxo circulante superior, feito pela medição da própria vazão, foi substituído para um controle de temperatura do produto na panela, e o controle de vazão do refluxo inferior, também feito pela medição da própria vazão, foi substituído por um controle de temperatura do vapor abaixo da panela de retirada de GOP. Foi necessário colocar também um controlador supervisor para garantir que o sistema irá retornar à operação normal quando a troca dos reatores estiver completa. Os autores obtiveram bons resultados com a nova estratégia proposta e concluíram que a simulação dinâmica é uma boa ferramenta para analisar sistemas de controle.

SONI (2011) desenvolveu um trabalho cujo objetivo principal foi a otimização de um uma unidade típica de coqueamento retardado. Neste trabalho, uma simulação

dinâmica da unidade foi obtida utilizando o *software* HYSYS dinâmico e, em seguida, o *software* Aspen Plus EO foi utilizado para otimizar a unidade em estudo. A simulação dinâmica ajudou a entender os eventos que ocorrem na unidade nos momentos de troca de reator. Além disso, o trabalho de SONI (2011) permitiu verificar as mudanças significativas nas vazões dos produtos, temperaturas dos pratos, dentre outros parâmetros do processo, e permitiu identificar os principais controles para manter a especificação dos produtos. O modelo desenvolvido no simulador dinâmico também pode ser usado para calcular os ganhos relativos entre as variáveis controladas e as variáveis manipuladas.

Outro trabalho envolvendo simulação dinâmica foi o de VAKILALROAYAEI *et al.* (2011). Os autores estudaram o comportamento dinâmico de válvulas de segurança durante eventos de bloqueio de válvulas na saída do reator de coque, causando sobre pressão no equipamento. O *software* HYSYS foi utilizado para realizar o estudo. O sistema de alívio dos tambores de coque é diferente de qualquer outro equipamento, pois a descarga da válvula de alívio é alinhada para outro equipamento. Isso é feito porque o fluido aliviado dos tambores de coque está quente e se fosse enviado diretamente para a tocha da unidade, a temperatura elevada acarretaria em um estresse significativo no *header* da tocha. O envio do alívio dos tambores de coque para outro equipamento faz com que a corrente seja primeiramente resfriada antes de seguir para o *header* da tocha. Porém, essa configuração causa uma perturbação na operação do equipamento que está recebendo a descarga da válvula de alívio.

Em vista disso, VAKILALROAYAEI *et al.* (2011) afirmaram que o dimensionamento da válvula de alívio deve ser feito considerando uma rede de válvulas, levando em conta os tambores, as tubulações e o equipamento que irá receber o alívio, levando também em conta sua operação normal. Os autores simularam cenários de bloqueio indevido dos reatores de coque e a simulação previu o aumento de temperatura e a vazão de alívio nos cenários de emergência e permitiu definir a pressão de ajuste das válvulas de alívio do equipamento que recebe o alívio dos tambores.

2.5. Variáveis Operacionais

Quatro variáveis operacionais influenciam na formação de coque de uma UCR: qualidade da carga, temperatura na entrada do reator, pressão no topo do reator e razão de reciclo. As características da carga que afetam a produção de coque são: teor de metais, enxofre, resíduo de carbono, teor de asfaltenos, caráter aromático, densidade e

curva de destilação. O teor de metais e o enxofre definem a qualidade do coque que será produzido. O teor de asfaltenos e o caráter aromático da carga estão relacionados tanto com a qualidade do coque quanto ao rendimento. O resíduo de carbono se relaciona diretamente com o rendimento do coque. A densidade e a curva de destilação definem se a carga é mais leve ou mais pesada, afetando o rendimento de coque.

Quanto maior o resíduo de carbono presente na carga, maior será o rendimento de coque e menor o rendimento de destilados. A quantidade de resíduo de carbono Conradson presente na carga foi classificada por MUÑOZ *et al.* (2013) como sendo a mais importante das variáveis. Segundo os autores, o aumento de 1% em massa dessa propriedade provoca um aumento de 1% em massa no rendimento de coque.

GUO *et al.* (2008) afirmaram que o rendimento de coque está diretamente relacionado ao resíduo de carbono da carga e que aumenta conforme o tipo de compostos presentes na carga na seguinte ordem: saturados < aromáticos < resinas < asfaltenos. TIAN *et al.* (2012) estudaram os efeitos das propriedades da carga e as condições operacionais nos rendimentos dos produtos. Os autores determinaram que o resíduo de carbono e a quantidade de níquel e vanádio da carga teve um efeito na distribuição dos produtos, sendo que quanto maior a presença desses componentes, maior o rendimento de coque e menor o de destilados. Além disso, os autores verificaram que a maior presença de carbonos aromáticos também diminui o rendimento de destilados. Por outro lado, foi verificado que a maior quantidade de compostos saturados na carga aumenta a formação dos produtos líquidos e diminui o rendimento de coque.

Segundo MUÑOZ *et al.* (2013), a temperatura de topo controla a qualidade do coque produzido, a pressão influencia no rendimento de coque e de gás, a razão de reciclo controla o ponto final do gasóleo e a quantidade de resíduo de carbono Conradson da carga afeta o rendimento dos produtos.

Uma maior temperatura na entrada do reator favorece a vaporização dos hidrocarbonetos mais pesados, removendo mais produtos voláteis do coque, melhorando sua qualidade e diminuindo o seu rendimento. MUÑOZ *et al.* (2013) verificaram que, em unidades industriais, um aumento de 15°F (8,3°C) nessa temperatura provoca uma redução de cerca de 1% em massa no rendimento de coque. Os hidrocarbonetos mais pesados retirados do coque pelo aumento da temperatura são incorporados principalmente ao GOP, aumentando o rendimento desse produto. Em geral, é observado um aumento no rendimento de todos os destilados.

O aumento da pressão no topo do reator leva a uma diminuição da vaporização dos hidrocarbonetos mais pesados, que ficam retidos no coque, aumentando o rendimento desse produto. MUÑOZ *et al.* (2013) verificaram que, para um incremento de 5 psi (0,35 kgf/cm²) nessa pressão, o rendimento de coque aumenta 1% em massa. Como a vaporização dos hidrocarbonetos mais pesados é menor, o tempo de residência dessas frações no reator aumenta, favorecendo a conversão desses pesados em frações mais leves. Portanto, o aumento da pressão aumenta os rendimentos dos produtos mais leves e diminui o rendimento de GOP.

A razão de reciclo é a quantidade de reciclo incorporada à carga da unidade, isto é, a vazão de reciclo dividida pela vazão de carga. O reciclo é gerado pela condensação das frações mais pesadas do efluente do reator, onde a presença de metais, contaminantes e resíduo de carbono são maiores que nos destilados mais leves. É composto pela parte final do GOP e pode ser considerado o destilado de pior qualidade. O aumento do reciclo gera uma diminuição do rendimento de GOP e um aumento nos rendimentos de coque e de destilados mais leves.

TIAN *et al.* (2012) verificaram que o aumento da temperatura na entrada e a diminuição da pressão no topo do reator e da razão de reciclo contribuem para o aumento dos rendimentos dos destilados. A pressão é a variável que tem o menor efeito. Os autores observaram que uma diminuição da pressão em 0,03 MPa (0,3 kgf/cm²) contribui com um aumento de 0,6% em média no rendimento de destilados. Para a temperatura, foi observado que o rendimento de destilados aumenta cerca de 2,5% com um aumento de 10°C. Entretanto, o aumento da temperatura é limitado pelo tempo de campanha dos fornos e pela qualidade do coque que se deseja produzir. TIAN *et al.* (2012) avaliaram a razão de reciclo em três pontos: 0%, 15% e 30% e verificaram que o rendimento de destilados aumenta em torno de 3,5% com a diminuição da razão de reciclo em 15%. Segundo os autores, essa prática é bastante utilizada na indústria, porém impacta a qualidade do gasóleo. Para TIAN *et al.* (2012), os efeitos das propriedades da carga no rendimento de destilados são maiores que os efeitos das condições operacionais.

No trabalho de SOUZA (2013), o autor verificou que para uma mesma pressão, os rendimentos de gás, nafta, GOL e GOP aumentaram como o aumento da temperatura. Também foi verificado que para uma mesma temperatura, o aumento da pressão aumenta os rendimentos desses produtos.

2.6. Modelagem do Reator de uma Unidade de Coqueamento Retardado

A modelagem do reator de uma unidade de coqueamento retardado tem sido desenvolvida por diversos autores como BORGES *et al.* (2014, 2015), ZHOU *et al.* (2010 e BOZZANO e DENTE (2005). Os diferentes estudos realizados ao longo dos anos têm buscado definir uma cinética de reação que represente de forma fiel o comportamento de um reator de coqueamento retardado e que consiga prever de forma satisfatória os rendimentos dos produtos, levando em conta a influência das variáveis operacionais como temperatura e pressão do reator e as propriedades da carga.

Apesar do avanço nas pesquisas, existem ainda muitas oportunidades para melhoria nos modelos cinéticos de reações propostas pelos autores citados neste capítulo, tendo em vista que a validade dos modelos cinéticos é restrita a faixas de temperatura e de pressão e a uma certa qualidade de carga. Os modelos são fortemente dependes das propriedades da carga e ainda não há na literatura um modelo que possa ser utilizado com qualquer tipo de carga. Além disso, a maioria dos modelos não leva em conta a formação de coque no interior do reator juntamente com o de destilados.

Assim, neste trabalho, buscou-se desenvolver um modelo cinético que possa representar uma unidade de coqueamento retardado da Petrobras e validar o modelo para diferentes unidades da mesma empresa.

Capítulo 3

Metodologia

A modelagem matemática do reator de coqueamento retardado foi desenvolvida com base no balanço molar das espécies envolvidas nas reações e em equações de equilíbrio líquido-vapor. Os modelos cinéticos de SOUZA (2013) e de DEL BIANCO *et al.* (1993) foram utilizados como referência para descrever as reações de craqueamento térmico e os parâmetros cinéticos foram ajustados buscando-se os rendimentos dos produtos.

O trabalho de SOUZA (2013) foi escolhido como base por apresentar uma cinética simplificada das reações, que foi obtida com dados de planta piloto gerados a partir de cargas de resíduo de vácuo oriundo de petróleos processados pela Petrobras. Já o trabalho de DEL BIANCO *et al.* (1993) foi escolhido como base deste estudo porque apresenta uma cinética simplificada da formação de coque.

O simulador de processos EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) foi utilizado como ferramenta principal para resolver as equações do processo. Também foram utilizados o simulador de processos Petro-SIM e o aplicativo de termodinâmica VRTherm como ferramentas auxiliares para gerar as propriedades dos componentes.

Este capítulo apresenta uma descrição das hipóteses utilizadas para construção do modelo matemático, as equações do processo, a cinética das reações e o método de caracterização dos produtos obtidos nas reações.

3.1. Hipóteses Para Construção do Modelo Matemático

A Figura 3.1 apresenta um desenho esquemático do modelo do reator. Para a modelagem matemática do reator, foram feitas as seguintes considerações ou hipóteses:

1. A carga do reator é composta por resíduo de vácuo e 12% em volume de reciclo. Portanto, a presença do reciclo na carga é considerada, mas o

modelo não permite alterar a quantidade de reciclo, não sendo possível avaliar seu efeito nos rendimentos;

2. O reator é um cilindro perfeito, não sendo considerada a geometria cônica da parte inferior;
3. O reator é adiabático;
4. O sistema é isotérmico;
5. A entrada de carga ocorre na região inferior do cilindro. A frente reacional se mantém na superfície do coque depositado no interior do reator;
6. As reações ocorrem na fase líquida. Os produtos das reações deixam o reator na fase vapor pelo topo enquanto o coque formado se deposita dentro do reator, não havendo formação de produtos líquidos;
7. O volume reacional é constante e tem comportamento de reator de mistura perfeita;
8. O volume reacional no interior do reator opera em estado estacionário.

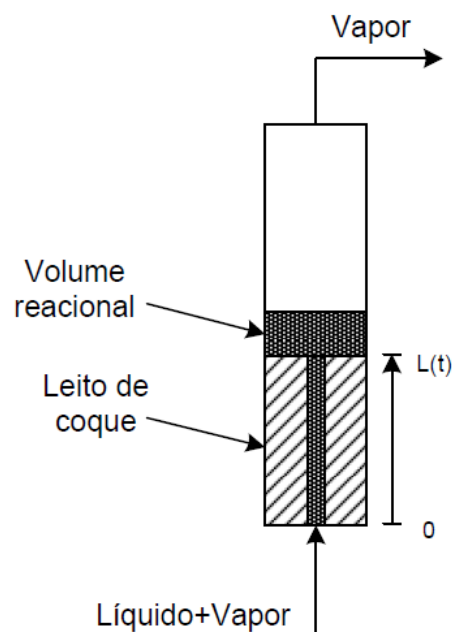


Figura 3.1: Desenho esquemático do reator.

3.2. Cinética das Reações

A quantidade de compostos presentes em resíduos de petróleo faz com que a previsão da cinética das reações de craqueamento térmico seja bastante complexa. Dessa forma, os trabalhos da literatura indicam que fazer simplificações no modelo reacional permite descrever o comportamento do sistema. A metodologia utilizada neste trabalho consiste em separar os componentes da carga em grupos, denominados *lumps*, de acordo com a faixa de temperatura de ebulição desses componentes, e a partir desses grupos propor uma cinética que represente a formação dos produtos das reações.

Como ponto de partida, foi utilizado o modelo desenvolvido por SOUZA (2013). Como já citado no Capítulo 2, o modelo considera reações de primeira ordem e a existência de cinco *lumps*: Gás, Nafta, Gasóleo Leve (GOL), Gasóleo Pesado (GOP) e Resíduo. A Figura 3.2 mostra o mecanismo de reações que envolvem os *lumps* do trabalho de SOUZA (2013) e a Tabela 3.1 mostra os valores dos parâmetros cinéticos desse modelo. SOUZA (2013) parametrizou a equação de Arrhenius da seguinte forma:

$$k_i = \exp \left[-a_i + b_i \left(1 - \frac{T_R}{T} \right) \right] \quad (1)$$

$$E_{a,i} = RT_R b_i \quad (2)$$

$$k_{0i} = \exp(b_i - a_i) \quad (3)$$

em que T_R é a temperatura de referência dos experimentos realizados no trabalho de SOUZA (2013), cujo valor é 753K, i é o índice que identifica a reação de um dado *lump* e a_i e b_i são os parâmetros ajustáveis do modelo de SOUZA (2013) que estão relacionados com a energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial (k_0) e a constante universal dos gases (R).

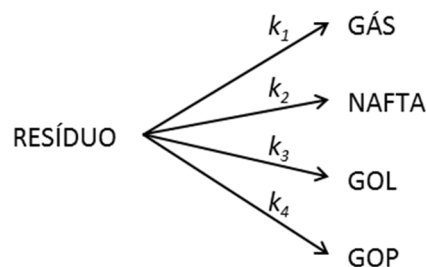


Figura 3.2: Mecanismo cinético proposto por SOUZA (2013).

Tabela 3.1: Parâmetros cinéticos para as reações a 446 kPa de SOUZA (2013).

i	Reações	a	b	E_a (kJ/mol)
1	RESÍDUO \rightarrow GÁS	$1,26 \pm 0,81$	$27,1 \pm 18$	170 ± 110
2	RESÍDUO \rightarrow NAFTA	$3,49 \pm 1,3$	$61,2 \pm 46$	383 ± 290
3	RESÍDUO \rightarrow GOL	$-1,65 \pm 0,14$	$15,4 \pm 2,7$	96 ± 17
4	RESÍDUO \rightarrow GOP	$-1,53 \pm 0,10$	$22 \pm 2,8$	138 ± 17

O modelo de SOUZA (2013) utilizado como referência prevê a formação dos produtos destilados (gás, nafta, GOL e GOP), mas não considera a formação de coque. Além disso, os parâmetros cinéticos estimados para as reações se basearam em dados experimentais de uma planta piloto de craqueamento térmico, que nem sempre são boas representações de uma planta industrial, tendo em vista que são em menor escala e que normalmente contemplam apenas as reações que ocorrem no forno. Dessa forma, a reação de formação do coque foi incluída no modelo.

O mecanismo e os parâmetros cinéticos da formação de coque foram definidos com base no trabalho de DEL BIANCO *et al.* (1993), que está apresentado na Figura 3.3 e na Tabela 3.2. Neste trabalho, os produtos líquidos foram todos agrupados no *lump* destilados e o coque foi obtido a partir de um intermediário, que se forma a partir da carga.



Figura 3.3: Mecanismo de reações proposto por DEL BIANCO *et al.* (1993).

Tabela 3.2: Parâmetros cinéticos de DEL BIANCO *et al.* (1993).

i	Reações	E_a (kJ/mol)	$\ln [k_0 \text{ (min}^{-1}\text{)}]$
1	RESÍDUO \rightarrow DESTILADOS	206,8	31,973
2	RESÍDUO \rightarrow INTERMEDIÁRIO	173,3	25,808
3	INTERMEDIÁRIO \rightarrow COQUE	267,5	40,921

O presente trabalho propõe um novo mecanismo cinético, baseado nos dois modelos previamente descritos e apresentado na Figura 3.4. Assim como o modelo de DEL BIANCO *et al.* (1993), a formação de coque ocorre a partir de um composto intermediário, que é gerado no craqueamento da carga. Isso faz com que a formação de coque seja um pouco mais lenta, simulando o período de indução citados em trabalhos como o de WIEHE (1993) e de YUE *et al.* (2004) e o de DEL BIANCO *et al.* (1993). O craqueamento da carga também gera os *lumps* mais leves, Gás e Nafta, assim como o modelo de SOUZA (2013).

A diferença do mecanismo proposto neste trabalho e os demais modelos cinéticos encontrados na literatura consiste em considerar o GOL e o GOP sendo formados a partir *lump* Intermediário.

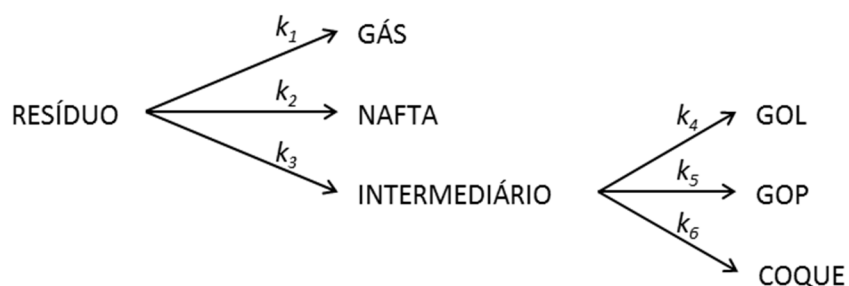


Figura 3.4: Mecanismo cinético proposto neste trabalho.

Os valores das constantes cinéticas k_i do modelo proposto foram estimados com base em dados de rendimento de uma planta industrial. A mesma parametrização desenvolvida por SOUZA (2013), descrita anteriormente, foi adotada aqui e os dados da planta foram utilizados para estimar valores para a_i e b_i para o novo modelo proposto. Como o mecanismo de SOUZA (2013) não prevê a formação de coque, os valores de a e b utilizados como referência foram obtidos a partir da E_a e de k_0 do modelo de DEL BIANCO *et al.* (1993), apresentados na Tabela 3.2.

3.3. Caracterização dos Componentes

Para fazer o ajuste dos parâmetros cinéticos, primeiramente é necessário caracterizar os componentes envolvidos nas reações. Foram definidos sete *lumps*, sendo eles Gás, Nafta, GOL, GOP, Resíduo, Intermediário e Coque. Os cinco primeiros

lumps foram caracterizados pelos seus respectivos pontos de ebulição, utilizando o mesmo critério de SOUZA (2013), como mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Divisão dos *lumps* conforme ponto de ebulição (SOUZA, 2013).

<i>Lump</i>	Ponto de Ebulição (PE)
Gás	Gases até C ₄
Nafta	Líquidos com PE até 150°C
GOL	De 150°C a 400°C
GOP	De 400°C a 525°C
Resíduo	Acima de 525°C

As propriedades dos pseudo-componentes que estão presentes nos *lump* Nafta, GOL e GOP foram obtidas a partir da curva de destilação e da densidade da carga. Para o Gás, foi considerada a composição do gás da unidade. Esses dados foram inseridos no simulador de processos Petro-SIM, onde os *lumps* foram gerados.

O *lump* Intermediário é um componente fictício e possui propriedades que estão entre o GOL e o Resíduo. As propriedades médias deste composto, foi determinada considerando-se uma mistura dos *lumps* GOL, GOP e Coque. Também foi utilizado o Petro-SIM para criar o Intermediário.

Os *lumps* Gás, Nafta, GOL, GOP, Resíduo e Intermediário foram criados no aplicativo de termodinâmica VRTherm e, para isso, foi necessário calcular as seguintes propriedades médias: massa molar, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, fator de compressibilidade crítico, fator acêntrico, pressão de vapor em função da temperatura, calor específico do gás ideal em função da temperatura e calor específico do líquido em função da temperatura. Todas as propriedades foram obtidas no simulador de processos Petro-SIM e foi utilizado o modelo termodinâmico de Peng-Robinson, disponível nesse simulador. O simulador Petro-SIM não calcula o fator acêntrico e, portanto, esta propriedade foi calculada de acordo com a equação:

$$\omega = -1 - \log \left[\frac{p^{sat}(T=0,7T_c)}{P_c} \right] \quad (4)$$

em que ω é o fator acêntrico, P^{sat} é a pressão de vapor calculada para a temperatura de 0,7 vezes a temperatura crítica do componente, T_c é a temperatura crítica e P_c é a pressão crítica.

A pressão de vapor em função da temperatura de todos os *lumps*, exceto do Gás, pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\ln \frac{P_V}{1000} = A \ln T + \frac{B}{T} + C + DT^2 \quad (5)$$

em que P_V é a pressão de vapor em Pa, T é a temperatura em K e A , B , C e D são os parâmetros de ajuste da função.

Foi observado que, para o *lump* Gás, a equação da pressão de vapor não teve um bom ajuste e, portanto, foi utilizada uma equação polinomial de segunda ordem para descrever a relação entre essa propriedade e a temperatura para o Gás.

$$P_V^{Gás} = A + BT + CT^2 \quad (6)$$

Os valores do calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura de todos os *lumps*, exceto do Gás, foram representados pela equação:

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (7)$$

em que c_p é o calor específico em J/mol.K, T é a temperatura em K e A , B , C , D e E são os parâmetros de ajuste da função.

Foi observado que, para o *lump* Gás, o ajuste polinomial de quarta ordem para o calor específico do líquido não é adequado e, portanto, foi utilizada uma equação linear para descrever a relação entre essa propriedade e a temperatura para o Gás.

$$c_{p,liq}^{Gás} = A + BT \quad (8)$$

Os ajustes das curvas de pressão de vapor e do calor específico em função da temperatura foram obtidos para a faixa de temperatura de 400K (127°C) a 800K (527°C).

Essa faixa foi escolhida com base na temperatura de operação do reator, onde a carga entra a, aproximadamente, 485°C e sai com uma temperatura em torno de 425°C.

O Coque é o componente mais pesado da reação e não faz parte do equilíbrio líquido-vapor. Apenas a massa molar e a massa específica desse *lump* foram necessárias para os cálculos. A massa específica do coque foi obtida da Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ), que pode ser encontrada na base de dados da Petrobras e está disponível na Internet¹. Para a massa molar, foi adotado um valor tal que seja maior que a massa molar de todos os demais *lumps* do modelo.

3.4. Modelagem Matemática

3.4.1. Equações do Modelo Cinético

Dado o mecanismo reacional proposto na Figura 3.4, as equações que descrevem as taxas das reações para cada *lump* são dadas por:

$$r_{GAS} = k_1 z_{RES} \quad (9)$$

$$r_{NAFTA} = k_2 z_{RES} \quad (10)$$

$$r_{GOL} = k_3 z_{INTER} \quad (11)$$

$$r_{GOP} = k_4 z_{INTER} \quad (12)$$

$$r_{INTER} = k_5 z_{RES} - (k_3 + k_4 + k_6) z_{INTER} \quad (13)$$

$$r_{COQUE} = k_6 z_{INTER} \quad (14)$$

$$r_{RES} = -(k_1 + k_2 + k_5) z_{RES} \quad (15)$$

em que r é a taxa da reação em s^{-1} , z é a fração mássica do *lump* na fase líquida, k é a constante cinética em s^{-1} .

¹ Acesso em 24/02/2014. Disponível no endereço: <http://www.br.com.br/wcm/connect/048e17d0-1d48-4269-8f68-cf5d74e3f524/fispq-comb-solidos-coque-verde.pdf?MOD=AJPERES&CVID=l1yz0gV&CVID=l1yz0gV&CVID=l1yz0gV&CVID=l1yz0gV&CVID=l1yz0gV&CVID=l1yz0gV&CVID=l1yz0gV>

3.4.2. Equações do Balanço Molar

A equação geral do balanço molar por espécie/*lump* i presente no processo pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa de acúmulo} \\ \text{do} \\ \text{componente } A_i \\ \text{no sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa de alimentação} \\ \text{do} \\ \text{componente } A_i \\ \text{ao sistema} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa de retirada} \\ \text{do} \\ \text{componente } A_i \\ \text{do sistema} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa de formação} \\ \text{do} \\ \text{componente } A_i \\ \text{no sistema} \end{array} \right\} \quad (16)$$

Considerando a hipótese 8, tem-se que a taxa de acúmulo é nula e a equação geral do balanço pode ser simplificada da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa de retirada} \\ \text{do} \\ \text{componente } A_i \\ \text{no sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa de alimentação} \\ \text{do} \\ \text{componente } A_i \\ \text{ao sistema} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa de formação} \\ \text{do} \\ \text{componente } A_i \\ \text{no sistema} \end{array} \right\} \quad (17)$$

Considerando ainda que na saída do reator os componentes estão na fase vapor e que todo o coque formado permanece no interior do reator, o balanço molar para cada *lump*, exceto para o coque é:

$$V \cdot z_{V,i} = F \cdot z_{F,i} + r_i \cdot Vol \cdot \frac{\rho_F}{M_{W_i}} \quad (18)$$

em que V é a vazão de saída do reator em mol/s, $z_{V,i}$ é a fração molar do componente i na fase vapor, F é a vazão de entrada no reator em mol/s, $z_{F,i}$ é a fração molar do componente i na carga, r é a taxa da reação em s^{-1} , Vol é o volume do meio reacional em m^3 , ρ_F é a massa específica da carga em kg/m^3 e M_{W_i} é a massa molar do componente i .

Além do balanço molar por componente, pode-se escrever a equação global do balanço molar:

$$V \cdot M_{W_V} = F \cdot M_{W_F} - r_c \quad (19)$$

em que M_{W_V} é a massa molar do vapor na saída do reator, M_{W_F} é a massa molar da carga e r_c é a taxa de formação de coque em kg/s .

3.4.3. Equações de Formação de Coque

A equação que descreve a formação de coque é dada por:

$$r_c = r_{COQUE} \cdot Vol. \rho_F \quad (20)$$

3.4.4. Equações do Equilíbrio Líquido-Vapor

As equações do equilíbrio líquido-vapor utilizadas estão definidas e disponíveis no simulador de processos EMSO. As propriedades termodinâmicas dos componentes envolvidos no equilíbrio líquido-vapor foram obtidas pelos modelos de Peng-Robinson.

O equilíbrio líquido-vapor pode ser definido pela equação da igualdade das fugacidades:

$$f_i^V = f_i^L \quad (21)$$

em que f_i^V é a fugacidade do componente i na fase vapor e f_i^L é a fugacidade do componente i na fase líquida.

3.5. **Resolução do Modelo Matemático e Comparação com Dados da Planta**

Uma planta industrial típica de coqueamento retardado possui instrumentos de medição que possibilitam medir as seguintes variáveis do reator: pressão na entrada e na saída, temperatura da carga, temperatura do vapor na saída do reator, as temperaturas ao longo da parede e o nível de coque. Além disso, possui medidores de vazões que permitem obter os rendimentos dos produtos.

No modelo em estudo, a pressão foi utilizada como variável de controle, sendo mantida no mesmo valor da planta. Como o modelo considera o sistema isotérmico, e as reações já se iniciam no forno, a temperatura de reação foi considerada como sendo o mesmo valor da temperatura da carga. O simulador de processos EMSO foi utilizado para resolver as equações de balanço molar, de formação de coque e de equilíbrio líquido-vapor descritas neste capítulo.

Os dados da planta utilizados para o ajuste do modelo são referentes a um dia de operação normal de uma unidade de coqueamento retardado. Apenas uma amostragem da carga e dos produtos foi feita para obtenção das propriedades (densidade e curva de destilação). Os rendimentos da planta foram utilizados para obter os parâmetros a e b do modelo cinético descrito na Seção 3.2 deste capítulo.

Os valores do parâmetro a foram ajustados para que os rendimentos do modelo fossem os mais próximos possíveis aos rendimentos da planta, pela abordagem dos mínimos quadrados ponderados. A função objetivo utilizada, $S(a)$, que é formado pela soma dos quadrados dos erros multiplicada por um peso, que é o inverso da variância experimental. A equação é dada por:

$$S(a) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{\sigma_j^2} [y_j(a) - y_j^{planta}]^2 \quad (22)$$

em que $S(a)$ é a função objetivo, a é o parâmetro a ser ajustado σ é a variância experimental, $y(a)$ é o rendimento do modelo e y^{planta} é o rendimento da planta.

Esse método está disponível do simulador EMSO, sendo necessário informar ao simulador o valor final dos rendimentos de cada produto, quais variáveis o método precisa ajustar para alcançar os rendimentos desejados e qual a faixa de valores das variáveis o simulador deve buscar a solução. Como não foi possível obter a variância experimental, os pesos foram atribuídos arbitrariamente pelo EMSO.

O parâmetro b foi ajustado de forma diferente, pois o método não conseguiu fazer a estimativa com poucos dados para este parâmetro. Os valores de b foram variados manualmente para se obter o comportamento esperado do rendimento dos produtos em função da temperatura.

Após obtenção dos parâmetros cinéticos, o modelo foi testado com dados de períodos diferentes de operação da mesma planta e com dados de unidades de coqueamento retardado de diferentes refinarias. Além da validação com outros dados, o modelo foi testado com diferentes valores de temperatura com o objetivo de avaliar a variação dos rendimentos dos *lumps*.

3.6. Modelagem Dinâmica Isotérmica

Uma modelagem dinâmica foi iniciada com base no modelo em estado estacionário obtido neste trabalho. No modelo dinâmico, além das hipóteses 1 a 6, descritas a seção 3.1, foram feitas as seguintes considerações:

1. O tempo de reação é de 18h;
2. O volume reacional varia com o tempo e tem comportamento de reator de mistura perfeita;
3. A cinética das reações para o modelo dinâmico é a mesma considerada no modelo estacionário;
4. As propriedades dos *lumps* envolvidos são as mesmas consideradas no modelo estacionário.

3.6.1. Equações do Modelo Dinâmico

O Balanço molar para o modelo dinâmico inclui o termo de acúmulo da Equação (16), sendo escrito da seguinte forma:

$$\frac{dN_i}{dt} = Fz_{F,i} - Vz_{V,i} + r_i Vol \frac{\rho_F}{Mw_i} \quad (23)$$

$$N_i = N_L z_{L,i} + N_V z_{V,i} \quad (24)$$

$$Vol = N_L v_L + N_V v_V \quad (25)$$

$$\sum_{i=1}^C z_{L,i} = 1 \quad (26)$$

$$\sum_{i=1}^C z_{L,i} = \sum_{i=1}^C z_{V,i} \quad (27)$$

em que N_i é o número de mols do componente i , N_L é o número total de mols da fase líquida, N_V é o número total de mols da fase vapor, v_L é o volume específico molar da fase líquida, v_V é o volume específico molar da fase vapor, z_L é a fração molar do componente na fase líquida, z_V é a fração molar do componente na fase vapor e Vol é o volume reacional em m^3 .

O volume reacional, no caso do modelo dinâmico, depende do tempo e pode ser escrito em função do nível do reator (L):

$$\frac{dVol}{dt} = A \frac{dL}{dt} = \frac{r_c}{\rho_{coque}} \quad (28)$$

3.7. Modelagem Dinâmica Não-Isotérmica

Após o desenvolvimento do modelo dinâmico isotérmico, a influência da temperatura foi incluída. Para isso, é necessário escrever o balanço de energia para o reator, que pode ser escrita pela equação geral a seguir.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo} \\ \text{de energia} \\ \text{no reator} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{calor} \\ \text{adicionado} \\ \text{na alimentação} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{calor} \\ \text{retirada} \\ \text{na saída} \end{array} \right\} \pm \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de calor} \\ \text{gerado ou} \\ \text{consumido} \\ \text{na reação} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{calor} \\ \text{removido} \\ \text{pela camisa} \end{array} \right\} \quad (29)$$

Como o sistema foi considerado adiabático, não há remoção de calor pela camisa e o último termo da equação pode ser cancelado. O balanço de energia é dado por:

$$\frac{dE}{dt} = F \cdot h_F - V \cdot h_V - \frac{r_c \cdot h_c}{M_{wc}} + Vol \cdot \rho_F \cdot \sum_{i=1}^6 r_i \cdot (-\Delta H_i) \quad (30)$$

$$E = N_L \cdot h_L + N_V \cdot h_V - P \cdot Vol \quad (31)$$

em que E é a energia interna em J, F é a vazão de entrada no reator em mol/s, V é a vazão de saída do reator em mol/s, Vol é o volume do meio reacional em m^3 , ρ_F é a massa específica da carga em kg/m^3 , h_F é a entalpia da corrente de entrada em J/mol, h_V é a entalpia da fase vapor em J/mol, h_L é a entalpia da fase líquida em J/mol, h_c é a entalpia do coque formado em J/mol, P é a pressão do reator em Pa e ΔH é o calor de reação em J/kg.

O balanço de energia foi adicionado ao modelo no EMSO. O calor de reação foi considerado constante e foi obtido com base na entalpia de formação dos *lumps* gerados no Petro-SIM. Um controlador de pressão foi inserido no modelo para manter a pressão em controle durante o tempo de reação, manipulando uma válvula na saída do reator.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo contém os dados do processo das unidades utilizadas para ajuste e validação do modelo, a caracterização em *lumps* envolvidos na reação, os resultados do ajuste dos parâmetros cinéticos e a comparação com os rendimentos de diferentes plantas industriais de coqueamento retardado.

4.1. Dados de Processo

A Tabela 4.1 apresenta as dimensões do reator e os dados de processo de uma planta industrial utilizados no modelo.

Tabela 4.1: Dimensões do reator e dados de processo de uma unidade industrial.

Diâmetro do reator (m)	8,1
Altura do reator (cone + cilindro) (m)	21
Pressão na entrada (kgf/cm ²)	4
Pressão na saída (kgf/cm ²)	2,4
Temperatura na entrada (°C)	485
Temperatura de saída (°C)	438

Os rendimentos médios dos produtos utilizados para o ajuste do modelo estão mostrados na Tabela 4.2. As propriedades físicas do coque consideradas estão mostrados na Tabela 4.3.

A vazão de carga da unidade é composta por 5000 m³/d de resíduo de vácuo, cujas propriedades estão mostradas na Tabela 4.4. A curva de destilação informada corresponde à curva de Pontos de Ebulição Verdadeiros (PEV). O reciclo corresponde a 600 m³/d (12% em volume em relação à carga), gerando a carga combinada.

A composição dos gases é informada na Tabela 4.5.

Tabela 4.2: Rendimentos dos produtos de uma planta industrial.

Produto	Rendimentos (% em massa)
Gás	6,54
Nafta	9,32
GOL	36,04
GOP	21,95
Coque	24,13
Resíduo	2,01

Tabela 4.3: Propriedades do coque utilizadas no modelo.

Massa molar do coque (kg/kmol)	1400
Massa específica do coque (kg/m ³)	850

Tabela 4.4: Propriedades do resíduo de vácuo.

Densidade 20°C/4°C	1,0064	
	% volume	T (°C)
	PIE	372,5
	5	460,4
	10	507,7
Curva de Destilação (PEV)	30	571,5
	50	615,4
	70	664,3
	90	695,1
	95	709,1
	PFE	733,3

Tabela 4.5: Composição do gás.

Componente	% molar
Metano	45,84
Eteno	1,51
Etano	9,33
Propeno	4,50
Propano	8,63
1-Buteno	1,64
Isobuteno	1,42
Trans-2-buteno	0,66
Cis-2-buteno	0,48
Isobutano	0,96
Butano	4,28
1,3-Butadieno	0,04
Hidrogênio	14,72
Nitrogênio	0,98
Oxigênio	0,02
Monóxido de Carbono	1,11
Dióxido de Carbono	0,39
Sulfeto de Hidrogênio	3,49

4.2. Caracterização em *Lumps*

As propriedades médias para cada *lump* estão listadas na Tabela 4.6 e foram utilizadas para criar os componentes no aplicativo termodinâmico VRTherm.

Tabela 4.6: Propriedades médias dos *lumps*.

<i>Lump</i>	Gás	Nafta	GOL	GOP	Intermediário	Resíduo
Massa Molar (g/mol)	23,96	94,30	213,30	419,10	483	675,2
Pressão Crítica (kPa)	4214	3270	2031	1379	1298	1142
Temperatura Crítica (K)	230,4	537,9	737,3	927,5	956,0	1071,0
Volume Crítico (m ³ /kmol)	0,1308	0,3685	0,7405	1,1970	1,2650	1,5350
Fator de Compressibilidade Crítico	0,2876	0,2694	0,2454	0,2141	0,2065	0,1968
Fator Acêntrico	0,0269	0,0612	0,1729	0,8079	0,9927	1,1077

4.2.1. Curvas de Calor Específico para o *Lump* Gás

A curva de calor específico do gás ideal em função da temperatura e o ajuste polinomial de quarta ordem para os dados do lump Gás são apresentados na Figura 4.1.

Para o calor específico do líquido, somente foi possível obter valores para temperaturas abaixo de 300K (27°C), devido a limitações nos métodos de cálculo do simulador Petro-SIM. Portanto, para se obter a curva da propriedade na faixa de temperatura desejada (400K a 800K), foi necessário fazer uma extrapolação no ajuste.

Primeiramente, foi avaliado a extrapolação do polinômio de quarta ordem, inicialmente escolhido para ajustar o calor específico de todos os *lumps*. As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam o resultado encontrado para este primeiro passo. Observa-se que a extrapolação do polinômio de quarta ordem para temperaturas acima de 600K tende a elevar bastante o valor do calor específico, o que não é esperado para o comportamento dessa propriedade, quando comparada à tendência para os demais *lumps*.

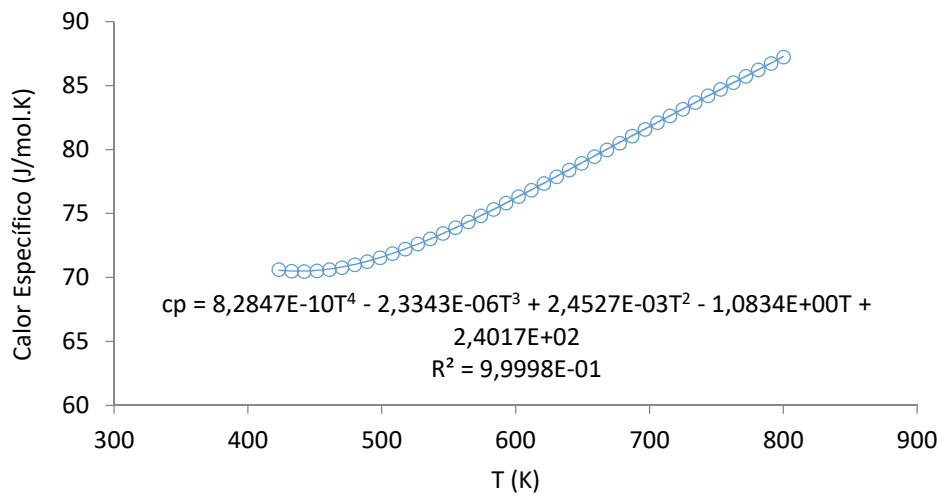


Figura 4.1: Calor específico do gás ideal para o *lump* Gás em função da temperatura e ajuste polinomial de quarta ordem.

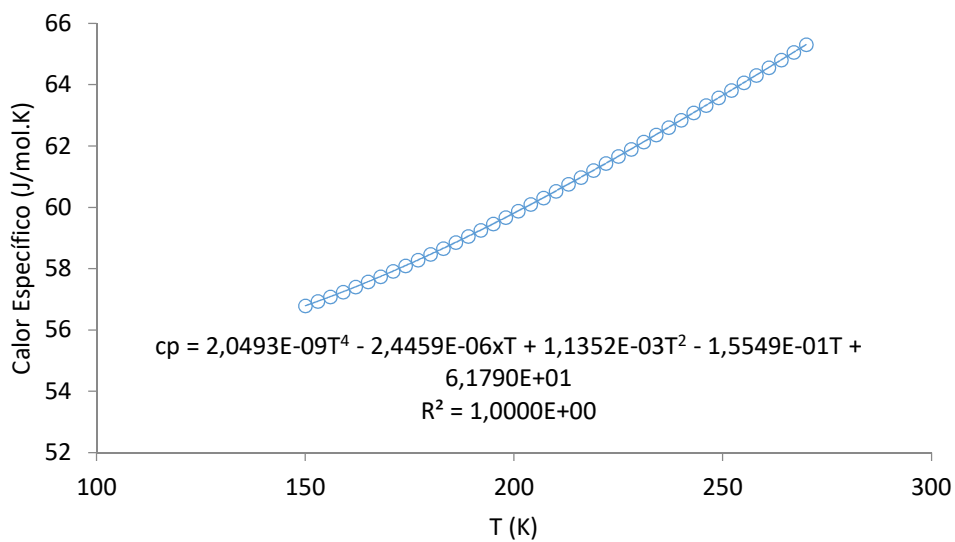


Figura 4.2: Ajuste polinomial de 4ª ordem para o calor específico do líquido do *lump* Gás em função da temperatura.

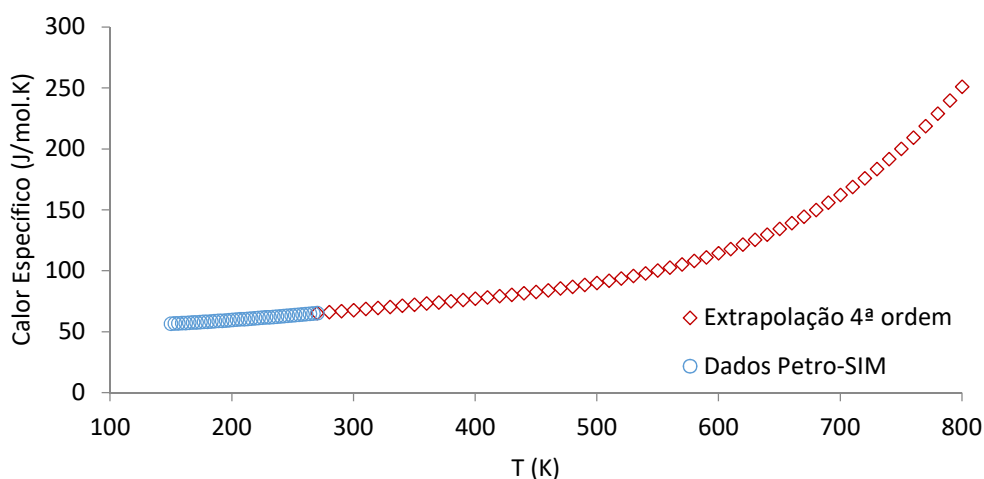


Figura 4.3: Extrapolação do polinômio de 4ª ordem para temperaturas mais elevadas.

Portanto, o ajuste polinomial de quarta ordem não se mostrou adequado para o *lump* Gás. Assim, foram avaliados os ajustes polinomiais e as respectivas extrapolações de primeira, segunda e terceira ordem, que podem ser vistos na Figura 4.4.

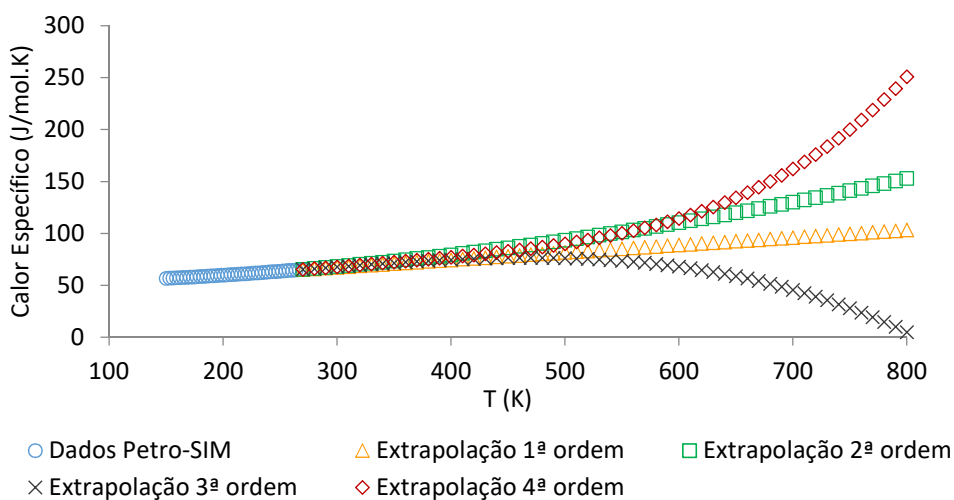


Figura 4.4: Extrapolações com diferentes funções para temperaturas mais elevadas.

A análise da Figura 4.4 permite concluir que a extrapolação que melhor representa o comportamento do calor específico é a de primeira ordem, pois o aumento do calor específico do líquido para temperaturas acima de 600K é mais suave. A Figura 4.5 apresenta o resultado final do ajuste de primeira ordem para o calor específico do

líquido para o *lump* Gás em função da temperatura e os dados extrapolados desse ajuste.

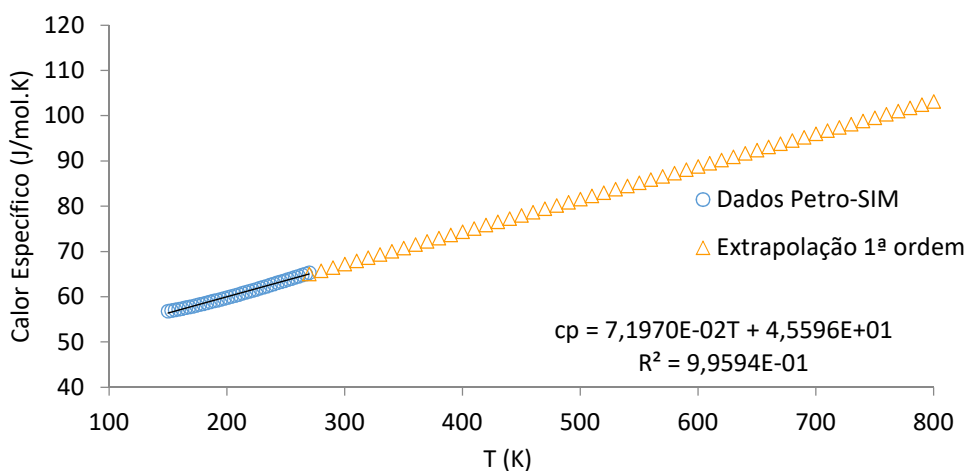


Figura 4.5: Ajuste polinomial de 1ª ordem para o calor específico do líquido do *lump* Gás em função da temperatura e extrapolação para temperaturas elevadas.

4.2.2. Curva de Pressão de Vapor do *Lump* Gás

O *lump* Gás é formado pelos componentes leves até C4, como mencionado na Tabela 3.3. Fazem parte desses componentes compostos como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, monóxido de carbono, dentre outros.

Durante a geração de valores de pressão de vapor no Petro-SIM, foi observado que a presença do hidrogênio na composição do Gás altera o comportamento desta propriedade em função da temperatura. Espera-se que a pressão de vapor aumente com o aumento da temperatura, porém, quando o hidrogênio está presente na mistura de gases, o comportamento da pressão de vapor é invertido, passando a diminuir com o aumento da temperatura. A Figura 4.6 apresenta este comportamento quando a molécula de hidrogênio é considerada e quando é retirada da mistura.

Em função deste comportamento, foi decidido retirar o hidrogênio do *lump* Gás. Além do hidrogênio, foram retirados também os gases inorgânicos existentes na mistura que compõe o gás. Dessa forma, apenas os hidrocarbonetos leves foram considerados para o ajuste da curva de pressão de vapor. Como esses gases inorgânicos não participam das reações, a ausência deles na mistura de gases não irá afetar os rendimentos dos produtos.

Além disso, por limitações do simulador Petro-SIM, somente foi possível obter valores para temperaturas abaixo de 300K (27°C). Portanto, para se obter a curva da propriedade na faixa de temperatura mais elevadas (400K a 800K), foi necessário fazer uma extrapolação no ajuste. O primeiro ajuste, apresentado na Figura 4.7 considerou a equação logarítmica da pressão de vapor como feito para os demais *lumps*.

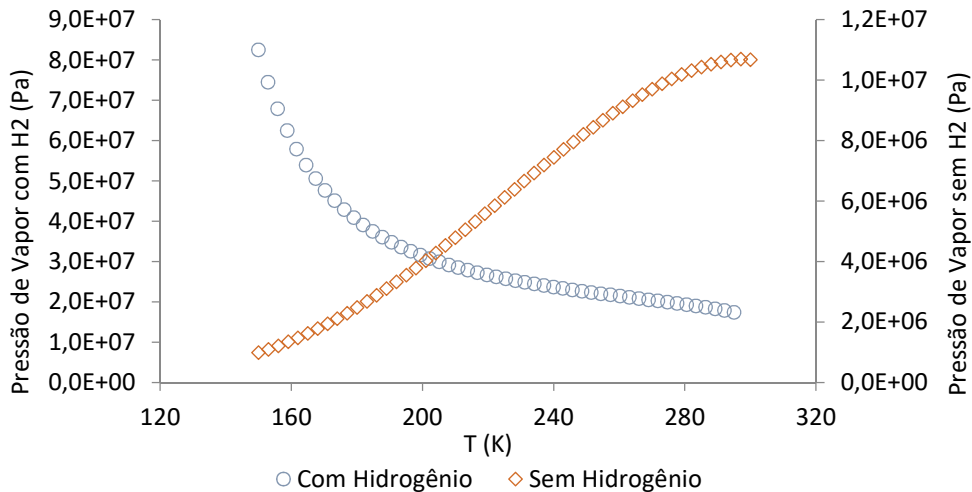


Figura 4.6: Pressão de vapor do *lump* Gás considerando a presença de hidrogênio na composição e desconsiderando o hidrogênio.

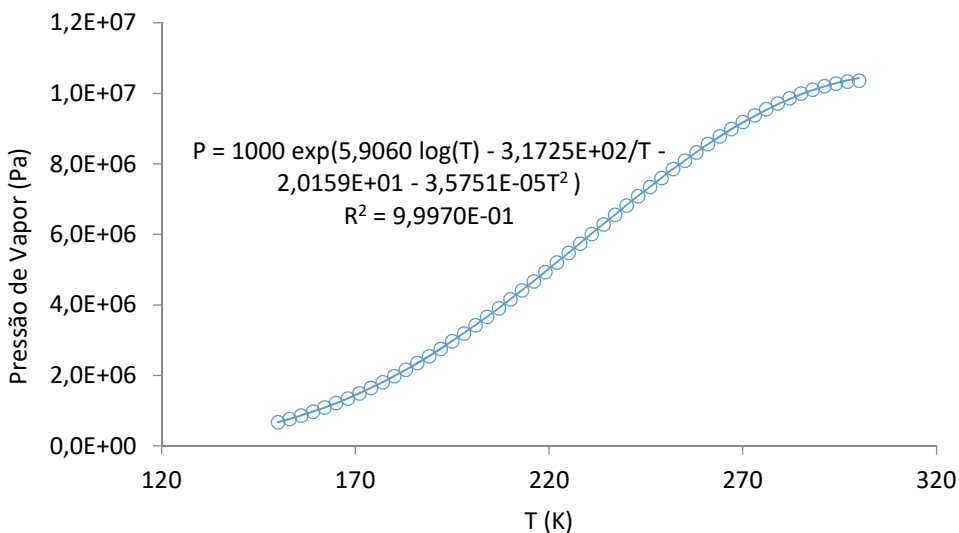


Figura 4.7: Ajuste da pressão de vapor do *lump* Gás com equação logarítmica.

Fazendo uma extrapolação da função ajustada para temperaturas mais elevadas, obteve-se o resultado da Figura 4.8. Verifica-se que, apesar de a equação logarítmica apresentar um bom ajuste para os valores da pressão de vapor, quando a extrapolação é feita, a equação não representa adequadamente o comportamento da propriedade.

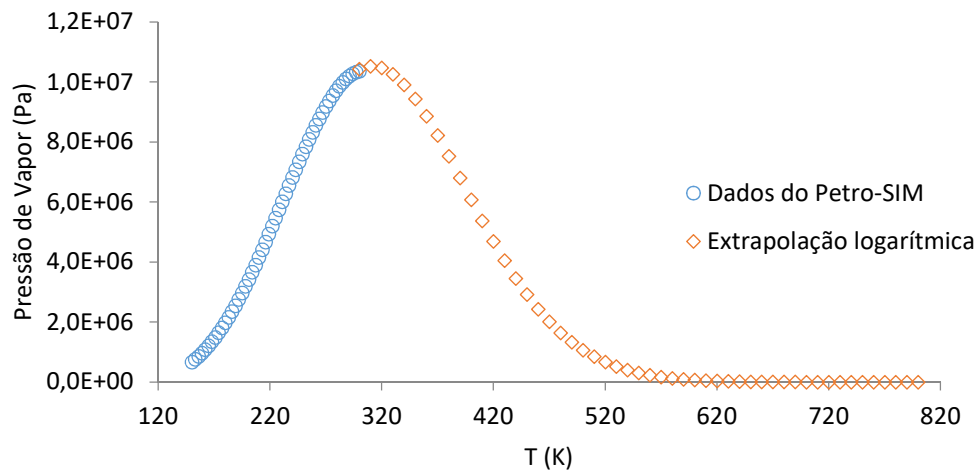


Figura 4.8: Extrapolação da pressão de vapor do *lump* Gás com equação logarítmica.

Portanto, foram avaliadas as funções de primeira, segunda, terceira e quarta ordem, de modo a obter aquela que gerasse uma boa extrapolação para a pressão de vapor a temperaturas mais elevadas. A Figura 4.9 e a Figura 4.10 apresentam os gráficos com os diferentes ajustes. Pode-se verificar que as extrapolações de primeira e de segunda ordem são bem próximas e que os coeficientes de correlação (R^2) de ambas as funções são bastante parecidos, sendo maior para o polinômio de segunda ordem. Os resultados das extrapolações de terceira e de quarta ordem não têm sentido, pois levam a pressão de vapor para valores negativos.

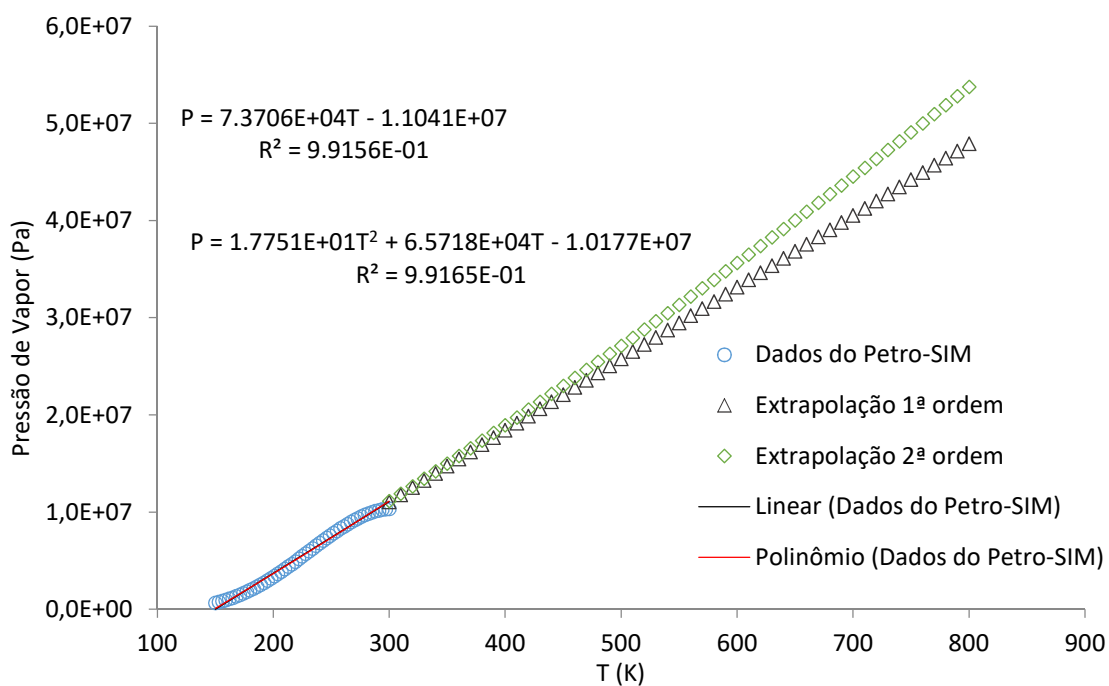


Figura 4.9: Extrapolação para temperaturas elevadas dos ajustes polinomiais de 1ª e 2ª ordens para a pressão de vapor do *lump* Gás em função da temperatura.

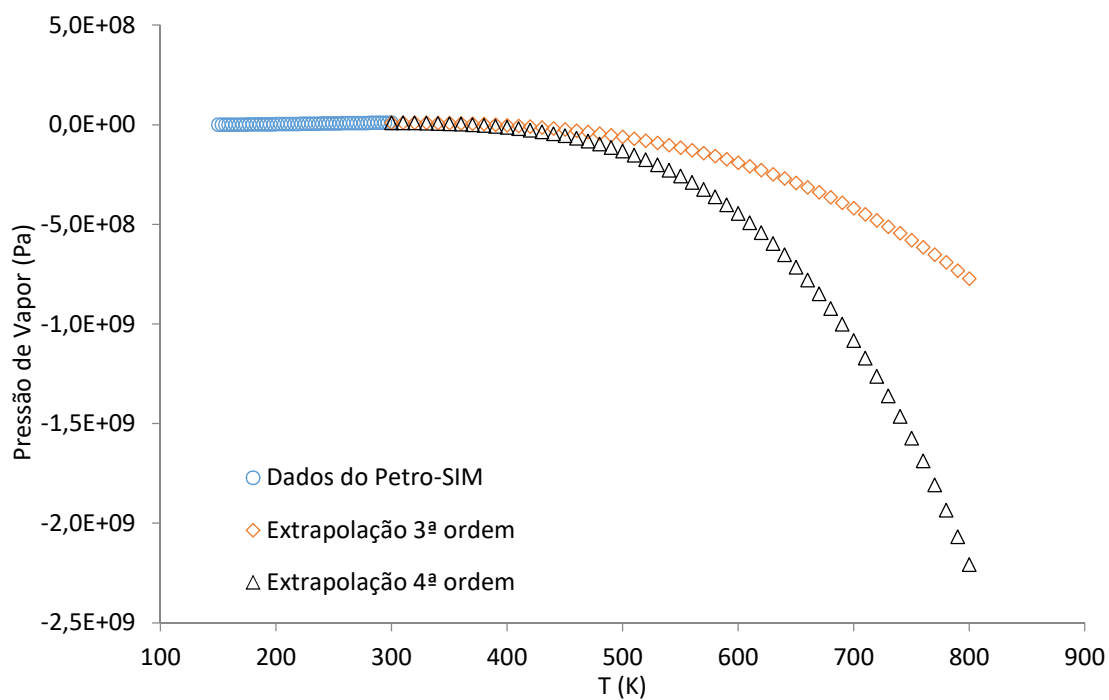


Figura 4.10: Extrapolação para temperaturas elevadas dos ajustes polinomiais de 3ª e 4ª ordens para a pressão de vapor do *lump* Gás em função da temperatura.

Também foi avaliado se as funções polinomiais de primeira e de segunda ordem apresentaram resultados coerentes com outros modelos termodinâmicos. Para os modelos termodinâmicos de Margules, Antoine e Wilson, foi possível obter os valores da pressão de vapor a temperaturas elevadas no Petro-SIM. A Figura 4.11 mostra a pressão de vapor desses modelos e os dados das extrapolações das funções de primeira e de segunda ordem, onde se verifica que os dois ajustes resultam em uma boa aproximação para o cálculo da propriedade do *lump* Gás, pois apresenta valores na região do modelo de Wilson e de Margules. Decidiu-se, portanto, por adotar a função polinomial de segunda ordem.

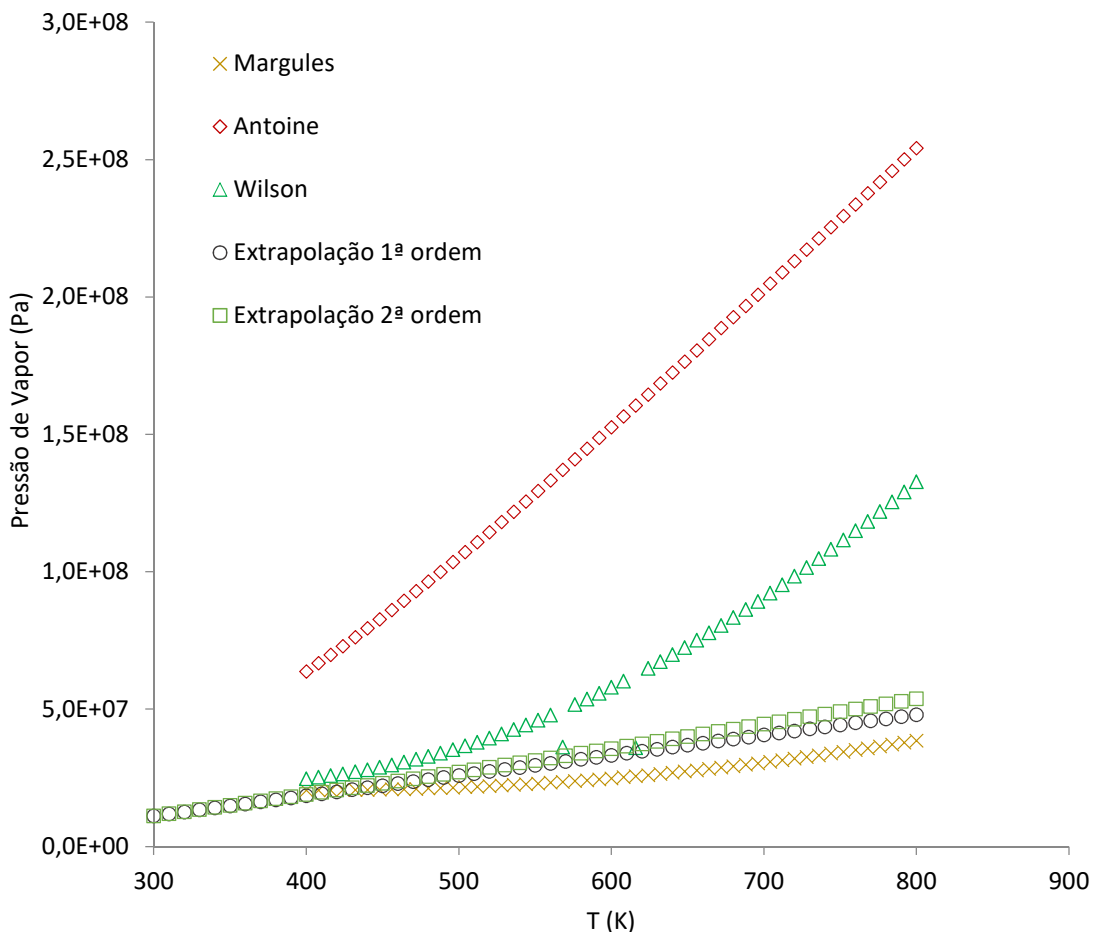


Figura 4.11: Comparação entre a pressão de vapor gerada no Petro-SIM para os modelos termodinâmicos de Margules, Antoine e Wilson com as equações dos ajustes polinomiais de 1ª e 2ª ordens para a pressão de vapor do *lump* Gás em função da temperatura.

4.2.3. Curvas de Calor Específico para os Demais *Lumps*

As Figuras 4.12 a 4.16 apresentam os resultados dos ajustes das curvas de calor específico do gás ideal e do líquido para os *lumps* Nafta, GOL, GOP, Intermediário e Resíduo.

Observa-se que a função polinomial de quarta ordem apresentou um ótimo ajuste para todos os componentes. Pode-se verificar também que o calor específico do líquido é sempre maior que o calor específico do gás ideal.

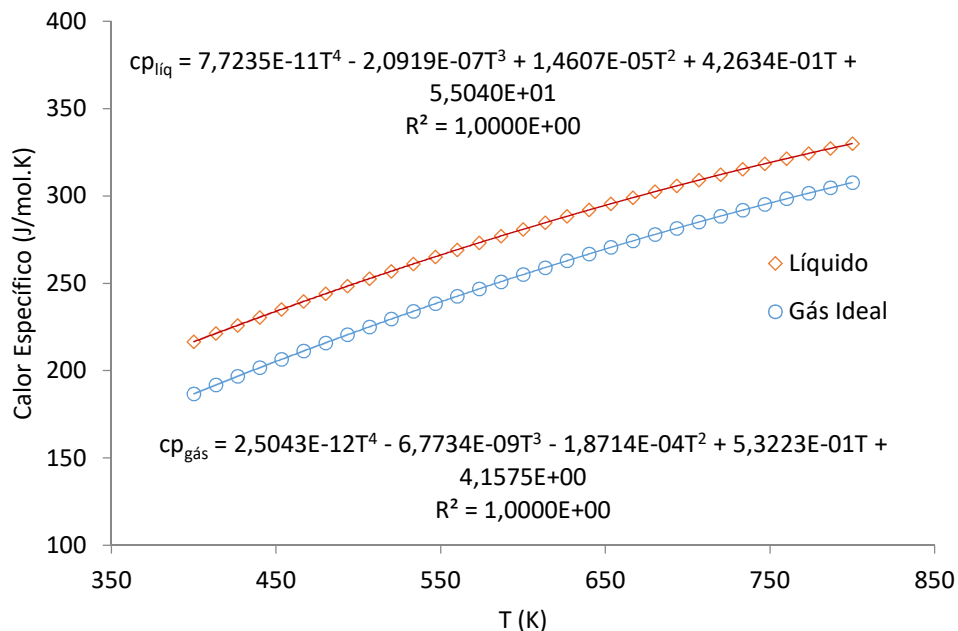


Figura 4.12: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Nafta e ajuste polinomial de quarta ordem.

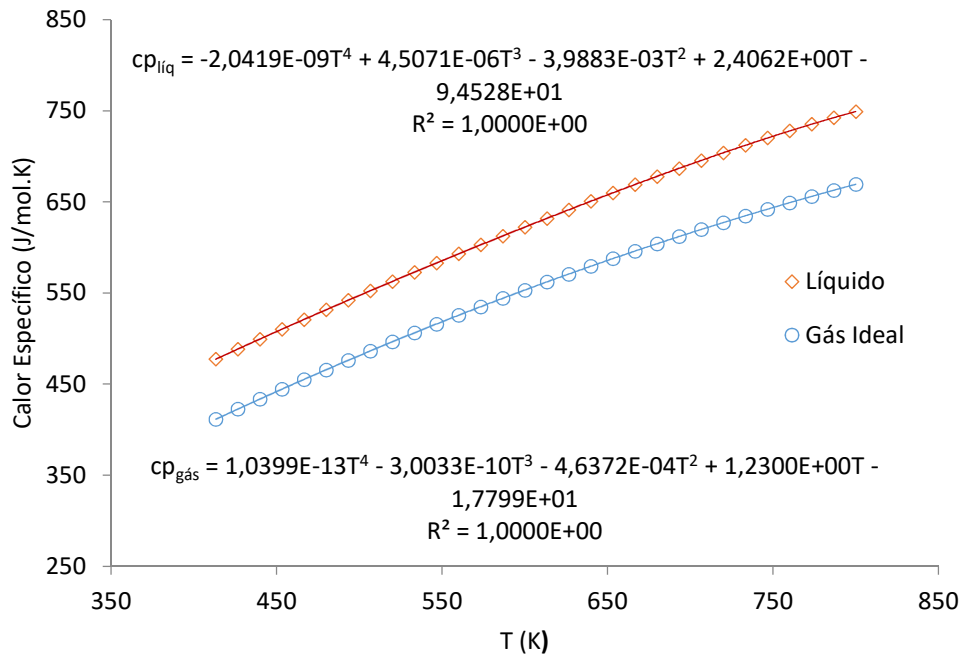


Figura 4.13: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* GOL e ajuste polinomial de quarta ordem.

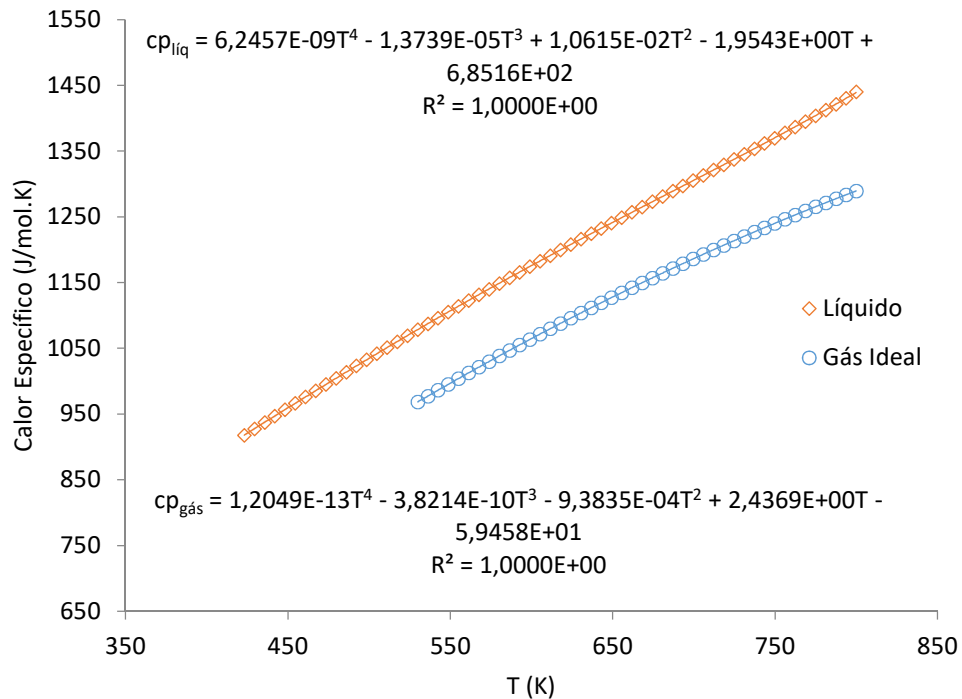


Figura 4.14: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* GOP e ajuste polinomial de quarta ordem.

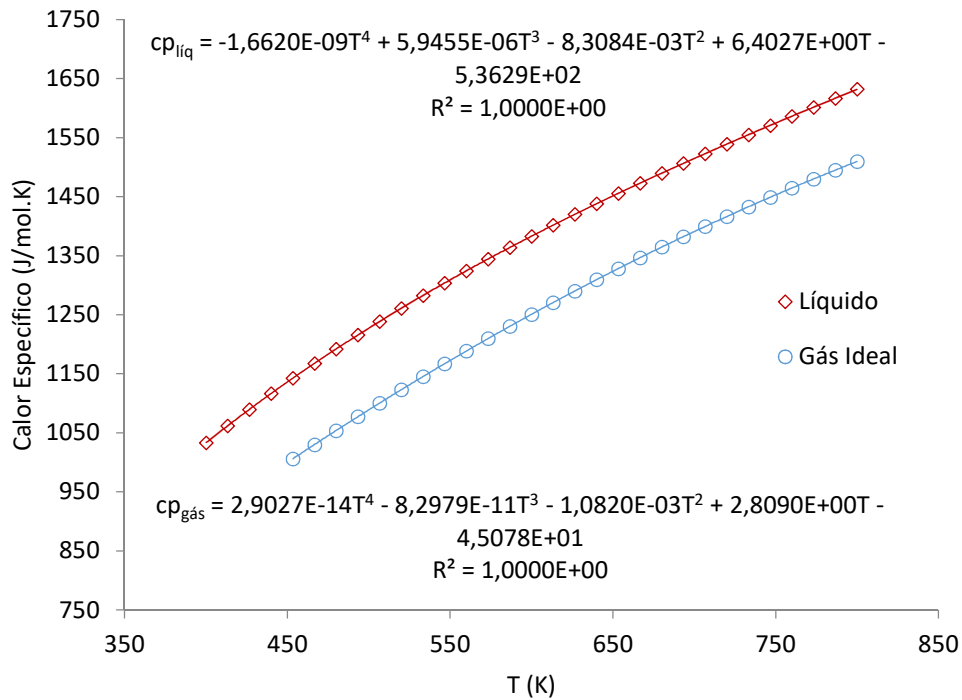


Figura 4.15: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Intermediário e ajuste polinomial de quarta ordem.

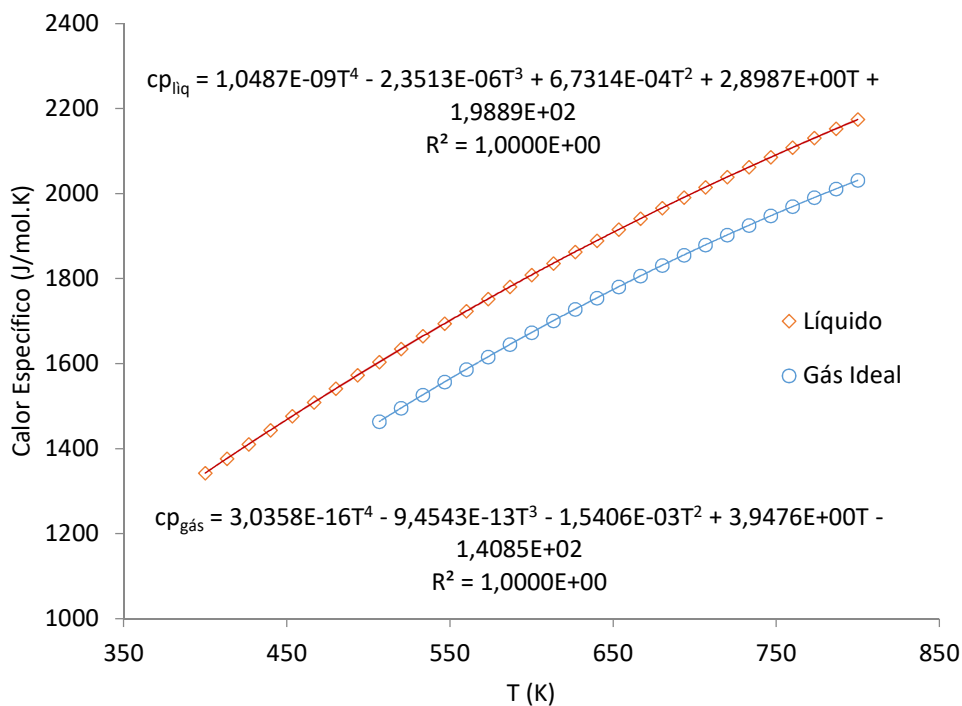


Figura 4.16: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Resíduo e ajuste polinomial de quarta ordem.

4.2.4. Curvas de Pressão de Vapor para os demais *Lumps*

As Figuras 4.17 a 4.21 apresentam os resultados dos ajustes das curvas de pressão de vapor para os *lumps* Nafta, GOL, GOP, Intermediário e Resíduo. Observa-se que a equação escolhida para representar a propriedade apresentou um bom ajuste.

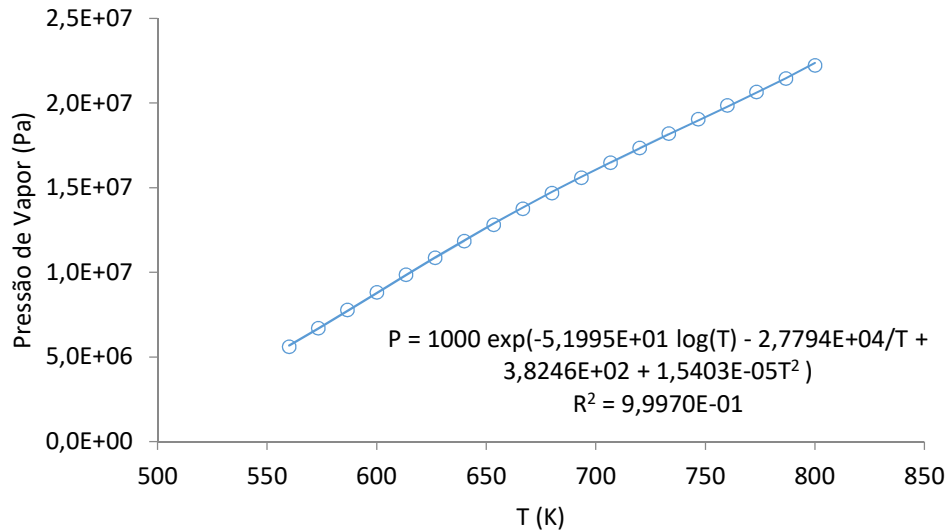


Figura 4.17: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Nafta e equação de ajuste.

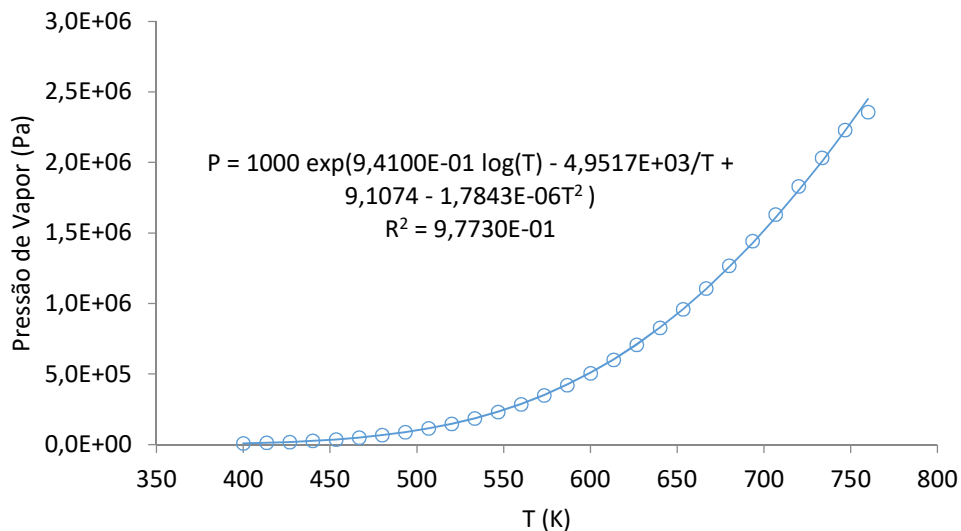


Figura 4.18: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* GOL e equação de ajuste.

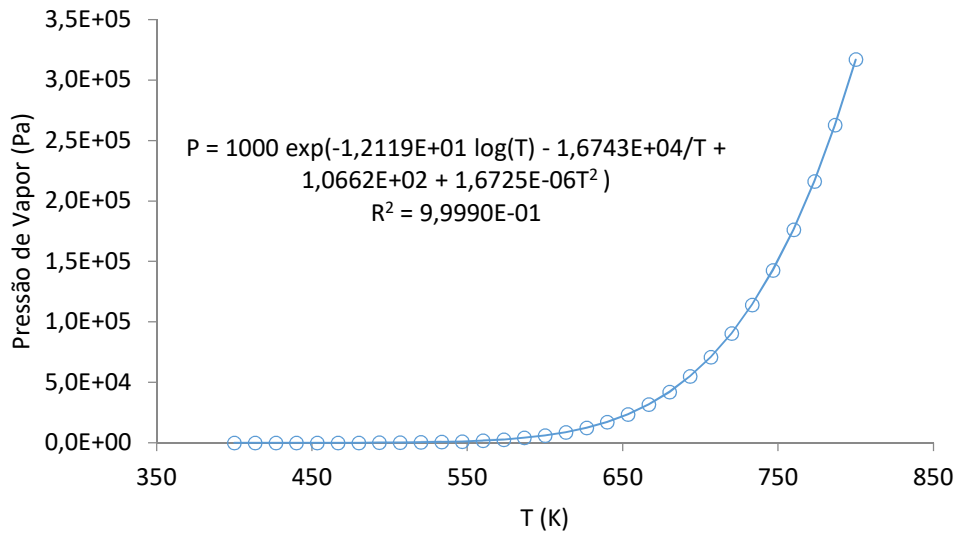


Figura 4.19: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* GOP e equação de ajuste.

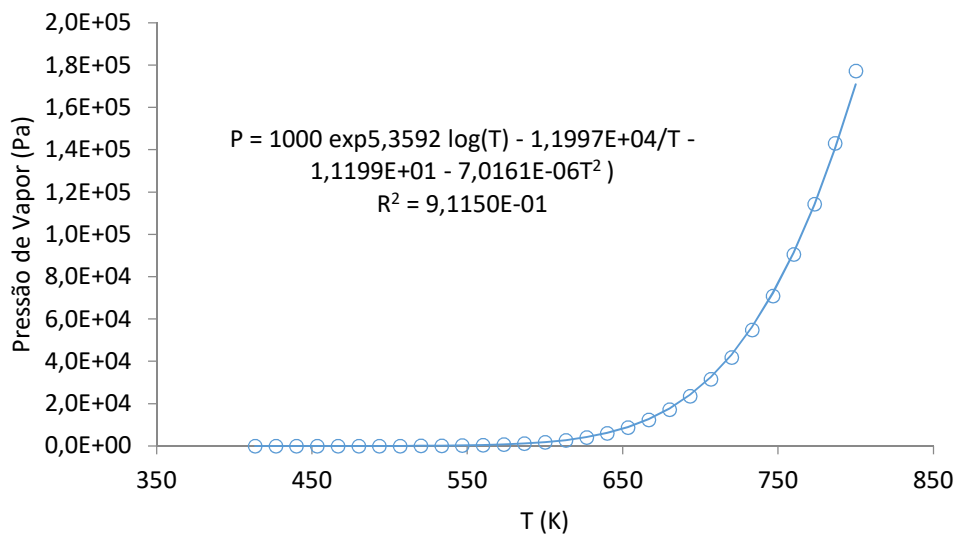


Figura 4.20: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Intermediário e equação de ajuste.

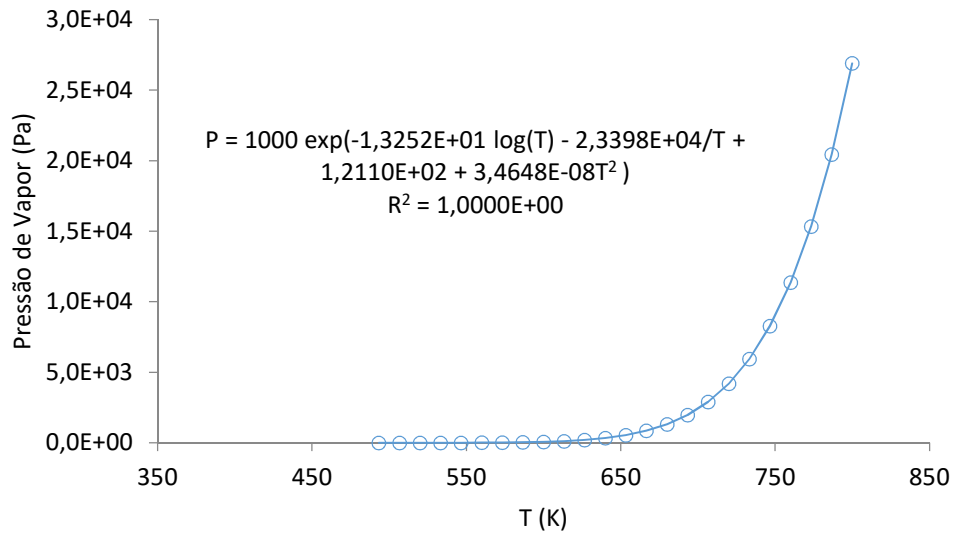


Figura 4.21: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Resíduo e equação de ajuste.

4.3. Ajuste dos Parâmetros Cinéticos

O resultado do ajuste dos parâmetros cinéticos, conforme a metodologia apresentada no Capítulo 3, é mostrado na Tabela 4.7. A tabela também apresenta os valores de energia de ativação obtidos a partir da equação 2 apresentada no Capítulo 3.

Tabela 4.7: Parâmetros cinéticos ajustados.

i	Reações	a	b	E_a (kJ/mol)
1	RESÍDUO → GÁS	-0,8174	35,4	221,6
2	RESÍDUO → NAFTA	-0,8844	61,2	383,1
3	RESÍDUO → INTERMEDIÁRIO	-3,9279	29,8	186,6
4	INTERMEDIÁRIO → GOL	-0,8241	41,0	256,7
5	INTERMEDIÁRIO → GOP	-0,1585	40,0	250,4
6	INTERMEDIÁRIO → COQUE	-0,9382	30	187,8

Os resultados da energia de ativação estão coerentes com os valores encontrados na literatura. Por exemplo, no trabalho de SINGH *et al.* (2005), os autores obtiveram, para dois tipos de resíduo na faixa de temperatura de 400 a 430°C, valores de energia de ativação de 195 kJ/mol e 270 kJ/mol para a formação de gás, 309 kJ/mol e 495 kJ/mol para a formação de gasolina (equivalente à nafta), 203 kJ/mol e 235 kJ/mol para a formação de GOL e 72 kJ/mol e 157 kJ/mol para a formação de gasóleo de vácuo (equivalente ao GOP). Comparando-se também com as energias de ativação dos trabalhos de SOUZA (2013) e de DEL BIANCO *et al.* (1993) apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.2, verifica-se que os valores estão na mesma ordem de grandeza.

Os rendimentos obtidos pelo modelo com os parâmetros cinéticos ajustados são mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Resultado dos rendimentos da planta com o modelo ajustado.

<i>Lump</i>	Rendimentos da planta (% em massa)	Rendimentos do modelo (% massa)	Erro (%)
GAS	6,54	6,50	0,67
NAFTA	9,32	9,30	0,21
GOL	36,04	36,00	0,11
GOP	21,95	21,90	0,21
COQUE	24,13	24,10	0,14
RESÍDUO	2,01	2,20	-9,23

Verifica-se que, como o rendimento da planta foi utilizado para encontrar os valores dos parâmetros cinéticos, o erro pode ser considerado bem pequeno. Apenas o *lump* Resíduo apresentou um erro maior que os demais, pois o seu rendimento foi obtido pela diferença entre 100% e a soma dos demais rendimentos. Portanto, o valor encontrado no modelo para o rendimento do Resíduo inclui o rendimento do Intermediário, tendo em vista que, numa planta industrial, não é possível obter o rendimento do *lump* Intermediário.

4.4. Validação do Modelo em Outras Unidades

Como forma de validação, o modelo foi testado com dados de períodos diferentes de operação da mesma planta e com dados de diferentes refinarias. Os dados do reator e do processo das diferentes refinarias estão dispostos na Tabela 4.9. Foram escolhidas unidades com reatores de dimensões semelhantes e condições operacionais próximas.

Tabela 4.9: Dimensões do reator e dados de processo das unidades industriais utilizadas na validação do modelo.

	UCR 1*	UCR 2	UCR 3
Diâmetro do reator (m)	8,1	8,1	8,1
Altura do reator (cone + cilindro) (m)	21	28,4	28,4
Pressão na entrada (kgf/cm ²)	4,3	4,6	5,3
Pressão na saída (kgf/cm ²)	2,7	3,4	3,7
Temperatura na entrada (°C)	486	480	480
Temperatura de saída	438	432	430

* Mesma unidade utilizada no ajuste do modelo, com condições operacionais e qualidade da carga diferentes.

Toda a caracterização em *lumps* apresentada na Seção 4.2 foi desenvolvida para cada conjunto de dados coletados. Para a UCR 1, foi obtido um dado para a caracterização além do que foi utilizado na construção do modelo. Para a UCR 2, apenas um dado foi obtido. Já para a UCR 3, foi possível obter informações para a caracterização de três cargas em momentos diferentes da operação da unidade, sendo possível fazer três testes no modelo. Os resultados da caracterização de cada caso estão apresentados no Apêndice A.

Os resultados obtidos para as unidades testadas estão listados nas Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12. Para a UCR 1, que é a mesma unidade utilizada para a construção do modelo, observa-se que, para uma carga diferente da que foi utilizada no ajuste do modelo, os erros são maiores, porém ainda satisfatórios, exceto pelo GOP, que apresentou uma previsão de rendimentos maior do que a desejada em cerca de 21%. O Resíduo também apresentou um erro maior, mas já era esperado, tendo em vista que o Intermediário está contabilizado neste rendimento.

Na UCR 2, os maiores erros foram no GOL, GOP e Coque. Já na UCR 3, o Caso 1 apresentou um erro maior na previsão do GOP e Resíduo, o Caso 2, no Gás, GOP e Resíduo e para o Caso 3, as previsões com maiores erros foram para os *lumps* GOL, GOP e Resíduo.

Tabela 4.10: Resultado dos rendimentos da UCR 1.

<i>Lump</i>	Rendimento da planta (% massa)	Rendimento do modelo (% massa)	Erro (%)
GÁS	6,39	6,86	-7,38
NAFTA	9,55	10,37	-8,54
GOL	37,18	35,88	3,48
GOP	17,79	21,55	-21,09
COQUE	25,50	22,59	11,41
RESÍDUO	3,59	2,75	23,31

Tabela 4.11: Resultado dos rendimentos da UCR 2.

<i>Lump</i>	Rendimento da planta (% massa)	Rendimento do modelo (% massa)	Erro (%)
GÁS	6,71	6,76	-0,76
NAFTA	8,29	8,94	-7,89
GOL	47,84	35,06	26,70
GOP	12,71	21,41	-68,35
COQUE	19,81	23,59	-19,05
RESÍDUO	4,64	4,24	8,54

Tabela 4.12: Resultado dos rendimentos da UCR 3.

<i>Lump</i>	Caso 1			Caso 2			Caso 3		
	<i>Planta</i> (% m)	<i>Modelo</i> (% m)	<i>Erro</i> (%)	<i>Planta</i> (% m)	<i>Modelo</i> (% m)	<i>Erro</i> (%)	<i>Planta</i> (% m)	<i>Modelo</i> (% m)	<i>Erro</i> (%)
GÁS	7,10	6,67	6,06	8,96	6,61	26,25	7,47	6,77	9,36
NAFTA	9,20	9,31	-1,28	10,20	9,30	8,80	9,63	9,91	-2,87
GOL	36,59	36,04	1,51	39,45	35,23	10,69	44,22	36,23	18,07
GOP	17,14	21,37	-24,69	12,90	20,84	-61,59	10,95	21,72	-98,38
COQUE	25,10	23,28	7,26	23,63	24,24	-2,57	23,78	22,21	6,58
RESÍDUO	4,87	3,33	31,73	4,86	3,78	22,29	3,95	3,16	20,05

Pode-se observar que a previsão de rendimento de GOP apresenta o maior erro em todos os casos testados nas três as unidades, sendo que, em todos os casos, o rendimento desse *lump* calculado pelo modelo foi maior que o rendimento da planta industrial.

Com base nos resultados dos testes realizados para validação, pode-se afirmar que os resultados da previsão dos rendimentos pelo modelo proposto foram satisfatórios, tendo em vista as considerações feitas no desenvolvimento do modelo,

tais como, a criação do *lump* intermediário, a temperatura constante da reação e a utilização de propriedades médias para representar os reagentes e os produtos.

4.5. Análise de Sensibilidade do Modelo

As Figuras 4.22 a 4.26 apresentam os resultados dos rendimentos dos *lumps* a diferentes temperaturas. Verifica-se que, os rendimentos de Gás, Nafta, GOL e GOP aumentam e o rendimento de Coque diminui com o aumento da temperatura. Esse comportamento é esperado porque o aumento da temperatura provoca o aumento da vaporização dos componentes mais pesados e, também, aumentam as taxas das reações. Como a energia de ativação da reação de formação do coque proposta no modelo é a menor delas, o aumento da temperatura favorece mais as reações de formação dos *lumps* mais leves do que a reação de formação do Coque.

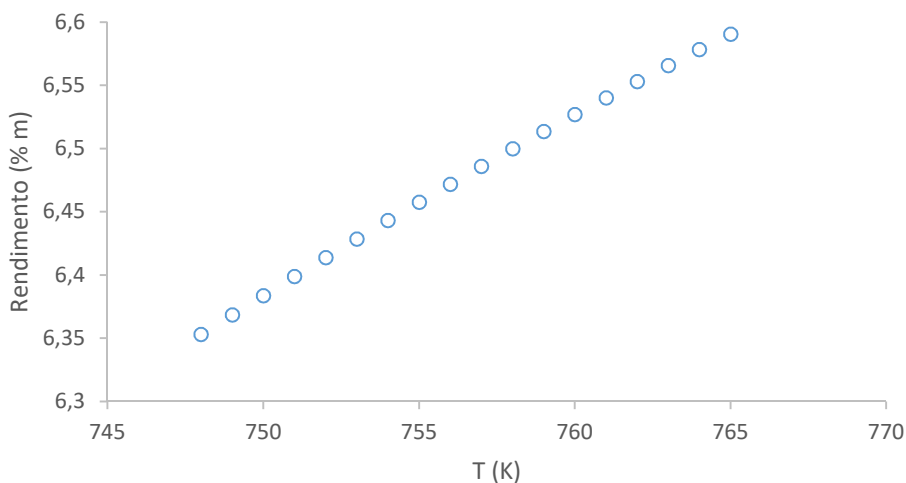


Figura 4.22: Rendimento do *lump* Gás em função da temperatura.

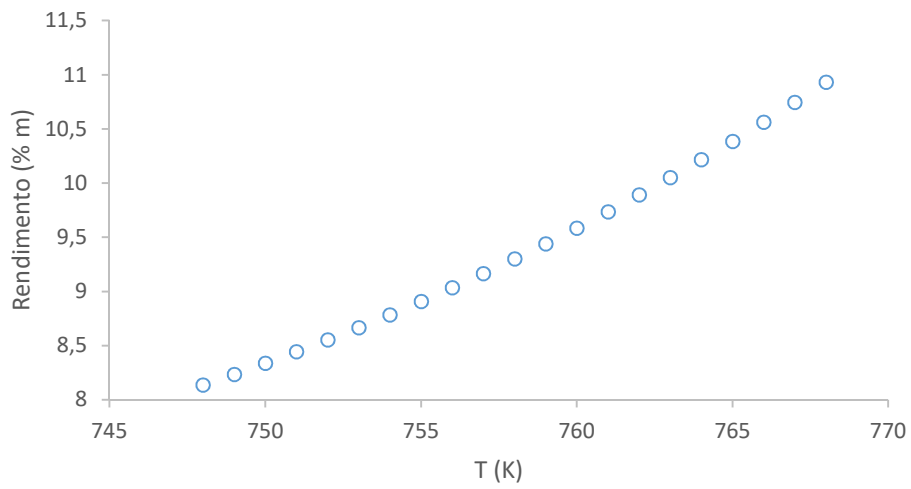


Figura 4.23: Rendimento do *lump* Nafta em função da temperatura.

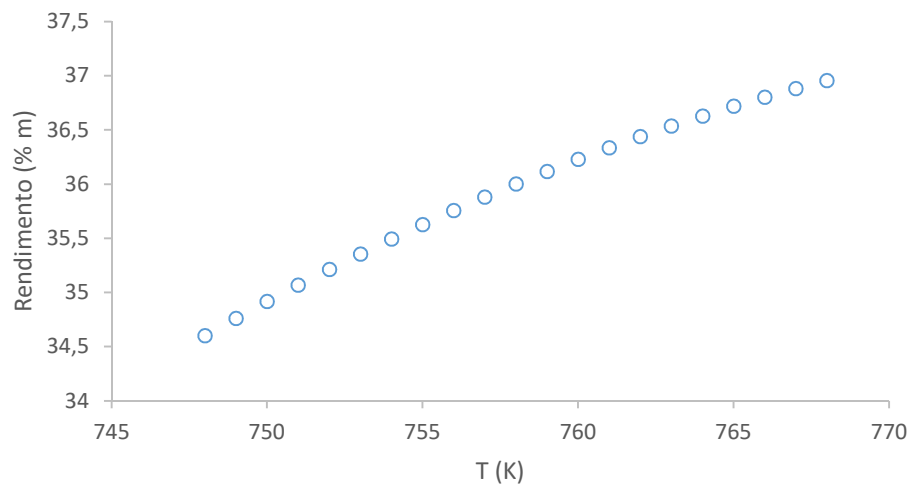


Figura 4.24: Rendimento do *lump* GOL em função da temperatura.

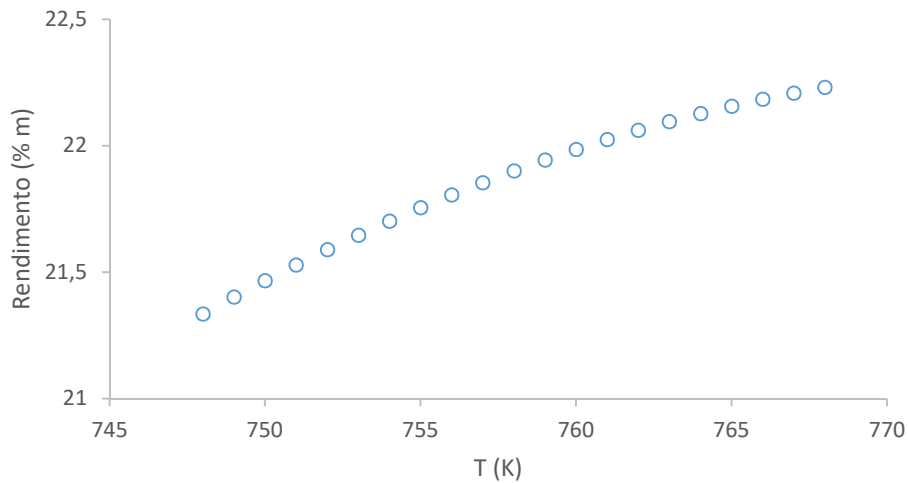


Figura 4.25: Rendimento do *lump* GOP em função da temperatura.

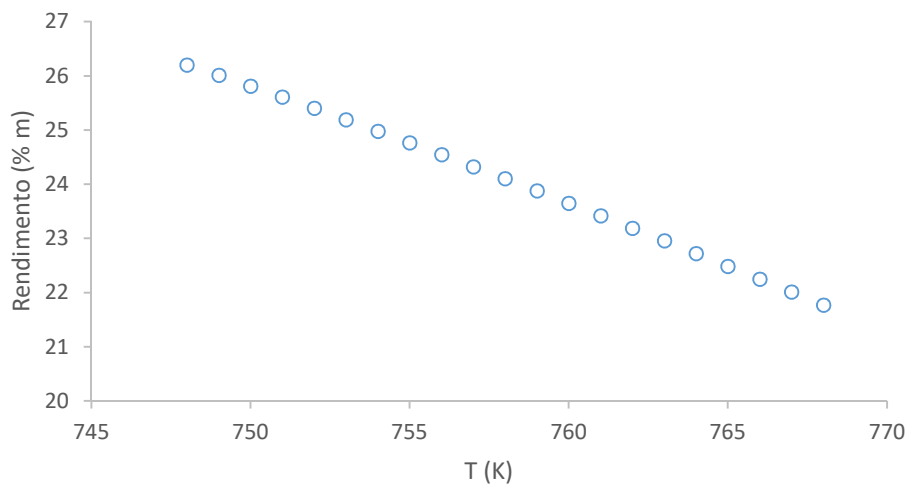


Figura 4.26: Rendimento do *lump* Coque em função da temperatura.

Não foi possível observar a influência da pressão no resultado dos rendimentos. Como as propriedades dos *lumps* foram calculadas em função da temperatura, a pressão praticamente não alterou o perfil de rendimentos obtidos. Também não foi possível avaliar a influência da razão de reciclo nos rendimentos dos produtos, pois o modelo não possui a flexibilidade para alterar essa variável. Apenas com um modelo completo da unidade seria possível fazer esse tipo de análise.

4.6. Resultados do Modelo Dinâmico Isotérmico

A Tabela 4.13 apresenta os resultados dos rendimentos dos produtos para o modelo dinâmico. Verifica-se que os rendimentos foram bastante satisfatórios, com erros menores que 10% para todos os produtos.

Tabela 4.13: Resultados dos rendimentos do modelo dinâmico isotérmico.

<i>Lump</i>	Rendimentos da planta (% em massa)	Rendimentos do modelo (% massa)	Erro (%)
GAS	6,54	6,36	2,75
NAFTA	9,32	8,60	7,72
GOL	36,04	35,41	1,76
GOP	21,95	21,65	1,37
COQUE	24,13	25,29	-4,79
RESIDUO	2,01	2,00	0,75

As Figuras 4.27 a 4.33 mostram o comportamento dinâmico dos rendimentos dos produtos ao longo do tempo. Pode-se verificar que o reator atinge o estado estacionário antes de três horas de reação. Para os *lumps* GOL e GOP, o estado estacionário é atingido em aproximadamente duas horas e para os demais produtos, em cerca de uma hora. Esse resultado está de acordo com o trabalho realizado por ZHOU *et al.* (2010), cujo tempo encontrado para as reações atingirem o estado estacionário foi cerca de duas horas. Pode-se observar que a dinâmica inicial dos rendimentos depende da condição inicial, que foi adotada de forma arbitrária.

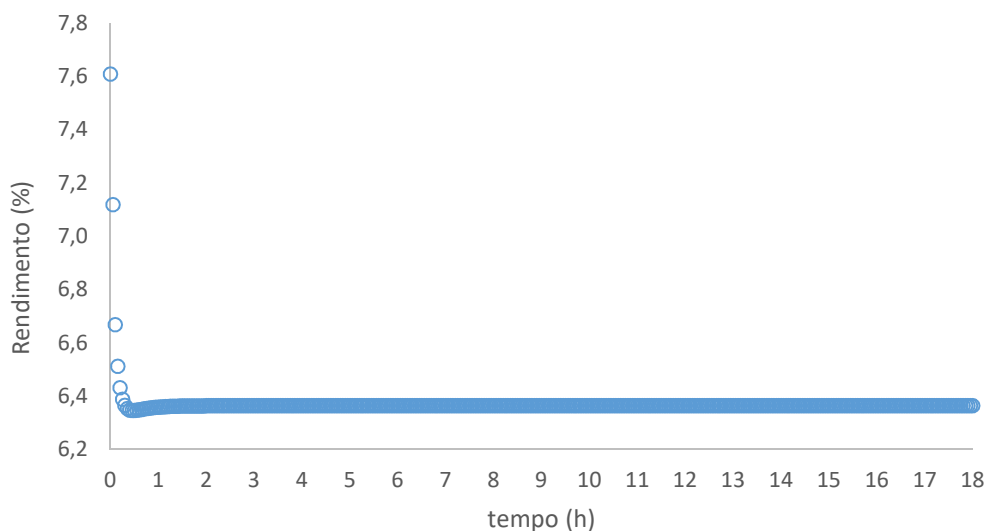


Figura 4.27: Rendimento do *lump* Gás em função do tempo de reação.

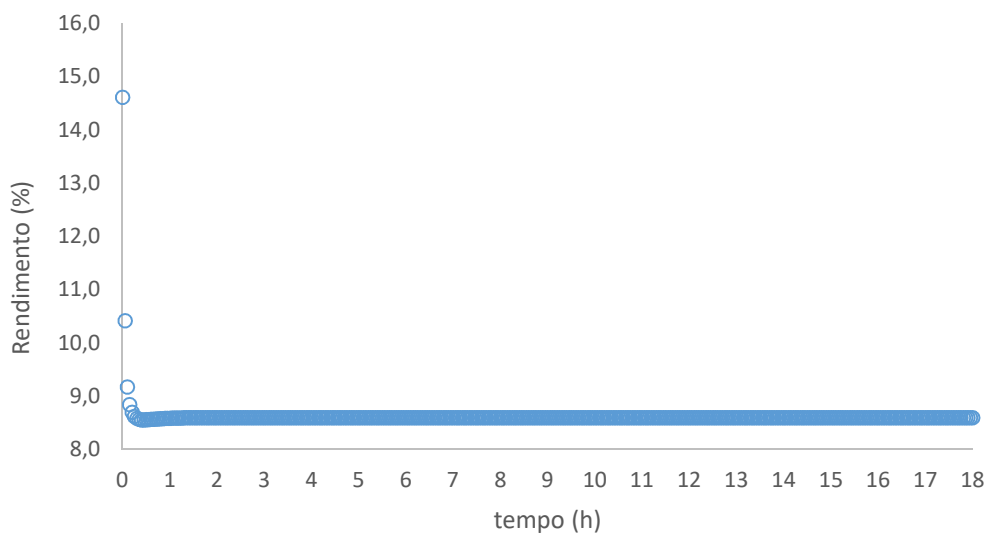


Figura 4.28: Rendimento do *lump* Nafta em função do tempo de reação.

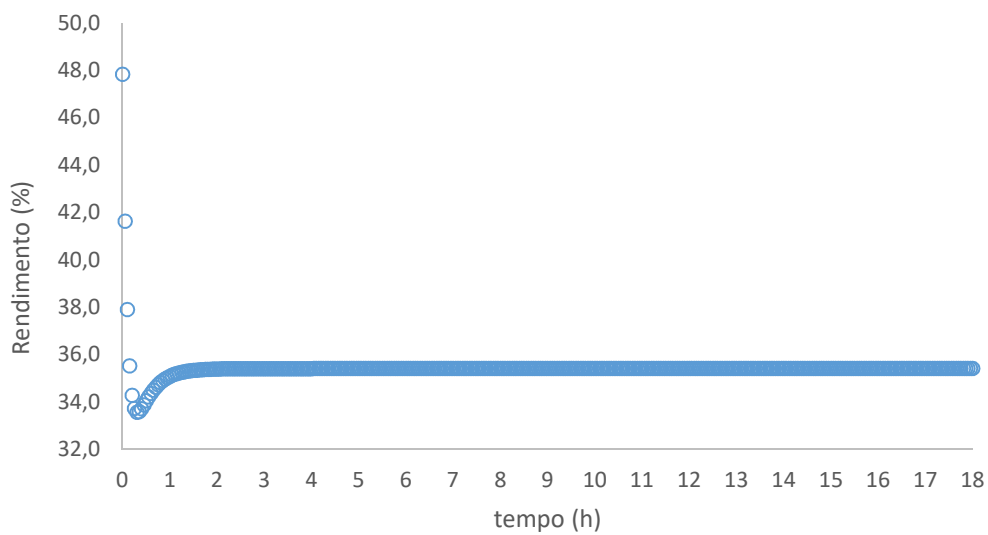


Figura 4.29: Rendimento do *lump* GOL em função do tempo de reação.

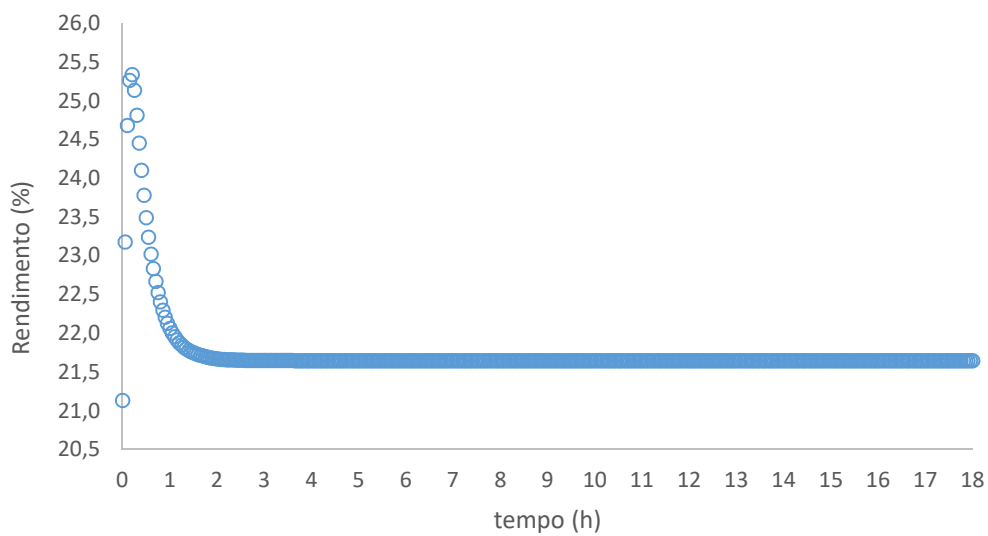


Figura 4.30: Rendimento do *lump* GOP em função do tempo de reação.

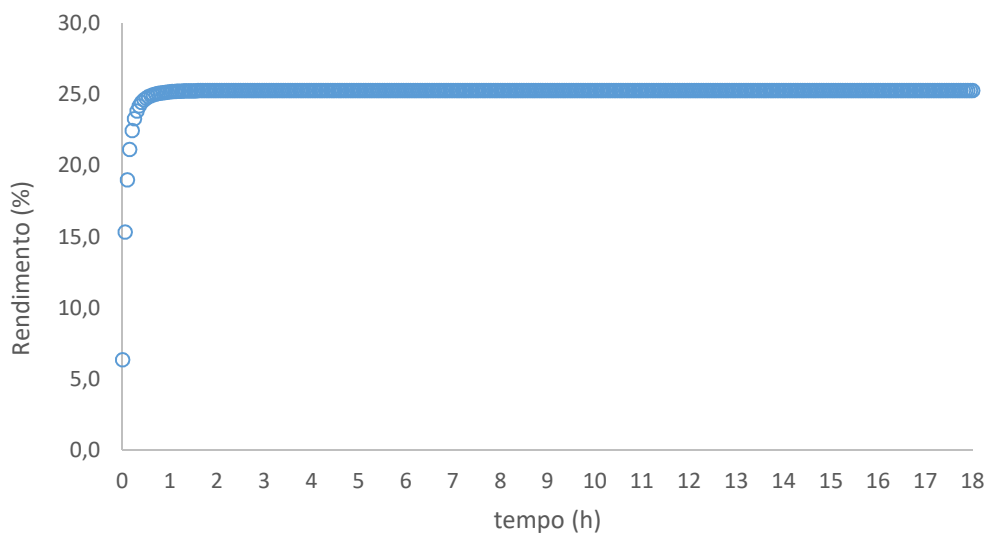


Figura 4.31: Rendimento do *lump* Coque em função do tempo de reação.

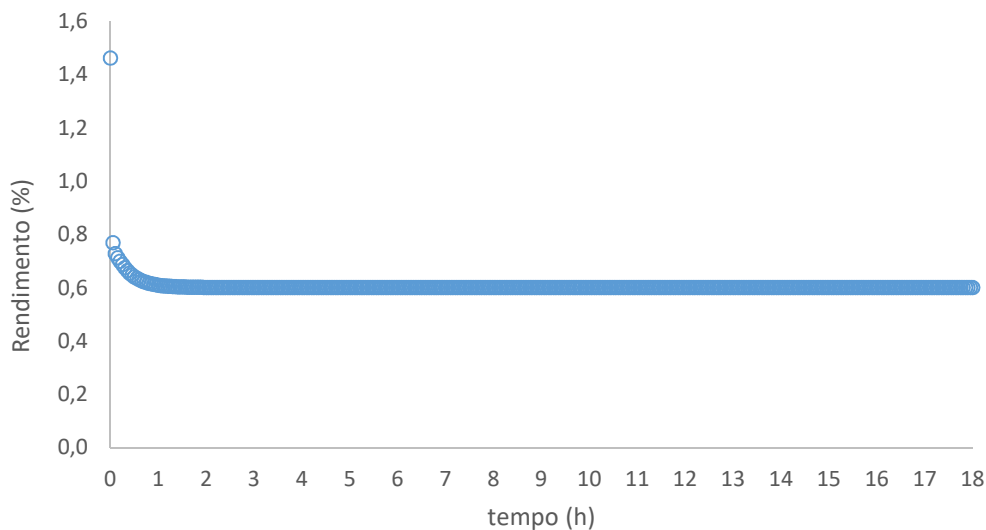


Figura 4.32: Rendimento do *lump* Resíduo em função do tempo de reação.

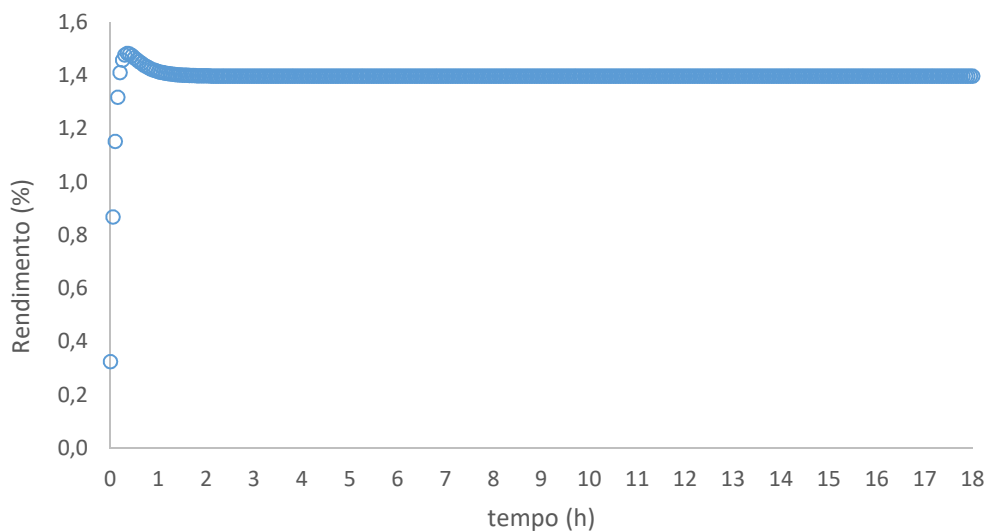


Figura 4.33: Rendimento do *lump* Intermediário em função do tempo de reação.

O nível de coque se formando no interior do reator ao longo do tempo foi comparado com o comportamento do nível de uma planta industrial. A Figura 4.34 apresenta o gráfico com essa comparação. O aumento do nível no modelo dinâmico desenvolvido neste trabalho tem comportamento linear e é uma boa aproximação do comportamento real do nível. Em um reator de uma unidade de coqueamento retardado, nas primeiras horas de reação, a carga ainda está na região cônica, e ocorre formação de espuma. Em função disso, o medidor de nível, que está posicionado na região cilíndrica do reator, mede um valor constante, que corresponde à espuma formada.

Quando o fluido no interior do reator atinge o instrumento, a medição de nível vai aumentando à medida que o coque vai se depositando. Note que próximo de nove horas de enchimento, o nível tem uma queda brusca. Isso acontece porque, devido à formação de espuma no reator, ocorre injeção de antiespumante, abatendo a espuma e reduzindo a indicação de nível.

Como o modelo proposto não considera a formação de espuma, não é possível observar este comportamento no nível. Ao final do enchimento de reator, o nível de coque fica em torno de dezesseis metros na planta industrial, contra dezesseis metros encontrado no modelo.

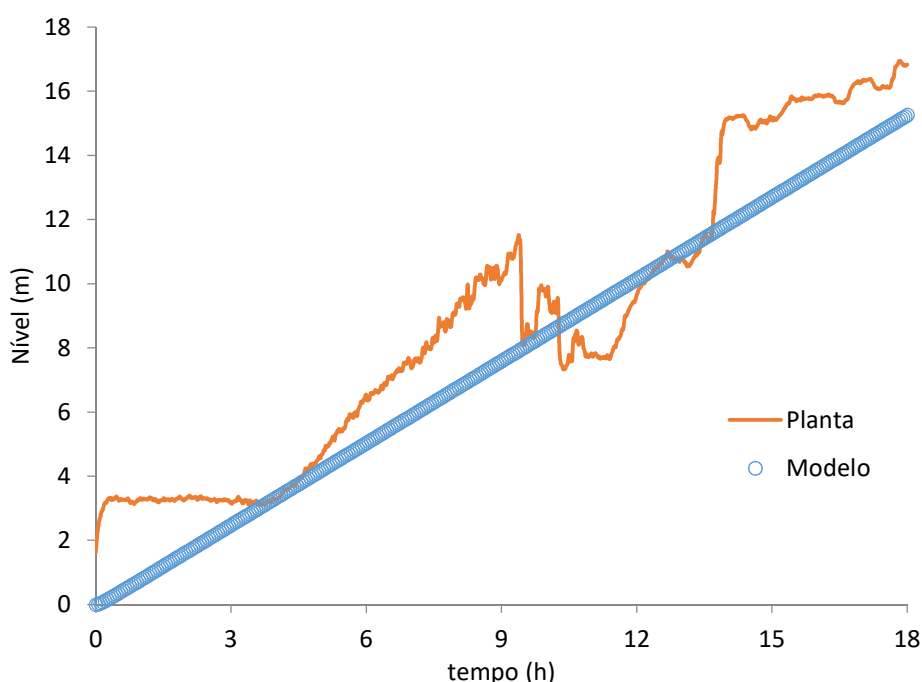


Figura 4.34: Comparação do nível do reator de coque em função do tempo de reação da planta industrial com o nível do reator descrito pelo modelo dinâmico.

4.7. Resultados do Modelo Dinâmico Não-isotérmico

Não foi possível alcançar uma simulação de dezoito horas de enchimento. Quando a simulação atinge oito horas de enchimento, a retenção de vapor dentro do reator torna-se nula. A modelagem dinâmica não isotérmica, considerando o balanço de energia precisa ser ajustado de forma que seja possível simular todo o tempo de enchimento. Como há algumas incertezas nas considerações do modelo, como o calor de reação, propriedades termodinâmicas dos pseudo-componentes e a composição

molar inicial, que foi arbitrada, o ajuste do modelo dinâmico não é trivial e requer mais tempo de estudo.

É mostrado a seguir, os resultados dos rendimentos, do nível de coque no reator e da temperatura ao longo do tempo, considerando as oito horas de simulação. Como visto no modelo simplificado, o sistema atinge o estado estacionário em menos de três horas. Portanto, os resultados encontrados até aqui já são úteis para avaliar o período transiente e os rendimentos finais dos produtos. A Tabela 4.14 apresenta os rendimentos encontrados e o erro em relação aos dados da planta. Pode-se observar que os erros são bem maiores quando comparados aos erros do modelo dinâmico isotérmico. Portanto, o modelo não isotérmico ainda requer ajustes para melhorar os resultados de previsão dos rendimentos.

Tabela 4.14: Resultados dos rendimentos do modelo dinâmico não isotérmico.

<i>Lump</i>	Rendimentos da planta (% em massa)	Rendimentos do modelo (% massa)	Erro (%)
GAS	6,54	5,60	14,37
NAFTA	9,32	6,04	35,21
GOL	36,04	23,61	34,50
GOP	21,95	6,97	68,22
COQUE	24,13	29,24	-21,15
RESIDUO	2,01	4,26	-111,68

As Figuras 4.35 a 4.41 mostram os gráficos dos rendimentos dos *lumps* em função do tempo, no período de oito horas de simulação. Observa-se que os componentes estão próximos de alcançar estado estacionário nas primeiras oito horas de reação. Assim como no modelo isotérmico, a dinâmica inicial dos rendimentos depende da condição inicial, que foi adotada de forma arbitrária.

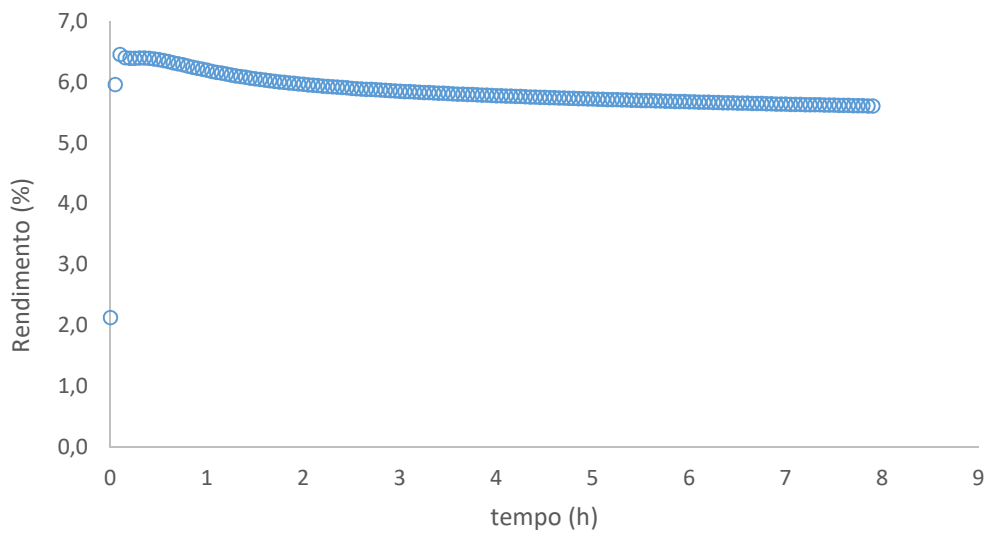


Figura 4.35: Rendimento do *lump* Gás em função do tempo de reação.

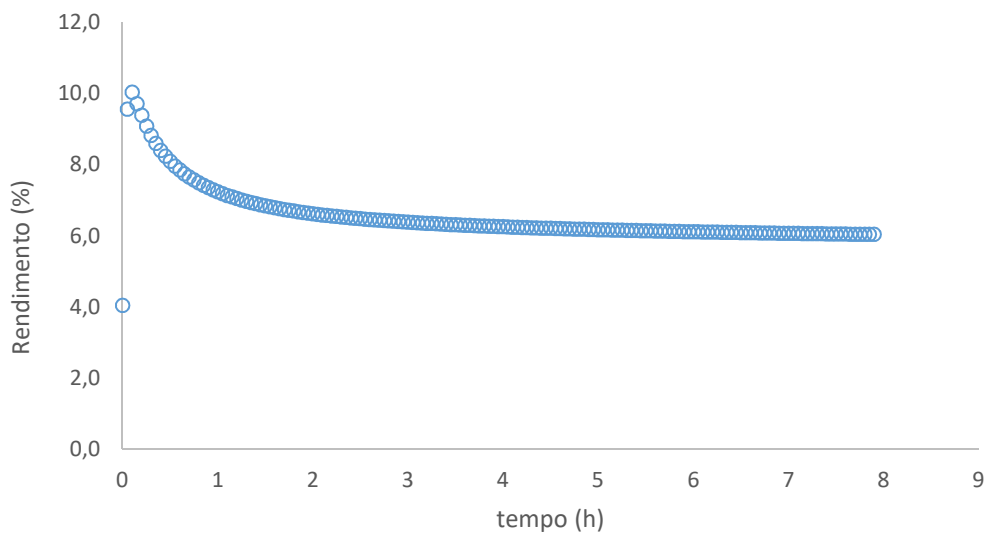


Figura 4.36: Rendimento do *lump* Nafta em função do tempo de reação.

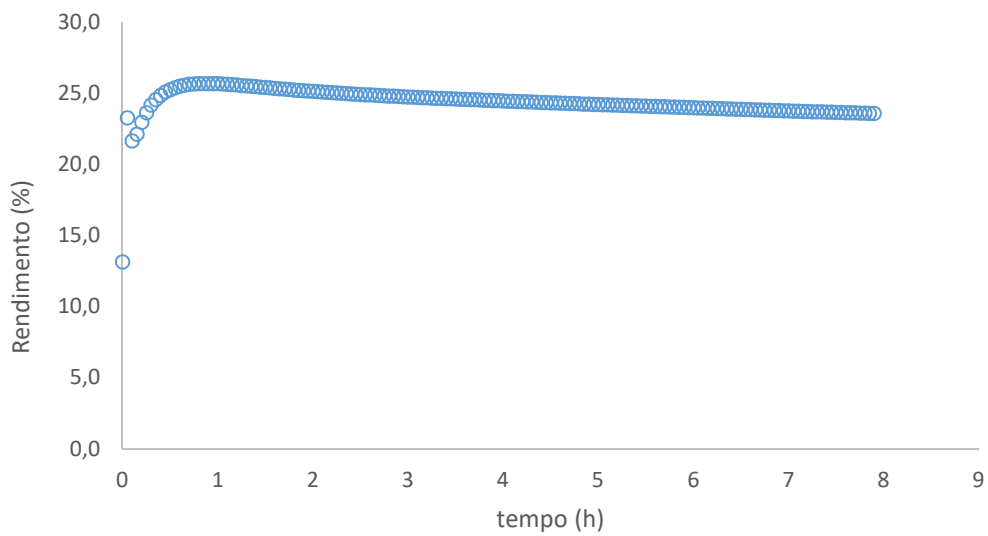


Figura 4.37: Rendimento do *lump* GOL em função do tempo de reação.

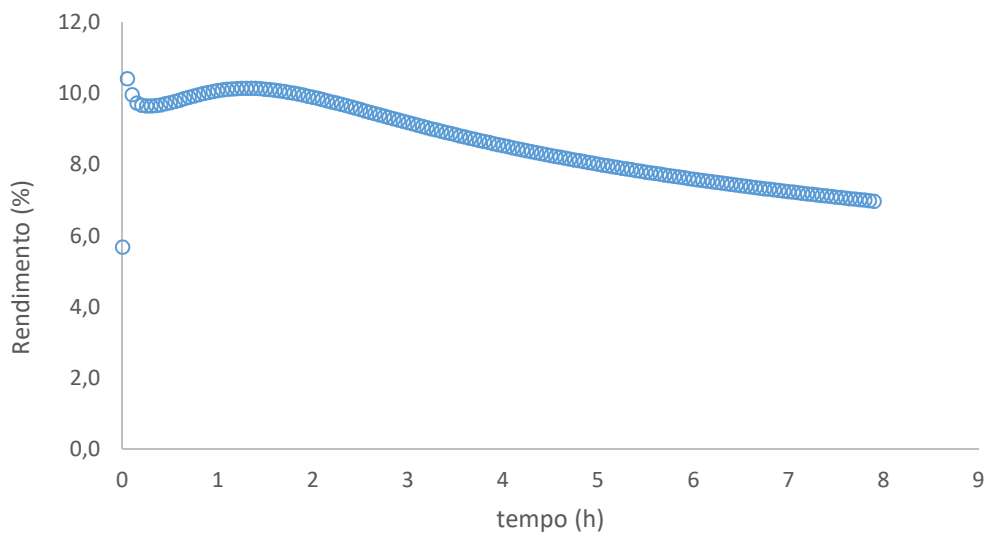


Figura 4.38: Rendimento do *lump* GOP em função do tempo de reação.

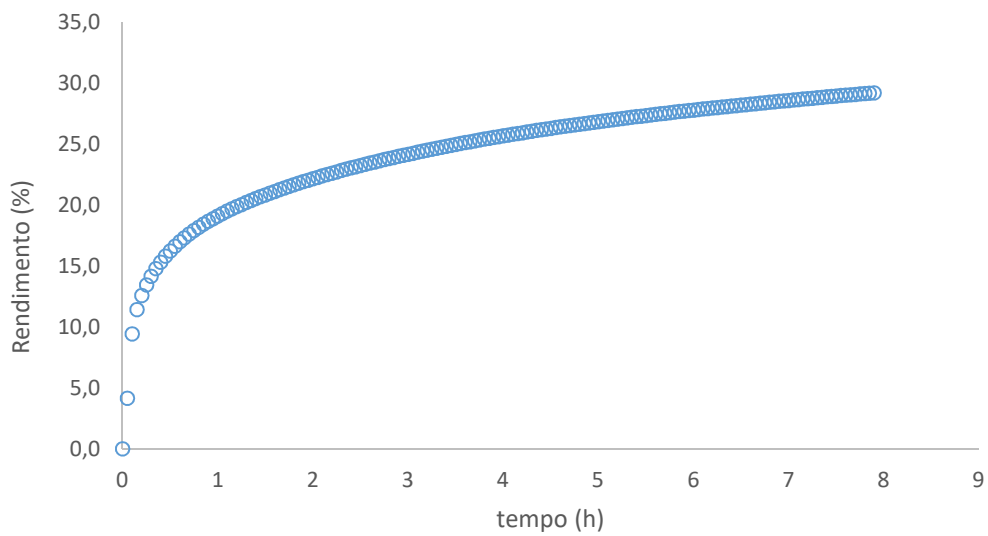


Figura 4.39: Rendimento do *lump* Coque em função do tempo de reação.

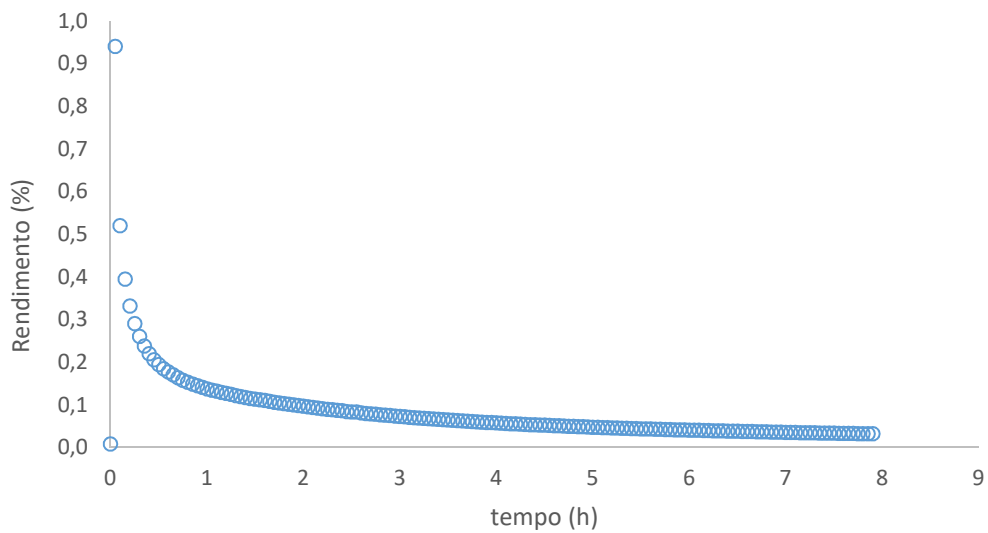


Figura 4.40: Rendimento do *lump* Resíduo em função do tempo de reação.

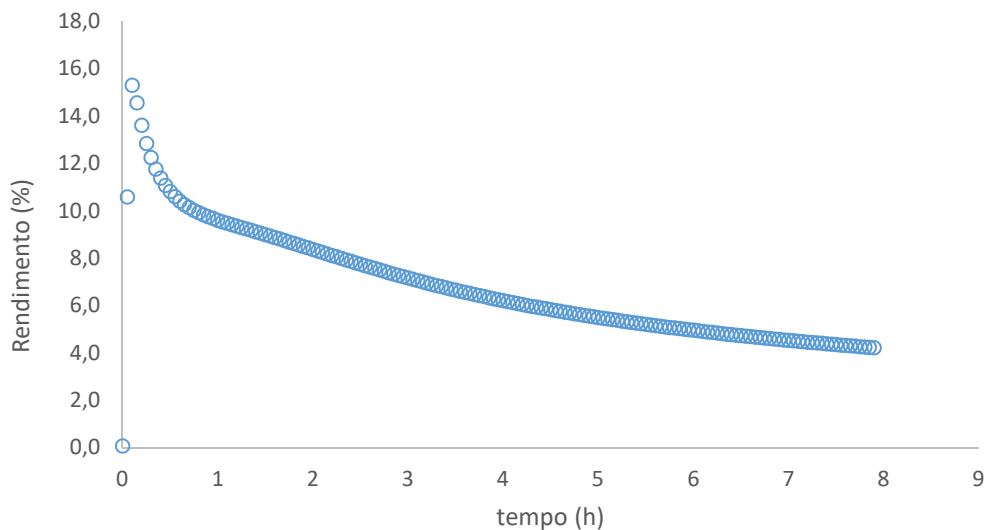


Figura 4.41: Rendimento do *lump* Intermediário em função do tempo de reação.

As Figuras 4.42 a 4.44 apresentam o comportamento das variáveis nível, pressão e temperatura obtidos no modelo dinâmico não isotérmico em comparação com os dados da planta. Na Figura 4.42, verifica-se que o nível de coque no reator obtido pelo modelo está um pouco acima do nível medido na planta.

Como o modelo mantém a pressão em controle, pode-se observar, na Figura 4.43, que o valor final da pressão é mantido constante e tem o mesmo valor da pressão da planta. O transiente inicial da pressão depende das condições iniciais arbitradas no modelo.

Para a temperatura, observa-se na Figura 4.44 que o comportamento transiente é inverso ao comportamento da planta. Além disso, o valor da temperatura no estado estacionário é menor no modelo do que na planta.

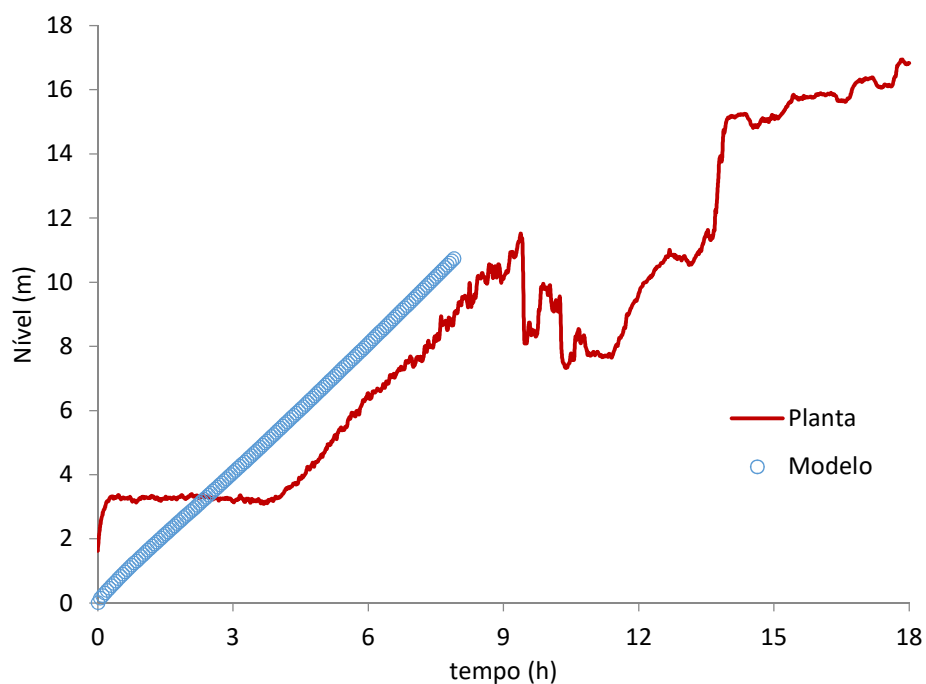


Figura 4.42: Comparação do nível do reator de coque em função do tempo de reação da planta industrial com o nível do reator descrito pelo modelo dinâmico não isotérmico.

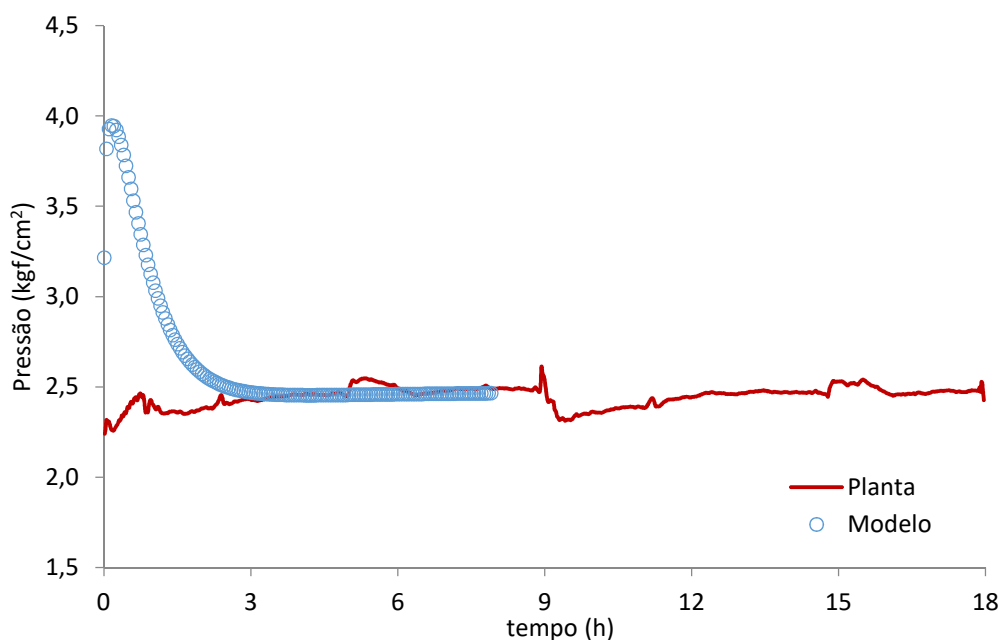


Figura 4.43: Comparação da pressão de saída do reator em função do tempo de reação da planta industrial com o nível do reator descrito pelo modelo dinâmico não isotérmico.

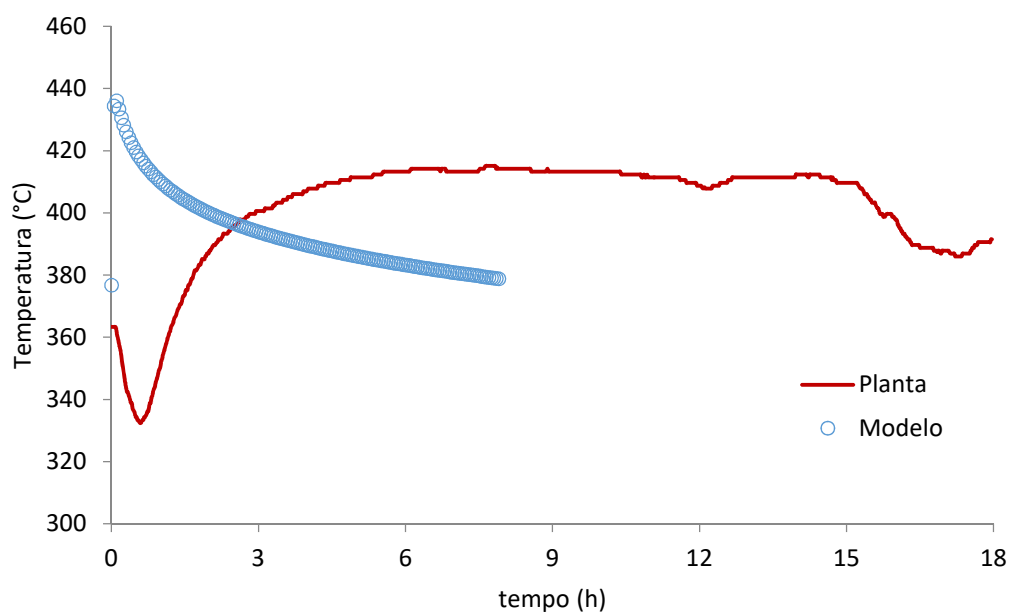


Figura 4.44: Comparação da temperatura de saída do reator em função do tempo de reação da planta industrial com o nível do reator descrito pelo modelo dinâmico não isotérmico.

Capítulo 5

Conclusão

O modelo do reator de coqueamento retardado foi elaborado através de um balanço de massa no equipamento juntamente com uma condição de equilíbrio líquido-vapor. Os componentes envolvidos nas reações foram divididos em sete *lumps*: Gás, Nafta, Gasóleo Leve (GOL), Gasóleo Pesado (GOP), Intermediário, Resíduo e Coque. Dessa forma, foi possível simplificar as complexas reações que ocorrem no processo.

A cinética das reações proposta neste trabalho foi baseada nos trabalhos de SOUZA (2013) e de DEL BIANCO (1993), e diferencia-se dos modelos existentes na literatura por apresentar a formação de coque no interior do reator e por apresentar um composto intermediário que é formado a partir da carga e posteriormente gerando os produtos GOL, GOP e coque. Uma estimação dos parâmetros cinéticos foi realizada para ajustar o modelo aos resultados de rendimentos de uma unidade de coqueamento retardado.

Os resultados deste trabalho mostraram que é possível elaborar um modelo simplificado de *lumps* para representar as complexas reações de um reator de coqueamento. Exceto pelo GOP, a previsão de rendimentos dos demais componentes foram satisfatórias.

Além do rendimento, foi avaliada a influência da temperatura nos rendimentos dos produtos. Os resultados mostraram que o rendimento de coque diminui, ao passo que os rendimentos de gás, nafta, GOL e GOP aumentam. Esse mesmo comportamento foi observado em outros estudos, mostrando que o modelo proposto também pode ser utilizado para prever os rendimentos em diferentes temperaturas.

O modelo também foi utilizado para prever rendimentos de outras unidades industriais. Os erros encontrados entre os valores reais da planta e os valores do modelo foram elevados principalmente no rendimento de GOP. Em alguns casos, foram obtidos erros elevados também no rendimento de coque e de gás. Portanto, pode-se concluir que a estimação dos parâmetros cinéticos do modelo proposto depende fortemente das propriedades da carga.

O desenvolvimento de uma modelagem dinâmica foi iniciado partindo-se do modelo em estado estacionário. Inicialmente, foi elaborado um modelo dinâmico isotérmico que considera tanto aos rendimentos dos produtos como também o enchimento do reator com a deposição de coque. Os resultados dos rendimentos foram bastantes satisfatórios. Foi possível comparar o nível de coque obtido no modelo com o nível observado na planta industrial e pode-se concluir que o modelo dinâmico isotérmico representa bem a formação de coque no interior do reator.

Posteriormente, o balanço de energia foi incluído no modelo, criando-se um modelo não isotérmico. Os erros encontrados para o rendimento foram muito elevados e as variáveis operacionais de pressão, temperatura e nível de coque no reator não representam o comportamento real da planta. Diante dos resultados iniciais deste modelo dinâmico não isotérmico, pode-se concluir que ainda são necessários muitos ajustes para que se consiga representar de forma satisfatória o comportamento real do reator.

O modelo desenvolvido neste trabalho é uma ferramenta importante para previsão de rendimentos de uma planta. Para transformá-lo em um modelo mais abrangente, que represente qualquer planta, é necessária uma maior quantidade de dados de diferentes unidades industriais.

5.1. Sugestão para Trabalhos Futuros

Aos próximos trabalhos, sugere-se:

- Obter uma maior quantidade de dados das plantas para melhorar a estimacão de parâmetros cinéticos;
- Incluir o balanço de energia no modelo em estado estacionário;
- Detalhar a geometria do reator, representando também a parte cônica;
- Aprimorar o modelo dinâmico iniciado, ajustando o transiente e melhorando o comportamento da temperatura e da pressão;
- Avaliar a influência da pressão e da razão de reciclo nos rendimentos, após modelo completo;
- Avaliar efeito das propriedades da carga, tais como densidade e resíduo de carbono, nos rendimentos dos produtos.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

1. AGUILAR, R. A., ANCHEYTA, J., TREJO, F. “Simulation and planning of a petroleum refinery based on carbon rejection processes”, *Fuel*, v. 100, pp. 88-90, 2012.
2. AL-SOUFI, H. H., SAYAYA, H. K., MOAHUMMED, L. A., AL-AZAMI, I. A. “Thermal conversion (visbreaking) of heavy Iraqi residue”, *Fuel*, v. 67 (12), pp. 1714–1715, 1988.
3. ALVAREZ, E., MARROQUÍN, G., TREJO, F., CENTENO, G., ANCHEYTA, J. “Pyrolysis kinetics of atmospheric residue and its SARA fractions”, *Fuel*, v. 90, pp. 3602–3607, 2011.
4. BORGES, C. N., MENDES, M. A., ALVES, R. M. B., “Challenges in the Development of the Mathematical Modeling of a Delayed Coking Process”. *AIChE Annual Meeting*, 2014.
5. BORGES, C. N., MENDES, M. A., ALVES, R. M. B., “Mathematical Modeling of a Industrial Delayed Coking Unit”. *12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, 2015.
6. BOZZANO, G., DENTE, M. “A mechanistic approach to delayed coking modelling”, *European Symposium on Computer Aided Process Engineering – 15*, 2005.
7. BRASIL, N. I., ARAÚJO, M. A. S., SOUSA, E. C. M., *Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente*. 1 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2011.
8. CASTELLANOS, J., CANO, J. L., ROSAL, R. D., BRIONES, V. M., MANCILLA, R. L. “Kinetic model predicts visbreaker yields”, *Oil and Gas Journal*, v. 89 (11), pp. 76–82, 1991.
9. CHAKMA, A., ISLAM, M.R. “Modelling of visbreaking of bitumen in a jet reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 45 (8), pp. 2769–2775, 1990.

10. DEL BIANCO, A., GARUTI, G. PIROVANO, R. R. "Thermal cracking of petroleum residues: 1. Kinetic analysis of the reaction", *Fuel*, v.74 (5), pp. 756–760, 1993.
11. DENTE, M., BOZZANO, G., ROSSI, M. "Reactor and kinetic modeling of the visbreaking process", *Proceedings of ICheaP1*, pp. 163–172, 1993.
12. DENTE, M., BOZZANO, G., BUSSANI, A. "A comprehensive program for visbreaking simulation: product amount and their properties prediction", *Computers & Chemical Engineering*, v. 10, pp. 1125–1134, 1997.
13. DEPEW, C. A., HASHEMI, M. H., DAVIS, J. "Evaluation of alternative control strategies for delayed coker by dynamic simulation", *American Control Conference*, pp. 240-246, 1988.
14. DIAZ MATEUS, F. A., 2008, *Desenvolvimento de Modelo Computacional para Craqueamento Térmico*. Dissertação de M.Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
15. DI CARLO, S., JANIS, B. "Composition and visbreakability of petroleum residues", *Chemical Engineering Science*, v.47 (9–11), pp. 2695–2700, 1992.
16. EBRAHIMI, S., MOGHADDAS, J. S., RAZAVI AGHJEH, M. K. "Study on thermal cracking behavior of petroleum residue", *Fuel*, v. 87, pp. 1623 – 1627, 2007.
17. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ), disponível em:
[http://www.br.com.br/wcm/connect/048e17d0-1d48-4269-8f68-cf5d74e3f524/fispq-comb-solidos-coque-verde.pdf?MOD=AJPERES&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV](http://www.br.com.br/wcm/connect/048e17d0-1d48-4269-8f68-cf5d74e3f524/fispq-comb-solidos-coque-verde.pdf?MOD=AJPERES&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV&CVID=I1yz0qV)
18. GRAY, M. R., MCCAFFREY, W. C., HUQ, I., LE, T. "Kinetics of cracking and devolatilization during coking of Athabasca residues", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 5438–5445, 2004.
19. GUO, A., ZHANG, X., WANG, Z. "Simulated delayed coking characteristics of petroleum residues and fractions by thermogravimetry", *Fuel Processing Technology*, v. 89, pp. 643-650, 2008.
20. KATARIA, K.L., KULKARNI, R.P., PANDIT, A.B., JOSHI, J.B., KUMAR, M.M. "Kinetic studies of low severity visbreaking", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 1373–1387, 2004.

21. KRISHNA, R., KUCHHAL, Y.K., SARNA, G.S., SINGH, I.D. "Visbreaking studies on Aghajari long residue", *Fuel*, v. 67 (3), pp. 379–383, 1988.
22. LAGA, D. F. S., PAIVA, F. J. M., ARAÚJO, M. A. S., PASSOS, C. N., CAMARGO, P. R. C., BRASIL, N. I., *Processos de Refino*. Apostila do Programa de Formação Petrobras de Engenheiro de Processamento Junior. Rio de Janeiro, 2007.
23. MACIEL FILHO, R., SUGAYA, M.F. "A computer aided tool for heavy oil thermal cracking process simulation", *Computers & Chemical Engineering*, v.25, pp. 683–692, 2001.
24. MARTINEZ, M. T., BENITO, A. M., CALLEJAS, M. A. "Thermal cracking of coal residues: Kinetics of asphaltene decomposition", *Fuel*, v. 76 (9), pp. 871–877, 1997.
25. MOHADDECY, S. S. R., SADIGHI, S. "Simulation and kinetic modeling of vacuum residue soaker–visbreaking", *Petroleum & Coal*, v. 53 (1), pp. 26–34, 2011.
26. MUÑOZ, J. A. D., AGUILAR, R., CASTAÑEDA, L. C., ANCHEYTA, J. "Comparison of correlations for estimating product yields from delayed coking", *Energy Fuels*, v. 27, pp. 7179 – 7190, 2013.
27. PASSOS, C. N., *Coqueamento Retardado – Curso para Engenheiros de Processamento*. Apostila do Programa de Formação Petrobras de Engenheiro de Processamento Junior. Rio de Janeiro, 2008.
28. RADMANESH, R., CHAN, E., GRAY, M. R. "Modeling of mass transfer and thermal cracking during the coking of Athabasca residues", *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 1683–1691, 2008.
29. ROSAL, A. G. C. *Desenvolvimento de modelo matemático e simulação do forno de uma unidade de coqueamento retardado*. Tese de D.Sc., Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.
30. SILVA, A. C., MCGREAVY, M., SUGAYA, M. F. "Coke bed structure in a delayed coker", *Carbon*, v. 38, pp. 2061–2068, 2000.
31. SINGH, J., KUMAR, M.M., SAXENA, A.K., KUMAR, S. "Studies on thermal cracking behaviour of residual feedstocks in a batch reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 59, pp. 4505–4515, 2004.

32. SINGH, J., KUMAR, M.M., SAXENA, A.K., KUMAR, S. "Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: A multi-lump kinetic model", *Chemical Engineering Journal*, v. 108, pp. 239–248, 2005.
33. SINGH, J., KUMAR, S., GARG, M.O. "Kinetic modelling of thermal cracking of petroleum residues: a critique", *Fuel Processing Technology*, v.94, pp. 131-144, 2012.
34. SONI, C. K., 2011, *Optimization of dynamic delayed coker unit including yield model under disturbance*. Dissertação de M.Sc., Lamar University, Beaumont, Texas, Estados Unidos.
35. SOUZA, B.M., 2013, *Estudo Cinético do Craqueamento Térmico de Frações Residuais de Petróleo*. Dissertação de M.Sc., UFRJ/Escola de Química, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
36. SOUZA, B.M., TRAVALLONI, I., SILVA, M. A. P. "Kinetic modeling of the thermal cracking of a brazilian vacuum residue", *Energy Fuels*, v. 29, pp. 3024 – 3031, 2015.
37. SUGAYA, M. F., 1994, *Cinética e Modelagem do Craqueamento Térmico de Frações Residuais de Petróleo*. Dissertação de M.Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
38. TIAN, L., BENXIAN, S., LIU, J. "Building and application of delayed coking structure-oriented lumping model", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, pp. 3923-3931, 2012
39. VAKILALROAYAEI, H., BIGLARI, M., ELKAMEL, A., LOHI, A. "Dynamic behavior of coke drum process safety valves during blocked outlet condition in the refinery delayed coking unit", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 25, pp. 336-343, 2012.
40. WIEHE, I. A. "A phase-separation kinetic model for coke formation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, pp. 2447-2454, 1993.
41. YANG, J., CHEN, D., SHEN, G., XIAO, J., YANG, C. "Narrow fraction model with secondary cracking for low-severity thermal cracking of heavy oil", *Energy & Fuels*, v.26, pp. 3628–3633, 2012.
42. YASAR, M., TRAUTH, D.M., KLEIN, M.T. "Asphaltene and resid pyrolysis. 2. The effect of reaction environment on pathways and selectivity", *Energy & Fuels*, v.15, pp. 504–509, 2001.

43. YUE, C., WATKINSON, A. P., LUCAS, J. P., CHUNG, K. H. "Incipient coke formation during heating of heavy hydrocarbons", *Fuel*, v. 83, pp.1651-1658, 2004.
44. ZHOU, X.-L., CHEN, S.-L., LI, C.-L. "A Predictive kinetic model for delayed coking", *Petroleum Science and Technology*, v. 25:12, pp. 1539-1548, 2007.
45. ZHOU, X.-L., DI, X., YU, G.-X., LU, R.-X., LI, C.-L. "Simulation of delayed coking reaction in coke drum", *Petroleum Science and Technology*, v. 28:3, pp. 277-285, 2010.

Apêndice A

Caracterização do *Lumps*

A.1. Caracterização do *Lumps* para a UCR 1

A Tabela A.1 apresenta as propriedades do resíduo de vácuo da UCR1. A Tabela A.2 apresenta a composição dos gases da UCR1. A Tabela A.3 apresenta as propriedades médias dos *lumps*. As propriedades do *lump* Intermediário são as mesmas do caso base. Optou-se por não alterar suas propriedades porque esse componente é fictício e as propriedades médias dos demais *lumps* são da mesma ordem de grandeza do caso base.

Tabela A.1: Propriedades do resíduo de vácuo da UCR 1.

Densidade 20°C/4°C	1,0090	
	% volume	T (°C)
	PIE	398,2
	5	438,7
	10	462,4
Curva de Destilação (PEV)	30	524,3
	50	572,6
	70	615,4
	90	668,9
	95	684,1
	PFE	708,9

Tabela A.2: Composição do gás da UCR 1.

Componente	% molar
Metano	47,75
Eteno	2,11
Etano	14,81
Propeno	4,14
Propano	8,15
1-Buteno	1,51
Isobuteno	1,31
Trans-2-buteno	0,77
Cis-2-buteno	0,74
Isobutano	0,96
Butano	4,18
1,3-Butadieno	0,02
Hidrogênio	9,86
Sulfeto de Hidrogênio	3,69

Tabela A.3: Propriedades médias dos *lumps* para UCR1.

<i>Lump</i>	Gás	Nafta	GOL	GOP	Resíduo
Massa Molar (g/mol)	24,93	103,5	212,30	395,9	597,2
Pressão Crítica (kPa)	4416	2765	1998	1202	805,9
Temperatura Crítica (K)	244,7	550,8	737,4	903,1	1071,0
Volume Crítico (m ³ /kmol)	0,1322	0,4374	0,7520	1,3840	1,8780
Fator de Compressibilidade Crítico	0,2869	0,2641	0,2450	0,2215	0,1863
Fator Acêntrico	0,0404	0,1646	0,2133	0,7633	1,2405

As Figuras A.1 a A.11 apresentam as curvas do calor específico do gás ideal, do calor específico do líquido e da pressão de vapor dos lumps para a UCR1.

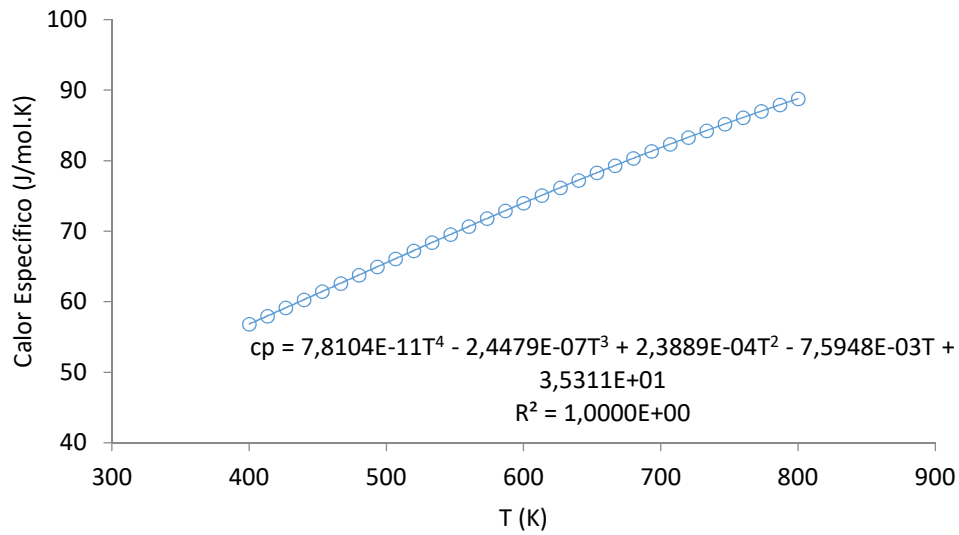


Figura A.1: Calor específico do gás ideal para o *lump* Gás em função da temperatura e ajuste polinomial de quarta ordem.

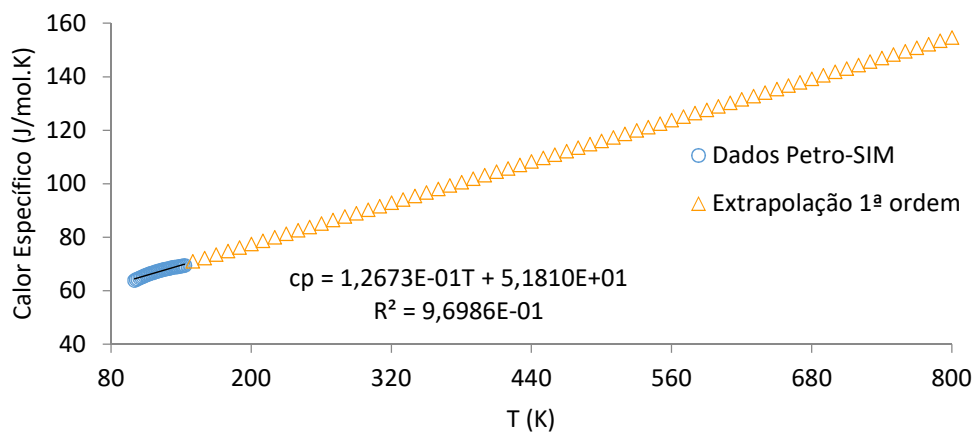


Figura A.2: Ajuste polinomial de 1ª ordem para o calor específico do líquido do *lump* Gás em função da temperatura e extrapolação para temperaturas elevadas.

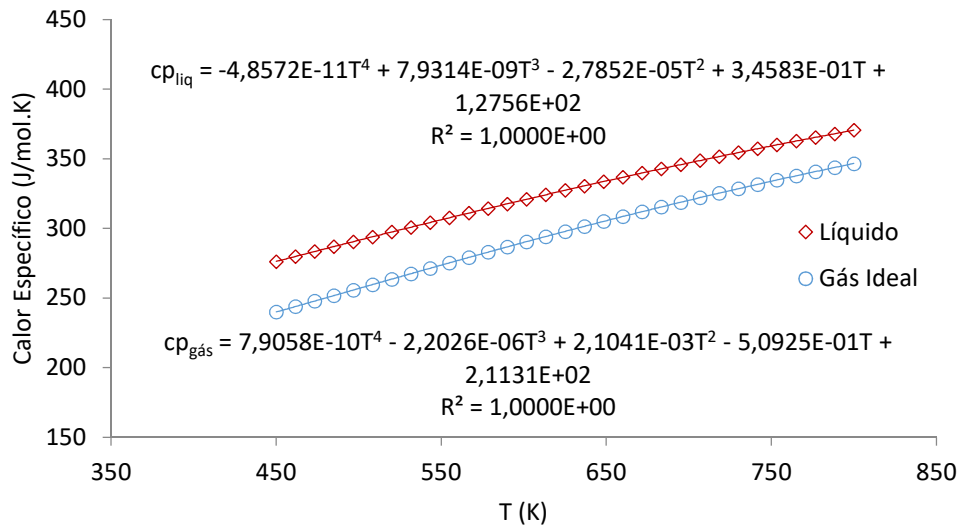


Figura A.3: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Nafta e ajuste polinomial de quarta ordem.

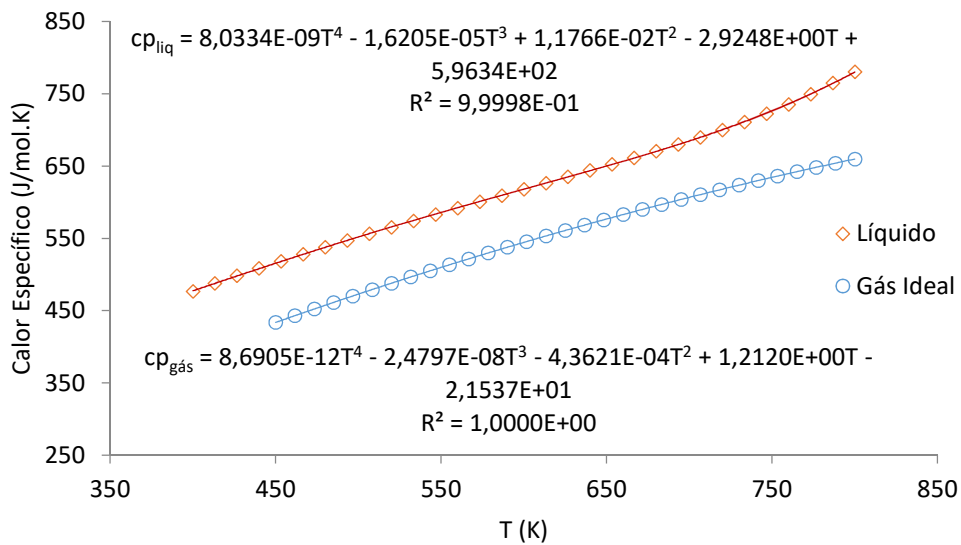


Figura A.4: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* GOL e ajuste polinomial de quarta ordem.

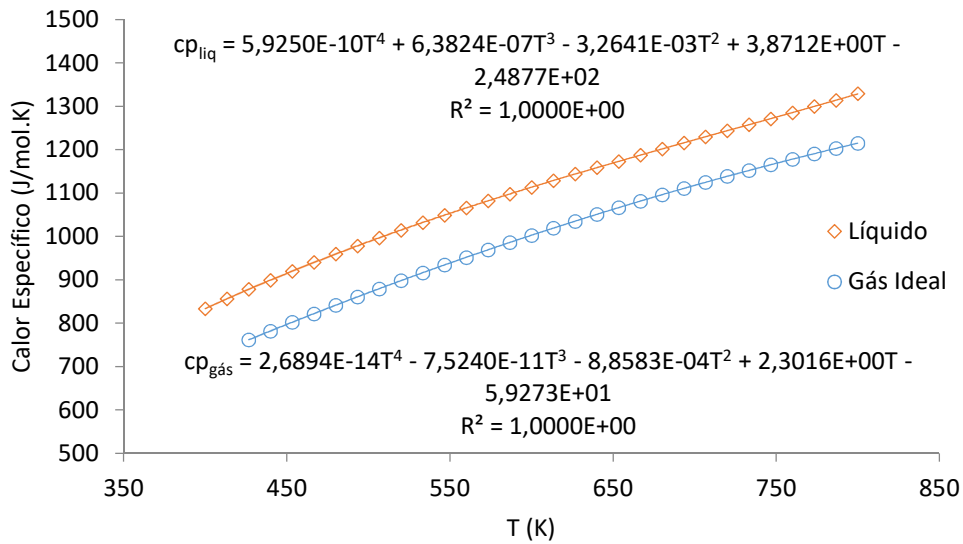


Figura A.5: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* GOP e ajuste polinomial de quarta ordem.

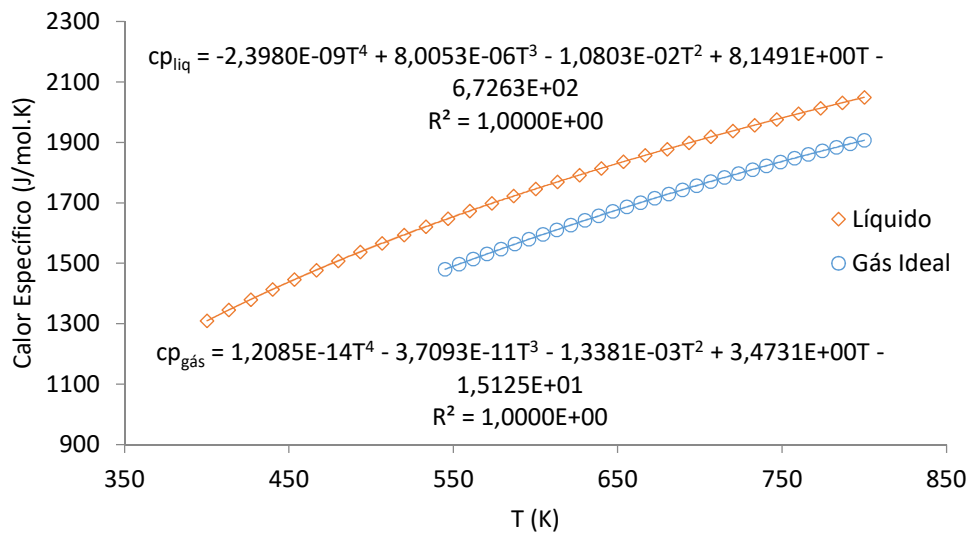


Figura A.6: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Resíduo e ajuste polinomial de quarta ordem.

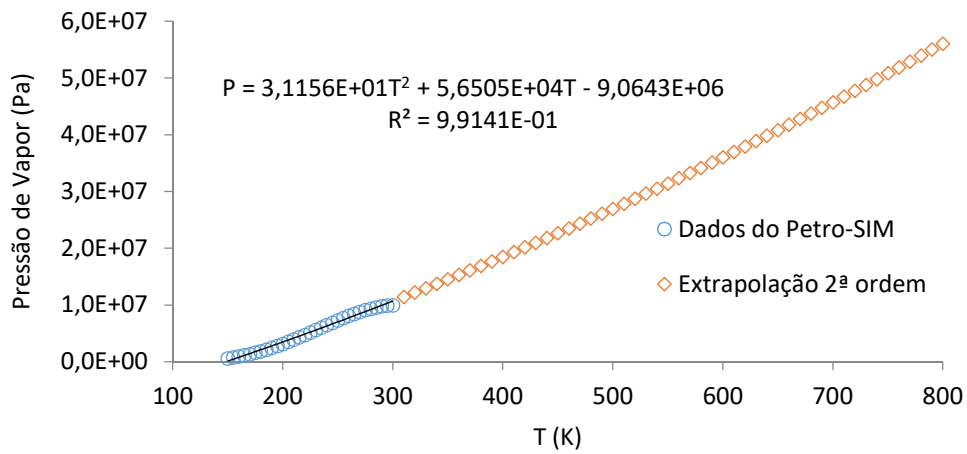


Figura A.7: Extrapolação para temperaturas elevadas do ajuste polinomial de 2ª ordem para a pressão de vapor do *lump* Gás em função da temperatura.

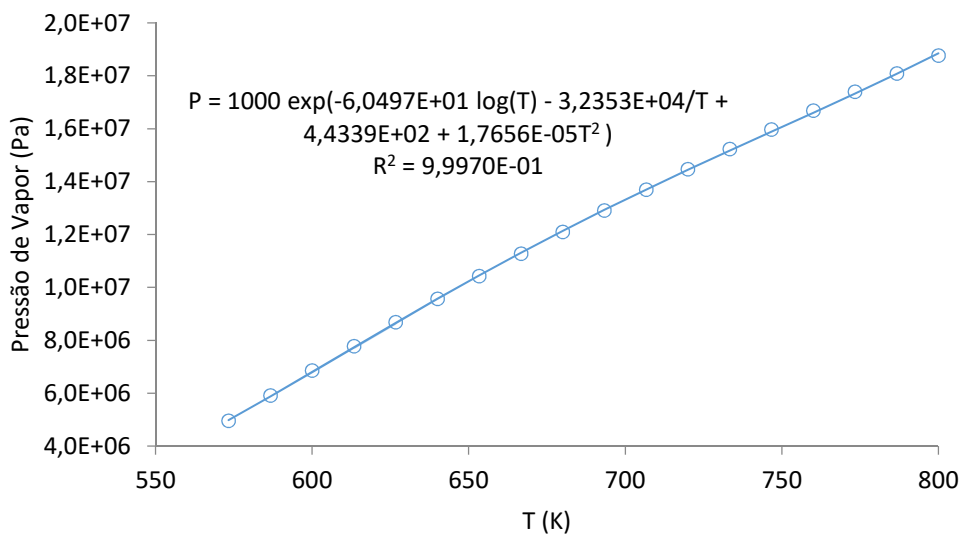


Figura A.8: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Nafta e equação de ajuste.

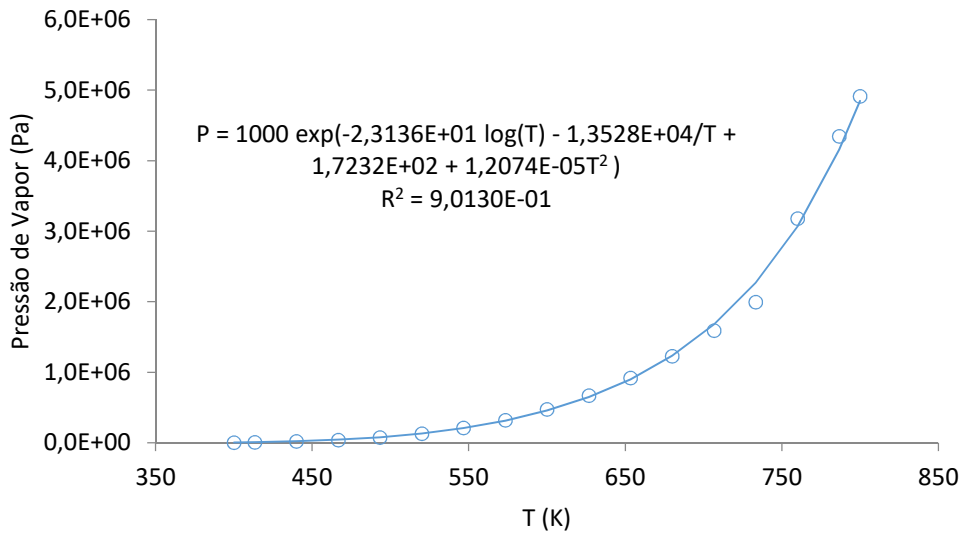


Figura A.9: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* GOL e equação de ajuste.

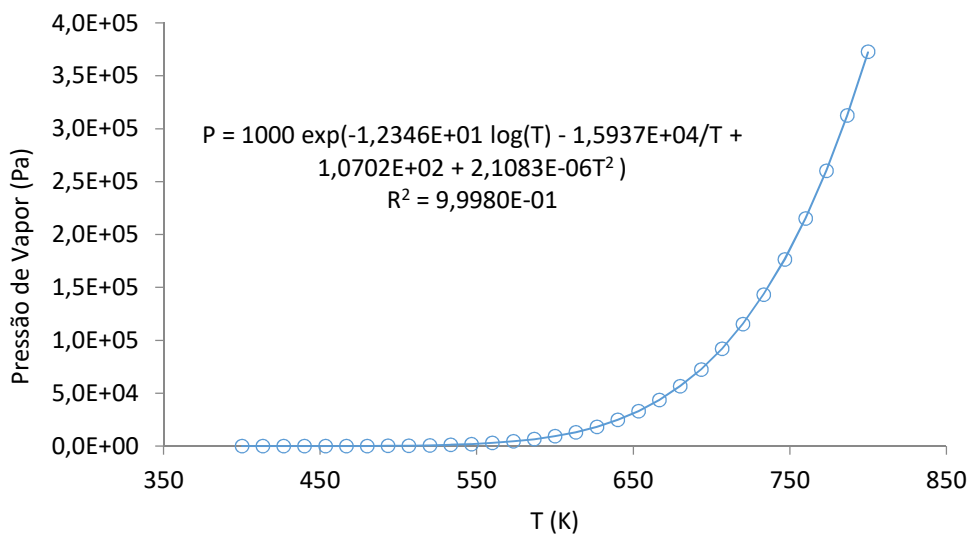


Figura A.10: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* GOP e equação de ajuste.

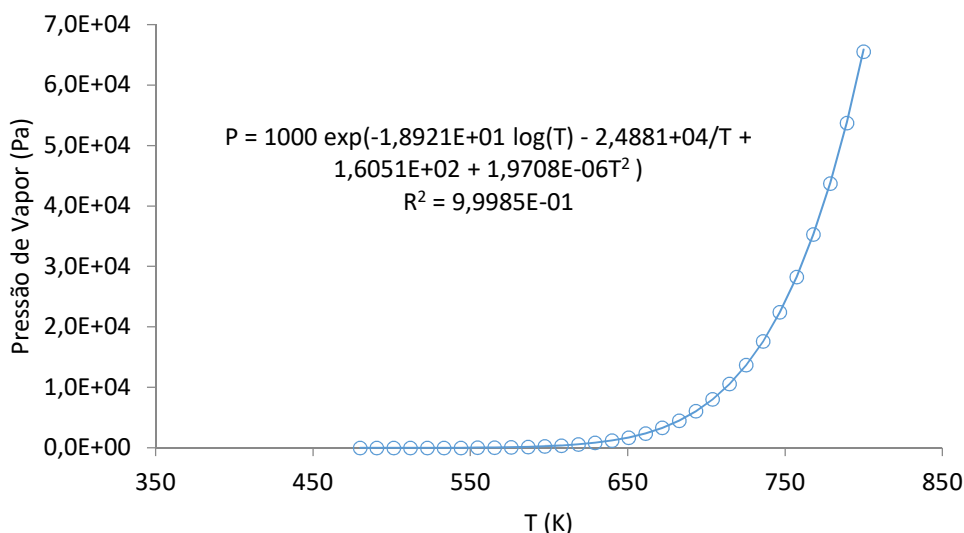


Figura A.11: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Resíduo e equação de ajuste.

A.2. Caracterização do *Lumps* para a UCR 2

A Tabela A.4 apresenta as propriedades do resíduo de vácuo da UCR 2. A

Tabela A.5 apresenta a composição dos gases para a UCR2. A Tabela A.6 apresenta as propriedades médias dos *lumps*. A mesma consideração para as propriedades do *lump* Intermediário foi feita, sendo que são as mesmas do caso base.

Tabela A.4: Propriedades do resíduo de vácuo da UCR 2.

Densidade 20°C/4°C	0,9990	
	% volume	T (°C)
Curva de Destilação (PEV)	PIE	361,5
	5	436,3
	10	474,5
	30	543,6
	50	570,2
	70	600,2
	90	650,5
	95	684,7
	PFE	762,4

Tabela A.5: Composição do gás da UCR 2.

Componente	% molar
Metano	54,27
Eteno	3,16
Etano	16,54
Propeno	5,85
Propano	12,99
1-Buteno	1,46
Isobuteno	1,27
Trans-2-buteno	0,36
Cis-2-buteno	0,19
Isobutano	1,19
Butano	2,69
1,3-Butadieno	0,04

Tabela A.6: Propriedades médias dos *lumps* para UCR2.

<i>Lump</i>	Gás	Nafta	GOL	GOP	Resíduo
Massa Molar (g/mol)	24,95	96,87	223,5	413,6	572,3
Pressão Crítica (kPa)	4588	2929	1847	1113	882,2
Temperatura Crítica (K)	262,6	533,7	741,8	903,2	978,4
Volume Crítico (m ³ /kmol)	0,1359	0,4032	0,8115	1,4800	1,7530
Fator de Compressibilidade Crítico	0,2855	0,2661	0,2430	0,2194	0,1901
Fator Acêntrico	0,0647	0,1441	0,2142	0,7693	1,2165

As Figuras A.12 a A.22 apresentam as curvas do calor específico do gás ideal, do calor específico do líquido e da pressão de vapor dos *lumps* para a UCR2.

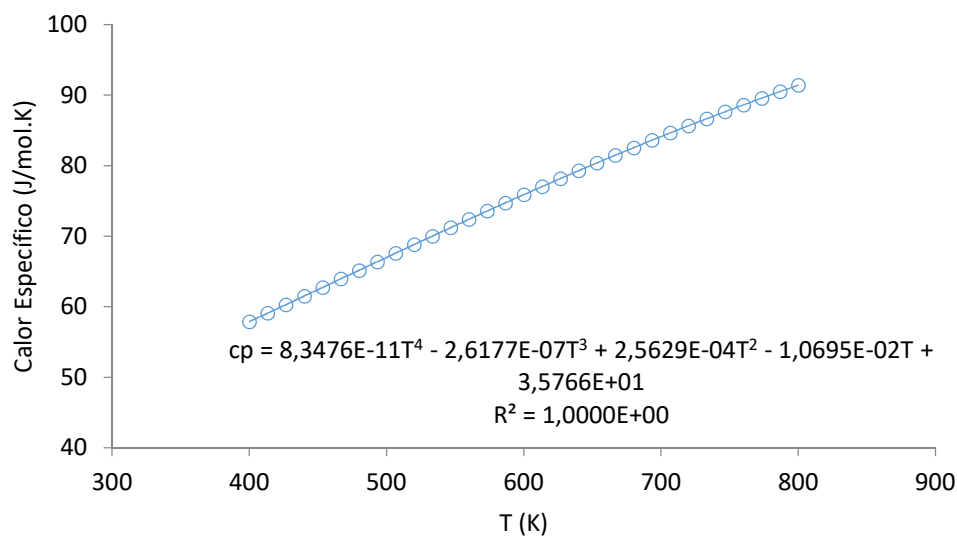


Figura A.12: Calor específico do gás ideal para o *lump* Gás em função da temperatura e ajuste polinomial de quarta ordem.

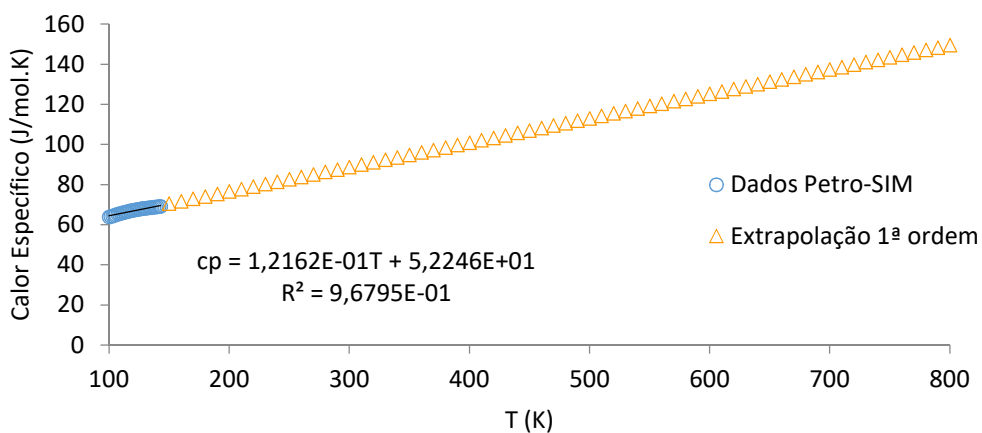


Figura A.13: Ajuste polinomial de 1ª ordem para o calor específico do líquido do *lump* Gás em função da temperatura e extrapolação para temperaturas elevadas.

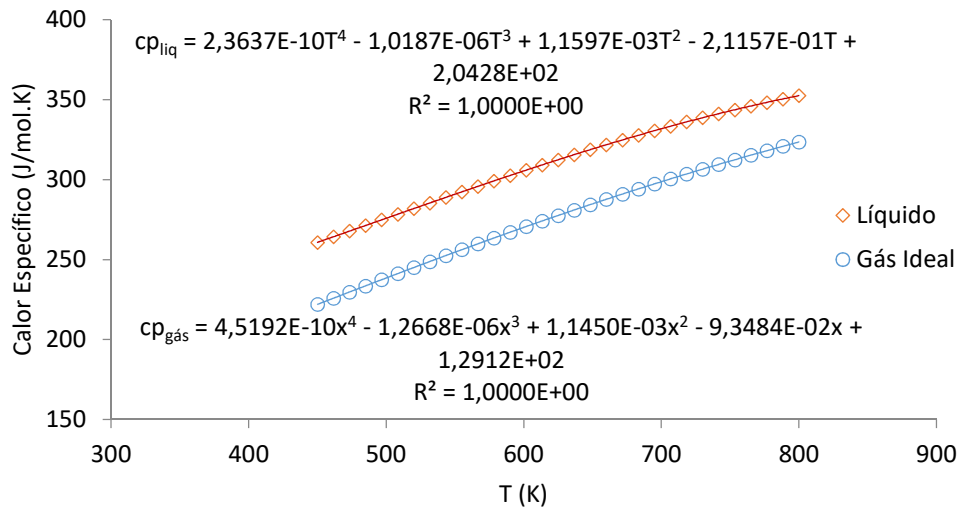


Figura A.14: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Nafta e ajuste polinomial de quarta ordem.

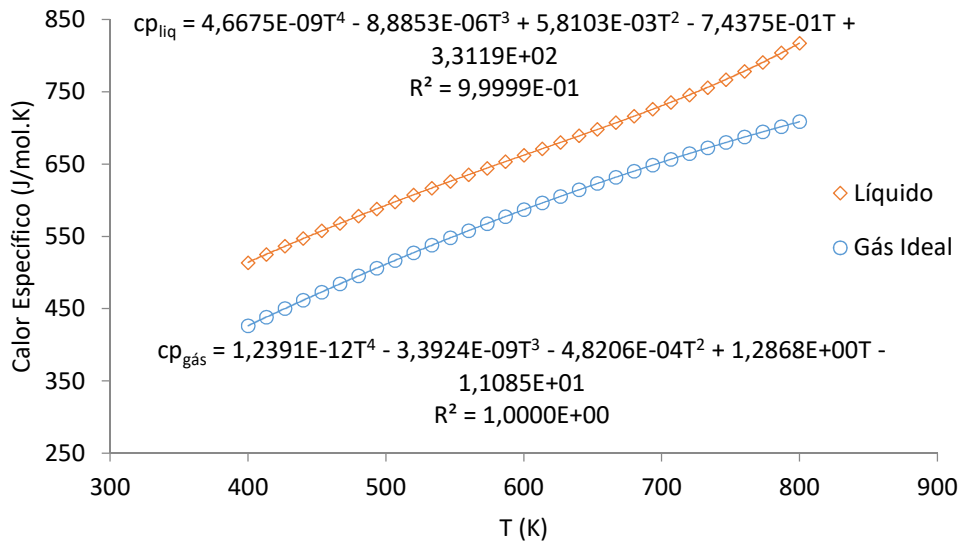


Figura A.15: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* GOL e ajuste polinomial de quarta ordem.

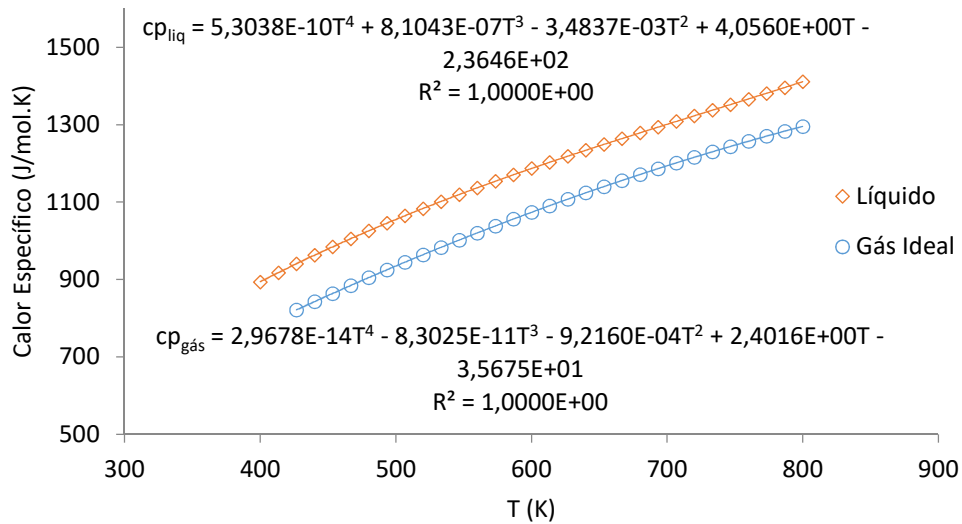


Figura A.16: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* GOP e ajuste polinomial de quarta ordem.

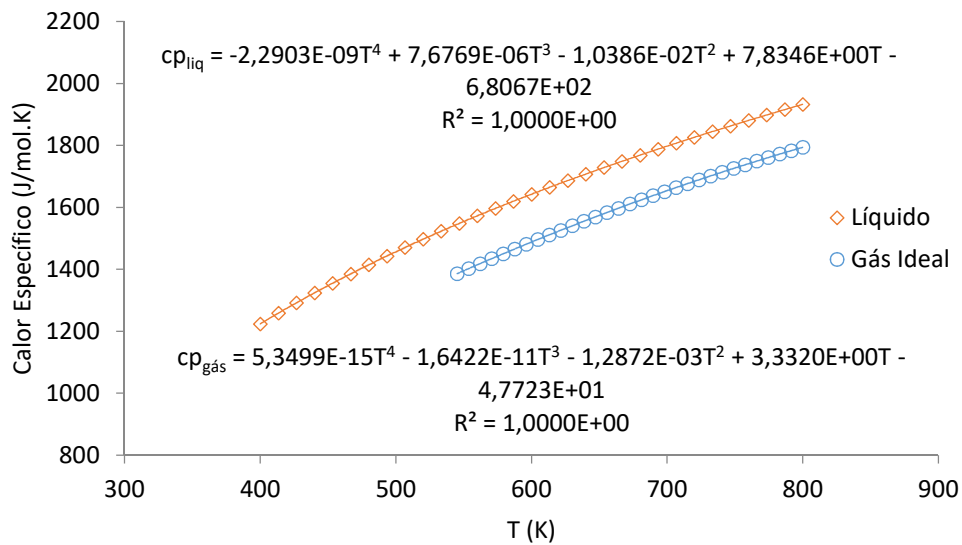


Figura A.17: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Resíduo e ajuste polinomial de quarta ordem.

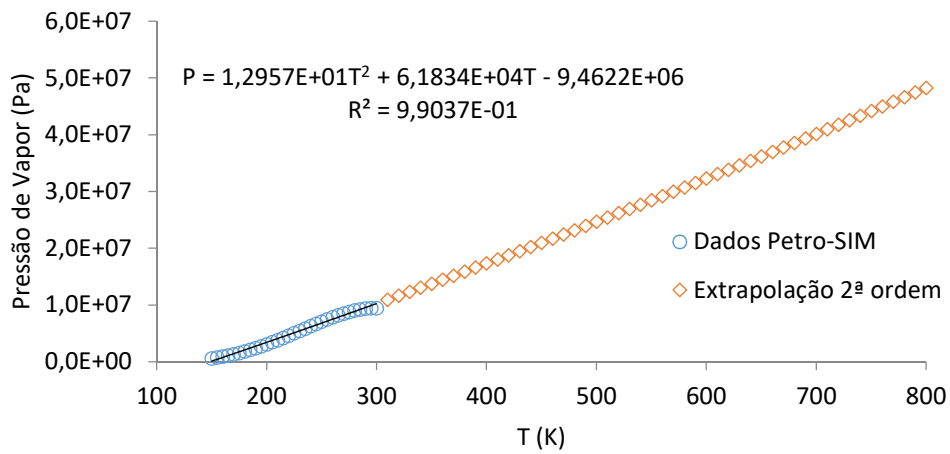


Figura A.18: Extrapolação para temperaturas elevadas dos ajustes polinomiais de 1ª e 2ª ordens para a pressão de vapor do *lump* Gás em função da temperatura.

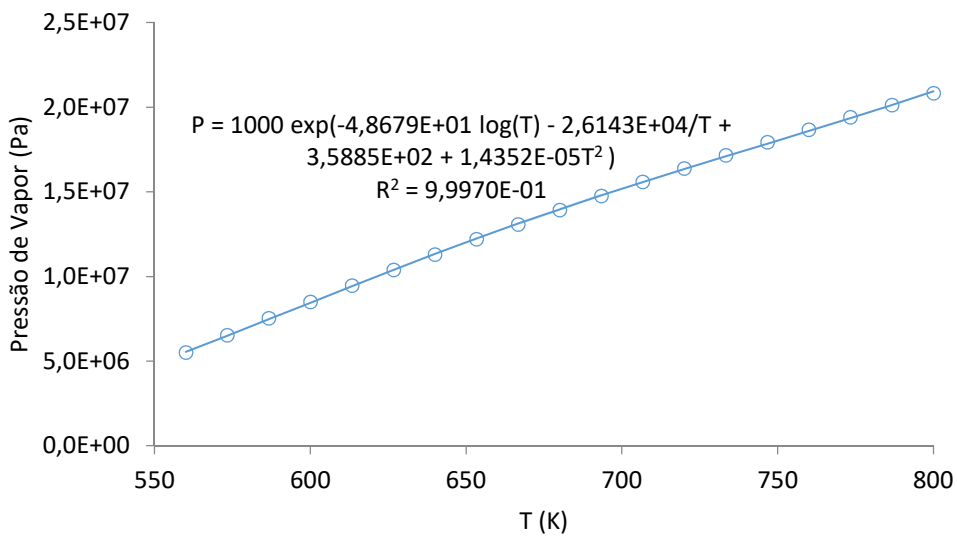


Figura A.19: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Nafta e equação de ajuste.

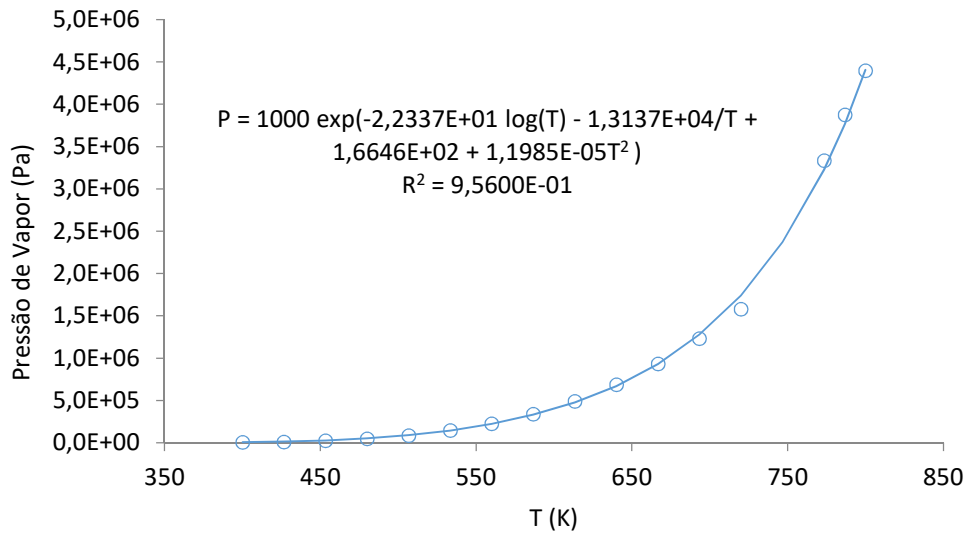


Figura A.20: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* GOL e equação de ajuste.

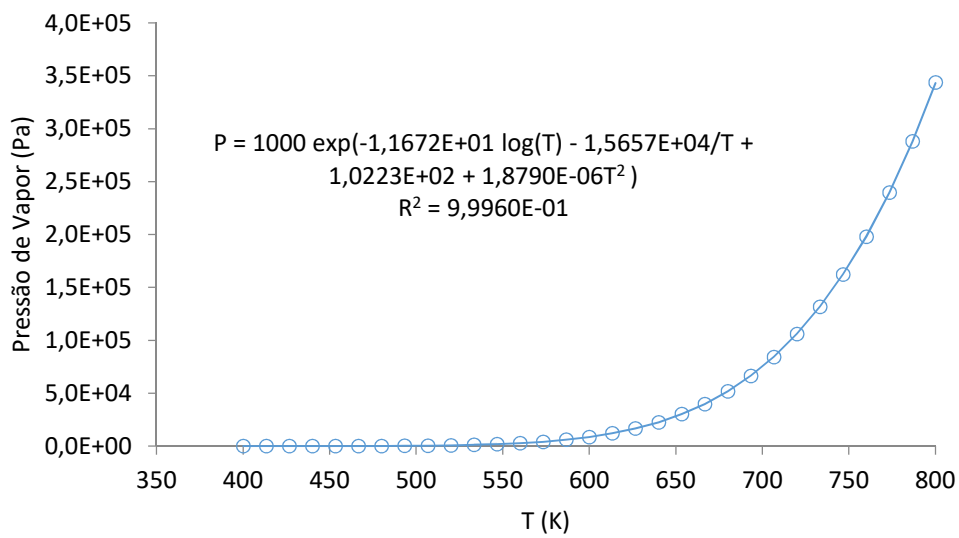


Figura A.21: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* GOP e equação de ajuste.

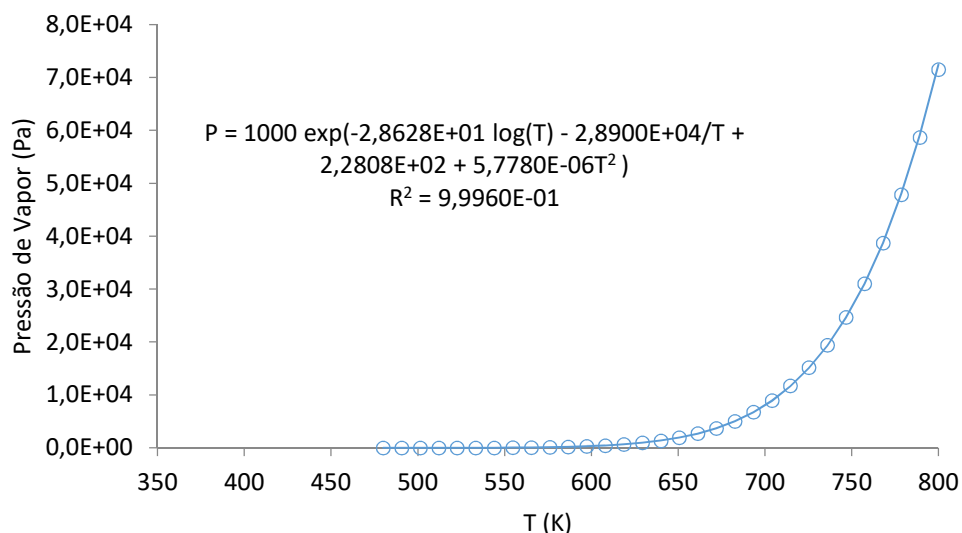


Figura A.22: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Resíduo e equação de ajuste.

A.3. Caracterização do *Lumps* para a UCR 3 – Caso 1

A Tabela A.7 apresenta as propriedades do resíduo de vácuo da UCR 3 Caso 1. A Tabela A.8 apresenta a composição dos gases para a UCR 3 Caso 1. A Tabela A.9 apresenta as propriedades médias dos *lumps*. A mesma consideração para as propriedades do *lump* Intermediário foi feita, sendo que são as mesmas do caso base.

Tabela A.7: Propriedades do resíduo de vácuo da UCR 3 - Caso 1.

Densidade 20°C/4°C	1,0166	
	% volume	T (°C)
Curva de Destilação (PEV)	PIE	440,5
	5	518,7
	10	561,3
	30	618,8
	50	664,9
	70	722,6
	90	826,9
	95	878,1
	PFE	951,4

Tabela A.8: Composição do gás da UCR 3 - Caso 1.

Componente	% molar
Metano	48,61
Eteno	1,96
Etano	13,34
Propeno	4,64
Propano	9,80
1-Buteno	2,74
Isobuteno	0,47
Trans-2-buteno	0,06
Cis-2-buteno	0,12
Isobutano	0,88
Butano	3,27
1,3-Butadieno	0,00
Hidrogênio	11,00
Sulfeto de Hidrogênio	3,12

Tabela A.9: Propriedades médias dos *lumps* para UCR3 – Caso 1.

<i>Lump</i>	Gás	Nafta	GOL	GOP	Resíduo
Massa Molar (g/mol)	24,10	96,51	225,9	399,8	583,3,3
Pressão Crítica (kPa)	4479	3093	1971	1363	1078
Temperatura Crítica (K)	242,1	539,5	753,1	908,0	1006
Volume Crítico (m ³ /kmol)	0,1290	0,3889	0,7724	1,1940	1,5420
Fator de Compressibilidade Crítico	0,2870	0,2682	0,2431	0,2155	0,1987
Fator Acêntrico	0,0390	0,1170	0,1657	0,8213	1,0898

As Figuras A.23 a A.33 apresentam as curvas do calor específico do gás ideal, do calor específico do líquido e da pressão de vapor dos lumps para a UCR3 Caso 1.

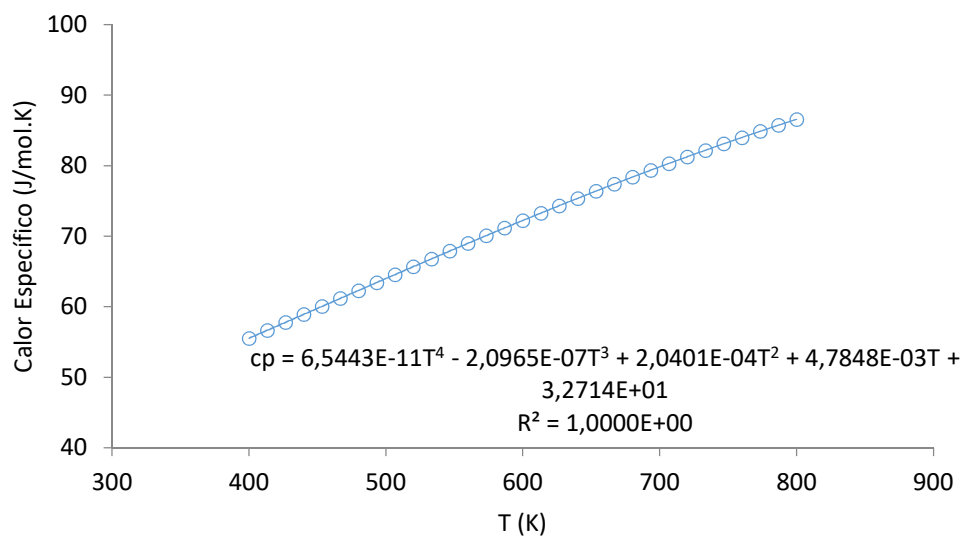


Figura A.23: Calor específico do gás ideal para o *lump* Gás em função da temperatura e ajuste polinomial de quarta ordem.

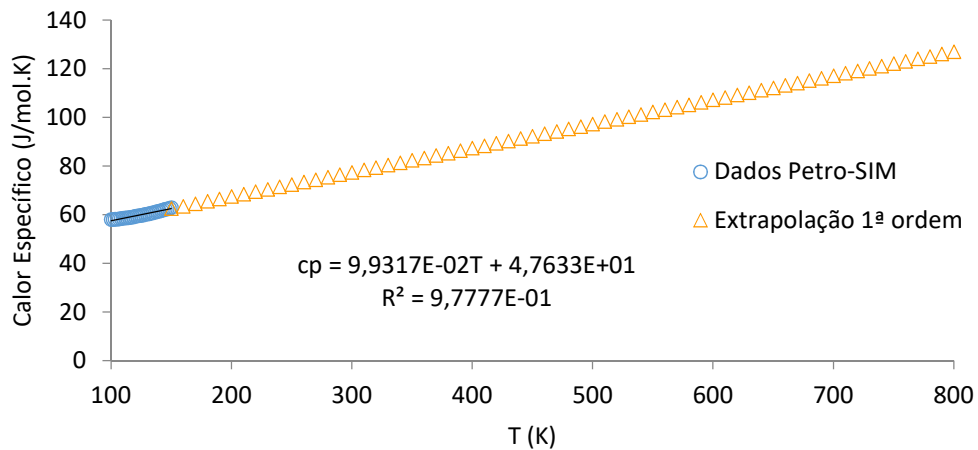


Figura A.24: Ajuste polinomial de 1ª ordem para o calor específico do líquido do *lump* Gás em função da temperatura e extrapolação para temperaturas elevadas.

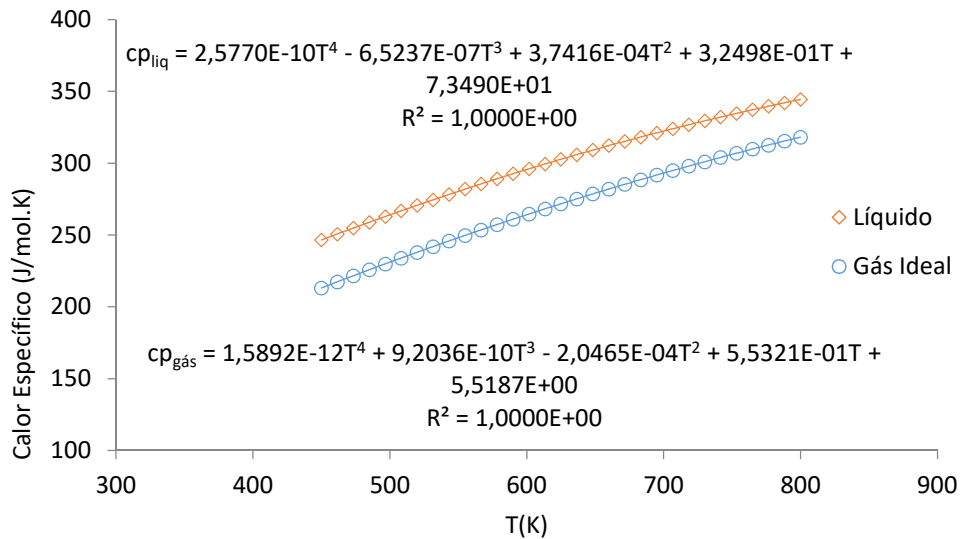


Figura A.25: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Nafta e ajuste polinomial de quarta ordem.

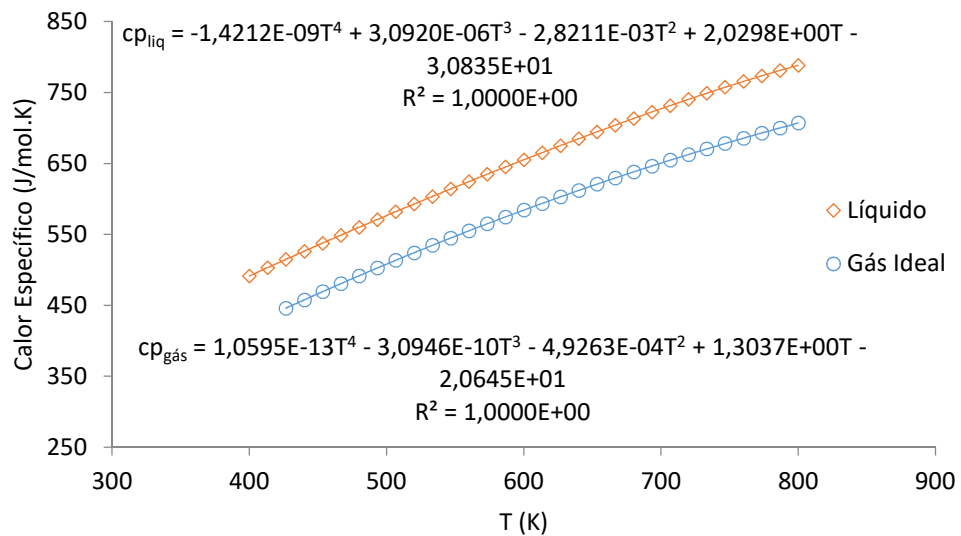


Figura A.26: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* GOL e ajuste polinomial de quarta ordem.

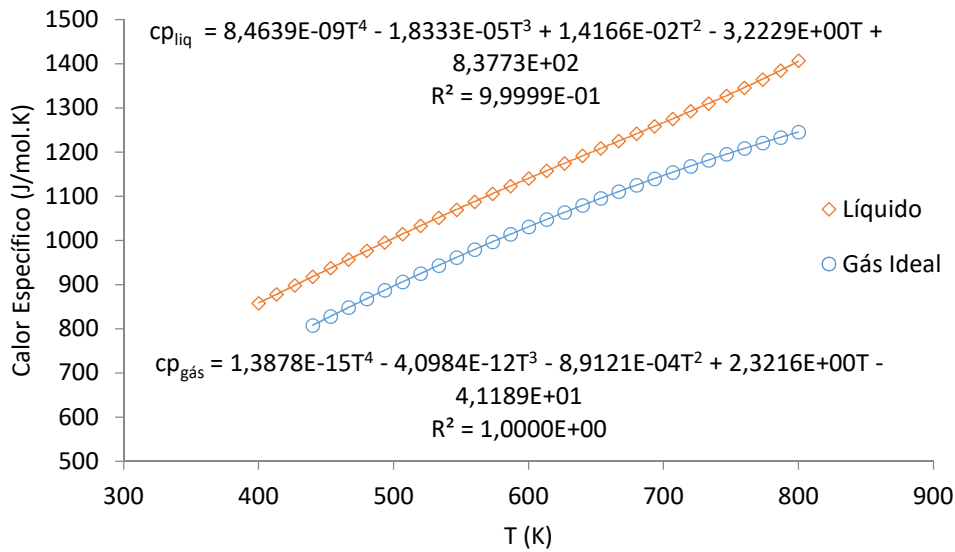


Figura A.27: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* GOP e ajuste polinomial de quarta ordem.

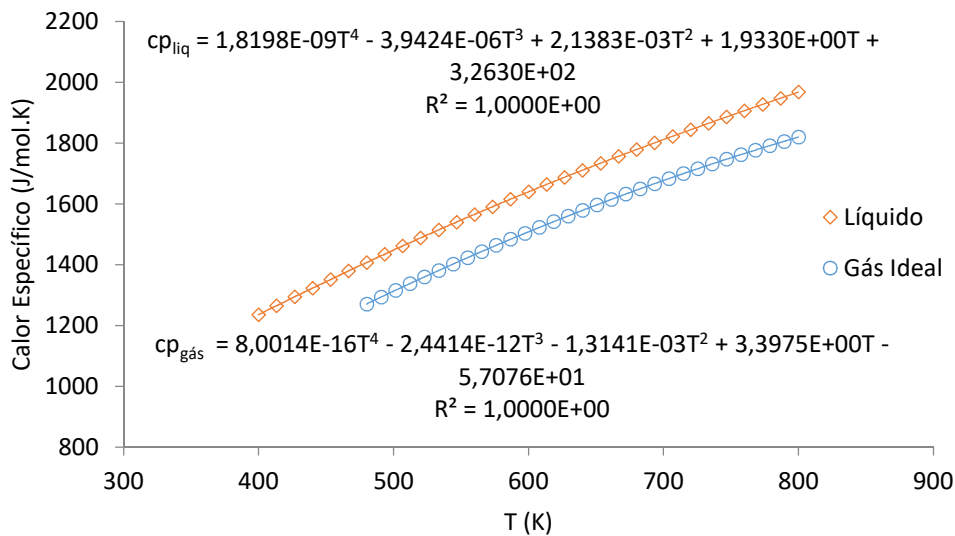


Figura A.28: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Resíduo e ajuste polinomial de quarta ordem.

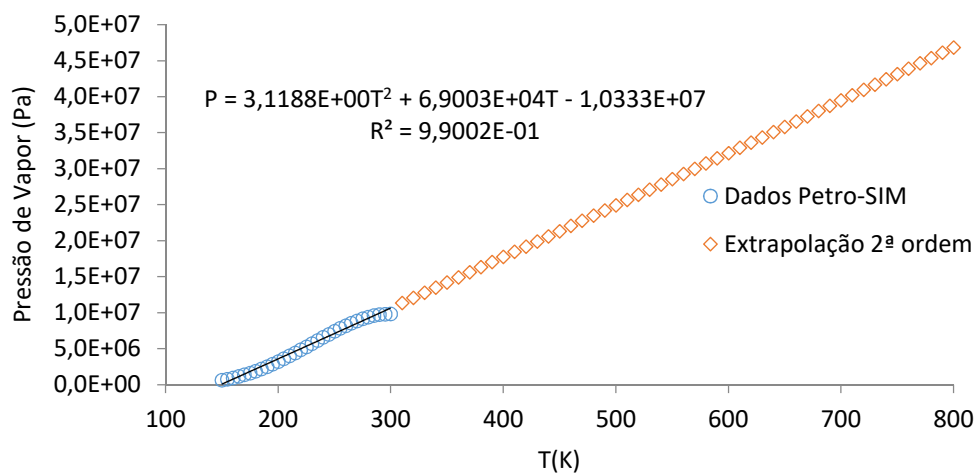


Figura A.29: Extrapolação para temperaturas elevadas do ajuste polinomial de 2ª ordem para a pressão de vapor do *lump* Gás em função da temperatura.

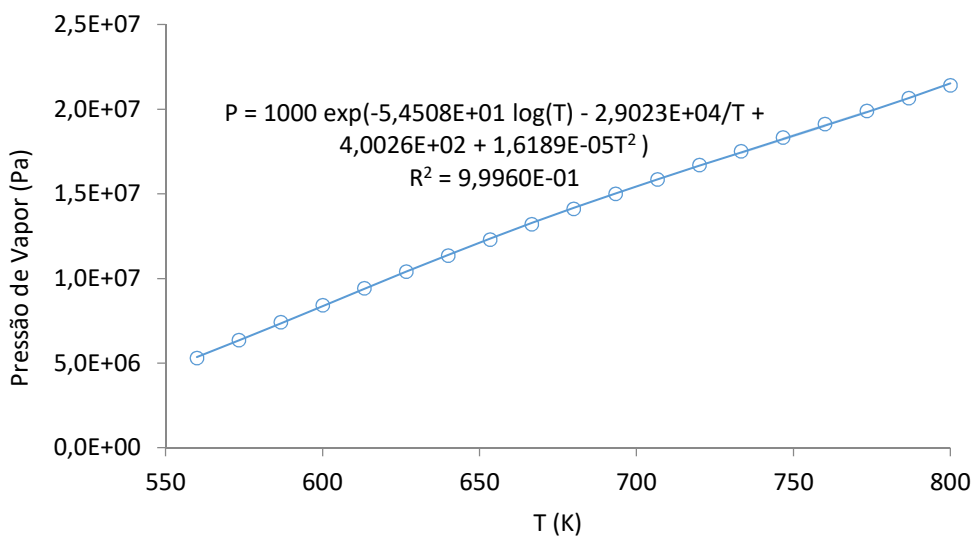


Figura A.30: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Nafta e equação de ajuste.

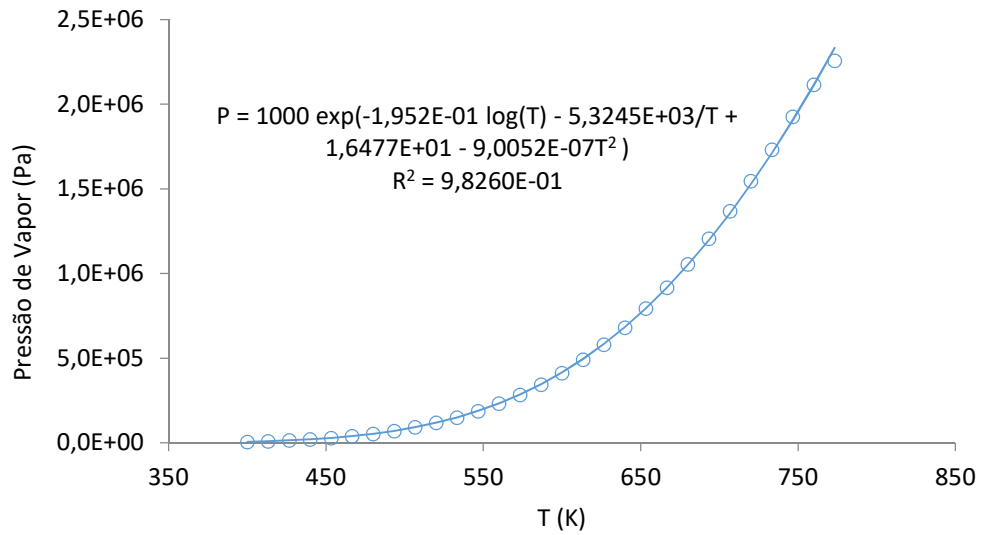


Figura A.31: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* GOL e equação de ajuste.

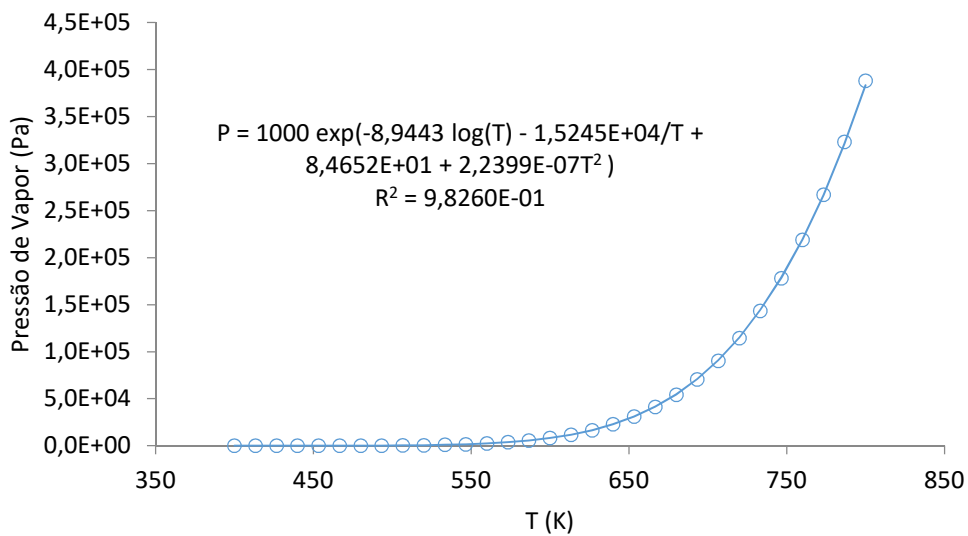


Figura A.32: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* GOP e equação de ajuste.

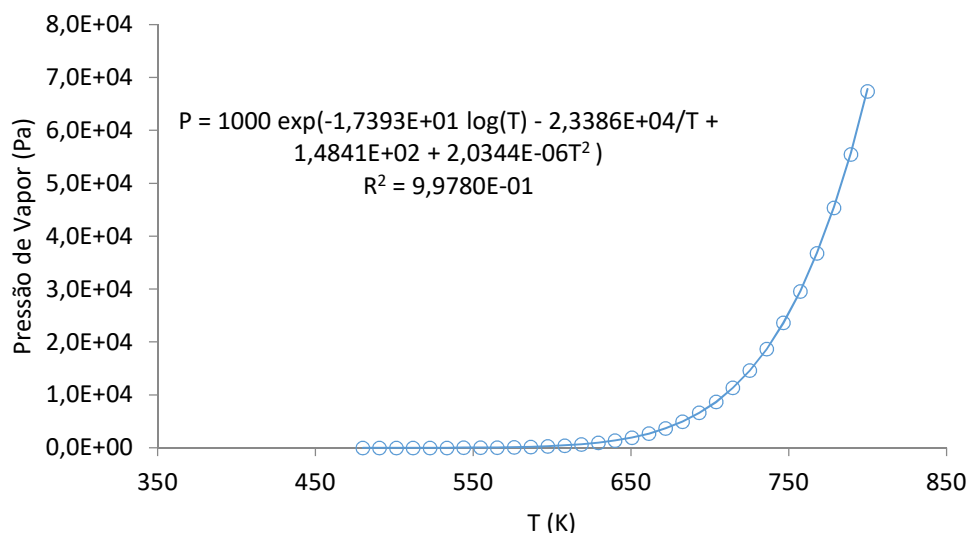


Figura A.33: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Resíduo e equação de ajuste.

A.4. Caracterização do *Lumps* para a UCR 3 – Caso 2

A Tabela A.10 apresenta as propriedades do resíduo de vácuo da UCR 3 Caso 2. A Tabela A.11 apresenta a composição dos gases para a UCR 3 Caso 2. A Tabela A.12 apresenta as propriedades médias dos *lumps*. A mesma consideração para as propriedades do *lump* Intermediário foi feita, sendo que são as mesmas do caso base.

Tabela A.10: Propriedades do resíduo de vácuo da UCR 3 - Caso 2.

Densidade 20°C/4°C	1,0150	
	% volume	T (°C)
Curva de Destilação (PEV)	PIE	346,4
	5	447,8
	10	502,0
	30	583,8
	50	637,6
	70	691,1
	90	748,7
	95	761,0
	PFE	780,7

Tabela A.11: Composição do gás da UCR 3 - Caso 2.

Componente	% molar
Metano	42,51
Eteno	1,54
Etano	13,41
Propeno	4,18
Propano	10,27
1-Buteno	1,67
Isobuteno	1,65
Trans-2-buteno	0,66
Cis-2-buteno	0,61
Isobutano	1,34
Butano	3,95
1,3-Butadieno	0,19
Hidrogênio	15,57
Sulfeto de Hidrogênio	2,44

Tabela A.12: Propriedades médias dos *lumps* para UCR3 – Caso 2.

<i>Lump</i>	Gás	Nafta	GOL	GOP	Resíduo
Massa Molar (g/mol)	24,32	100,8	214,9	385,2	631,8
Pressão Crítica (kPa)	4304	2840	1987	1226	796
Temperatura Crítica (K)	240,0	545,1	740,1	908,0	994,6
Volume Crítico (m ³ /kmol)	0,1331	0,4227	0,7820	1,3560	1,9200
Fator de Compressibilidade Crítico	0,2871	0,2649	0,2448	0,2229	0,1848
Fator Acêntrico	0,0338	0,1200	0,1962	0,7477	1,1995

As Figuras A.34 a A.44 apresentam as curvas do calor específico do gás ideal, do calor específico do líquido e da pressão de vapor dos lumps para a UCR3 Caso 2.

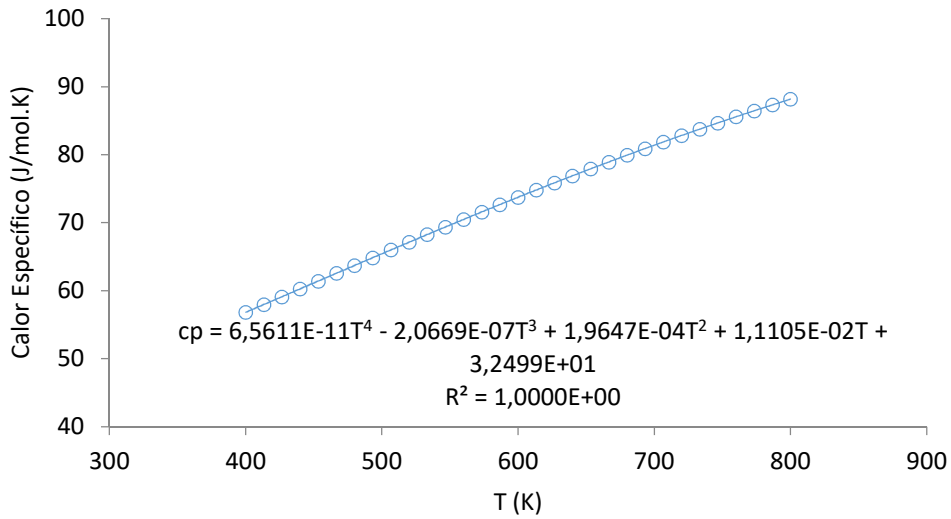


Figura A.34: Calor específico do gás ideal para o *lump* Gás em função da temperatura e ajuste polinomial de quarta ordem.

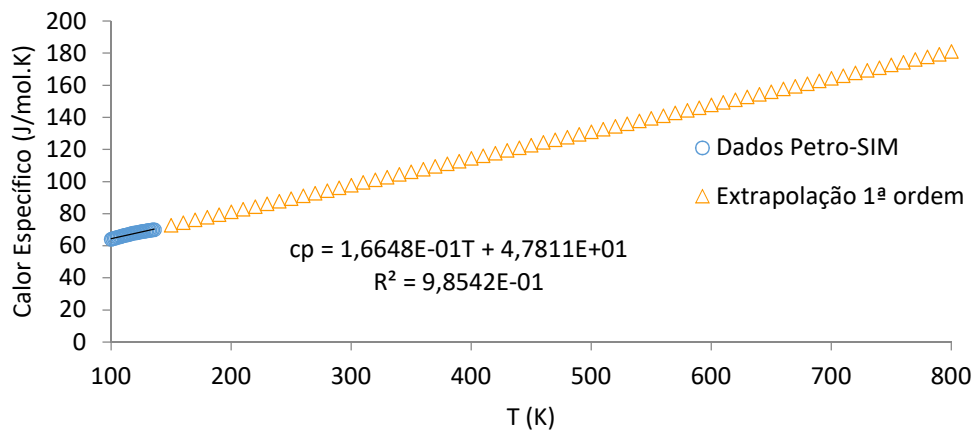


Figura A.35: Ajuste polinomial de 1ª ordem para o calor específico do líquido do *lump* Gás em função da temperatura e extrapolação para temperaturas elevadas.

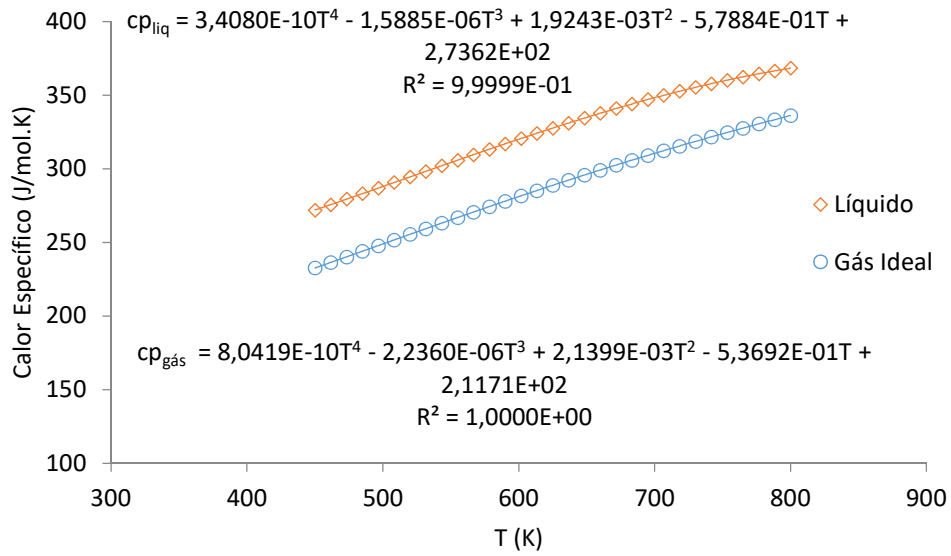


Figura A.36: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Nafta e ajuste polinomial de quarta ordem.

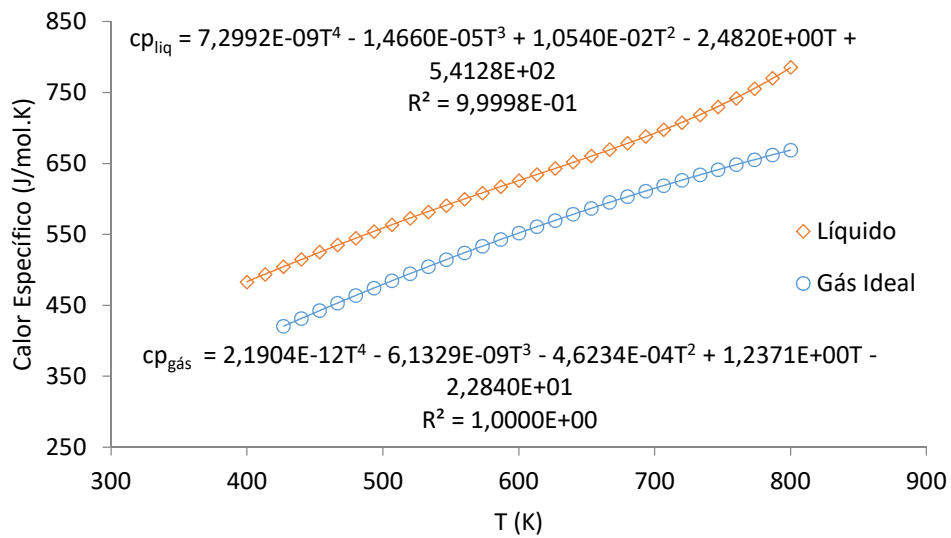


Figura A.37: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* GOL e ajuste polinomial de quarta ordem.

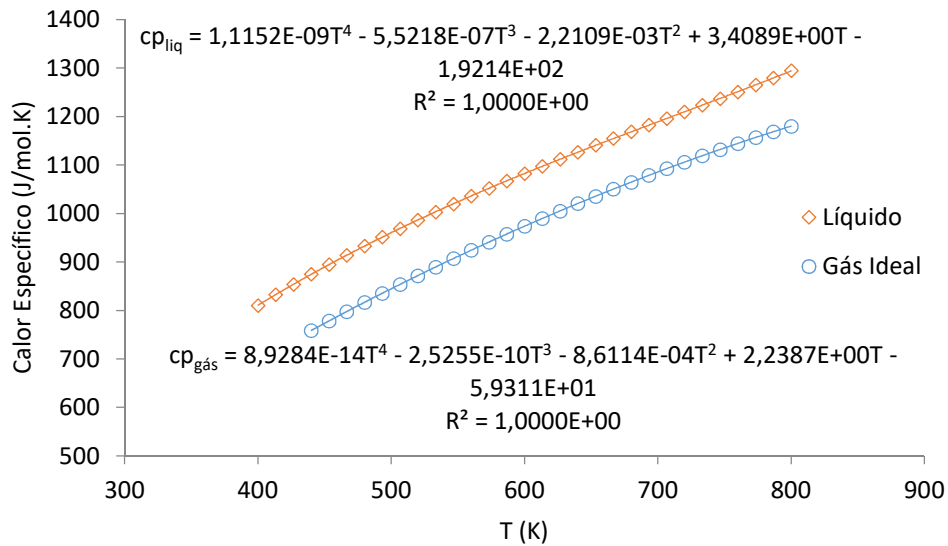


Figura A.38: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* GOP e ajuste polinomial de quarta ordem.

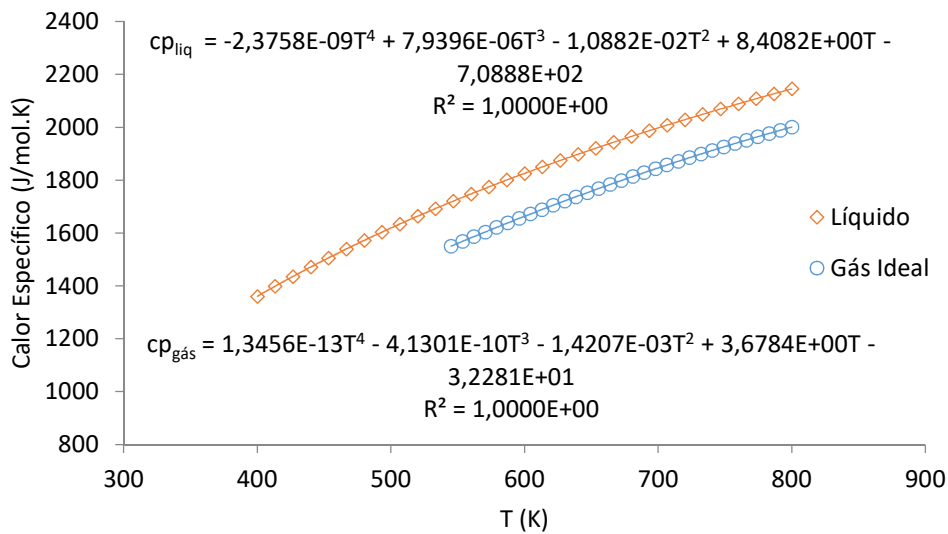


Figura A.39: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Resíduo e ajuste polinomial de quarta ordem.

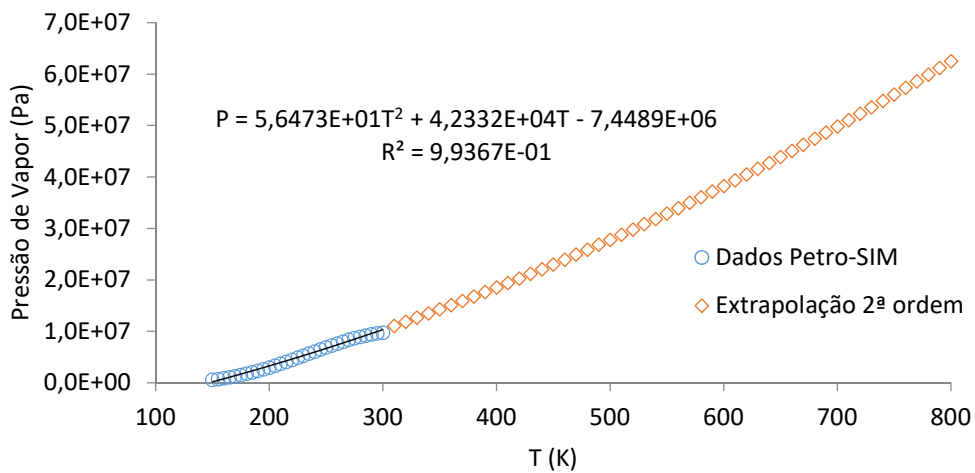


Figura A.40: Extrapolação para temperaturas elevadas do ajuste polinomial de 2ª ordem para a pressão de vapor do *lump* Gás em função da temperatura.

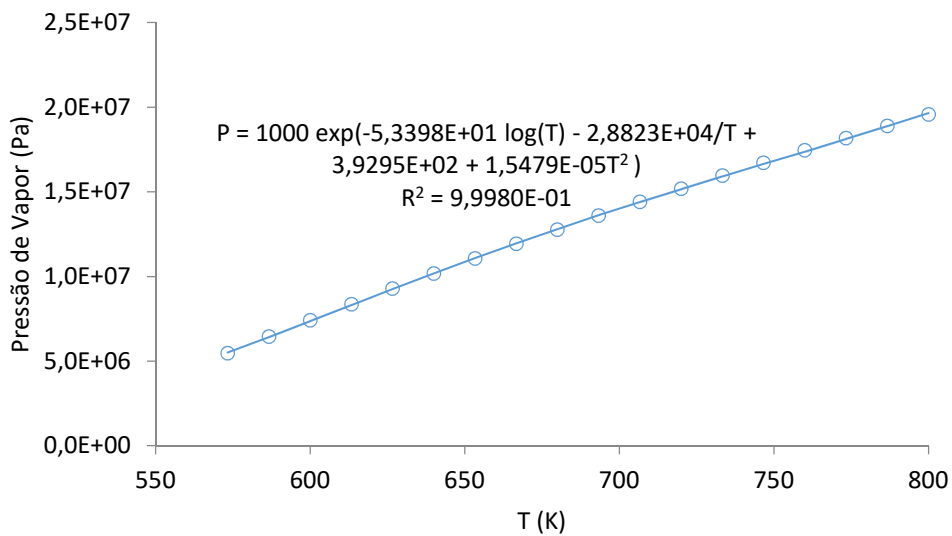


Figura A.41: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Nafta e equação de ajuste.

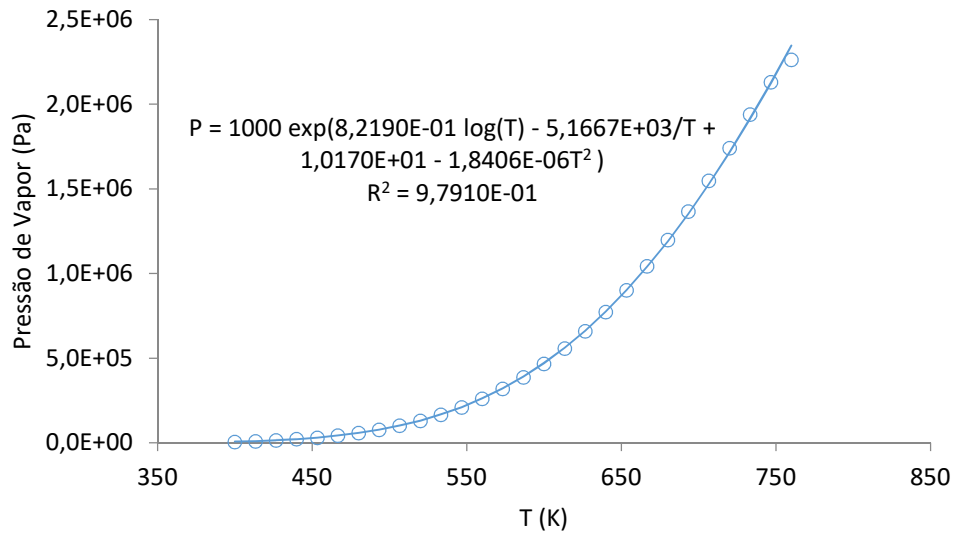


Figura A.42: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* GOL e equação de ajuste.

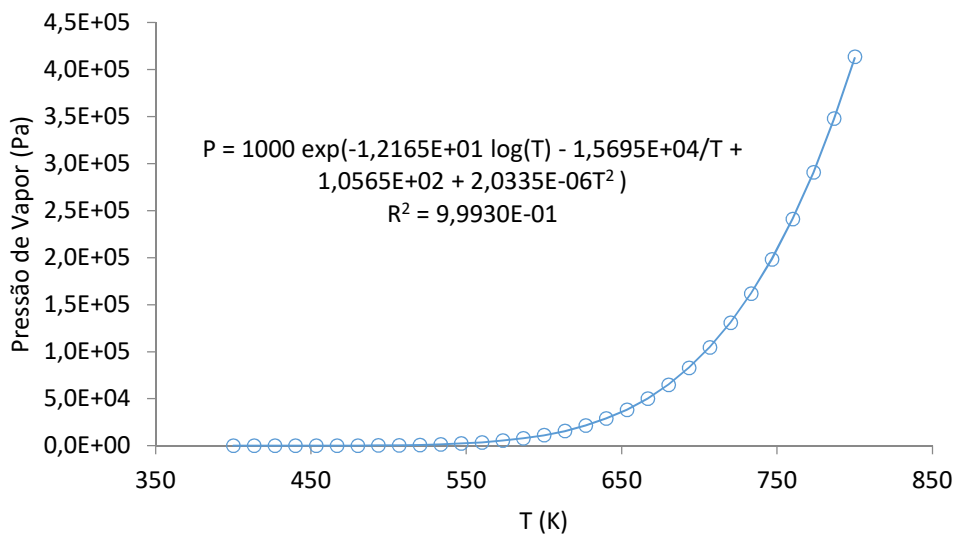


Figura A.43: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* GOP e equação de ajuste.

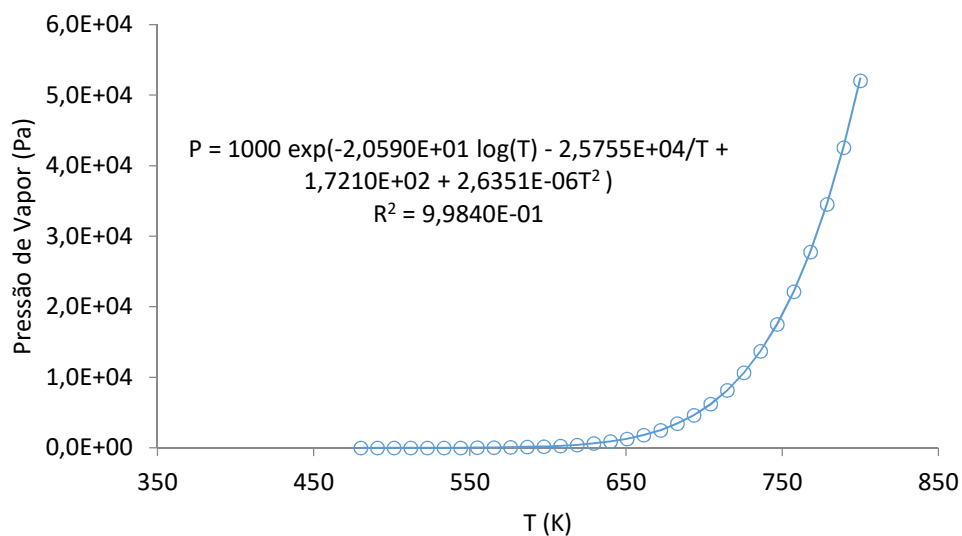


Figura A.44: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Resíduo e equação de ajuste.

A.5. Caracterização do *Lumps* para a UCR 3 – Caso 3

A Tabela A.13 apresenta as propriedades do resíduo de vácuo da UCR 3 Caso 3. A Tabela A.14 apresenta a composição dos gases para a UCR 3 Caso 3. A Tabela A.15 apresenta as propriedades médias dos *lumps*. A mesma consideração para as propriedades do *lump* Intermediário foi feita, sendo que são as mesmas do caso base.

Tabela A.13: Propriedades do resíduo de vácuo da UCR 3 - Caso 3.

Densidade 20°C/4°C	1,0206	
	% volume	T (°C)
	PIE	296,0
	10	514,5
	30	587,0
Curva de Destilação (PEV)	50	623,0
	70	663,5
	90	703,5
	PFE	720,0

Tabela A.14: Composição do gás da UCR 3 - Caso 3.

Componente	% molar
Metano	45,95
Eteno	1,88
Etano	15,30
Propeno	4,38
Propano	9,35
1-Buteno	3,79
Isobuteno	0,00
Trans-2-buteno	0,00
Cis-2-buteno	0,00
Isobutano	0,90
Butano	3,03
1,3-Butadieno	0,00
Hidrogênio	12,44
Sulfeto de Hidrogênio	1,39
Amônia	1,59

Tabela A.15: Propriedades médias dos *lumps* para UCR3 – Caso 3.

<i>Lump</i>	Gás	Nafta	GOL	GOP	Resíduo
Massa Molar (g/mol)	23,87	95,92	219,5	399,7	564,3
Pressão Crítica (kPa)	4343	3128	2003	1341	1016
Temperatura Crítica (K)	238,5	540,6	743,4	910,0	1014
Volume Crítico (m ³ /kmol)	0,1311	0,3852	0,7549	1,2050	1,5530
Fator de Compressibilidade Crítico	0,2871	0,2681	0,2447	0,2135	0,1871
Fator Acêntrico	0,0354	0,0899	0,1956	0,8362	1,400

As Figuras A.45 a A.55 apresentam as curvas do calor específico do gás ideal, do calor específico do líquido e da pressão de vapor dos lumps para a UCR3 Caso 3.

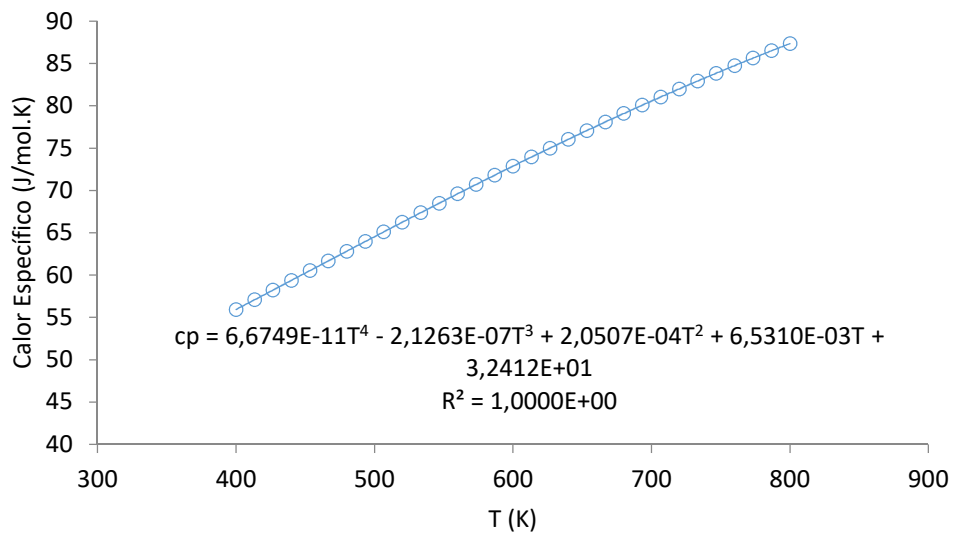


Figura A.45: Calor específico do gás ideal para o *lump* Gás em função da temperatura e ajuste polinomial de quarta ordem.

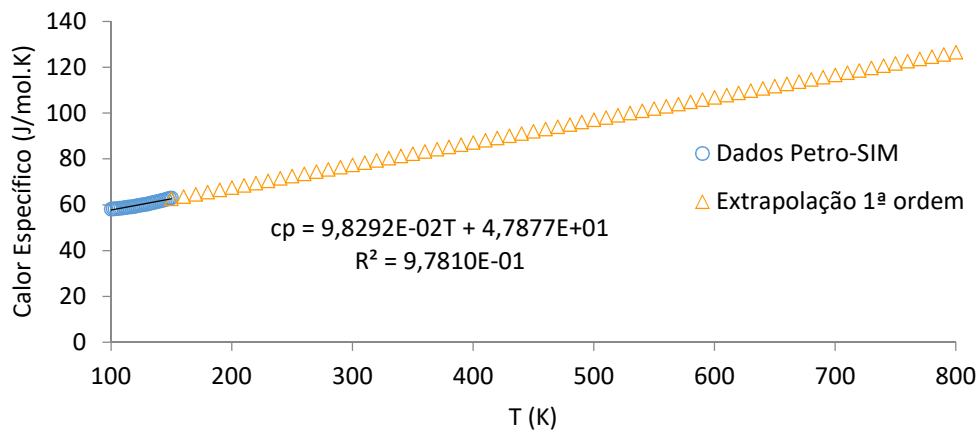


Figura A.46: Ajuste polinomial de 1ª ordem para o calor específico do líquido do *lump* Gás em função da temperatura e extrapolação para temperaturas elevadas.

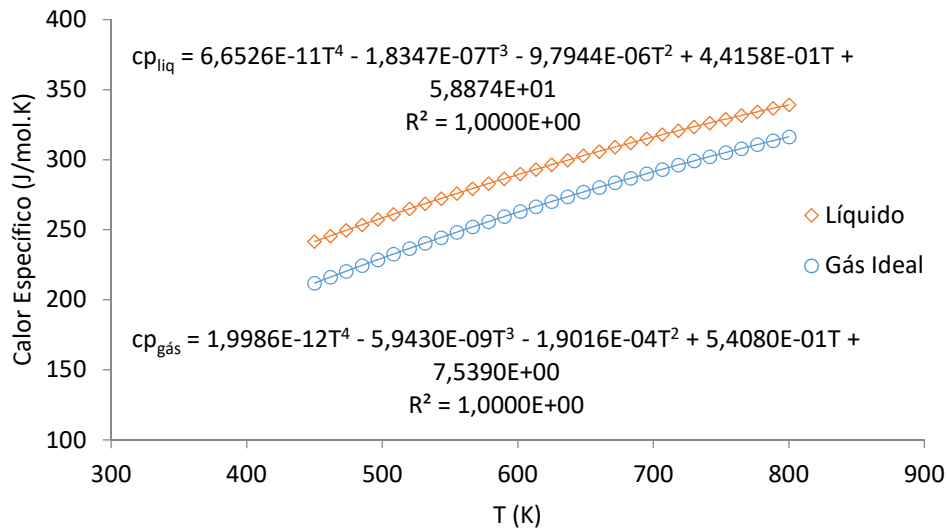


Figura A.47: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Nafta e ajuste polinomial de quarta ordem.

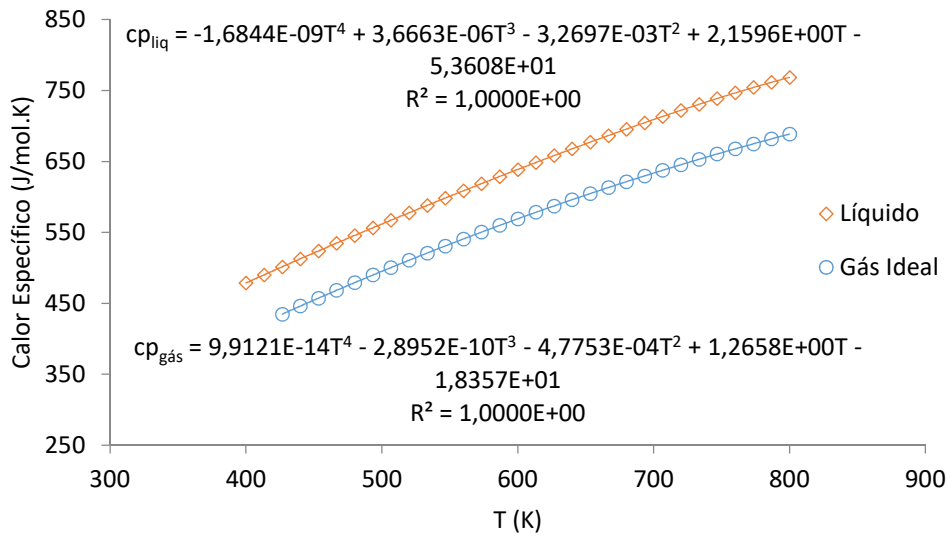


Figura A.48: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* GOL e ajuste polinomial de quarta ordem.

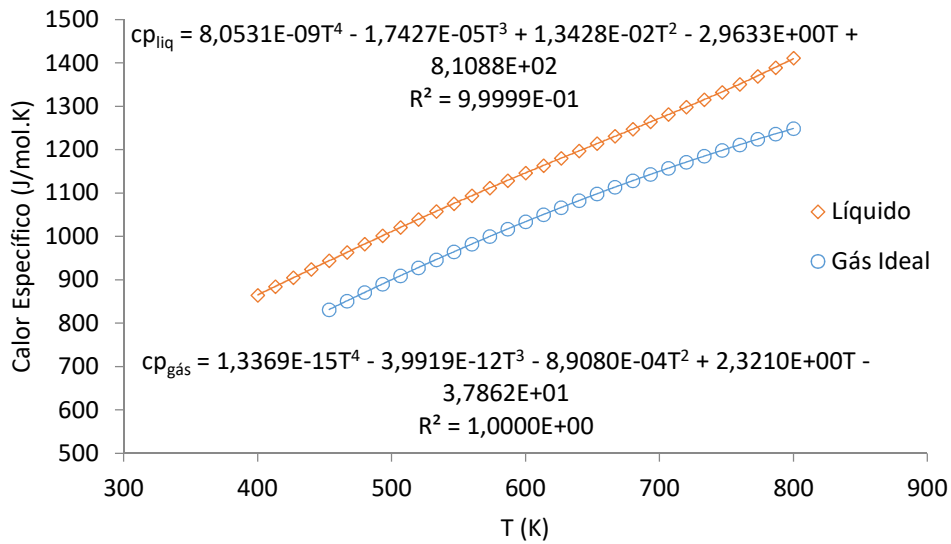


Figura A.49: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* GOP e ajuste polinomial de quarta ordem.

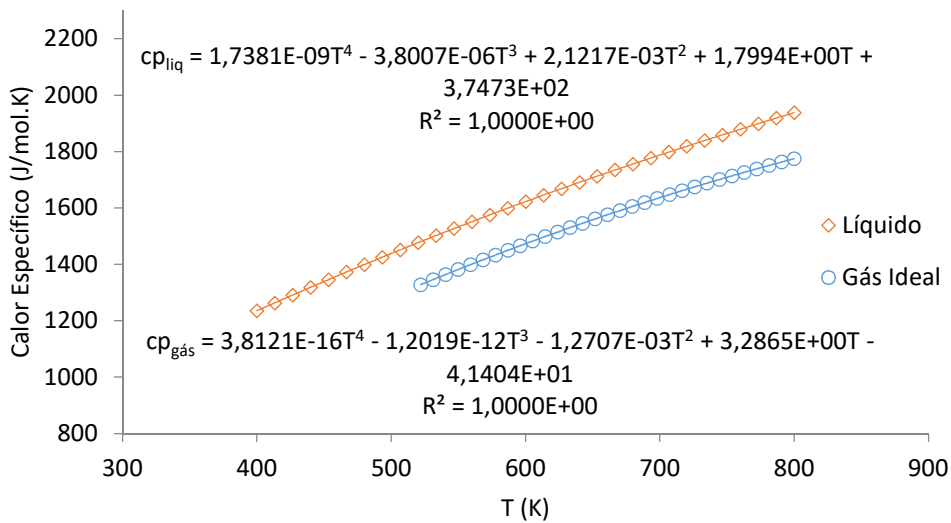


Figura A.50: Calor específico do gás ideal e do líquido em função da temperatura para o *lump* Resíduo e ajuste polinomial de quarta ordem.

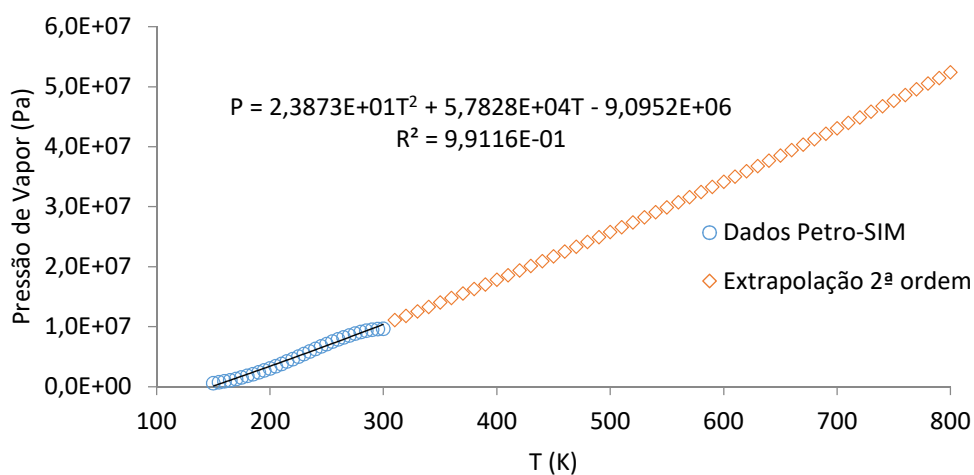


Figura A.51: Extrapolação para temperaturas elevadas do ajuste polinomial de 2ª ordem para a pressão de vapor do *lump* Gás em função da temperatura.

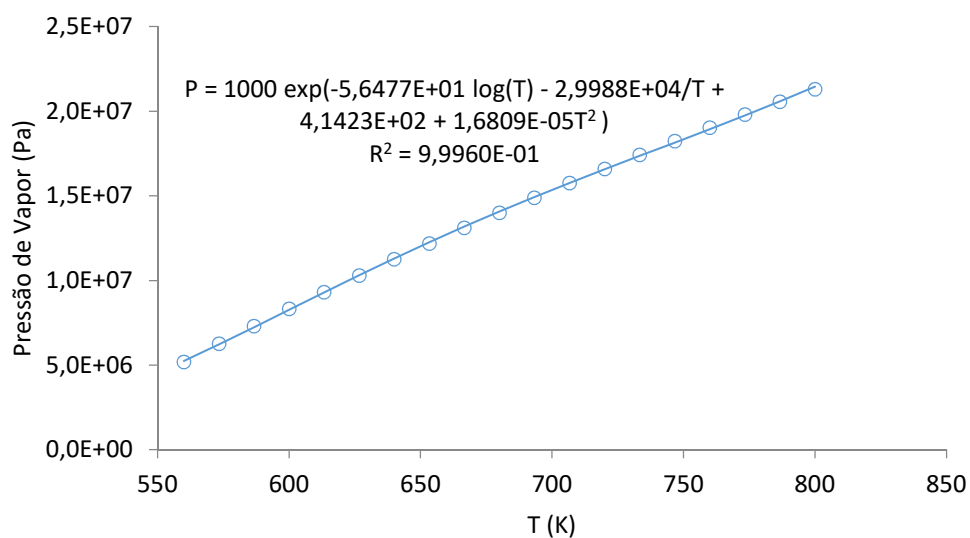


Figura A.52: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Nafta e equação de ajuste.

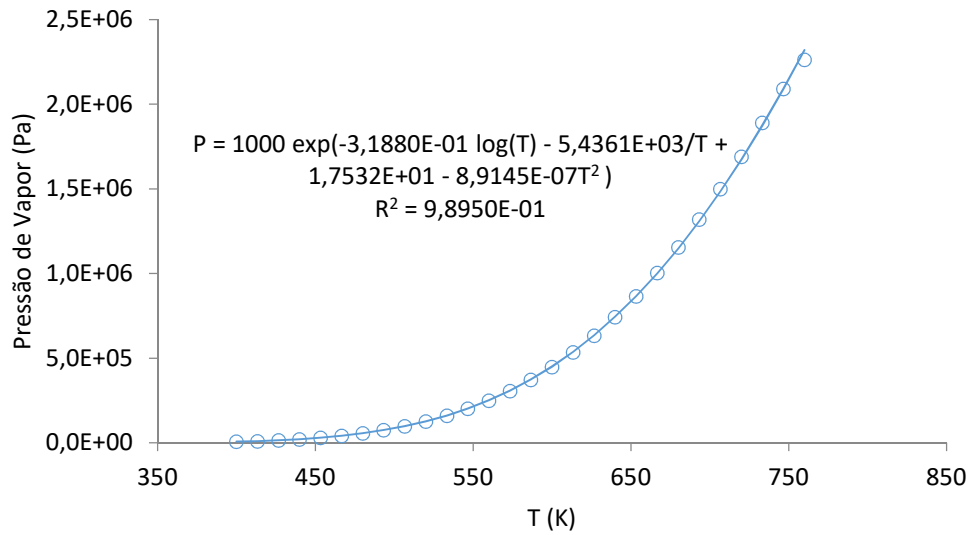


Figura A.53: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* GOL e equação de ajuste.

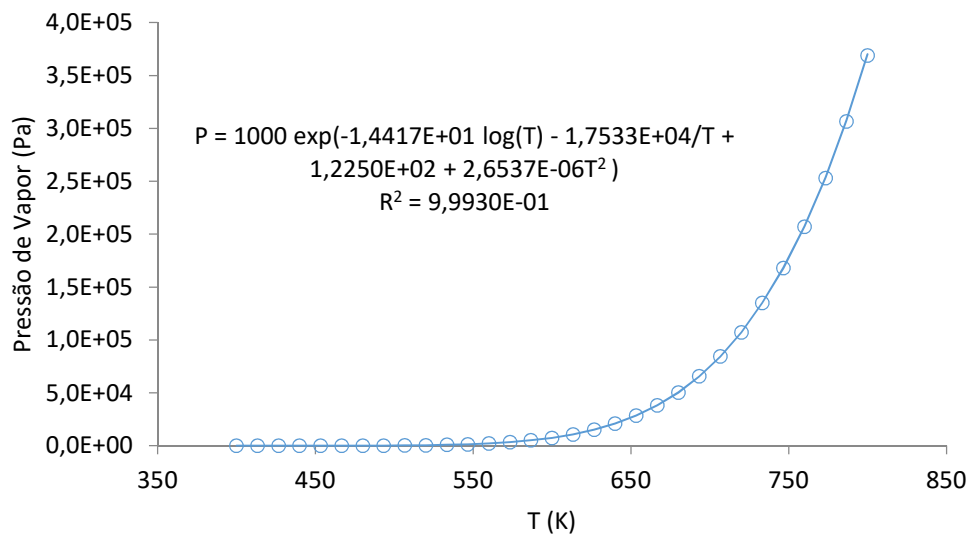


Figura A.54: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* GOP e equação de ajuste.

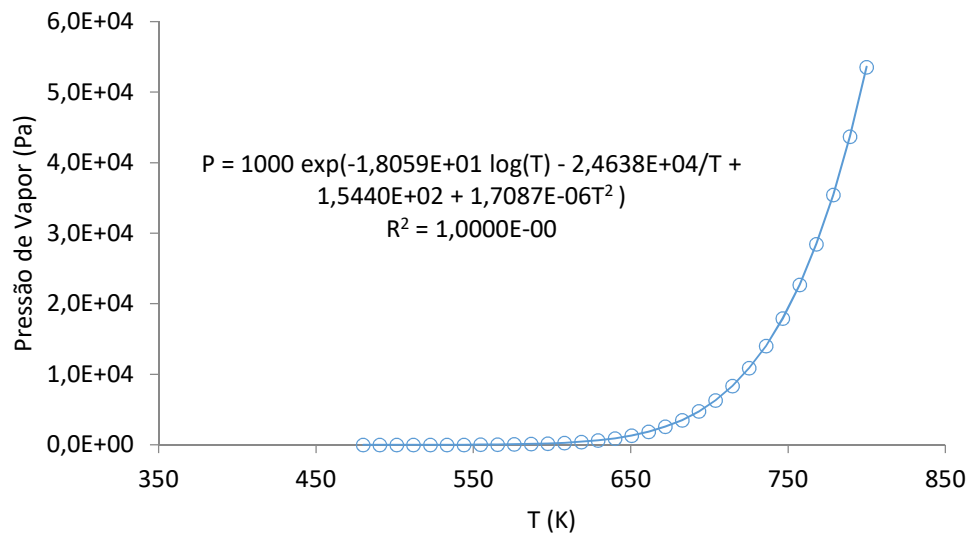


Figura A.55: Pressão de vapor em função da temperatura para o *lump* Resíduo e equação de ajuste.