

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

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

**FABIANA PIMENTEL MACÊDO FARIAS**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**2001**

---

**FABIANA PIMENTEL MACÊDO FARIAS**

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

*Dissertação apresentada ao Curso de  
Mestrado em Engenharia Química da  
Universidade Federal da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para obtenção do  
Grau de Mestre.*

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS**

**ORIENTADORES: PROF. DR. LUIZ GONZAGA SALES VASCONCELOS**

**PROF<sup>ª</sup>. DR<sup>ª</sup>. MEIRY GLAUCIA RODRIGUES**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**Maior/2001**



F224s      Farias, Fabiana Pimentel Macedo  
              Simulacao do craqueamento catalitico do gasoleo no  
              reator de leito fixo utilizando um modelo cinetico 4-lump /  
              Fabiana Pimentel Macedo Farias. - Campina Grande, 2001.  
              64 f.

              Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -  
              Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e  
              Tecnologia.

              1. Craqueamento Catalitico 2. Modelo Cinetico 3. Lump 4.  
              Dissertacao - Engenharia Quimica I. Vasconcelos, Luiz  
              Gonzaga Sales II. Rodrigues, Meiry Glaucia Freire III.  
              Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB) IV.  
              Titulo

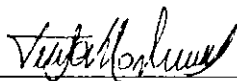
CDU 665.658.6(043)

FABIANA PIMENTEL MACÊDO FARIAS

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


Dissertação aprovada em: 21 / 05 / 2001

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Luiz Gonzaga S. Vasconcelos  
Orientador



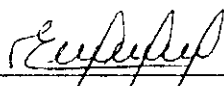
---

Prof. Dr. Meiry Glauca Rodrigues  
Orientadora



---

Prof. Dr. Jailson Nicácio  
Examinador Interno



---

Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho  
Examinador Externo

CAMPINA GRANDE – PB

Maio/2001

*À minha mãe e irmãos  
À minha família  
Aos colegas do Mestrado  
E ao meu esposo Severino*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por caminhar sempre ao meu lado.

À minha mãe, irmãos e família pelo apoio, compreensão, orientação e amizade.

Ao meu esposo Severino por todo amor, carinho, amizade e compreensão.

A todos os professores do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Aos orientadores Luiz Gonzaga e Meiry Glauca pelo apoio e atenção dispensadas no decorrer da realização deste trabalho.

Aos meus inesquecíveis amigos: Bonádia, Christiano, Joelma, Josy, e Keila, pelas brincadeiras, amizade sincera e o companheirismo.

Aos amigos Cristiane, Bárbara, Zora, Múcio, Elba, Flávio Sérgio, Clenilson, Wilma pelo carinho e amizade.

À D. Maria José e Maricé, pelo profissionalismo e apoio.

A todos que me auxiliaram, de forma direta ou indireta, a vencer mais uma etapa na minha formação profissional.

A Universidade Federal da Paraíba – Campus II.

## RESUMO

O craqueamento catalítico é um processo importante e lucrativo do refino de petróleo. Tem o objetivo de aumentar a produção de gasolina, e por isso, atualmente, é o processo mais empregado em todo o mundo, uma vez que a demanda de gasolina aumenta consideravelmente em relação aos óleos combustíveis.

Neste trabalho foi estudado a reação do craqueamento catalítico do gasóleo utilizando um modelo cinético de 4 grupos ("lumps") em um reator de leito fixo. O modelo considerou o decaimento da atividade do catalisador como função do teor de coque depositado, o qual é considerado o principal causador da desativação catalítica. Utilizando as constantes cinéticas, previamente publicadas na literatura, no modelo foram apresentados os resultados dos seguintes produtos: a gasolina, os gases (C1-C4) e o coque, obtidos de simulações da reação de craqueamento catalítico do gasóleo, para o intervalo de temperatura de 482,2 °C a 615,5 °C. Foi estudado também, a influência da razão entre o comprimento do reator (L) e a velocidade (V) com que o fluido atravessa o leito catalítico.

Para resolver o modelo numericamente utilizando o reator de leito fixo, primeiramente, foi desenvolvida a modelagem matemática do reator a partir das equações fundamentais (balanço de massa e energia) que descrevem o processo. Em seguida, foi desenvolvido um programa computacional utilizando o método numérico da colocação ortogonal para discretização do sistema de equações diferenciais parciais. O sistema de equações algébricas resultantes foi solucionado pelo método BDF (Backward Differentiation Formulas). O programa constituído permitiu simular a reação do craqueamento catalítico do gasóleo. Este programa servirá como ferramenta para definir uma política operacional do reator de leito fixo em relação ao controle da desativação do catalisador.

## ABSTRACT

The catalytic cracking is an important and lucrative process of petroleum refining. Its objective is to increase the production of gasoline and it is the process more used in the world, as the demand of gasoline increased considerably in relation to the combustible oils.

The reaction of the catalytic cracking of the gasoil using a kinetic 4-lumps model in a fixed bed reactor has been studied in this work. The model considered the deactivation of the activity of the catalyst as function of the rate of deposited coke, which is the main source of the catalytic deactivation considered. Using the kinetic constants, previously published in the literature, in the model the results of the following products were presented: the gasoline, the gases (C1-C4) and the coke, which were obtained by of simulations of the catalytic cracking reaction of the gasoil, for the temperature range of 482,2 °C to 615,5 °C. The influence of the ratio among the length of the reactor (L) and the speed (V) with which the fluid crosses the catalytic bed was also studied.

To solve the model numerically using the reactor of fixed bed, at first, a mathematical model of the reactor was developed from the fundamental equations (mass and energy balance) that describe the process. Soon after, a computational program was developed using the numerical method of the orthogonal collocation to replace the differential partial equations system by algebraic equations system. It was obtained by the method BDF (Backward Differential Formulates). The constituted program allowed simulating the reaction of the catalytic cracking of the gasoil. This program serves as a tool to define an operational policy of the reactor of fixed bed in relation to the control of the deactivation of the catalyst.



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Esquema do craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC).....	6
Figura 2. 2 - Modelo cinético três grupos. ....	10
Figura 2. 3 - Modelo cinético de quatro grupos. ....	11
Figura 2. 4 - Modelo cinético de dez grupos.....	13
Figura 3.1 - Fluxograma que descreve de uma maneira geral o craqueamento catalítico do gasóleo.....	20
Figura 3.2 - Exemplo da função decaimento da atividade do catalisador ( $\phi$ ) em função do teor de Coque (%), com algumas equações e para uma dada temperatura. ....	21
Figura 3.3 — Fluxograma do programa para o craqueamento catalítico do gasóleo em um reator de leito fixo.....	28
Figura 4. 1 - Função decaimento da atividade em função do coque para diferentes temperaturas. ....	30
Figura 4.2 - Ajuste da função decaimento da atividade em função do coque com a equação de Boltzmann para diferentes temperaturas...	31
Figura 4. 3 - Parâmetro $A_3$ em função da temperatura.....	32
Figura 4. 4 - Parâmetro $A_4$ em função da temperatura.....	33
Figura 4. 5 - Parâmetro $A_2$ em função da temperatura.....	34
Figura 4. 6 - Parâmetro $A_2$ em função da temperatura.....	35
Figura 4.7 - Produtos em função do tempo para as diferentes temperaturas: (a) 482,2 °C; (b) 556,4 °C e (c) 615,5 °C.....	37
Figura 4. 8 - Produção de gasolina em função do tempo para as diferentes temperaturas: 482,2 °C; 556,4 °C e 615,5 °C.....	38
Figura 4. 9 - Teor de coque em função do tempo para as diferentes temperaturas: 482,2 °C; 556,4 °C e 615,5 °C.....	39

<b>Figura 4.10 - Função decaimento da atividade do catalisador em função do tempo para as temperaturas: 482,2 °C; 556,4 °C e 615,5 °C. ....</b>	<b>41</b>
<b>Figura 4.11 - Produção de gasolina em função do tempo e da razão <i>L/V</i> para as temperaturas: (a) 482,2 °C; (b) 556,4 °C e (c) 615,5 °C.....</b>	<b>43</b>
<b>Figura 4.12 - Teor de coque em função do tempo e da razão <i>L/V</i> para as temperaturas: (a) 482,2 °C; (b) 556,4 °C e (c) 615,5 °C.....</b>	<b>45</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>TABELA 2. 1 - Principais Processos Catalíticos em Reatores de Leito Fixo</b> .....	<b>8</b>
<b>TABELA 3. 1 - Constantes da taxa de reação e energia de ativação.....</b>	<b>19</b>
<b>TABELA 4.1 - Parâmetros da equação de Boltzmann para diferentes</b> <b>temperaturas.....</b>	<b>31</b>
<b>TABELA 4.2 - Coeficientes da equação polinomial de terceira ordem. ....</b>	<b>33</b>
<b>TABELA 4.3 - Parâmetros da equação de Boltzmann para A<sub>2</sub>.....</b>	<b>35</b>
<b>TABELA 4.4 - Taxa de coque para os valores máximo de produção de</b> <b>gasolina a diferentes temperaturas.....</b>	<b>40</b>

## SIMBOLOGIA

$A_1, A_2, A_3, A_4$	Parâmetros da equação de Boltzmann
$d_p$	Diâmetro da partícula (m)
$F_t$	Taxa total de fluxo mássico (kg/s)
$G_v$	Velocidade mássica
$K_{ij}$	Taxa de reação constante para a reação do lump i ao lump j
$k_i$	Taxa de reação constante para a reação i (i=1, 2, 3)
$l_i$	Multiplicadores de Lagrange
$L$	Comprimento do leito catalítico (m)
$M$	Constante adimensional que relaciona a massa do catalisador e massa de fluido contida nos espaços vazios (poros) do catalisador
$N_0$	Parâmetro da adição de $x=0$ como ponto de colocação
$N_1$	Parâmetro da adição de $x=0$ como ponto de colocação
$N_T$	Nº de pontos de colocação
$P_{NT}$	Polinômio nodal
$P_N$	Polinômio de Jacobi
$P, P_1, P_2, P_3$	Parâmetros da equação polinomial
$r_i$	Taxa de reação do componente i
$t$	Tempo (s)
$t_c$	Tempo de residência do catalisador (h)
$T$	Temperatura (°C)
$X$	Variável dependente
$x_a$	Ponto de colocação
$y$	Variável independente
$y_i$	Fração mássica do componente i
$y_1$	Gasóleo, fração mássica
$y_2$	Gasolina, fração mássica
$y_3$	Gás C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> , fração mássica
$y_4$	Coque, fração mássica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>PRINCÍPIO DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2</b>	<b>DESATIVAÇÃO CATALÍTICA .....</b>	<b>7</b>
<b>2.3</b>	<b>REATOR DE LEITO FIXO.....</b>	<b>8</b>
<b>2.4</b>	<b>MODELOS CINÉTICOS .....</b>	<b>9</b>
2.4.1	MODELOS DE TRÊS GRUPOS ("3-lump") .....	10
2.4.2	MODELO DE QUATROS GRUPOS ("4-lump") .....	11
2.4.3	MODELO DE DEZ GRUPOS ("10- lump").....	12
2.4.4	MODELO CINÉTICO MODIFICADO .....	14
<b>2.5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>MODIFICAÇÃO DA EQUAÇÃO CINÉTICA.....</b>	<b>17</b>
3.1.1	RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS .....	17
3.1.2	OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO.....	21
3.1.3	RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO OBTIDA COM A TEMPERATURA.....	22
<b>3.2</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3</b>	<b>MÉTODOS NUMÉRICOS.....</b>	<b>24</b>
<b>3.4</b>	<b>DESCRIÇÃO DAS SUBROTINAS PARA REATOR DE LEITO FIXO .....</b>	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Resultados preliminares .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Resultados da simulação.....</b>	<b>36</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>47</b>
	<b>SUGESTÕES.....</b>	<b>49</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>50</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A descoberta de sólidos catalíticos e suas aplicações em processos químicos no início do século XX proporcionou uma rápida evolução na indústria. A gasolina, por exemplo, está inserida neste contexto ao se utilizar o processo de craqueamento catalítico do gasóleo, que consiste em transformar frações mais pesadas em produtos de maior valor agregado, visando aumentar a sua produção. Atualmente, este é um dos processos mais difundidos na refinaria moderna, onde a utilização de reatores catalíticos têm tido uma atenção cada vez maior.

A desativação catalítica, no processo de craqueamento catalítico, é causada, geralmente, pela deposição de coque na superfície do catalisador. O coque é um produto com alto teor de carbono, sendo indesejável na maioria dos processos. Devido à sua natureza, a desativação catalítica transforma o regime estacionário de operação do reator em um regime estritamente transiente, seja pela diminuição da conversão dos reagentes em produtos, seja pelo aumento de temperatura imposto ao sistema para compensar cineticamente a perda de atividade (Porto, 1993; Megiris, 1990). A desativação dos catalisadores passou a ser um dos pontos de suma importância para a confecção do projeto, para operação e para controlar dinamicamente os reatores catalíticos.

A maioria dos processos catalíticos é realizado em reatores de leito fixo, com exceção do craqueamento catalítico do gasóleo. Este processo é realizado em leito fluidizado (FCC – Fluid Catalytic Cracking) que permite uma regeneração contínua do catalisador (Froment e Bischoff, 1990). No entanto, o comportamento fluidodinâmico de um escoamento em leito fluidizado é bastante complexo (Han *et al.* 2000; Yescas e Isunza, 1997), devido à heterogeneidade da mistura e o contato entre o catalisador e o fluido, tanto “riser” como no regenerador (Yescas e Isunza, 1997). Isto dificulta a caracterização e descrição da cinética das reações de craqueamento e da queima do coque (Juárez *et al.*, 1999; Han *et al.*, 2000).

Para o desenvolvimento de estratégias de controle de processos, o reator de leito fixo apresenta uma dinâmica bastante complexa devido a não linearidade e a rápida desativação catalítica, exigindo o emprego de sistemas mais avançados. O presente trabalho tem o objetivo de desenvolver uma ferramenta computacional para servir de subsídio no desenvolvimento de técnicas de controle avançado.

Para o estudo de um reator catalítico é necessário a seleção e o desenvolvimento de um modelo matemático que represente bem o comportamento do reator (Ribeiro e Lopes, 1994). O presente trabalho empregou a técnica da colocação ortogonal para resolver o modelo matemático proposto para o craqueamento catalítico do gasóleo em leito fixo, visando atingir os seguintes objetivos:

- i.* Modificar o modelo cinético de quatro grupos (4-"lump") proposto por Lee *et al.* (1989), para o craqueamento catalítico do gasóleo em leito fluidizado onde é considerado a desativação do catalisador, para ser utilizado num reator de leito fixo;
- ii.* Desenvolver a modelagem matemática do reator de leito fixo, obtendo as equações fundamentais (balanço de massa e energia) que descrevem o processo;
- iii.* Desenvolver um programa computacional para um reator de leito fixo empregando o modelo matemático definido e métodos numéricos adequados para resolução das equações algébricas resultantes.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Em meados do século XVIII iniciou-se a utilização dos combustíveis como matéria-prima química. O primeiro processo industrial importante no tratamento químico de um combustível foi a coqueificação do carvão mineral para obtenção de um combustível artificial, o coque. Mais tarde se criou uma potente indústria química. Na Segunda metade do século XIX foram empregados os fundamentos do processo industrial do petróleo para a produção de querosene e lubrificantes minerais, entre outros. Em décadas posteriores, surgiam as indústrias petroquímicas. Paralelamente, crescia a importância dos gases naturais e artificiais, usados tanto na forma de combustíveis como na forma de matéria-prima (Epshtein, s.d.).

A indústria petrolífera nasceu quando se revelou que a partir do petróleo era possível obter querosene, um novo e magnífico material de iluminação (Andrade, 1988). No início do período em que o querosene serviu como material de iluminação, sinalou a revolução na técnica de extração do petróleo.

Ao se realizar a destilação destrutiva do petróleo, com a finalidade de se obter o querosene, se formavam grandes quantidades de subprodutos, os quais eram aplicados como combustíveis em caldeiras. À medida que os mercados foram sendo ampliados, exigindo-se produtos mais especializados, e que foram sendo descobertos novos campos produtores com outras espécies de óleo, tornou-se necessário e econômico utilizar reações químicas, a fim de alterar a estrutura molecular dos compostos inicialmente presentes no petróleo cru. A partir daí, se abriram mercados bem maiores e mais flexíveis na indústria de petróleo (Shreve e Brink Jr, 1977).

Com o surgimento de motores a combustão interna, o querosene passou a ser de importância secundária em comparação com o imenso consumo de gasolina<sup>1</sup> provocado pelo desenvolvimento destes tipos de motores e suas

---

<sup>1</sup> Produto oriundo de uma reação complexa sucessiva com maior poder de octanagem que o querosene.



aplicações no transporte e na geração de energia, nas fábricas e nas fazendas (Shreve e Brink Jr, 1977)

A partir da quarta década do século XX surgiu a necessidade de dar um forte impulso na melhoria das propriedades antidetonantes da gasolina, era natural recorrer aos métodos catalíticos. A escolha de um método adequado dependia da necessidade da busca de um catalisador estável, isto é, de um catalisador que conservasse sua atividade por um longo tempo, meses e anos. No entanto, os catalisadores utilizados na produção de gasolina (craqueamento ou reforma) são ácidos, os quais aceleram também reações indesejáveis como a formação do coque. O coque é um produto com alto teor de carbono que se deposita na superfície do catalisador, impedindo que as moléculas reagentes se difundam para o interior dos poros, onde está concentrada a maior parte dos sítios catalíticos (Breck, 1974; Gianetto, 1990; Rodrigues, 1996).

As primeiras instalações utilizando o craqueamento catalítico apresentaram problemas como: controle complicado, regime instável, baixo rendimento, entre outras tantas deficiências. Isto levou a busca de uma solução mais adequada, especialmente, porque o craqueamento catalítico crescia rapidamente tornando-se o método principal da produção de gasolina, sendo o maior passo, no desenvolvimento dos processos de refino, dado em qualquer época pela indústria do petróleo (Shreve e Brink Jr, 1977; Epshtein, s.d.).

A partir de 1950 vêm-se estudando os modelos cinéticos com o objetivo de serem utilizados em indústrias de processos. Aproximadamente 28 anos depois, os modelos cinéticos tinham uma larga aceitação no meio científico e industrial. As utilizações destes modelos cinéticos baseados em experiências industriais ilustram que a cinética da reação pode dar uma grande contribuição ao desenvolvimento de projetos e a operação de reatores comerciais. Não é surpresa, no entanto, que consideráveis esforços tem sido empregados para o entendimento de reações químicas complexas, da cinética e dos efeitos das variáveis do processo sobre as operações de processos específicos, como o craqueamento catalítico (Epshtein, s.d.).

## 2.1 PRINCÍPIO DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Atualmente, o craqueamento catalítico é o mais importante processo de refino empregado na indústria do petróleo (Juárez *et. al*, 1999) e tem por principal objetivo a produção da gasolina e GLP (gases liquefeito de petróleo), através da conversão do gasóleo<sup>2</sup> em frações mais leves. Embora tenham surgido outros processos, como: a alquilação, a isomerização, a polimerização, a reforma catalítica e a desidrogenação, visando suprir a demanda de gasolina e de diversos produtos derivados do petróleo, o processo de craqueamento catalítico é, ainda, o mais empregado mundialmente .

O processo de craqueamento catalítico consiste em fazer a carga (gasóleo) entrar em contato com um catalisador a alta temperatura, ocorrendo a quebra ("cracking") das moléculas de maior tamanho. Com a ruptura das ligações surgem as moléculas mais leves, que são, principalmente, os compostos de 3 a 12 átomos de carbono (GLP e gasolina). Formam-se igualmente, sendo em menor proporção, os óleos leves e pesados de reciclo (LCO e HCO, respectivamente) oriundos de moléculas não convertidas da carga durante o processo (Andrade, 1988). Observa-se ainda a formação do coque que se deposita na superfície do catalisador, o qual tem sua ação catalítica prejudicada, sendo necessário à remoção do coque através de sua combustão. A figura 2.1 ilustra o processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado.

O gasóleo proveniente da destilação a vácuo ao entrar na unidade é, pré-aquecido trocando calor com os produtos quentes que estão saindo da própria unidade. Logo após, é enviado ao "riser", tubo vertical cilíndrico, onde recebe uma grande quantidade de catalisador a alta temperatura (650 - 700°C), ocorrendo instantaneamente a vaporização do gasóleo e gerando, assim, a fluidização do catalisador. O catalisador se mantém em suspensão pela passagem de gases nas zonas de reação e regeneração, daí o nome FCC-"Fluid Catalytic Cracking" (Andrade, 1988).

---

<sup>2</sup> Obtido da destilação a vácuo do petróleo.

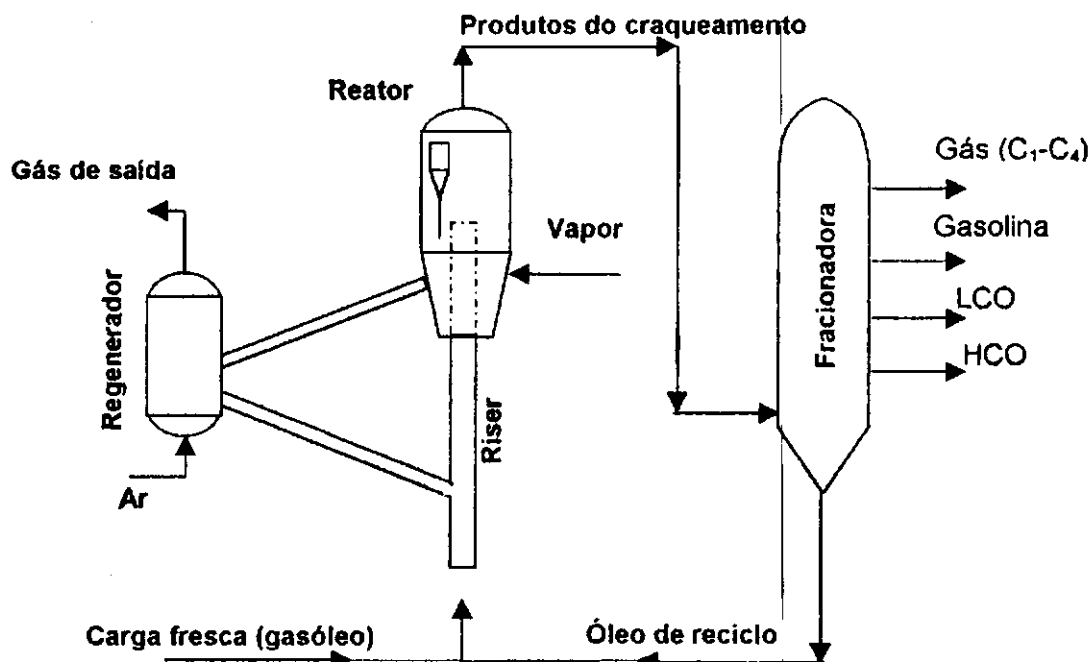


Figura 2. 1 - Esquema do craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC).

É no "riser" que acontece a maior parte das reações de craqueamento, devido à mistura de vapores de hidrocarbonetos e catalisador, ou seja, as moléculas vaporizadas penetram nos poros do catalisador, ocorrendo efetivamente estas reações. Inclusive a formação do coque que, progressivamente, se deposita no catalisador (Cerqueira, 1996).

No reator, para onde é encaminhada a mistura de vapores de hidrocarbonetos e de catalisador, acontecem as últimas reações de craqueamento. O reator propicia um espaço para a separação inicial do catalisador, o que diminui a velocidade dos vapores em ascensão.

Os ciclones, localizados no topo do reator, retêm as partículas finas, que sobem junto com a corrente gasosa, devolvendo-as ao leito catalítico. Neste momento, parte dos vapores de hidrocarbonetos tende a saturar os poros do catalisador e, para recuperá-los, estes são transportados para o *retificador*, onde são retificados com auxílio de vapor d'água. Assim, os vapores juntamente com os hidrocarbonetos recuperados seguem para a seção de fracionamento, onde são separados de acordo com a sua faixa de destilação. Enquanto o catalisador, que sai pelo fundo do retificador, segue para o regenerador. No regenerador, ocorre a queima do coque que se depositou na

efeito, em menor proporção, acontece quando o coque adsorve-se sobre um sítio (Cerqueira 1996; Guisnet e Magnoux, 1989; Magnoux, 1987).

### 2.3 REATOR DE LEITO FIXO

Nos últimos anos a indústria catalítica tem se desenvolvido bastante, visto que a catálise possibilita ampliar, de forma extraordinária, a base de matérias-primas para a indústria Petroquímica. Como exemplo, pode-se citar a utilização do petróleo como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos químicos (Froment e Bischoff, 1990).

Grande parte dos processos catalíticos acontece em reatores tubulares de leito fixo. A tabela 2.1 lista alguns dos principais processos catalíticos empregados nas indústrias petroquímicas, de refino de petróleo e química.

**TABELA 2. 1 - Principais Processos Catalíticos em Reatores de Leito Fixo**

INDÚSTRIA QUÍMICA BÁSICA	INDÚSTRIA PETROQUÍMICA	REFINO DE PETRÓLEO
Conversão do monóxido de carbono	Cicloexano	Reforma catalítica
Síntese da Amônia	Óxido de Etileno	Isomeriação
Síntese do Ácido Sulfúrico	Estireno	Polimerização
Síntese do Metanol	Alquilação	Hidrocraqueamento
	Butadieno	(Hidro)dessulfurização
	Anidrido Fitálico	Hidrogenação
	Hidrodessalquilação	

Fonte: Froment e Bischoff (1990)

Os reatores de leito fixo processam misturas homogêneas e heterogêneas, sendo estas últimas as mais comuns. A heterogeneidade caracteriza-se, normalmente, pela presença do sólido, que quase sempre é utilizado como catalisador do processo, mas, em algumas aplicações é empregado como agente para promover melhor contato entre os reagentes.

O desenvolvimento da engenharia das reações químicas nos últimos anos tem provocado estudos minuciosos no projeto e performance dos reatores. Devido a isto, torna-se de fundamental importância o desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevam, com grande potencial de precisão, o comportamento de tais reatores (Toledo e Maciel, 1996).

Os modelos matemáticos para representar os reatores de leito fixo classificam-se como sendo: pseudo-homogêneo ou heterogêneo, e unidimensional ou bidimensional. O modelo pseudo-homogêneo não considera, de forma explícita, a fase sólida (catalisador), ao contrário do modelo heterogêneo. Quanto à dimensionalidade, os modelos unidimensionais consideram somente as variações das propriedades e dos estados ao longo do eixo, enquanto os bidimensionais consideram também a direção radial.

## 2.4 MODELOS CINÉTICOS

Torna-se muito importante o conhecimento de um modelo cinético, que represente de forma adequada o processo de craqueamento catalítico do gasóleo, pois é ferramenta essencial para a observação do desempenho de catalisadores neste processo.

Um dos primeiros trabalhos na cinética da formação do coque e do craqueamento catalítico foi publicado em 1945 por Voorhies, citado por Weekman (1979), mostrando que a formação do coque poderia ser correlacionada com o tempo de corrida através de uma equação com duas constantes a serem determinadas, conforme descreve a equação (2.1). A utilização desta equação é limitada, pois relata apenas a formação do coque e não considera outros produtos. Entretanto, a equação (2.1) é bastante simples e apresenta boa capacidade de reprodução dos dados experimentais, sendo utilizada por muitos anos no meio científico.

$$C_c = At^n \quad (2.1)$$

Onde:

$C_c$  é a taxa de coque (peso %) depositado no catalisador;

$t$  é o tempo de corrida;

$A$  é função da carga;

e  $n$  é função do tipo de catalisador.

#### 2.4.1 MODELOS DE TRÊS GRUPOS ("3-LUMP")

Weekman (1979) propôs um modelo de três grupos (3-lump<sup>3</sup>), onde considerou que a cinética do craqueamento catalítico era de segunda ordem para o gásóleo. Ele agrupou o reagente e todos os produtos em três grupos principais: alimentação (gásóleo), coque mais gases  $C_1-C_4$ , e gasolina, conforme a figura 2.2.

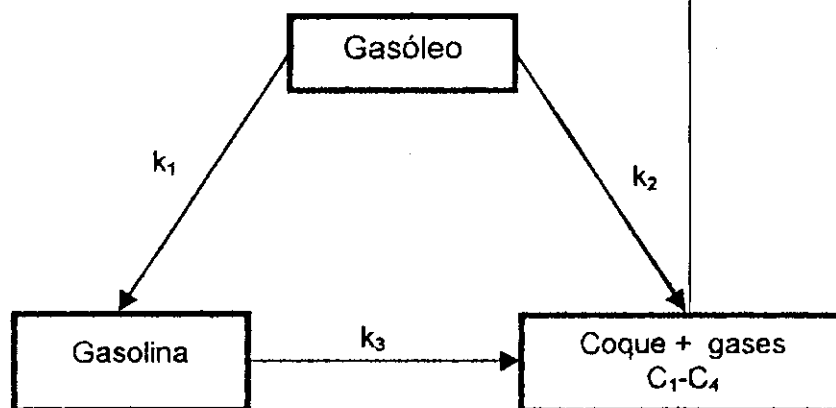


Figura 2. 2 - Modelo cinético de três grupos.

Neste modelo o decaimento da atividade catalítica é função do tempo de residência do catalisador.

---

<sup>3</sup> Termo que significa agrupar. A partir de 1960 vem sendo amplamente utilizado para representar o agrupamento de vários compostos como um só.

Lee *et al.* (1989) cita o trabalho de Wojciechowski, o qual faz referência a utilização de um modelo de três grupos. Ele considera que a cinética da reação é uma variável dependente da composição da alimentação, sendo assim, é um modelo que contém mais variáveis do que o sugerido por Weekman (1979). Os modelos apresentam algumas vantagens em relação a outros: a simplicidade; a facilidade na solução das equações da cinética, de massa e de energia; habilidade para calcular simultaneamente a conversão do gásóleo e o rendimento da gasolina. No entanto, pode-se destacar uma inconveniência destes modelos: não é possível determinar o teor de coque que é gerado na reação de craqueamento.

#### 2.4.2 MODELO DE QUATROS GRUPOS ("4-LUMP")

O modelo cinético de quatro grupos ("4-lump") para craqueamento catalítico do gásóleo foi estudado por Lee *et al.* (1989) e se assemelha ao modelo de Weekman (1979). O modelo mostra que o craqueamento catalítico do gásóleo gera como produtos a gasolina, o coque e os gases C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como mostra a figura 2.3.

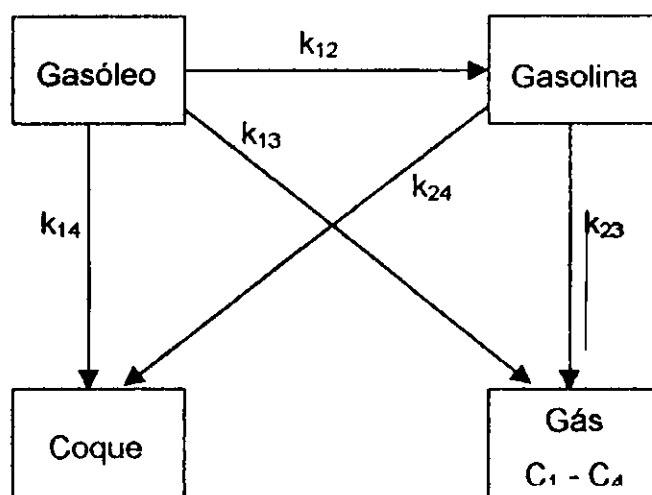


Figura 2.3 - Modelo cinético de quatro grupos.

Desde que, o processo de craqueamento ocorra em altas temperaturas, observa-se igualmente um craqueamento secundário da gasolina, resultando na formação de mais coque e gases (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (Lee *et al.*, 1989).

Este modelo tem uma grande vantagem em relação a outros modelos, principalmente, por prever a taxa de formação do coque no catalisador, dada pela conversão do gásóleo e isolada dos gases C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Segundo Lee *et al.* (1989), as reações de craqueamento do gásóleo acontecem nos sítios ativos do catalisador, utilizando, então, a mesma função decaimento da atividade catalítica para todas as reações envolvidas. A equação cinética que representa a função decaimento da atividade do catalisador está em função do tempo de residência do catalisador.

O modelo de quatro grupos proposto por Lee *et al.* (1989) tem algumas considerações importantes:

- O fluxo de gás no reator "riser" é considerado "plug flow";
- Dispersão axial no reator é desprezível;
- A reação de craqueamento catalítico do gásóleo é de segunda ordem;
- A reação de craqueamento da gasolina é de primeira ordem;
- Gás (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) não produz coque, que é obtido principalmente de hidrocarbonetos aromáticos;
- Quantidade de coque na alimentação é muito baixa, sendo desprezível.

Diversos trabalhos vêm utilizando os modelos cinéticos de três e quatro grupos por apresentarem simplicidade em seus mecanismos reacionais (Juárez *et al.*, 1996).

### **2.4.3 MODELO DE DEZ GRUPOS ("10- LUMP")**

Jacob *et al.* (1976) e Weekman (1979) estudaram o modelo de dez grupos "10-lump" para a reação de craqueamento catalítico do gásóleo. O modelo proposto é mais complicado e detalhado. Baseado na estrutura



molecular, ele agrupara a alimentação em concentrações de parafinas (P); naftênicos (N); anéis aromáticos (A) e os aromáticos substituintes (C<sub>A</sub>), que se agrupam em frações de óleos leves (L) e pesados (H); e os dois grupos de produtos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> mais coque (C), e gasolina (G), conforme figura 2.4.

Neste modelo as constantes de velocidade de reação independem da composição físico-química da alimentação, diferentemente dos modelos apresentados anteriormente. Entretanto, o modelo despreza as interações entre os grupos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Vários esquemas cinéticos contendo estas interações foram investigados, mas eles não melhoram as capacidades preditivas do modelo (Jacob *et al.*, 1976).

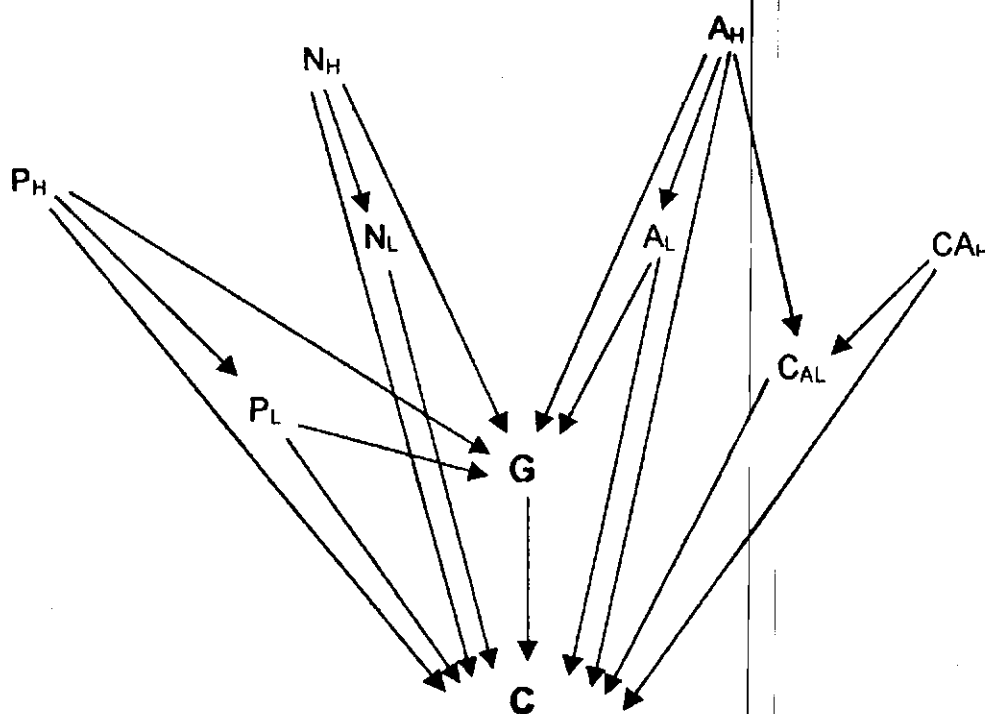


Figura 2. 4 - Modelo cinético de dez grupos.

O modelo de dez grupos apresenta algumas vantagens como a determinação da conversão do gasóleo e o cálculo de algumas taxas de produção de alguns produtos específicos tais como: óleo pesado, óleo leve e gasolina. Entretanto, também apresenta desvantagens, tais como: o

envolvimento de muitas equações matemáticas complicadas, a composição da alimentação deve ser analisada anteriormente, faz-se necessário ter mais dados experimentais, e a formação do coque ainda não pode ser determinada independentemente de outros produtos (Lee *et al.*, 1989).

Outros fatores foram incorporados neste modelo cinético para explicar o efeito das variáveis de processo e outros fenômenos relacionados. Entre eles está o termo de decaimento de atividade catalítica em função do tempo de residência, o qual é necessário para representar a desativação do catalisador que ocorre durante a reação de craqueamento. Também se considera o termo de envenenamento por nitrogenados, energias de ativação, pressão parcial e expansão molar (Jacob *et al.* 1976).

#### **2.4.4 MODELO CINÉTICO MODIFICADO**

O modelo cinético proposto para ser utilizado no presente trabalho é o de quatro grupos, baseado no modelo proposto por Lee *et al.* (1989). As considerações para este modelo são:

- Reator de leito fixo sem dispersão axial;
- A reação de craqueamento catalítico do gasóleo é de segunda ordem;
- A reação de craqueamento catalítico da gasolina é de primeira ordem;
- Gás (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) não produz coque, que é obtido principalmente de hidrocarbonetos aromáticos;
- Quantidade de coque na alimentação é muito baixa, sendo desprezível;
- A equação cinética para o processo de desativação catalítica é função do tempo de contato entre o catalisador e o fluido no interior do reator.

Com estas suposições e com o modelo cinético representado na figura 2.3, as reações globais podem ser expressas através dos seguintes sistemas de equações diferenciais das velocidades de reação:

$$\frac{dy_1}{dt} = -k_{12}\phi y_1^2 - k_{13}\phi y_1^2 - k_{14}\phi y_1^2 \quad (2.2)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_{12}\phi y_1^2 - k_{23}\phi y_2 - k_{24}\phi y_2 \quad (2.3)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = k_{13}\phi y_1^2 + k_{23}\phi y_2 \quad (2.4)$$

$$\frac{dy_4}{dt} = k_{14}\phi y_1^2 + k_{24}\phi y_2 \quad (2.5)$$

Sendo,

$$\phi = \text{Exp}(-\alpha t) \quad (2.6)$$

Onde:

$\phi$  é a função decaimento da atividade do catalisador;

$t$  é o tempo de contato entre o catalisador e o fluido;

$\alpha$  é um parâmetro da desativação catalítica;

$k_{ij}$  são as constantes da taxa de reação do "lump"  $i$  para o "lump"  $j$ ;

$y_1$  é o gásóleo, massa %;

$y_2$  é a gasolina, massa %;

$y_3$  são os gases C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, massa %;

$y_4$  é o coque, massa %.

A partir da equação (2.5), Lee *et al.* (1989) continuam com desenvolvimento do modelo para ser utilizado no processo FCC, onde eles supõem que a maior parte da reação de craqueamento catalítico do gásóleo acontece no "riser", o qual é considerado um reator "plug flow" ideal. A equação cinética que representa o processo de desativação catalítica, proposta por Lee *et al.* (1989), é função do tempo de residência do catalisador, o qual depende da densidade da alimentação, do volume do "riser", do fluxo mássico

da alimentação e da razão entre as velocidades do gás e do sólido no interior do "riser".

## 2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base no que foi visto na literatura, a desativação catalítica é um dos principais processos investigados atualmente por pesquisadores e indústrias. Esta preocupação está associada com a importância de decidir quais as condições ótimas no processo para a reativação ou reposição de uma nova carga de catalisadores. Portanto, torna-se muito importante a escolha de um modelo cinético que represente bem a desativação do catalisador.

Dos modelos cinéticos apresentados, todos podem ser utilizados de forma bastante aceitável para prever o comportamento das reações de craqueamento catalítico. Entretanto, a escolha de um modelo adequado deve ser feita de acordo com o grupo de rendimento que se deseja. Observa-se que, quanto mais "lumps" o modelo apresentar, maior será a quantidade de parâmetros envolvidos e, conseqüentemente, mais informações experimentais são requeridas (Juárez *et. al.*, 1999).

Para o presente trabalho, o modelo escolhido foi o de quatro grupos, devido à sua grande simplicidade e, principalmente, por apresentar o teor de coque separado de outros produtos, o que proporciona um estudo minucioso do processo de desativação catalítica, que ocorre nas reações de craqueamento do gasóleo.

### **3 METODOLOGIA**

#### **3.1 MODIFICAÇÃO DA EQUAÇÃO CINÉTICA**

Para investigar o que acontece com o processo de desativação do catalisador propõe-se modificar a função decaimento da atividade do catalisador. A modificação consiste em deixar a função decaimento relacionada diretamente com a formação do coque, pois diferente do reator de leito fluidizado, o reator de leito fixo é modelado com a presença de parâmetros distribuídos. Além disso, o coque é o principal causador da desativação dos catalisadores. Esta é uma forma de poder observar a influência do coque no processo de desativação catalítica, pois a estimativa da atividade do catalisador torna-se extremamente útil na decisão de uma programação ótima para a reposição de uma nova carga de catalisadores.

##### **3.1.1 RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS**

O procedimento para encontrar a equação que represente a função decaimento da atividade do catalisador ( $\phi$ ) em função da deposição do coque é descrito nas etapas a seguir:

Desenvolveu-se um programa computacional para resolver as equações diferenciais 2.2 a 2.5, com auxílio da linguagem de programação Fortran 90 e métodos numéricos adequados disponíveis na biblioteca IMSL,

(subprograma IVPAG<sup>4</sup>, o qual utiliza o método de integração GEAR) do Visual Fortran da Compaq, versão 6.1.

Para resolver numericamente as equações (2.2) a (2.5) foi necessário calcular as constantes cinéticas ( $k_{ij}$ ) e o parâmetro da desativação catalítica ( $\alpha$ ), em diferentes temperaturas ( $482,2 \leq T \leq 615,5$  °C), com auxílio da equação (3.6), dada por Lee *et al.* (1989):

$$k_{ij} \text{ (ou } \alpha) = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (3.7)$$

Onde:

$k_0$  corresponde ao fator de frequência na equação de Arrhenius;

$E_a$  é a energia de ativação;

R é a constante universal dos gases;

Os valores das constantes  $k_0$  e  $E_a$ , mostradas na tabela 3.1, foram obtidos por Lee *et al.* (1989).

O programa computacional, descrito no fluxograma da figura 3.1, é constituído das seguintes etapas:

- 1) Atribuição dos valores iniciais  $y_1, y_2, y_3, y_4$ , tempo, temperatura,  $\phi$ ;
- 2) Incremento do tempo ( $t$ ) de uma pequena variação  $\Delta t$  e da iteração;

---

<sup>4</sup> Esta sub-rotina resolve um problema de valor inicial (PVI) para um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem do tipo  $y\dot{\phi} = f(t, y)$  ou  $Ay\dot{\phi} = f(t, y)$ , onde A é a matriz quadrada não singular de ordem N. Duas classes de métodos implícitos de múltiplos passos são avaliadas. A primeira corresponde ao método implícito de Adams-Moulton. A segunda usa a formulação de diferenças atrasadas - BDF (backward differentiation formulas). O método BDF é frequentemente chamado de método de Gear. Em ambos os casos, devido às fórmulas básicas serem implícitas, o sistema de equações não lineares devem ser resolvidos passo a passo.

**TABELA 3. 1 - Constantes da taxa de reação e energia de ativação**

	Temperatura, °C			$k_0$ (hr <sup>-1</sup> )	$E_a$ $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$
	482,2	548,8	615,5		
$\alpha$	1,944	16,140	31,102	$2,6 \cdot 10^9$	117,7050
$K_{12}$	15,644	39,364	79,408	$7,978 \cdot 10^5$	68,2495
$K_1$	20,264	52,415	113,440	$1,937 \cdot 10^5$	72,2526
$K_{13}$	3,323	9,749	28,020	$4,549 \cdot 10^6$	89,2164
$K_{14}$	1,297	3,302	6,012	$3,765 \cdot 10^4$	64,5750
$K_2$	1,122	3,123	3,854	$4,308 \cdot 10^3$	51,6726
$K_{23}$	0,711	1,730	2,470	$3,255 \cdot 10^3$	52,7184
$K_{24}$	0,411	0,393	1,364	$7,957 \cdot 10$	33,012

- 3) Resolução das equações diferenciais, usando IVPAG;
- 4) Comparação do número de iterações com o valor máximo de iterações. Caso o valor seja maior encerra-se o programa, caso contrário, executa-se o passo seguinte;
- 5) Verificar se  $\phi$  é menor ou igual a zero. Se verdadeiro, os resultados desejados são armazenados em um arquivo. Se falso, retorna para a segunda etapa e repete-se o procedimento.

Este programa permitiu obter os valores da conversão do gás-óleo ( $y_1$ ), dos produtos: gasolina ( $y_2$ ), gases  $C_1 - C_4$  ( $y_3$ ) e coque ( $y_4$ ), bem como os valores da função decaimento da atividade do catalisador ( $\phi$ );

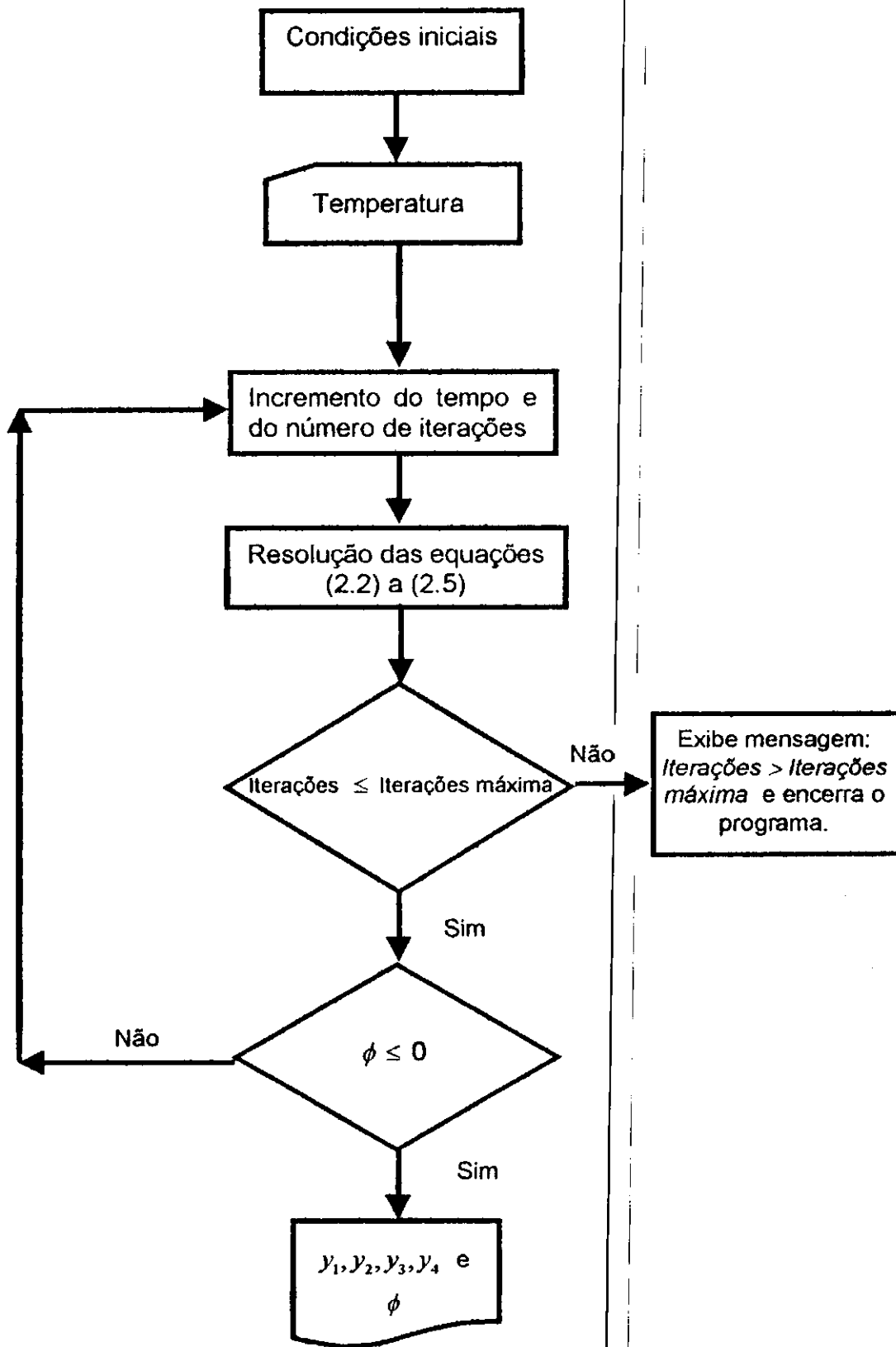
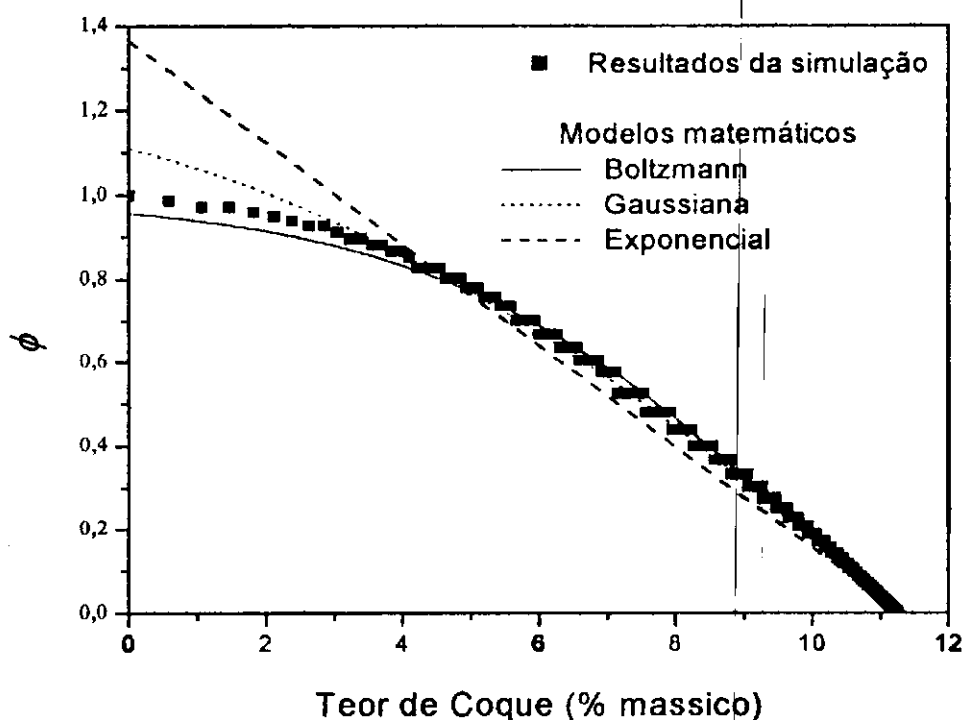


Figura 3.1 - Fluxograma que descreve de uma maneira geral o craqueamento catalítico do gasóleo.



### 3.1.2 OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO

A partir dos resultados do programa descrito na seção anterior, foram geradas as curvas<sup>5</sup> da função decaimento da atividade ( $\phi$ ) em função do coque ( $y_4$ ) para serem ajustadas a diferentes tipos de equações, como por exemplo: Exponencial, Polinomial, Boltzmann, Gauss, entre outras (ver anexo 1), representadas a título de ilustração na figura 3.2.



**Figura 3.2 - Exemplo da função decaimento da atividade do catalisador ( $\phi$ ) em função do teor de Coque (%), com algumas equações e para uma dada temperatura.**

<sup>5</sup> Estas e as demais curvas deste trabalho foram construídas com auxílio do aplicativo ORIGIN 6.0 da Microcal Software.

### 3.1.3 RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO OBTIDA COM A TEMPERATURA.

A equação que melhor se adequou a curva da função decaimento da atividade ( $\phi$ ) em função do coque ( $y_4$ ) forneceu os parâmetros  $A_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), com  $n$  sendo o número de parâmetros da equação escolhida. A fim de facilitar o uso desses parâmetros em qualquer temperatura do intervalo de estudo, foram realizados ajustes de cada um dos parâmetros  $A_i$  em função da temperatura. Destes ajustes foram obtidas expressões que substituíram os parâmetros  $A_i$  na equação que fora obtida do ajuste da função decaimento da atividade ( $\phi$ ) em função do coque ( $y_4$ ).

### 3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR

A *modelagem matemática* dos fenômenos físico-químicos observáveis no interior de um reator e considerados importantes facilita quantificar as interações e computar os efeitos globais sobre a performance do processo.

Geralmente os sistemas de equações diferenciais, que representam o modelo matemático do reator, são complexos. Assim, para obter as soluções destes sistemas é necessário o conhecimento das propriedades físico-químicas dos reagentes e dos produtos, bem como os parâmetros geométricos do reator e das condições iniciais e/ou de fronteiras (Lopes *et al.*, 1994).

O modelo matemático utilizado no presente trabalho (reator de leito fixo sem escoamento na direção axial) está representado pela equação (3.8). Em seguida, foi desenvolvido um programa computacional para simular o craqueamento catalítico do gasóleo. Estas equações foram escritas em termos de fração mássica, diferentemente do observado em Froment (1990), onde é considerado que a equação da continuidade para o reagente deve ser escrita em termos de frações molares.

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} + G_v \frac{\partial y_i}{\partial z} = M \cdot R_i \quad (3.8)$$

Sendo

$$G_v = \frac{F_T}{\varepsilon \rho_f \Omega} \quad M = \frac{\rho_c}{\varepsilon \rho_f} \quad (3.9)$$

Onde

$G_v$  é a velocidade mássica

$M$  é uma constante adimensional que relaciona a massa do catalisador com a massa do fluido contida nos espaços vazios (poros) do catalisador.

O índice  $i$  sendo igual a: 1, representa o gasóleo; 2, a gasolina; 3, os gases  $C_1 - C_4$ ; e 4, o coque. A taxa de formação do agrupamento cinético  $i$  é definida abaixo:

$$R_1 = r_1 - r_2 - r_3$$

$$R_2 = r_1 - r_4 - r_5$$

$$R_3 = r_2 + r_4$$

$$R_4 = r_3 + r_5$$

onde:

$$r_1 = k_{12} \phi y_1^2$$

$$r_2 = k_{13} \phi y_1^2$$

$$r_3 = k_{14} \phi y_1^2$$

$$r_4 = k_{23} \phi y_2$$

$$r_5 = k_{24} \phi y_2$$

Introduzindo as variáveis adimensionais:

$$z' = \frac{z}{d_p} \quad t' = \frac{F_T}{\varepsilon \rho_g \Omega d_p}$$

na equação (3.8)

$$\frac{\partial y_i}{\partial t'} + \frac{\partial y_i}{\partial z'} = \theta \cdot R_i \quad (3.10)$$

Onde  $\theta$  corresponde ao tempo de contato do gás-óleo em contato com o catalisador em uma seção transversal do leito fixo.

### 3.3 MÉTODOS NUMÉRICOS

Em geral, as equações diferenciais são resolvidas com auxílio de métodos numéricos (por exemplo, os métodos das diferenças finitas, dos volumes finitos, dos elementos finitos, da colocação ortogonal, de Runge-Kutta de 2ª, 3ª ou 4ª ordens, entre outros), que fornecem soluções aproximadas. Estes métodos permitem determinar as incógnitas para um número finito de posições sobre o domínio de cálculo, conhecidos por pontos de malha ou pontos nodais. Eles, ainda, permitem gerar uma série de equações discretas, ou seja, substituir as equações diferenciais parciais ou ordinárias (total) por equações algébricas que simulam o sistema precedente (Farias Neto, 1997).

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

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

O método da COLOCAÇÃO ORTOGONAL pertence a uma classe de métodos numéricos que utilizam o critério da minimização da soma do quadrado dos resíduos ponderados. Ao empregar o método dos resíduos ponderados (MRP) obtêm-se uma solução aproximada em termos de séries de funções conhecidas, chamadas funções-tentativa. De uma maneira geral, o método parte da expansão em um número arbitrário de termos, da solução desconhecida como uma combinação linear das funções-tentativas, com coeficientes a determinar. A solução aproximada proposta é substituída na equação diferencial, produzindo assim um resíduo. Fazendo com que a média ponderada se anule no domínio de interesse, cria-se as condições para a determinação dos coeficientes arbitrados na solução proposta (Kwong, 1993).

Além deste método, dispõe-se na literatura de outros métodos dos resíduos ponderados, tais como: método de Galerkin, método dos Momentos, método do Subdomínio, Método da Colocação (Kwong, 1993).

A precisão deste método, colocação ortogonal, é dependente do número e da localização dos pontos escolhidos, ou seja, em última instância do grau do polinômio utilizado.

$$P_{N_T} = P_{N+N_0+N_1} = x^{N_0} (1-x)^{N_1} p_N^{(\alpha,\beta)} \quad (3.11)$$

onde  $p_N^{(\alpha,\beta)}$  é um polinômio de Jacobi, .

As interpolações das variáveis dependentes e as discretizações das equações diferenciais no espaço são obtidas nos pontos de colocação através das expressões que representam o polinômio de Lagrange:

$$y(x_A) = \sum_{i=1}^{N_T} l_i(x_A) y(x_i) \quad (3.12)$$

e sua derivada:

$$\left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=x_i} = \sum_{k=1}^{N_T} l_k^{(1)}(x_i) y_k \quad (3.13)$$

A aplicação do polinômio de Lagrange e de sua derivada no modelo dinâmico do reator de leito fixo permite discretizar as equações diferenciais utilizadas.

VILLADSEN e MICHELSEN (1978), citados em Vasconcelos (1997), desenvolveram rotinas para a determinação dos polinômios de Jacobi e Lagrange, bem como as raízes destes polinômios e dos pesos.

Segundo Kwong (1993), a aplicação do método da colocação ortogonal usando polinômios de maior ordem requer menor esforço adicional comparado a outros métodos. O que torna o método da colocação ortogonal bastante conveniente para soluções de equações diferenciais envolvendo reações químicas.

#### 3.4 DESCRIÇÃO DAS SUBROTINAS PARA REATOR DE LEITO FIXO

Para fazer as simulações do craqueamento catalítico do gasóleo, o programa computacional desenvolvido contém a sub-rotina IVPAG que utiliza outro subprograma denominado FCN. Este novo subprograma permite ao usuário fornecer os termos que representam o lado direito das equações diferenciais, descritas anteriormente. O programa principal solicita um

subprograma (MALHA) (Vasconcelos, 1997) para gerar uma malha que auxilie na resolução do sistema de equações algébricas. Este subprograma é constituído, basicamente, das seguintes etapas:

- 1) Definição dos parâmetros e da ordem do polinômio para gerar os polinômios de Lagrange;
- 2) Determinação das raízes do polinômio de Jacobi;
- 3) Determinação da primeira, segunda e terceira derivadas do polinômio nodal para ser utilizado na etapa seguinte;
- 4) Determinação da primeira e segunda derivadas dos polinômios de Lagrange para a definição dos pesos;
- 5) Todos os resultados são armazenados em um arquivo que é utilizado pelo programa principal, para construção da malha.

A figura 3.3 mostra o fluxograma de blocos, onde são representadas as principais etapas empregadas para o funcionamento do programa. Este programa permite obter os valores da conversão do gás-óleo e dos produtos: gasolina, coque e gases C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, e os resultados da função decaimento da atividade do catalisador ( $\phi$ ), ao final da condição de tempo definida pelo usuário.

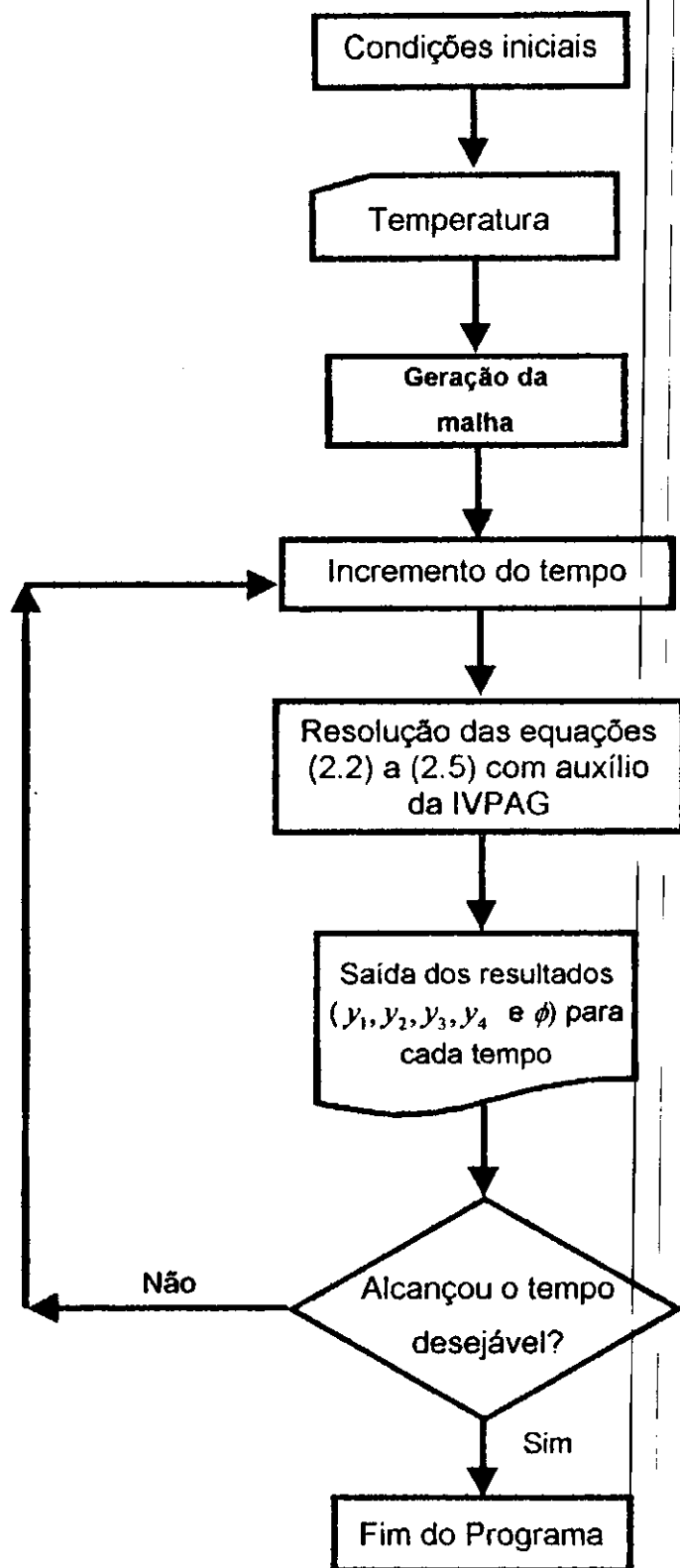


Figura 3.3 — Fluxograma do programa para o craqueamento catalítico do gasóleo em um reator de leito fixo.



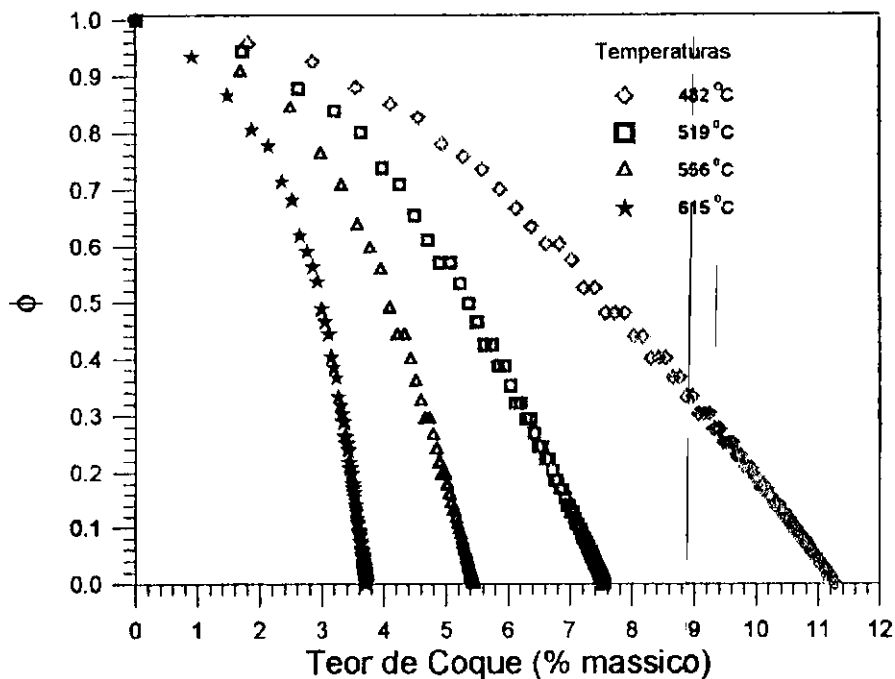
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O objetivo principal deste estudo foi modificar o modelo cinético de quatro grupos ("4 - lump") para a reação de craqueamento catalítico do gasóleo proposto por Lee *et al.* (1989). Para isto foram feitas algumas considerações: (1) modificação na equação da função decaimento da atividade do catalisador; (2) utilização de um reator de leito fixo sem dispersão axial.

A partir destas considerações foi desenvolvido um modelo matemático, conforme descrito na metodologia, seção 3.3, que permitiu gerar um simulador, capaz de determinar os valores da conversão do gasóleo e os produtos: gasolina, coque e gases ( $C_1$ - $C_4$ ), como também, os valores de função decaimento da atividade do catalisador ( $\phi$ ).

### 4.1 RESULTADOS PRELIMINARES

O programa computacional, em anexo, descrito na seção 3.1.1 da metodologia, permitiu obter os resultados da conversão do gasóleo, dos produtos: gasolina, gases ( $C_1 - C_4$ ), coque e os valores da função decaimento da atividade do catalisador ( $\phi$ ). Com o objetivo de encontrar um modelo matemático que relacione diretamente a desativação catalítica com a deposição do coque, representou-se graficamente os valores de  $\phi$  em função do teor de coque, conforme a figura 4.1. Estas curvas confirmam o que é encontrado na literatura (Lopes, *et al.*, 1994; Weekman, 1979; Jacob *et al.*, 1976; Guisnet e Magnoux, 1989; Guisnet *et al.*, 1986; entre outros): a atividade do catalisador diminui com o aumento da deposição do coque. Observa-se, ainda, que a temperatura influencia no processo de desativação catalítica.



**Figura 4. 1 - Função decaimento da atividade do catalisador em função do teor de coque para diferentes temperaturas.**

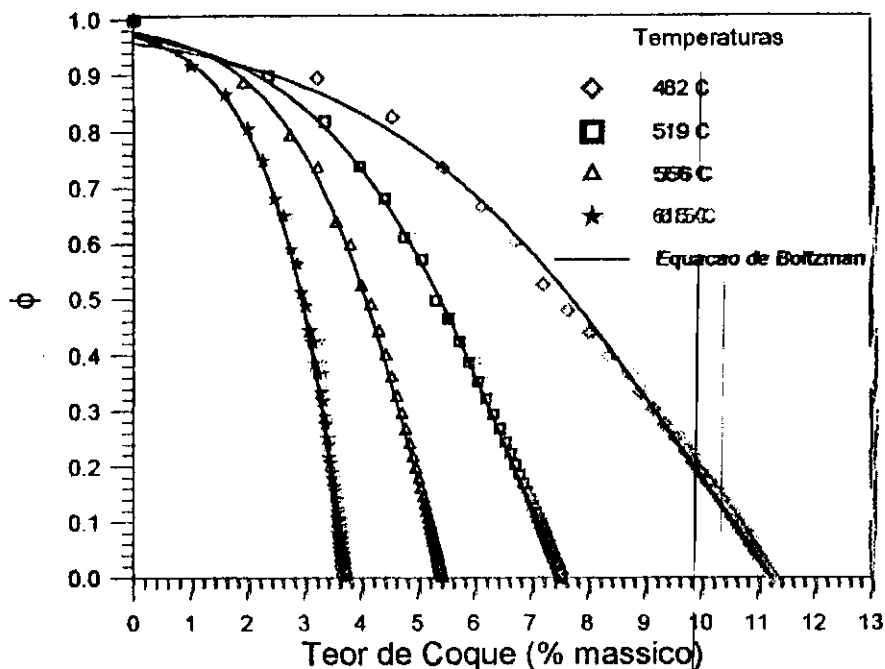
Cada uma das curvas foi confrontada a diferentes funções matemáticas, como por exemplo: gaussiana, exponencial, Boltzmann, entre outras (ver anexo 1). Dentre estas, observou-se que a equação de Boltzmann, equação 4.14, foi a que melhor se adequou.

$$\phi = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(y_4 - A_4)/A_3}} + A_2 \quad (4.14)$$

onde  $y_4$  é o teor de coque e  $A_1, A_2, A_3, A_4$  são parâmetros fornecidos pela própria equação.

A figura 4.2 mostra que a equação de Boltzmann se ajusta satisfatoriamente aos resultados do programa, apresentando um coeficiente de

correlação<sup>6</sup> ( $R^2$ ) na ordem de 0,998 a 0,999 para todas as temperaturas estudadas, diferentemente das outras equações que foram testadas para o ajuste.



**Figura 4.2 - Ajuste da função decaimento da atividade em função do coque com a equação de Boltzmann para diferentes temperaturas.**

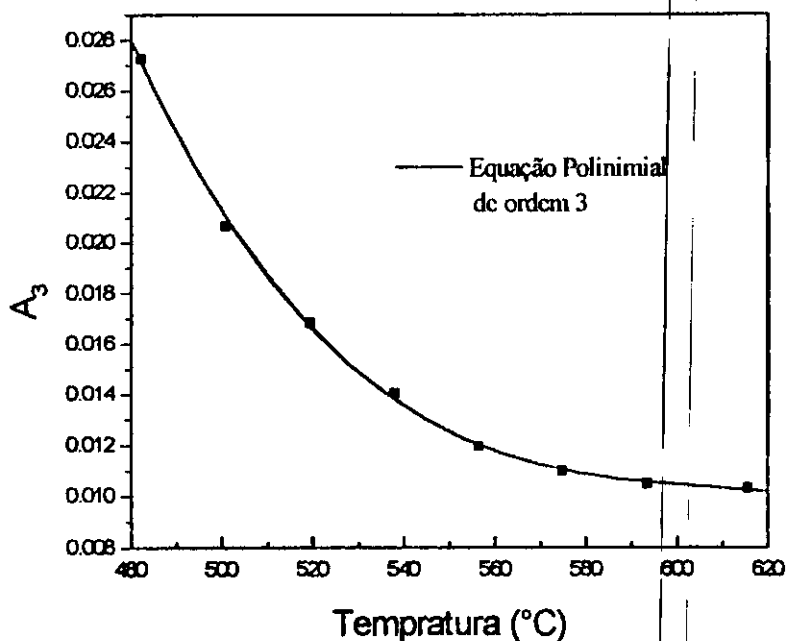
Os parâmetros da equação de Boltzmann (equação 4.14) estão listados na tabela 4.1, para diferentes temperaturas.

<sup>6</sup> Coeficiente de correlação tem o objetivo de quantificar a associabilidade entre as variáveis. É uma medida que julga quanto à nuvem de pontos do gráfico aproxima-se de uma reta, para o caso de uma associação linear.

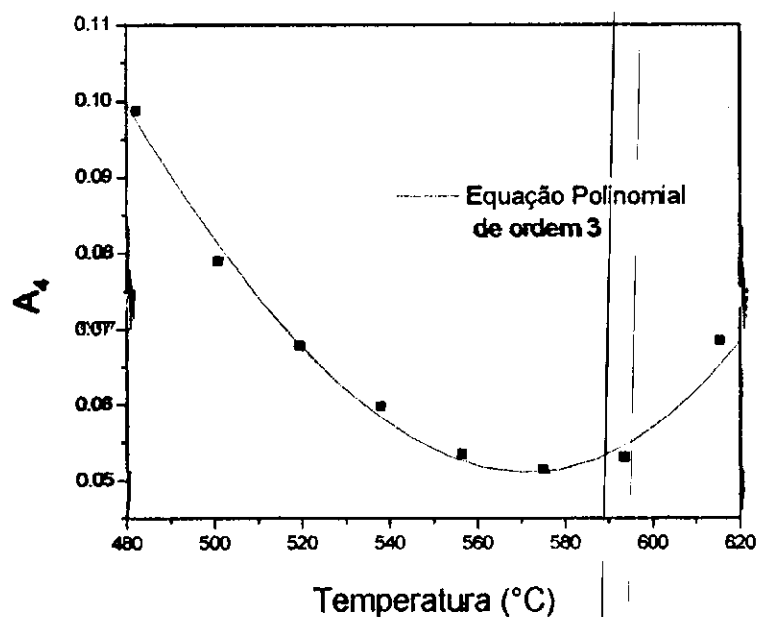
**TABELA 4.1 - Parâmetros da equação de Boltzmann para diferentes temperaturas.**

TEMPERATURA(°C)	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	R <sup>2</sup>
482,2	1	-0,601215	0,027260	0,098759	0,99869
500,7	1	-0,543792	0,020659	0,078876	0,99898
519,4	1	-0,635059	0,016827	0,067741	0,99936
537,9	1	-0,768574	0,014049	0,059705	0,99965
556,4	1	-0,932910	0,011945	0,053483	0,99959
574,9	1	-1,450516	0,010978	0,051453	0,9997
593,4	1	-2,879406	0,010494	0,053102	0,99974
615,5	1	-20,95205	0,010315	0,068405	0,99972

A tabela 4.1 mostra que os parâmetros, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> e A<sub>2</sub> variam com a temperatura. Com objetivo de verificar o comportamento destes parâmetros com a temperatura, cada um deles foi representado graficamente em função da temperatura, conforme as figuras 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente.



**Figura 4.3 - Parâmetro A<sub>3</sub> em função da temperatura.**



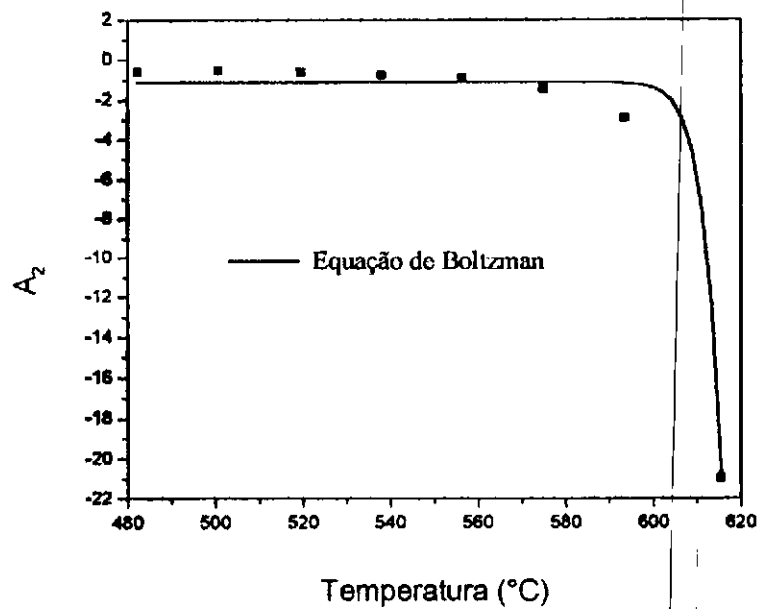
**Figura 4. 4 - Parâmetro A<sub>4</sub> em função da temperatura.**

As figuras 4.3 e 4.4 descrevem um comportamento decrescente com a temperatura. Porém, o parâmetro A<sub>4</sub> atinge um limite mínimo e tende a elevar o seu valor com o aumento da temperatura. Com base nestas observações, estas curvas foram ajustadas a uma equação polinomial de ordem três, cujos coeficientes estão na tabela 4.2. A equação polinomial mostrou-se bem ajustada a estas curvas com coeficientes de correlação de 0,998 e 0,984, para o ajuste dos parâmetros A<sub>3</sub> e A<sub>4</sub>, respectivamente

**TABELA 4.2 - Coeficientes da equação polinomial de terceira ordem<sup>7</sup>.**

PARÂMETROS	COEFICIENTES				R <sup>2</sup>
	P	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	
A <sub>3</sub>	1,7797	-0,0087	1,438·10 <sup>-5</sup>	-7,91·10 <sup>-9</sup>	0,999
A <sub>4</sub>	0,2772	0,0027	-1,15·10 <sup>-5</sup>	1,068·10 <sup>-6</sup>	0,984

<sup>7</sup>  $A_i = P + P_1 \cdot T + P_2 \cdot T^2 + P_3 \cdot T^3$ , com  $i = 3$  e  $4$ .



**Figura 4. 6 - Parâmetro  $A_2$  em função da temperatura.**

Os valores dos parâmetros fornecidos pela equação 4.15 estão listados na tabela 4.3.

**TABELA 4.3 - Parâmetros da equação de Boltzmann para  $A_2$ .**

PARÂMETROS				
$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$R^2$
-1,1043	-117,61	3,5132	621,07	0,989

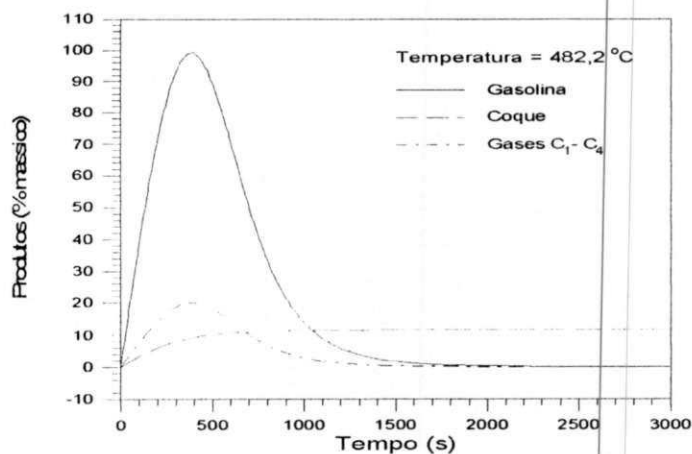
Com a finalidade de se obter uma expressão que represente a função decaimento da atividade do catalisador ( $\phi$ ) em função da deposição do coque para qualquer temperatura dentro da faixa estudada (482,2 a 615,5) foram substituídos os parâmetros  $A_2$ ,  $A_3$  e  $A_4$  da equação 4.14 respectivamente pela equação de Boltzmann  $A_2(T)$  (equação 4.15) e as equações polinomiais de ordem três  $A_3(T)$  e  $A_4(T)$ , todas funções da temperatura, de acordo com a equação abaixo:

$$\phi = \frac{A_1 - A_2'(T)}{1 + e^{(v_4 - A_4'(T))/A_3'(T)}} + A_2'(T) \quad (4.16)$$

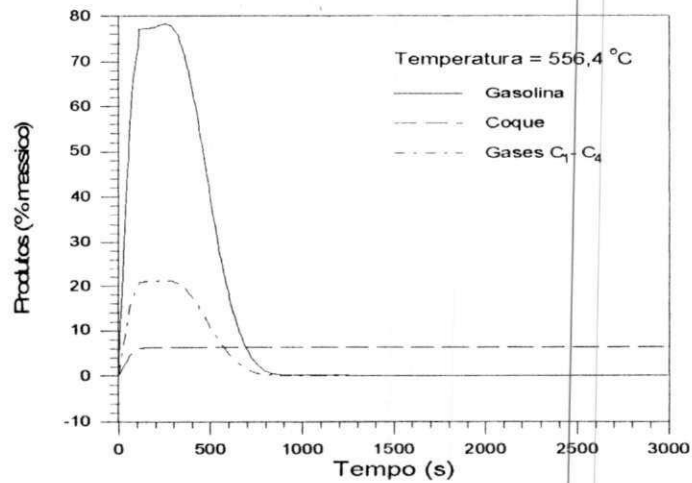
Esta é a equação da função decaimento da atividade do catalisador em função do coque e da temperatura, que foi utilizada no programa computacional (ver figura 3.3) para simular o craqueamento catalítico do gasóleo em um reator de leito fixo.

#### 4.2 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

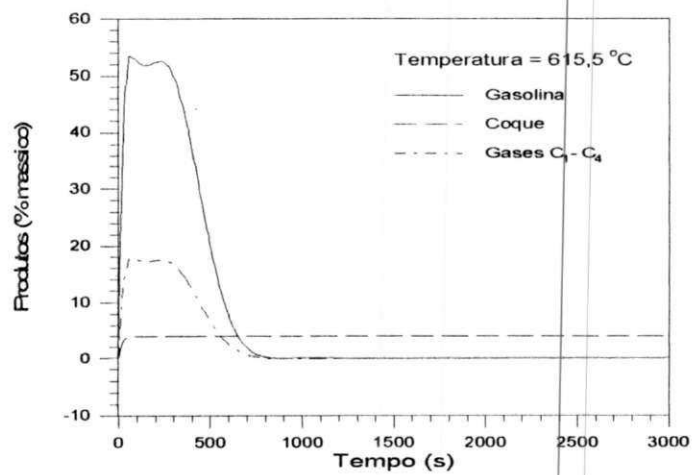
A evolução dos produtos do craqueamento catalítico do gasóleo foi obtida com auxílio do programa computacional, desenvolvido a partir do modelo cinético de quatro grupos e da equação da função decaimento da atividade do catalisador (equação 4.16). Pode ser observado nas figuras 4.7a, 4.7b e 4.7c um comportamento semelhante entre si, nas quais se verificam as formações de dois picos dentro de um intervalo de tempo, 0 a 1500 segundos, sendo o de maior intensidade observado para a gasolina e o menor para os gases C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.



(a)



(b)



(c)

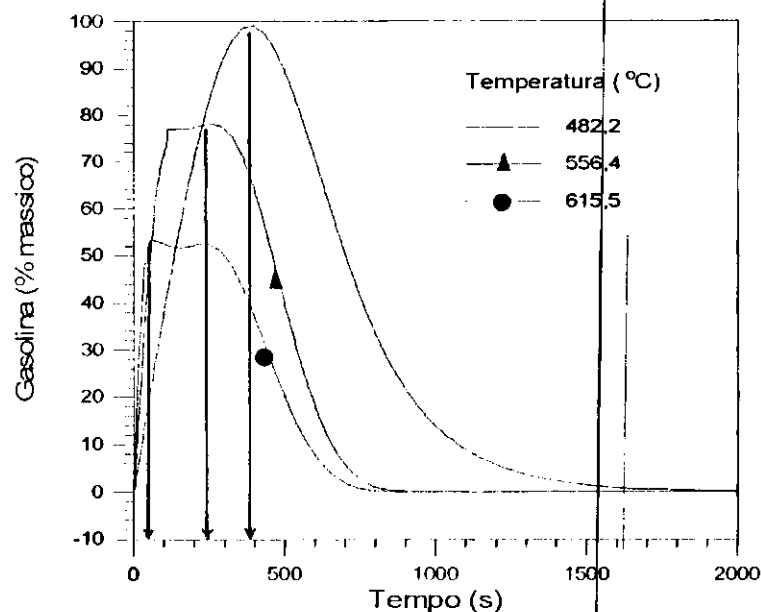
**Figura 4.7 - Produtos em função do tempo para as diferentes temperaturas: (a) 482,2 °C; (b) 556,4 °C e (c) 615,5 °C.**

A taxa de produção da gasolina aumenta consideravelmente até atingir um valor máximo e, a partir de então, começa a decrescer com uma intensidade semelhante. Este fato, a queda da intensidade, está relacionado com a diminuição da atividade do catalisador em virtude da desativação catalítica pela deposição de coque sobre a superfície do catalisador. A



deposição do coque pode ser confirmada através das respectivas curvas na figura 4.7.

Para tempos superiores a 1500 segundos, os percentuais mássicos tornam-se constantes e iguais a zero para a gasolina e os gases C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, decorrentes da total desativação do catalisador, ou seja, o leito catalítico não oferece mais condições adequadas para que ocorram as reações de craqueamento do gasóleo. De acordo com a figura 4.7, é possível observar que nos instantes em que a formação de coque torna-se praticamente constante, ocorre uma queda na produção de gasolina e dos gases C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Ainda nesta figura, pode-se verificar que a temperatura é um fator predominante no processo de craqueamento do gasóleo, este fenômeno pode ser evidenciado através da figura 4.8, a qual representa o comportamento da gasolina produzida em função do tempo em diferentes temperaturas.



**Figura 4. 8 - Produção de gasolina em função do tempo para as diferentes temperaturas: 482,2 °C; 556,4 °C e 615,5 °C.**

Na figura (4.8) estão representadas retas paralelas ao eixo vertical com o objetivo de identificar os valores dos tempos nos quais a gasolina atinge um valor máximo para cada temperatura. A partir destes tempos, identificou-se o valor correspondente do teor de coque na figura 4.9.

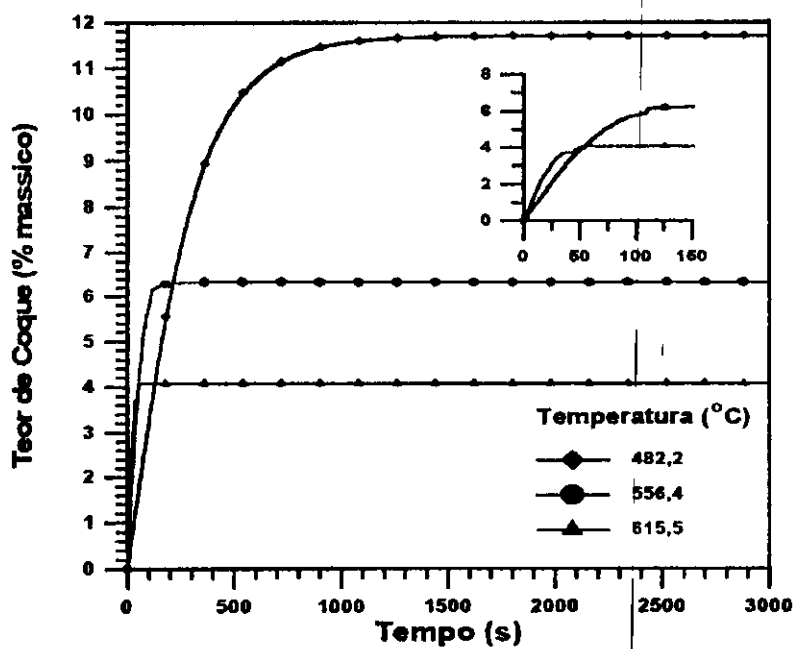


Figura 4. 9 - Teor de coque em função do tempo para as diferentes temperaturas: 482,2 °C; 556,4 °C e 615,5 °C.

Em seguida, utilizaram-se estes valores na equação 4.17 para determinar as taxas (ou gradientes) do teor de coque, que representa a velocidade de formação de coque.

$$\text{Taxa de coque} = \frac{\text{Variação do teor de coque}}{\text{Variação do tempo}} \quad (4.17)$$

Onde a variação do tempo corresponde ao tempo no qual a produção de gasolina é máxima e a variação do teor de coque é o valor do teor de coque onde a gasolina atinge um máximo.

Os valores destes tempos e das taxas de coque estão listados na tabela 4.4. A partir destes resultados observa-se que para a temperatura de 482,2°C a taxa de produção de coque é mais lenta do que para as temperaturas de 556,4 e 615,5°C<sup>8</sup>, embora o teor de coque no leito a 482,2°C seja superior aos observados nas outras temperaturas.

**TABELA 4.4 - Taxa de coque para os valores máximo de produção de gasolina a diferentes temperaturas.**

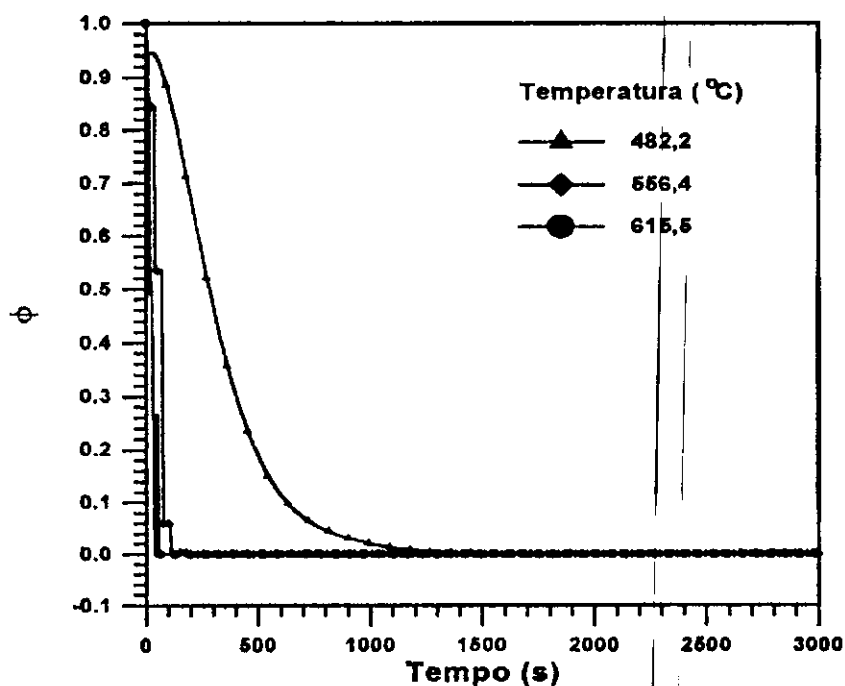
T (°C)	Tempo (s)	TAXA DE COQUE (s <sup>-1</sup> )
482,2	396	0,023
556,4	252	0,025
615,5	40	0,066

Os resultados das taxas de coque da tabela 4.4 indicam que a temperatura influencia diretamente na desativação do catalisador, ou seja, à medida que o valor da temperatura aumenta, mais rapidamente ocorre a desativação catalítica. Segundo Figueiredo *et al.* (1993) é possível obter uma menor quantidade de coque depositado sobre o catalisador a elevadas taxas de coque. Eles supõem que isto ocorra devido a um rápido bloqueio na entrada dos poros, onde há maior concentração de sítios ativos, impedindo a passagem do reagente.

O fenômeno de desativação pode ser observado através da figura 4.10, na qual estão ilustradas os valores da função decaimento da atividade do catalisador,  $\phi$ , em função do tempo para diferentes temperaturas. Esta figura

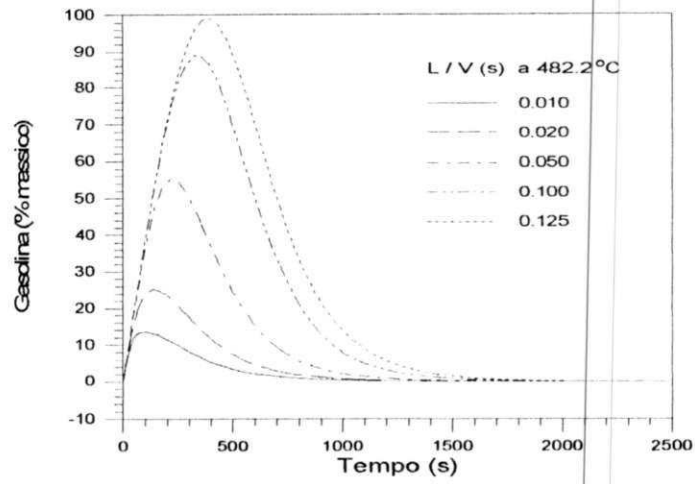
<sup>8</sup> Ver ampliação no canto direito superior da figura 4.9 e a tabela 4.4.

confirma as observações feitas anteriormente com relação a produção de gasolina, ou seja, para temperaturas elevadas há uma significativa queda de produção de gasolina, enquanto que para baixas temperaturas a produção de gasolina aumenta consideravelmente.

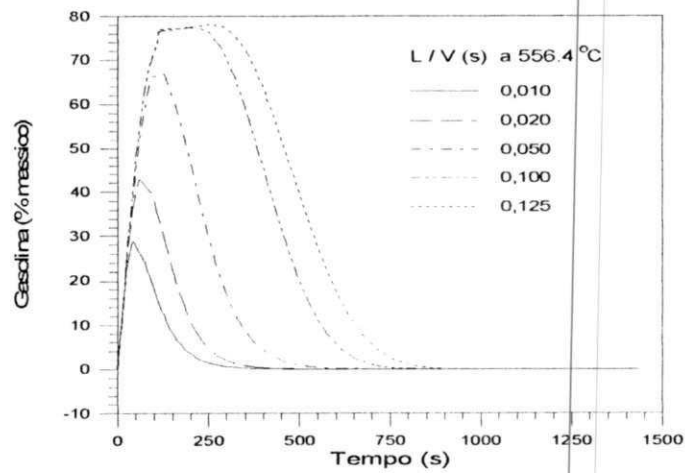


**Figura 4.10 - Função decaimento da atividade do catalisador em função do tempo para as temperaturas: 482,2 °C; 556,4 °C e 615,5 °C.**

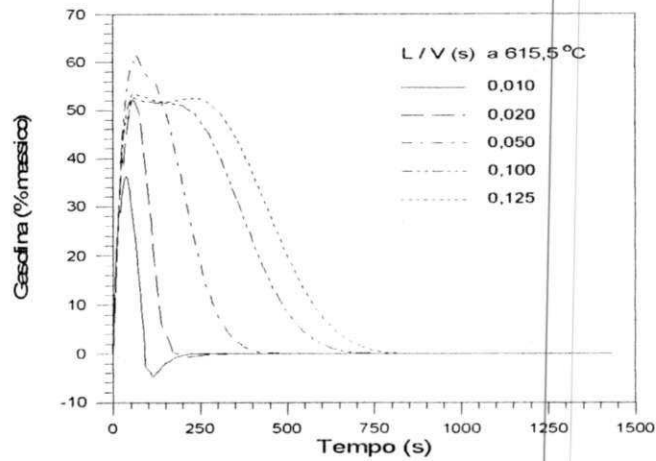
Visando estudar o comportamento da produção de gasolina e formação de coque com relação à velocidade,  $V$ , com que o gásóleo percorre o leito catalítico de comprimento,  $L$ , determinou-se a razão de  $L/V$ , com dimensões de tempo. Os resultados deste estudo estão representados na forma gráfica através das figuras 4.11 e 4.12. As figuras 4.11 (a), (b) e (c) esboçam o comportamento da produção da gasolina em função do tempo para diferentes valores de  $L/V$  nas temperaturas de 482,2 °C, 556,4 °C e 615,5 °C, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.11 - Produção de gasolina em função do tempo e da razão  $L/V$  para as temperaturas: (a) 482,2 °C; (b) 556,4 °C e (c) 615,5 °C.**

**Figura 4.11 - Produção de gasolina em função do tempo e da razão  $L/V$  para as temperaturas: (a) 482,2 °C; (b) 556,4 °C e (c) 615,5 °C.**

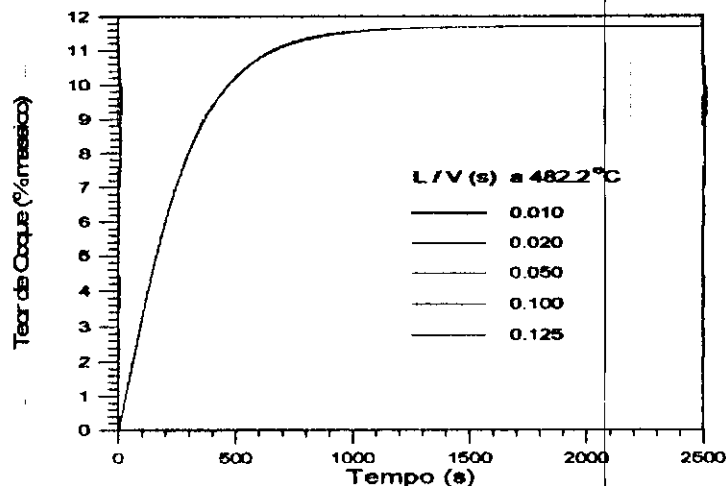
Estes resultados indicam que:

- i.* À medida que a razão  $L/V$  aumenta, a produção de gasolina aumenta consideravelmente;
- ii.* Como fora observado anteriormente, a temperatura tem um papel importante durante a reação de craqueamento catalítico para se obter a gasolina. Este fato foi mais uma vez evidenciado nestas figuras, onde, em geral, a produção máxima de gasolina decresce com o aumento da temperatura para os valores de  $L/V$  estudados;
- iii.* Para a temperatura de 615,5 °C a produção de gasolina reduz-se praticamente a metade com relação às outras temperaturas estudadas. Sugungun *et al.* (1998) verificaram igualmente que o percentual mássico na produção de gasolina diminuía para valores de temperaturas acima de 525 °C;
- iv.* Embora o percentual mássico da gasolina atinja, em geral, melhores resultados quando está operando a uma temperatura de 482,2 °C, o período em que este permanece em torno de seu valor máximo é muito pequena em comparação a temperatura de 556,4 °C e a de 615,5 °C. Nestas últimas temperaturas, a produção se mantém em seu limite máximo durante um período de tempo considerável, como pode ser observado para os valores de  $L/V$  iguais a 0,100 e 0,125 s. No entanto, a produção de gasolina a 615,5 °C é bastante inferior comparada com a de

556,4 °C, podendo esta ser considerada como valor ótimo para a gasolina.

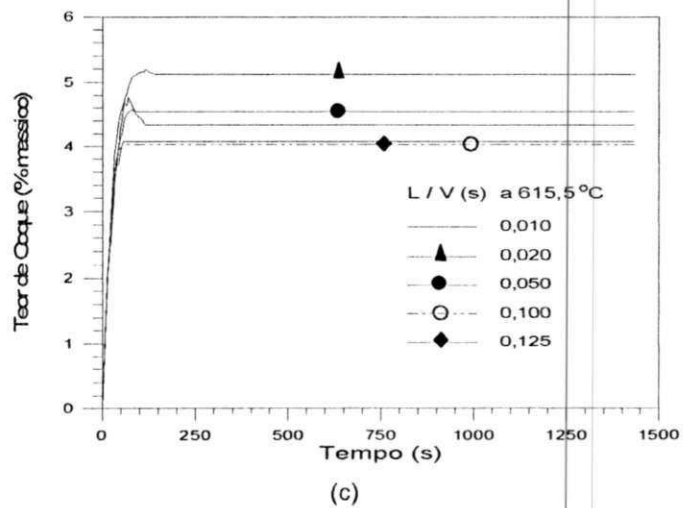
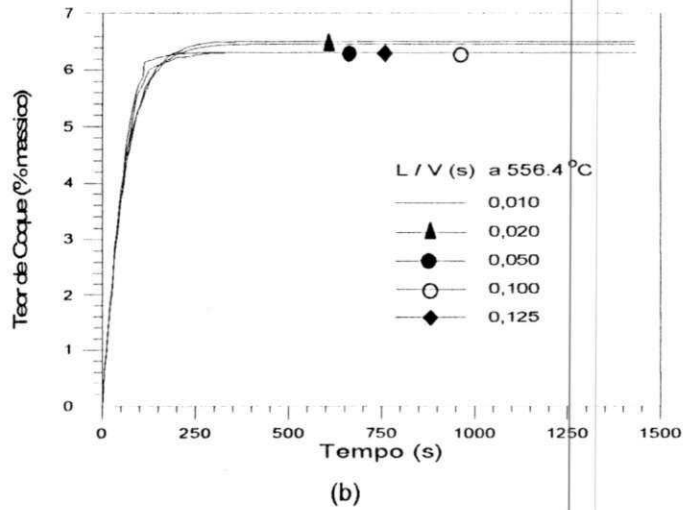
- v. Para a temperatura de 615,5 °C a tendência da produção de gasolina, observada para as temperaturas de 482,2 °C e 556,4 °C, não é mantida e apresenta valores irrealis (valores negativos observados na figura 4.11(c)). Esta ocorrência pode estar associada com a densidade de pontos sobre a malha utilizada para aproximar o meio contínuo (leito catalítico). A malha é ainda empregada no auxílio da discretização<sup>9</sup> das equações diferenciais que modelam o fenômeno de craqueamento catalítico do gásóleo.

A influência da  $L/V$  sobre a deposição do coque no catalisador em função do tempo para os valores de temperatura de 482,2 °C, 556,4 °C e 615,5 °C estão ilustradas nas figuras 4.12 (a), (b) e (c), respectivamente.



(a)

<sup>9</sup> Conversão das equações diferenciais ordinárias ou parciais em equações algébricas mais simples de serem resolvidas.



**Figura 4.12 - Teor de coque em função do tempo e da razão  $L/V$  para as temperaturas: (a) 482,2 °C; (b) 556,4 °C e (c) 615,5 °C.**

Estas figuras mostram que a deposição de coque se mantém inalterada para as diferentes razões de  $L/V$  para a temperatura de 482,2 °C, figura 4.12 (a). Observa-se que para a temperatura de 556,4 °C, figura 4.12 (b), ocorre uma pequena variação no valor do teor de coque quando este se torna constante. Ainda nestas figuras, é possível ver que, com o aumento da



temperatura, o valor do teor de coque se reduz consideravelmente independentemente do valor de  $L/V$ . No que se refere ao valor da temperatura igual a 615,5 °C para diferentes valores de  $L/V$  (figura 4.12 (c)), encontrou-se um comportamento desordenado, como fora observado nas curvas da figura 4.11 (c), quando comparadas com as figuras 4.11 (a) e (b) e 4.12 (a) e (b).

## **5 CONCLUSÃO**

A resolução numérica das equações diferenciais que modelam o craqueamento catalítico do gasóleo em um reator de leito fixo, utilizando o modelo cinético de quatro grupos e o método da colocação ortogonal implementados em um programa computacional usando a linguagem de programação FORTRAN, permitiu estudar a influência do coque, da temperatura e a razão entre o comprimento do reator e a velocidade com que o gasóleo percorre todo o leito ( $L/V$ ). Ao serem analisados a influência de cada um destes parâmetros, foi possível chegar as seguintes conclusões:

- i)* A função decaimento da atividade do catalisador foi bem representada pela equação de Boltzmann para a faixa de temperatura estudada;
- ii)* Os produtos, gasolina e coque, têm uma forte dependência com a temperatura no reator. Para temperaturas iguais a 615,5 °C a produção máxima da gasolina reduz-se praticamente pela metade ao se comparar com temperaturas de 482,2 °C e 556,4 °C. O teor de coque, por sua vez, diminui consideravelmente com o aumento da temperatura.
- iii)* A produção dos gases se mantém praticamente inalterados com a variação da temperatura;
- iv)* A velocidade de desativação catalítica depende da taxa (ou gradiente) do teor de coque depositado sobre a superfície do catalisador, a qual é influenciada pela temperatura, ou seja, quanto maior o valor da temperatura mais elevado é o valor da taxa de coque influenciando assim na atividade do catalisador;

- v) Além da temperatura, a razão  $L/V$  influencia consideravelmente na produção de gasolina. Isto é, à medida que esta razão cresce a quantidade de gasolina aumenta consideravelmente.
- vi) No presente trabalho, os valores da temperatura de 556,4 °C e da razão  $L/V$  iguais a 0,100 e 0,125 s, mostraram ser os mais adequados para o processo de produção da gasolina;
- vii) O teor de coque não sofreu alterações significativas com a variação da razão  $L/V$  para valores de temperatura entre 482,2 °C e 556,4 °C, mostrando-se depender apenas da temperatura durante o craqueamento catalítico do gasóleo.

## **SUGESTÕES**

Para dar prosseguimento ao estudo do presente trabalho sugere-se para trabalhos futuros:

- i) Empregar este estudo para reatores não isotérmicos;
- ii) Utilizar o programa desenvolvido para elaboração de um modelo que venha servir para o estudo dinâmico de controle de processos;
- iii) Empregar a função decaimento da atividade do catalisador modificada em outros modelos cinéticos;
- iv) Estudar a modelagem da regeneração do catalisador;
- v) Aplicar outro método numérico para a resolução das equações diferenciais que descrevem o processo de craqueamento catalítico;
- vi) Utilizar o programa desenvolvido para se obter as condições operacionais ótimas para o craqueamento catalítico do gasóleo.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, P.. Processamento de Petróleo, CENPEQ, Petrobrás, 1988.
- BRECK, D.. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, Wiley, 1974.
- CERQUEIRA, H.S.. Modelagem e Simulação do Craqueamento Catalítico do Gasóleo em Leito Fixo: Formação do Coque, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, Brasil, 1996.
- EPSHTEIN, D.. Fundamentos da Tecnologia Química, Mendonza, V.V., Editora MIR, Rússia, s.d.
- FARIAS NETO, S.R.de. Simulation Numerique des Ecoulements Annulaires Non-Etablis de Types Axial et Tourbillonnaire – Les cas du Transfert de Matiere, D.Sc. Thèse, Universite de Nantes, Saint-Nazaire, França, 1997.
- FIGUEIREDO, J.L.; PINTO, M.L.G.O.M.; ÓRFÃO, J.J.M.. Adsorption of Propene end Coke Formatiom on Cracking Catalyst (FCC), Applied Catalysis A General, 104, 1-9, 1993.
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B.. Chemical Reactors Analysis and Design, 2ª edição, Wiley: New York, 1990.
- GIANETTO, G.. Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales, EDIT – Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

- GUISNET, M.; MAGNOUX, P.. Coking and Deactivation of Zeolites: Influence of the Pore Structure, *Applied Catalysis*, 54, 1-27, 1989.
- GUISNET, M.; MAGNOUX, P.; CANAFF, C.. Coke Formation on Protonic Zeolites: Rate and Selectivity, *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*, 131-140, 1986.
- HAN, I.-S.; CHUNG, C.-B.; RIGGS, J.B.. Modeling of a Fluidized Catalytic Cracking Process, *Computers and Chemical Engineering* 24, 1681-87, 2000.
- HENRIQUES, C.A.. Caracterização de Catalisadores Desativados por Coqueificação. In: 2<sup>o</sup> Curso Ibero-Americano sobre Caracterização e Adsorventes, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnologia para el Desarrollo (CYTED), São Carlos, Brasil, 2001.
- JACOB, S.M.; GROSS B.; VOLTZ, S.E.; WEEKMAN Jr., V.W.. A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking, *AIChE J.* 22, 701-13, 1976.
- JUÁREZ, J. A.; ISUNZA, H.L.; MOGICA, E.; JERÔNIMO, D.. Analisis de los Modelos Cinéticos de 3 y 4 Pseudocomponentes para el Craqueo Catalítico FCC. In: XV Simpósio Iberoamericano de Catalisis, Córdoba, Argentina, 1996, v. 1, 337-42.
- JUÁREZ, J. A.; ISUNZA, H.L.; RODRÍGUEZ, E.A.. 5-Lump Kinetic Model For Gas oil Catalytic Cracking, *Applied Catalysis A: General* 177, 227-35, 1999.
- KWONG, W.H.. Método da Colocação Ortogonal. Introdução à Teoria e Prática, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, 1993.

- LEE, L.; CHEN, Y.; HUANG, T.. Four-lump Kinetic Model for Fluid Catalytic Cracking Process, Can. J. Chem. Eng. 67, 615-19, 1989.
- LOPES, M.F.S.; MENESES, P.J.B.; PEREIRA, J.A.. Modelagem de Reator de Leito Fixo: Comparação entre o Modelo Pseudohomogêneo e o Modelo Heterogêneo Com e Sem Dispersão Axial, Parte II. In: 10º Congresso Brasileiro de Engª Química, São Paulo, 1994, 799-804.
- MACIEL FILHO, R.. Modelagem e Simulação de Reatores Catalíticos, minicursos, UFPB/CCT/DEQ Campina Grande/Pb, 1999.
- MAGNOUX, P. Modes de Formation du Coke et de Desactivation des Zéolithes: Influence de la Structure Poreuse et de l'Acidite. D.Sc. Thèse, Universite de Poitiers, Poitiers, França, 1987.
- MEGIRIS, C.E.; BUTT, J.B.. Effects of Poisoning on the dynamics of Fixed Bed Reactors. 1. Isothermal in a cyclic Policy of Operation. Ind. Eng. Chem. Res. 1990, 29, 1065.
- PORTO, L.M.. Co-Deactivation of a Fixed bed Reactor. Poisoning of a Nickel/Kieselguhr Catalyst by Thiophene and 1-Propanethiol. Ph.D. Dissertation, Northwestern University, Evanston, IL, 1993.
- RIBEIRO, V.C.S.; LOPES, M.F.S.. Efeito da Desativação do Catalisador em Reatores de Leito Fixo. In: 10º Congresso Brasileiro de Engª Química, São Paulo, 1994, 799-804.
- RODRIGUES, M.G.F.. Mecanismo de Desactivation par Depot de Coke des Catalyseurs d'Aromatisation. D.Sc. Thèse, Universite de Poitiers, Poitiers, França, 1996.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

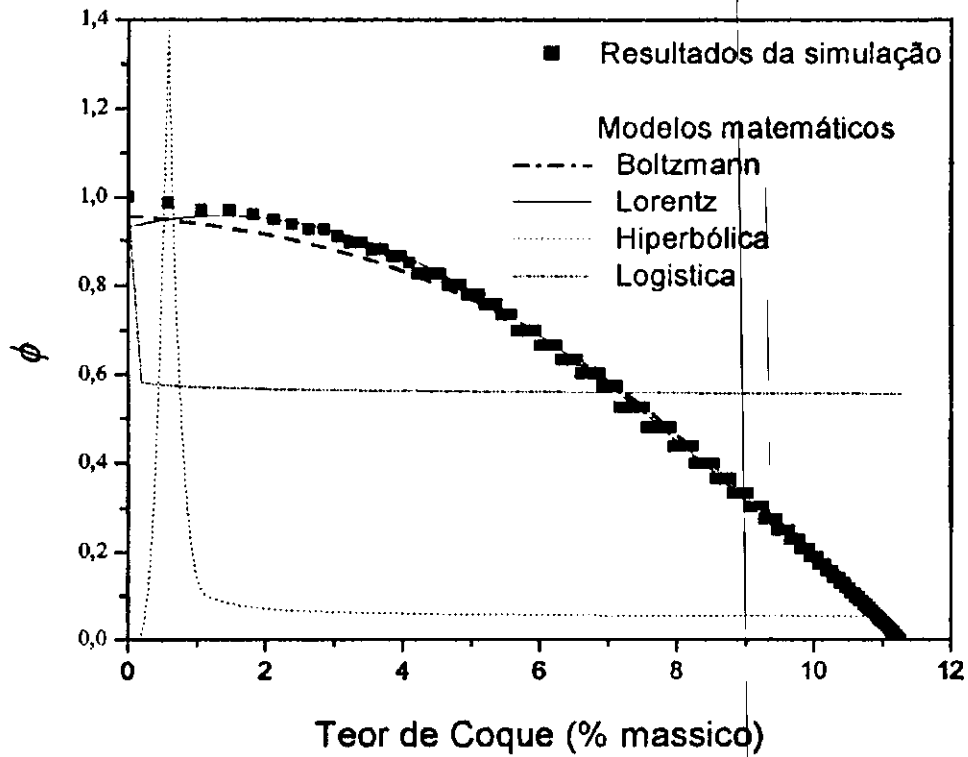
- SHREVE, R.N.; BRINK Jr.. *Indústrias de Processos Químicos*, Quarta Edição, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1977.
- SUGUNGUN, M.M.; KOLESNIKOV, I.M.; VINOGRADOV, V.M.; KOLESNIKOV, S.I.. *Kinetic Modeling of FCC Process*, *Catalysis Today* 43, 315-25, 1998.
- TOLEDO, E.C.V.; MACIEL, R.. *Avaliação de Controladores Avançados na Política Operacional de Reatores Catalíticos de Leito Fixo*. In: 11º Congresso Brasileiro de Engª Química, Rio de Janeiro, 1996, 481-86.
- VASCONCELOS, L.G.S.. *Procedimento de Simulação, Otimização e Controle de Secadores em Leito Móvel.*, Tese de doutorado, Unicamp, Campinas – SP, 1997.
- WEEKMAN Jr., V.M.. *Lumps, Model and Kinetic in Practice*, AIChE Monograph Series 11, 1979, v. 75, 1-29.
- YESCAS, R.M., ISUNZA, F.L.. *Comparison of Two Dynamic Models for FCC Units*, *Catalysis Today* 38, 137-147, 1997.



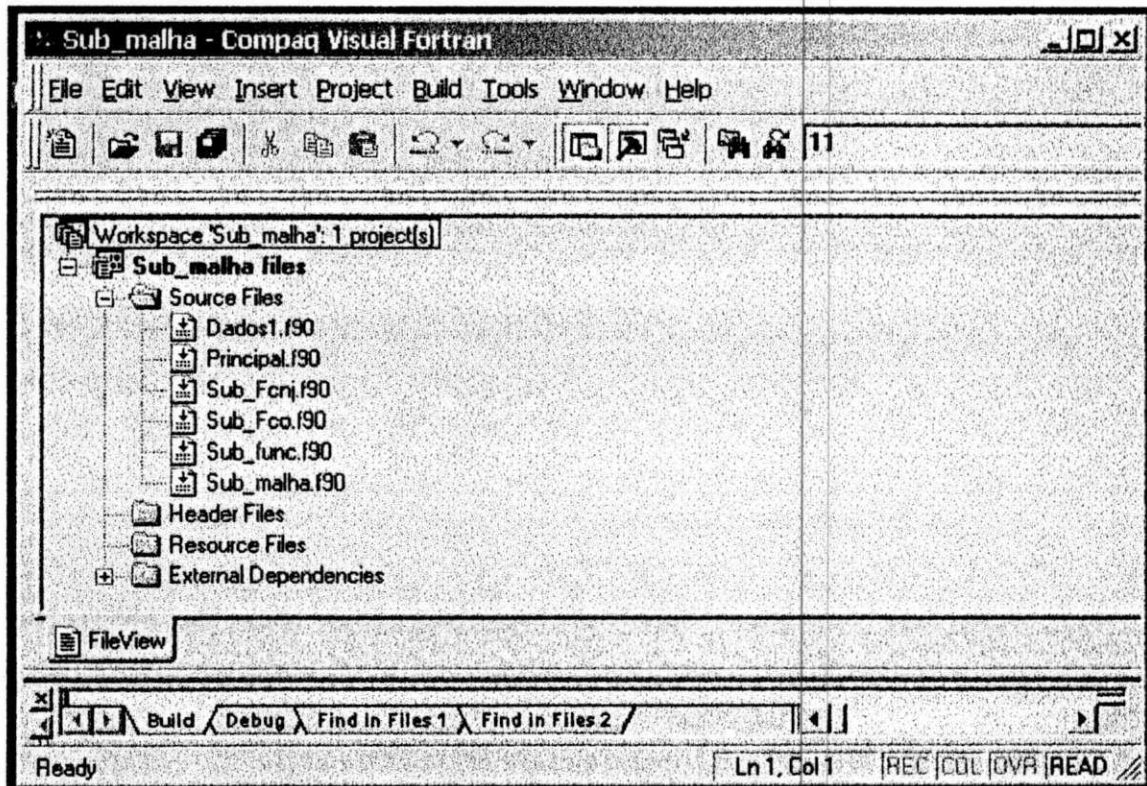
**A N E X O S**

## Anexo 1

Exemplo da função decaimento da atividade do catalisador ( $\phi$ ) em função do teor de Coque (%), com algumas equações e para uma dada temperatura.



## Anexo 2

**DADOS1.f90**

```
module DADOS1
DOUBLE PRECISION ZT(10,10),Z(10,10)
DOUBLE PRECISION ZO(20),XML(20,20),dec(6)
INTEGER NPTS
end module DADOS1
```

**PROGRAMA PRINCIPAL.f90**

PROGRAM LeitoFixo

USE DFIMSL

USE DADOS1

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

DOUBLE PRECISION Y(25)

INTEGER NPARAM,N

PARAMETER ( NPARAM=50)

!  
*Specifications For Local Variables*

INTEGER IDO

DOUBLE PRECISION A (1,1), PARAM(NPARAM),TEND,TOL,T,TOUT,TEMPE

!

!  
*Specifications For Parameters*

!

INTEGER MABSE,MBDF,MSOLVE

PARAMETER (MABSE=1,MBDF=2,MSOLVE=2)

!  
*Specifications For Functions*

EXTERNAL FCNJ,FCO,MALHA

COMMON/trans/ TEMPE, C1, C2, C3, C4

!

*Initialize*

CALL DSET (NPARAM,0.0D0,PARAM,1)

TEMP =615.5

TEMPE = TEMPE + 273.15

!

PARAM(10) = MABSE

!

*Select BDF method*

PARAM(12) = MBDF

!

*Select chord method and a divided difference Jacobian.*

PARAM(13) = MSOLVE

PARAM (4) = 10000

```
IDO = 1
T = 0.
TOL = 0.1
NPTS = 5
N = 25
!
! Chamada da rotina malha
!
CALL MALHA

OPEN(UNIT=7,FILE='result.DAT')
OPEN(UNIT=9,FILE='decai.dat')
OPEN(UNIT=4,FILE='grafico.dat')
!
! Inicialização De Variáveis
!
C1=1.0
WRITE(7,*) T*3600.
DEC(1) = 1.0
WRITE(7,1)C1,C2,C3,C4,TEMPE, DEC(1)
DO I=1,NPTS
  I1= npts*(I-1)+1
  I2= npts*(I-1)+2
  I3= npts*(I-1)+3
  I4= npts*(I-1)+4
  I5= npts*(I-1)+5
  DEC(I) = 1.0
  Y(I1)=1.
  Y(I2)=0.0
  Y(I3)=0.0
  Y(I4)=0.0
  Y(I5)= TEMPE
```

```
DOUBLE PRECISION    X, Y(N), DYDPDY(N,*)
!  
    This Subroutine Is Never Called  
RETURN  
END
```

**SUB\_FCO.f90**

```
SUBROUTINE FCO(N,T,Y,YPRIME)
USE DADOS1
USE DFIMSL
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 koa,ko12,ko1,ko13,ko14,ko2,ko23,ko24
DIMENSION Y(N),YPRIME(N)
!  
COMMON/trans/ TEMPE, C1, C2, C3, C4
DATA koa,ko12,ko1,ko13,ko14,ko2,ko23,ko24 / 2.65e8,7.9878e5,&
    1.937e6,4.549e6,3.765e4,4.308e3,3.255e3,79.57/
DATA Ea,E12,EE1,E13,E14,E2,E23,E24 / 117.7050,68.2495,72.2526,&
    89.2164,64.5750,51.6726,52.7184,33.012/
!  
! -----  
! Rotina que define o lado direito do sistema de equações  
! diferenciais ordinárias formado com a discretização do  
! sistema de equações diferenciais parciais usando o método  
! da colocação ortogonal  
! -----  
VEL = 0.8  
COMP= 0.1  
IF(T.LE.200000.0) THEN  
    C1 = 1.  
ELSE  
    C1 = 0.4  
END IF
```

```
C2 =0.
C3 =0.
C4 =0.
DO 125 I=1,NPTS
  SOMA=0
  I1= npts*(I-1)+1
  I2= npts*(I-1)+2
  I3= npts*(I-1)+3
  I4= npts*(I-1)+4
  I5= npts*(I-1)+5
  YPRIME(I1) = 0.
  YPRIME(I2) = 0.
  YPRIME(I3) = 0.
  YPRIME(I4) = 0.
  YPRIME(I5) = 0.
  Y(i1)= 1.-y(i2)-y(i3)
  YPRIME(I1)= YPRIME(I1) + XML(I+1,1)*C1
  YPRIME(I2)= YPRIME(I2) + XML(I+1,1)*C2
  YPRIME(I3)= YPRIME(I3) + XML(I+1,1)*C3
  YPRIME(I4)= YPRIME(I4) + XML(I+1,1)*C4
  YPRIME(I5)= YPRIME(I5) + XML(I+1,1)*Tempe
  SOMA=SOMA + XML(I+1,1)
DO 130 J=1,NPTS
  J1= npts*(J-1)+1
  J2= npts*(J-1)+2
  J3= npts*(J-1)+3
  J4= npts*(J-1)+4
  J5= npts*(J-1)+5
  Y(j1)= 1.-y(j2)-y(j3)
  YPRIME(I1)= YPRIME(I1) + XML(I+1,J+1)*Y(J1)
  YPRIME(I2)= YPRIME(I2) + XML(I+1,J+1)*Y(J2)
  YPRIME(I3)= YPRIME(I3) + XML(I+1,J+1)*Y(J3)
```

```

!      YPRIME(I4)= YPRIME(I4) + XML(I+1,J+1)*Y(J4)
      YPRIME(I5)= YPRIME(I5) + XML(I+1,J+1)*Y(J5)
      SOMA=SOMA + XML(I+1,J+1)
130  CONTINUE
!      Cálculo do decaimento pela equação de Boltzman
      A1 = 1.
      AUX11=EXP((Y(I5)-896.93)/3.8832)
      AUX22= AUX11+1
      AUX33=(-0.54380-(-192.41))/AUX22
      A2=AUX33+(-192.41)
      A3=5.39897-0.01836*Y(I5)+2.08657E-5*(Y(I5))**2-7.91065E-9*(Y(I5))**3
      Yzero=-1.53558+0.01138*Y(I5)-2.02862E-5*(Y(I5))**2+1.0882E- 8*(Y(I5))**3
      AUX1=EXP((Y(I4)-Yzero)/A3)
      AUX2= AUX1+1
      AUX3= (A1-A2)/AUX2
      AUX4= AUX3+A2
      DEC(I)= AUX4
      IF(DEC(I).LE.0.) then
        DEC(I)=0.
      endif
      YPRIME(I1) =-YPRIME(I1) * VEL/COMP
      YPRIME(I2) =-YPRIME(I2) * VEL/COMP
      YPRIME(I3) =-YPRIME(I3) * VEL/COMP
!      YPRIME(I4) =-YPRIME(I4) * (VEL/COMP)*0.0
      YPRIME(I5) =-YPRIME(I5) * VEL/COMP
      YPRIME(I1) = YPRIME(I1) - EQ(ko12,E12,Y(I5))*DEC(I)*(C1**2) - &
        EQ(ko13,E13,Y(I5))*DEC(I)*(C1**2) - EQ(ko14,E14,Y(I5))*DEC(I)*(C1**2)
      yprime(i1)= 0.
      YPRIME(I2) = YPRIME(I2) + EQ(ko12,E12,Y(I5))*DEC(I)*(C1**2) - &
        EQ(ko23,E23,Y(I5))*DEC(I)*C2- EQ(ko24,E24,Y(I5))*DEC(I)*C2
      YPRIME(I3) = YPRIME(I3) + EQ(ko13,E13,Y(I5))*DEC(I)*(C1**2) + &
        EQ(ko23,E23,Y(I5))*DEC(I)*C2

```



```
YPRIME(I4) = EQ(ko14,E14,Y(I5))*DEC(I)*(C1**2) + &
EQ(ko24,E24,Y(I5))*DEC(I)*C2
YPRIME(I5)=0.
125 continue
RETURN
END
```

---

**SUB\_FUNC.f90**

```
DOUBLE PRECISION x,y,z
R=0.00831
EQ=x*exp(-y/(R*z))
return
end
```

---

**SUB\_MALHA.f90**

```
SUBROUTINE MALHA
USE DADOS1
! Preparação da malha numérica no espaço em diferenças finitas
MDIS= 2
IF(MDIS.EQ.1)THEN
DZ2=(COMP)/NPTS
Z(L,1)=DZ2
DO 30 I=2,NPTS
Z(L,I)=Z(L,I-1)+DZ2
30 CONTINUE
ENDIF
!
! Preparação da malha numérica no espaço ortogonal
!
IF(MDIS.EQ.2)THEN
OPEN(UNIT=3,FILE ='COLOC.DAT',STATUS='OLD')
READ(3,16)
```

```
DO 40 I=1,NPTS+1
  READ(3,*)ZO(I)
40 CONTINUE
  READ(3,*)
  DO 50 I=1,NPTS+1
    DO 45 L=1,NEST
      Z(L,I)=ZO(I)*COMP
45 CONTINUE
50 CONTINUE
  DO 55 I=1,NPTS+1
    DO 60 J=1,NPTS+1
      READ(3,*)XML(J,I)
60 CONTINUE
55 CONTINUE
  CLOSE(3)
  ENDIF
16 FORMAT(////)
  RETURN
  END
```