



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

MODELAGEM DE REGENERADORES EM LEITO FLUIDIZADO DE UNIDADES DE FCC

Jobert Chaves Penteado, Cezar O. R. Negrão, Luciano F. dos Santos Rossi

Laboratório de Ciências Térmicas/Departamento Acadêmico de Mecânica
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais
Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná

Av. Sete de Setembro, 3165 – CEP 80230-901 – Curitiba-PR Tel. 41 310-4658, negrão@cefetpr.br

Resumo – Este trabalho apresenta um modelo para o processo de regeneração de catalisador em leito fluidizado. Para efeito de modelagem, o regenerador é dividido em duas regiões: a) a região densa, que compreende duas fases – bolha e emulsão e; b) região diluída. A região densa é considerada como um reator de mistura, enquanto, a região diluída é modelada como unidimensional, para descrever a variação das propriedades na direção vertical do regenerador. Os resultados do modelo fornecem a temperatura e a quantidade de coque no catalisador regenerado, bem como a composição dos gases na saída do regenerador. Na solução das equações de conservação, foi utilizado o método Runge-Kutta de 4ª Ordem.

Palavras-Chave: Regenerador, formação de coque, catalisador, modelagem matemática

Abstract – This work presents a model for the catalyst regeneration process in a fluidised bed. To aim the modelling stage, the regenerador is divided into two regions: a) dense region, which consists of two phases: bubble and emulsion phases and, b) dilute region. The dense region is considered as a continuous stirred tank reactor (CSTR), meanwhile the dilute region is modelled as unidimensional, to describe the behaviour of the properties in the vertical direction of the regenerador. The results from the model show the temperature, the quantity of regenerated coke, as well as the gas composition profiles at the exit of the regenerador. In the solution of the conservation equations, it was used the method of fourth order by Runge-Kutta.

Keywords: Regenerador, coke formation, catalyst, mathematical modelling

1. Introdução

As unidades de FCC (Fluid Catalytic Cracking) têm por objetivo proporcionar a quebra de moléculas pesadas presentes na carga de gasóleo (ou outros resíduos de uma refinaria de petróleo). Este processo ocorre em um reator tubular de fluxo ascendente (*riser*), onde, a carga, ao entrar em contato com o catalisador a alta temperatura (500 a 700 °C), é craqueada em produtos mais nobres, como gasolina e GLP. Durante este processo, ocorre também a deposição de coque na superfície do catalisador, causando a sua desativação.

No regenerador, o coque depositado no catalisador é queimado por intermédio da injeção de ar através de um distribuidor (*pipe-grid*), localizado no fundo do vaso. A queima do coque no regenerador tem dupla função, ambas fundamentais ao processo de craqueamento: i) reativar o catalisador, devolvendo a sua atividade catalítica e; ii) elevar a temperatura do catalisador para que este possa retornar ao *riser* com energia suficiente para vaporizar a carga.

A regeneração se dá em leito fluidizado, não homogêneo, com padrão de fluxo indeterminado, dificultando a modelagem.

Han e Chung (2001) publicaram um modelo dinâmico para FCC, onde o regenerador foi dividido em duas regiões. Santos (2000) apresenta em seu trabalho diferentes modelos para o regenerador. Ali e Rohani (1997) publicaram trabalho com um modelo dinâmico para o conversor FCC, mais tarde modificado por Malay et al. (1999). Tendo como base o antigo conversor modelo IV da Esso, McFarlane *et al.* (1990) desenvolveram um modelo para a simulação do conversor e equipamentos auxiliares. Ainda para modelos integrados de conversores, Lansarin (1997) desenvolveu um modelo matemático para simular o comportamento em estado estacionário do conversor UOP Stacked.

Outros autores publicaram trabalhos mais específicos para o regenerador entre eles, destacam-se os modelos que aplicam duas fases para um regenerador. Lee et al. (1987) publicaram três diferentes modelos para um regenerador, fazendo uma comparação destes modelos com resultados experimentais de uma planta industrial. O trabalho de Maciel et al. (1996) chama também a atenção por ter explorado a influência dos jatos próximo à grade de alimentação. Uma rigorosa descrição hidrodinâmica para partículas tipo Geldart's A e B é apresentada por Faltsi-Saravalou e Vasalos (1991). Neste trabalho, apresenta-se um modelo matemático para o regenerador baseado nos modelos já existentes.

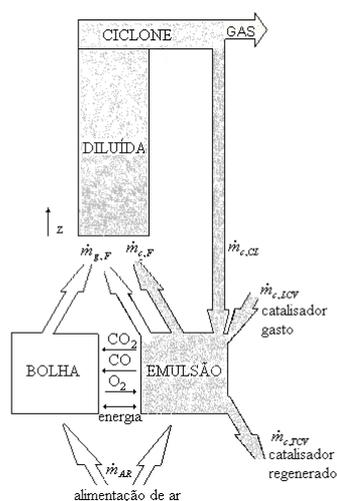


Figura 1: Esquema do modelo proposto.

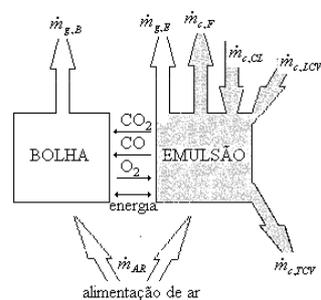


Figura 2: Esquema da Região Densa.

2. Modelagem Matemática

O modelo deste trabalho (Figura 1) faz um tratamento separado das regiões densa e diluída. Segundo Lansarin (1997), estas considerações são suficientes para a modelagem do regenerador com a finalidade de simulação e controle.

O modelo possui as seguintes características: i) O leito está na condição de mínima fluidização para sólidos na fase emulsão; ii) As bolhas não contêm sólidos; iii) Ocorre troca de calor e massa entre bolha e emulsão; iv) A maior parte da combustão acontece na fase emulsão; v) O gás efluente do regenerador é composto por CO, CO₂, O₂, H₂O, N₂; vi) A queima do hidrogênio é considerada instantânea; vii) A razão de hidrogênio e carbono é constante durante a queima do coque; viii) Os ciclones possuem eficiência de 100%; ix) O calor específico do catalisador é assumido constante para a faixa de temperatura em que se trabalha; x) O calor específico dos gases varia com a temperatura; xi) A temperatura é considerada uniforme na fase densa e variável na fase diluída; xii) Existe equilíbrio térmico entre sólidos e gases na fase emulsão.

2.1. Região Densa

A região densa é formada pela: i) fase emulsão, constituída por gases e catalisador em mínima fluidização; ii) e fase bolha, composta pelo excesso de ar necessário à mínima fluidização.

2.1.1 Fase Emulsão

Esta fase é considerada como um reator tanque de mistura perfeita, composta por sólido (catalisador e coque) fluidizado pelo ar de alimentação (O_2 e N_2) e gases formados na combustão (CO , CO_2 e H_2O).

A fração de vazios do leito em mínima fluidização foi determinada utilizando-se correlação semelhante à utilizada por Santos (2000). O cálculo da velocidade de mínima fluidização utiliza a equação de Ergun na forma adimensional apresentada por Levenspiel (1996).

Conservação da massa de sólidos: A aplicação de um balanço de massa para o catalisador na região densa contempla as correntes mostradas na Figura 2. O acúmulo de catalisador na fase emulsão é escrito como:

$$\frac{dm_{c,E}}{dt} = \dot{m}_{scLCVm} + \dot{m}_{c,CL} - \dot{m}_{TCV} - \dot{m}_{c,F} \quad (1)$$

onde $\dot{m}_{c,E}$ é a massa de catalisador na fase emulsão. \dot{m}_{scLCVm} , é a vazão de catalisador gasto, \dot{m}_{TCV} , a vazão mássica de catalisador regenerado, $\dot{m}_{c,CL}$ vazão de catalisador que retorna à região densa pelos ciclones e $\dot{m}_{c,F}$, a vazão mássica de catalisador que sai da região densa para a diluída. O mesmo balanço considerando o coque resulta:

$$m_{c,E} \frac{dw_{cq,E}}{dt} = (w_{cq,LCV} - w_{cq,E})\dot{m}_{scLCVm} + (w_{cq,E} - w_{cq,CL})\dot{m}_{c,CL} + \dot{R}_{cq,E} \quad (2)$$

os termos $w_{cq,E}$, $w_{cq,LCV}$ e $w_{cq,CL}$ indicam, respectivamente, os teores de coque na fase emulsão, no catalisador gasto e no catalisador circulante. $\dot{R}_{cq,E}$ é a taxa de consumo de coque na fase emulsão.

Conservação da massa de gases: A modelagem da fase emulsão como reator de mistura fornece balanços parecidos para as espécies presentes. A conservação de cada componente dos gases na fase emulsão é escrita como:

$$\frac{dC_{i,E}}{dt} = \frac{v_{g,E}}{L_E} (C_{i0,E} - C_{i,E}) + D_{BE} (C_{i,B} - C_{i,E}) + \frac{\dot{R}_{i,E}}{\varepsilon_{mf}} \quad (3)$$

onde $C_{i,E}$ indica a concentração de i , ($i = O_2, CO, CO_2, H_2O, N_2$) presente na fase emulsão, $C_{i0,E}$ é a concentração de i na alimentação, $C_{i,B}$, sua concentração na fase bolha, $v_{g,E}$, a velocidade do gás na fase, D_{BE} , o coeficiente difusivo de massa entre as fases bolha e emulsão, $\dot{R}_{i,E}$, o termo de consumo ou geração de i , L_E , a altura da fase densa.

Conservação da energia: A aplicação do balanço de energia na fase emulsão pode ser expressa por:

$$\left[m_{c,E} c_{pc} + m_{g,E} c_{pg,E} \right] \frac{dT_E}{dt} = \dot{m}_{ar,E} \Delta h_{ar,E} + \dot{m}_{LCV} c_{pc} (T_{LCV} - T_E) + \dot{m}_{c,CL} c_{pc} (T_{CL} - T_E) + \Delta \dot{Q}_{reac,E} - \Delta \dot{Q}_{BE} - \Delta \dot{Q}_{los,E} \quad (4)$$

onde T_E é a temperaturas da fase emulsão, T_{LCVm} , a temperatura do catalisador gasto e T_{CL} , a temperatura do catalisador que retorna pela base do ciclone. c_{pc} , o calor específico do catalisador, $m_{g,E}$ a massa de gás na fase emulsão, $c_{pg,E}$, o calor específico dos gases na emulsão, Δh_{ar} a variação da entalpia do ar alimentado. $\Delta \dot{Q}_{reac,E}$ equivale à energia liberada pelas reações, $\Delta \dot{Q}_{BE}$ ao termo de transferência de calor com a fase bolha. e $\Delta \dot{Q}_{los,E}$, à energia trocada com o ambiente.

2.1.2 Fase Bolha

A fase bolha é formada somente por gases. Nela, considera-se a oxidação de CO em CO_2 . O acúmulo de cada espécie é dado por:

$$\frac{dC_{i,B}}{dt} = \frac{v_{g,B}}{L_E} (C_{i0,B} - C_{i,B}) - D_{BE} (C_{i,B} - C_{i,E}) + \dot{R}_{i,B} \quad (5)$$

onde $C_{i,B}$, indica a concentração do componente i ($i = O_2, CO, CO_2, H_2O, N_2$) na bolha, $C_{i0,B}$ é a concentração do componente na alimentação da bolha, $v_{g,B}$, a velocidade da bolha. $\dot{R}_{i,B}$ contempla a oxidação de CO na formação de CO_2 . Para a conservação da energia o balanço resulta:

$$m_{g,B} \frac{dT_B}{dt} = \dot{m}_{ar,B} c_{p,ar} (T_{ar} - T_B) + \Delta \dot{Q}_{reac,B} + \Delta \dot{Q}_{BE} \quad (6)$$

onde T_b é a temperatura da bolha, T_{ar} , a temperatura de entrada do ar no ciclone. $c_{p,ar}$ o calor específico do ar alimentado. $\Delta\dot{Q}_{reac,B}$ equivale à energia liberada pelas reações, $\Delta\dot{Q}_{BE}$ ao termo de transferência de calor com a fase emulsão.

2.2. Região Diluída

A região diluída é modelada como um reator tubular de fluxo unidimensional. A variação de cada componente e a temperatura são previstas em função da altura, a partir do nível da fase densa. O modelo prevê a queima de coque na superfície do catalisador arrastado para os ciclones e oxidação de CO em CO₂ na fase gasosa. A quantidade de catalisador presente na região diluída decai exponencialmente com a altura do leito sendo sua fração de volume calculada com a equação empírica utilizada por Kunii e Levenspiel (1996).

Conservação da massa: A equação de conservação de coque contempla a variação em função da altura. O acúmulo de coque na região diluída é dado por:

$$\frac{\partial(w_{cq,F})}{\partial t} + \frac{v_{cF}}{\varepsilon_{cF}} \frac{\partial(w_{cq,F})}{\partial z} = \dot{R}_{cq,F} \quad (7)$$

onde $w_{cq,F}$ é a fração de coque no catalisador presente no elemento de volume da região diluída, ε_{cF} é a fração do volume ocupado pelo catalisador v_{cF} , a velocidade do catalisador e $\dot{R}_{cq,F}$ o consumo de coque. A conservação para as espécies gasosa assume a forma:

$$\frac{\partial(C_{i,F})}{\partial t} + \frac{v_{gF}}{\varepsilon_{gF}} \frac{\partial(C_{i,F})}{\partial z} + \frac{C_{i,F}}{\varepsilon_{gF}} \frac{\partial(v_{gF})}{\partial z} = \dot{R}_{i,F} \quad (8)$$

onde $C_{i,F}$ é a concentração do componente i ($i = O_2, CO, CO_2, H_2O, N_2$) no elemento de volume, v_{gF} , a velocidade do gás, ε_{gF} é a fração do volume ocupado pelo gás e $\dot{R}_{i,F}$ o consumo ou formação do componente i .

Conservação da energia: A equação diferencial parcial resultante será:

$$(\rho_c c_{pc} \varepsilon_{c,F} + \rho_{g,F} c_{pg,F} \varepsilon_{g,F}) \frac{\partial T_F}{\partial t} = -(v_{c,F} \rho_c c_{pc} + v_{g,F} \rho_{g,F} c_{pg,F}) \frac{\partial T_F}{\partial z} + \dot{Q}_{reac,F} + \dot{Q}_{los,F} \quad (9)$$

onde T_F é a temperatura da fase diluída, $\rho_{g,F}$, a massa específica dos gases na região diluída, $c_{pg,F}$, o calor específico dos gases no volume de controle, $\Delta\dot{Q}_{reac,F}$ a energia liberada no volume de controle pelas reações, $\Delta\dot{Q}_{los,F}$, a energia perdida pela parede.

2.3. Balanço de Massa Global

A massa total de catalisador no regenerador é a massa na região densa somada à massa da região diluída.

$$m_{c,RG} = m_{c,E} + m_{c,F} \quad (10)$$

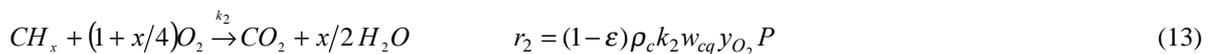
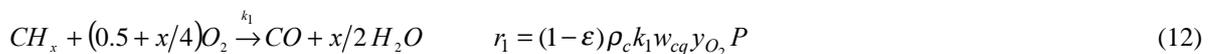
onde $m_{c,RG}$ é o inventário de massa no regenerador, $m_{c,F}$ a massa de catalisador na região diluída.

A taxa de acúmulo de massa de gases no regenerador é dada em função da corrente de ar alimentada e a quantidade formada na queima do coque subtraída da vazão de gases de exaustão:

$$\frac{dm_{grg}}{dt} = \dot{m}_{ar} - \dot{m}_{g,CL} + R_{i,j} \quad (11)$$

2.4. Modelo Cinético

Foram consideradas quatro reações ocorrendo no regenerador:





sendo y a fração molar do gás, P a pressão no regenerador, k_1 , k_2 e k_{3c} são as constantes das taxas para as reações heterogêneas e k_{3h} é a constante para a reação homogênea. As constantes seguem o modelo cinético de Arbel (1995) e os termos fonte na conservação das espécies são dados em termos da taxa global de reação de cada componente.

3. Metodologia de Solução e Resultados

As equações diferenciais ordinárias que descrevem a região densa são resolvidas pelo método de Runge Kutta de 4ª Ordem. Como uma primeira aproximação, o termo temporal das equações de conservação da região diluída foi suprimido, uma vez que a capacidade térmica desta região é muito menor do que a da região densa.

Na solução do modelo, foi estabelecido o caso base cujas condições de contorno são as seguintes: pressão e temperatura no *stripper* de 2,75 bar e 780 K respectivamente tendo o *riser* uma pressão de 1,2 bar. A corrente de ar alimentada tem temperatura de 300K. No início do processo o regenerador está a 800K e pressão de 1,3 bar, a fração de coque e as concentrações de CO, CO₂ e H₂O são nulas. Realizou-se uma simulação numa faixa de 200 minutos onde as vazões de catalisador gasto e regenerado são calculadas em função do diferencial de pressão entre a base do regenerador com as pressões do *stripper* e *riser* respectivamente. A pressão no regenerador é obtida pela equação dos gases ideais.

Na Figura 3, vê-se a variação das vazões de catalisador gasto e regenerado além da variação do nível de catalisador na região densa. Nota-se que quando a vazão de catalisador gasto diminui, a vazão de catalisador regenerado aumenta. Esta diferença entre as vazões promove uma progressiva elevação do nível de catalisador só cessando quando as vazões de catalisador gasto e regenerado se igualam. Porém, estas mesmas vazões dependem do nível de catalisador na região densa, visto que tanto a alimentação quanto a extração de catalisador ocorrem pelo fundo do regenerador.

Uma vez que o catalisador no interior do regenerador é considerado sem coque algum no início da simulação, a

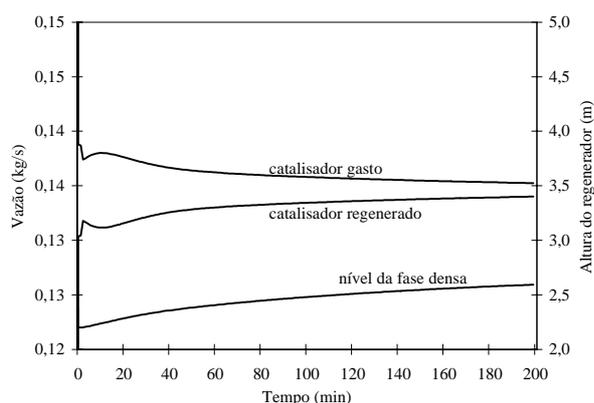


Figura 3: Vazões de catalisador e nível da fase densa ao longo do tempo.

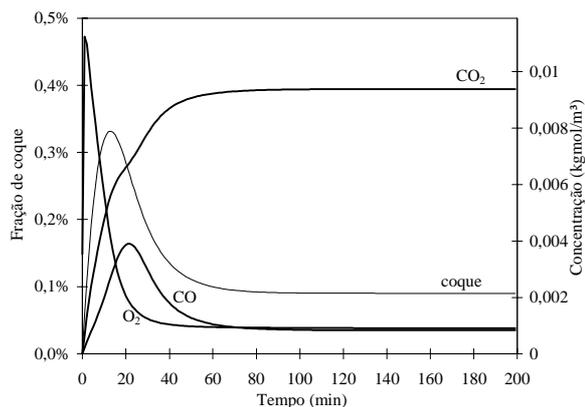


Figura 4: Variação da fração de coque e das concentrações de O₂, CO e CO₂ na região densa.

fração de coque cresce rapidamente até atingir um máximo na região densa. Em seguida, seu valor começa a se reduzir tendendo à estabilização conforme pode ser visto na Figura 4. Nota-se, nessa figura, que a concentração de O₂ sobe em menos de 3 minutos de 0,0035 kgmol/m³ até um valor de aproximadamente 0,011 kgmol/m³ na região densa. Em seguida, a concentração de O₂ cai em virtude do início da combustão. Por outro lado, a concentração de CO inicialmente nula no regenerador cresce e atinge um valor máximo ao redor de 23 minutos.

Apesar da concentração de CO₂ ser sempre crescente a inclinação da curva (Figura 4) muda com o tempo. Isto pode ser explicado pela origem de CO₂. Para a formação de CO₂, contribuem duas fontes: uma diretamente da queima do coque e a outra devido à oxidação de CO em CO₂. Nos primeiros instantes, a fração de coque cresce rapidamente até atingir um valor máximo. A consequência é um rápido aumento da concentração de CO e CO₂. Em seguida, o decréscimo na fração de coque provoca uma redução na taxa de crescimento de CO. Entretanto, a concentração não mantém os níveis atingidos e começa a se reduzir devido à sua oxidação em CO₂. Isto provoca apenas uma mudança na inclinação da curva de concentração de CO₂, como pode ser visto na Figura 4.

Observa-se na Figura 5 que após 30 minutos de simulação, a região densa apresenta uma fração de coque de 0,175% da massa de catalisador. Este coque continua sendo queimado ao longo da região diluída que faz com que a temperatura se eleve e ocorra a redução do teor de coque, vindo a se estabilizar em 0,155%. Isto ocorre em função da ruptura das bolhas na superfície do leito denso aumentando a relação oxigênio/coque e favorecendo a queima completa.

A Figura 6 mostra o perfil de temperaturas nas fases densa e diluída para vários instantes de tempo. A região de temperatura constante equivale à região densa, com altura aproximada de 2,60m para o estado estacionário. A partir desta altura, inicia-se a região diluída. Deve-se notar que o perfil de temperaturas se eleva com o passar do tempo, tendendo à estabilização após 120 minutos. Em decorrência da combustão do coque, a temperatura da região diluída apresenta uma certa elevação em relação à região densa tendendo a um valor constante após 3,3 m de altura.

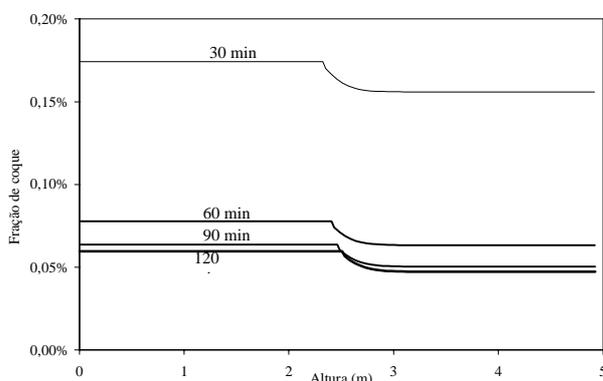


Figura 5: Evolução do perfil de fração de coque no regenerador.

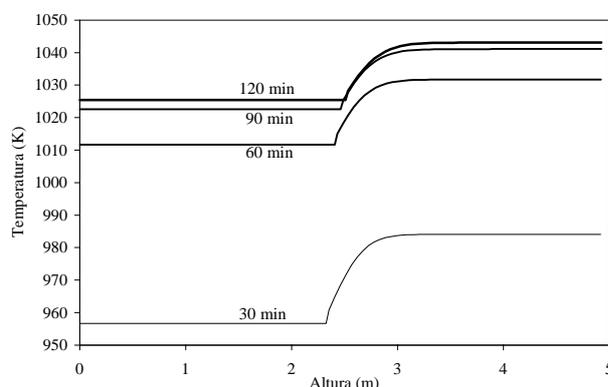


Figura 6: Evolução temporal do perfil de temperatura no regenerador.

4. Conclusões

Os resultados do modelo mostraram-se satisfatórios apresentando coerência com valores apresentados na literatura. Investigações futuras deverão avaliar diferentes modelos bem como realizar comparações com resultados experimentais.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da agência Nacional do Petróleo – ANP – e da financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH – ANP/MCT (PRH 10 – CEFET - PR).

6. Referências

- ALI, H., ROHANI, S., "Dynamic Modeling and Simulation of a Riser-Type Fluid Catalytic Cracking Unit", *Chem. Eng. Technol.* vol. 20, pp 118-130, 1997.
- ARBEL, A., *et al.* "Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers. 1. Modeling of the Current Generation of FCC's", *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 34, pp 1228-1243, 1995
- FALTSI-SARAVELLOU, O., VASALOS, I. A., "FBSim: A Model for Fluidized Bed Simulation – I. Dynamic Modeling of an Adiabatic Reacting System of Small Gas Fluidized Particles", *Computers Chem Eng.* vol. 15, pp. 639-646, 1991.
- HAN, I. S., CHUNG, C. B., "Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part I: Process modeling", *Chemical Engineering Science* – vol.56 pp. 1951-1971, 2001.
- KUNII, D., LEVENSPIEL, O., "Circulating fluidized-bed reactors", *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, No. 15, pp. 2471-2482, 1996.
- LASARIN, M. A., Modelagem e simulação da seção de conversão de uma unidade FCC, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas SP, 1997.
- LEE, L. S., YU, S. W. e CHENG, C., "Fluidized-bed Catalyst Cracking Regenerator Modelling and Analysis", *The Chemical Engineering Journal*, vol. 40 pp 71-89, 1987.
- LEVENSPIEL, O., *Engenharia das Reações Químicas*, Tradução 3ª ed. Americana, Ed. Edgard Blucher LTDA, 1996.
- McFARLANE, R. C., BARTEE, J. F., GEORGAKIS, C., Dynamic Simulator for a Model IV Fluid Catalytic Cracking Unit, American Institute of Chemical Engineering, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, 1990.
- MACIEL, R. F., LONA, L. M. F. B., MOZART, F., "A fast Fluidized Bed Reactor Industrial FCC Regenerator", *Chemical Engineering Science* vol 51, nº 10, pp. 1807-1816, 1996.
- MALAY, PATHANJALI, MILNE, B.J., ROHANI, S., "The Modified Dynamic of a Riser Type Fluid Catalytic Unit", *The Canadian J. of Chemical Eng.*, vol 77, pp. 169-179, fev. 1999.
- SANTOS, M. G., "Modelo Dinâmico para o Controle do Conversor de uma Unidade de FCC UOP STACKED", Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre-RS, 2000.