

**“Análise Energética em Refino de Petróleo”**

**Ubiravan Geraldo de Oliveira e Silva**

Dissertação apresentada à Faculdade  
de Engenharia de Guaratinguetá de  
Universidade Estadual Paulista, para  
a obtenção do título de mestre em  
Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Perrella Balestieri  
Co orientador: Prof. Dr. Rubens Alves Dias

Guaratinguetá  
2010

Silva, Ubiravan Geraldo de Oliveira e  
Análise energética em refino de Petróleo / Ubiravan Geraldo  
de Oliveira e Silva. – Guaratinguetá : [s.n.], 2010  
113 f.: il.  
Bibliografia: 107-109

Dissertação de mestrado - Universidade Estadual Paulista,  
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, 2010  
Orientador: Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri  
Co orientador: Prof Dr. Rubens Alves Dias

1. Energia - Conversão. 2. Analise energética I. Título

CDU 620.9

*UBIRAVAN GERALDO DE OLIVEIRA E SILVA*

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

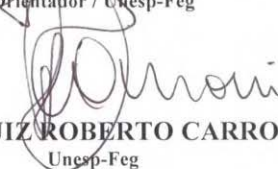


Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira  
Coordenador

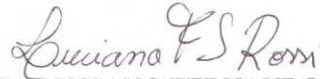
**BANCA EXAMINADORA:**



Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO PERRELLA BALESTIERI  
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. LUIZ ROBERTO CARROCCI  
Unesp-Feg



Prof. Dr. LUCIANO FERNANDO DOS SANTOS ROSSI  
ITFP

Julho de 2010

## DADOS CURRICULARES

Ubiravan Geraldo de Oliveira e Silva

### Formação

- 1991 – 1999 Escola de Engenharia de Lorena (EEL)  
Universidade de São Paulo  
Curso: ENGENHARIA INDUSTRIAL QUÍMICA
- 1985 – 1988 COLÉGIO DELTA  
curso: Técnico em Eletrônica

Aos meus pais, todos os meus professores, orientadores e todas as pessoas que me incentivam e que têm confiança em Deus.

**Agradecimento**

Agradeço a Deus, por ter dado a mim coragem e um caminho certo a ser seguido

Aos meus orientadores, Profs. e Drs. José Antônio Perrella Balestieri e Rubens Alves Dias, que foram pessoas fundamentais para que eu realizasse meu trabalho e meus novos aprendizados, e que tenho como grandes amigos.

Aos meus pais, Geraldo Domingos da Silva e Jandira de Oliveira da Silva, pela força, pelos incentivos e pela vida e a todos os professores que me incentivaram

Ao CNPq, que apoiou financeiramente este trabalho, e à Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A., que forneceu diversas informações essenciais para o ajuste da modelagem aqui realizada.

Este Trabalho contou com o apoio do CNPq

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

Silva, U.G.O. **Análise de eficiência energética em refino de petróleo**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

## RESUMO

No trabalho apresentado foi realizada uma análise de eficiência energética levando em conta variáveis tais como a pressão, a temperatura, o estado físico dos componentes e a atividade de cada elemento que compõe a unidade de craqueamento em refino de petróleo. Tal análise foi realizada baseando-se na Primeira e Segunda leis da Termodinâmica. Destacou-se na análise do FCC a geração e a perda de energia com os gases, levando em conta a concentração molar de cada gás na entrada e na saída do FCC. No *riser* foram levadas em conta as transformações ocorridas e sua cinética com o propósito de fazer uma análise de gasto de energia no processo de formação inicial dos produtos do FCC; com isso, determinaram-se as quantidades de calor que foram utilizados no processo principal de formação. Foram realizadas análises sobre os fluxos de massas no vaso separador com a abordagem de um suposto fluxo interno, que seria a diferença entre as energias adquiridas com o vapor de retificação com os fluxos de carbono arrastados e com energia vinda do *riser*, e o fluxo de saída também para o processo de retificação no *stripper*. Verificou-se a energia gerada pelo regenerador e sua distribuição, que é feita com o aquecimento do catalisador na linha de transmissão do *stripper* e das perdas de energia com a troca do catalisador gasto e pela massa de catalisador que entra no *riser*. A energia perdida durante o processo foi associada à energia perdida na integralidade e em cada unidade. Verificou-se que uma parcela do calor gerado no processo é absorvida por gases inertes necessários ou integrados a gases reagentes; além disso, observou-se a formação de novos gases e compostos químicos que geram certas quantidades de energia, e que estão e são importantes na contabilização de toda energia que é gerada. Em tal análise levou-se em conta a energia de formação dos gases e a possibilidade de formação de produtos nas condições em que cada componente opera. Este trabalho

demonstrou que parte desta energia pode ser aproveitada e que no processo petroquímico ainda há um campo vasto de possibilidades de uso de energia; isto pode representar economia de recursos naturais que fazem parte de forma efetiva do processo, ou seja, grande parte da energia que é e está sendo utilizada ou que se perde durante o processo pode ser recondicionada e reutilizada de forma a gerar economia de recursos naturais. Durante os estudos verificou-se que um passo que pode ser importante para melhorias no processo é a adaptação de novos fluxos mássicos de gásóleo e de catalisador, o que possibilitaria equilibrar o processo de conversão.

**PALAVRAS-CHAVE:** Conversão de Energia; Análise Energética; Conversão Catalítica

Silva, U.G.O. **Analysis of energy efficiency in oil**. 2010. 114 p. Dissertation (MSc in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010

### **ABSTRACT**

In the present study it was performed an analysis of energy efficiency taking into account variables such as pressure, temperature, physical state of the components and activities of each element that makes up a cracker in petroleum refining. The First and Second Law of Thermodynamics were used for the present analysis. It was highlighted in the analysis of the FCC the generation and loss of energy with the gases, taking into account the molar concentration of each gas at the inlet and outlet of the FCC. In the riser it was taken into account the transformations and their kinetics in order to make an analysis of energy use in the process of initial formation of the products of the FCC; with these results, it was determined the amounts of heat that were used in the main proceedings training. It was analyzed the flow of masses in the separator vessel with the approach of a supposed internal flow, which would be the difference between the energy gained steam with the rectification of carbon fluxes and dragged with energy coming from the riser, and the outflow also for the grinding process in stripper. There was the energy generated by the regenerator and its distribution, which is made by heating the catalyst in the transmission line stripper and loss of energy with the exchange of spent catalyst and the mass of catalyst entering the riser. The energy lost during the process was associated with the energy that disappeared in the whole and in each unit. It was found that a portion of the heat generated is absorbed by inert gases necessary or integrated reactive gases; in addition, it was observed the formation of new gases and chemicals that generate amounts of energy, and are important in accounting for all energy that is generated. In this analysis it was taken into account the energy of formation of exhaust gases and the opportunities of products formation in the conditions in which each component operates. This

study demonstrated that some of this energy can be harnessed and petrochemical process there is still a vast field of possibilities for energy use, this can represent savings of natural resources that are part of the process effectively, i.e., much of the energy what is and is being used or that is lost during the process can be refurbished and reused to generate savings of natural resources. During the studies it was found that a step that may be important for process improvement is the adaptation of new mass flows of gas and catalyst, which would allow balancing the conversion process.

**KEYWORDS:** Energy Conversion; Energy Analysis; Catalytic Conversion

## LISTA DE FIGURAS

1	Consumo de energia no Brasil .....	21
2	Estrutura da indústria petroquímica .....	25
3	Esquema tradicional de uma unidade de FCC .....	28
4	Esquema de uma unidade de FCC Kellogg .....	32
5	Esquema representativo de uma unidade de FCC Kellogg .....	36
6	Representação esquemática de um FCC .....	38
7	Esquema dos principais processos que compõem o FCC .....	39
8	Esquema dos principais volumes de controle que compõem o FCC .....	42
9	Entradas do <i>rise</i> .....	43
10	Modelo de 10 lumps .....	44
11	Volume de controle para balanço de massa no <i>riser</i> .....	46
12	Esquema da transformação simplificada no <i>riser</i> .....	48
13	Esquema representativo de um <i>Riser</i> .....	49
14	Equilíbrio térmico na entrada do <i>riser</i> .....	57
15	Leito borbulhante mostrando os fluxos de massa e energia .....	62
16	Regenerador .....	64
17	Vaso separador .....	71
18	Equilíbrio térmico na entrada do vaso separador .....	73
19	Modelo esquemático de um <i>stripper</i> .....	75
20	Equilíbrio térmico no <i>stripper</i> .....	78
21	Conversão do gasóleo .....	92
22	Formação da gasolina .....	92
23	Formação do gás leve no <i>riser</i> .....	93
24	Formação do coque no <i>riser</i> .....	93
25	Formação de substâncias no FCC .....	94
26	Gráfico comparativo da formação do gasóleo .....	96
27	Gráfico comparativo da formação de gasolina .....	96
28	Comparação na formação do gás leve .....	97
29	Comparação na formação do coque .....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Fontes alternativas de energia comparada ao setor petroquímico....	21
Tabela 2	Conversão do gasóleo no <i>riser</i> .....	49
Tabela 3	Constantes cinéticas pré exponenciais e energia de ativação .....	52
Tabela 4	Calor de formação dos componentes gerados no reator <i>riser</i> .....	53
Tabela 5	Energia de ativação das espécies formadas no <i>riser</i> .....	53
Tabela 6	Variáveis do processo de conversão no <i>riser</i> .....	60
Tabela 7	Porcentagem mássica dos gases do regenerador	66
Tabela 8	Valores típicos de fluxos mássicos que entram em refinaria de grande porte .....	86
Tabela 9	Substância que entram no FCC .....	87
Tabela 10	Fluxos mássicos e suas temperaturas .....	87
Tabela 11	Fluxos de calor na entrada do FCC .....	88
Tabela 12	Fluxos de massa na saída do FCC .....	88
Tabela 13	Fluxos de calor na saída do FCC .....	88
Tabela 14	Fluxos de calor no processo de conversão .....	89
Tabela 15	Fluxos de calor do VC3 .....	90
Tabela 16	Fluxos de calor do regenerador .....	90
Tabela 17	Gases na saída do regenerador .....	98
Tabela 18	Fluxo de calor no regenerador.....	98
Tabela 19	Grandezas físicas do processo.....	99

## ABREVIATURAS E SIGLAS

API	- <i>American Petroleum Institute</i> (instituto americano de petróleo)
CH <sub>n</sub>	- Hidrocarbonetos
CO	- Monóxido de carbono
CST	- <i>Continuous Stirred Tank</i> (Tanque de fluxo contínuo)
CSTR	- <i>Continuous Stirred Tank</i>
FCC	- <i>Fluidized Catalytic Cracking</i> (craqueamento catalítico em leito fluidizado)
GC	- Gases combustíveis
GL	- Gasolina
GLP	- Gás Liquefeito de petróleo
GS	- <i>Gasóleo</i>
Greg	- Gás da combustão do regenerador
LCO	- <i>Little cycle oil</i> (óleo de ciclo leve)
mist 1	- Mistura de todos os componentes que saem do <i>riser</i>
mist 2	- Mistura de todos os componentes que saem do vaso separador
mist 3	- Mistura de todos os componentes que seguem para o <i>stripper</i>
mist 4	- Mistura de todos os componentes saem do retificador para o vaso separador
mist 5	- Mistura de todos os componentes que entram no regenerador
PETROBRAS	- Petróleo Brasileiro SA

## LISTAS DE SÍMBOLOS

$A_{p \text{ ou } k}$	Constante pré-exponencial	[1]
$A_R$	Área do <i>riser</i>	$m^2$
$C_{GS}$	Concentração da gasóleo	mol
$C_{gc}$	Concentração dos gases da conversão	mol
$C_{Cq}$	Concentração do coque	mol
$C_{p_{cc}}$	Calor específico do catalisador contaminado	$\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$
$C_{p_{Greg}}$	Calor específico dos gases de combustão no regenerador	$\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$
$C_{p_{mist1}}$	Calor específico da mistura catalisador e hidrocarbonetos convertidos	$\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$
$C_{p_{mist2}}$	Calor específico dos hidrocarbonetos convertidos e vapor	$\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$
$C_{p_{mist4}}$	Calor específico dos hidrocarbonetos com vapor de retificação	$\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$
$C_{p_{Varr}}$	Calor específico do vapor de arraste	$\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$
$C_{p_{Vat}}$	Calor específico do vapor de atomização	$\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$
$C_{p_{Vret}}$	Calor específico do vapor de retificação	$\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$
$e^{qui}$	Exergia química específica	$\text{kJ/kmol}$
$\bar{e}^{qui}$	Exergia química padrão	$\text{kJ/kmol}$
$Ea_j$	Energia de ativação da substancia j	$\text{kJ/kmol}$
$EX$	Exergia	$\text{kJ/h}$
$EX^{fi}$	Exergia física	$\text{kJ/h}$
$EX^{qui}$	Exergia química	$\text{kJ/h}$
$h_{Ar}$	Entalpia específica do ar	$\text{kJ/kg}$
$h_r$	Entalpia de referencia do meio ambiente	$\text{kJ/kg}$
$h_{Varr}$	Entalpia específica do vapor de arraste	$\text{kJ/kg}$
$h_{Vat}$	Entalpia específica do vapor de atomização	$\text{kJ/kg}$
$h_{Vest1}$	Entalpia específica do vapor de estabilização de entrada	$\text{kJ/kg}$
$h_{Vest2}$	Entalpia específica do vapor de estabilização de saída	$\text{kJ/kg}$
$Hr$	Altura do <i>riser</i>	m
$K_{ij}$	Constante. de equilibrio na transformação da substância i na substância j	[1]
$k_1$	Constante de velocidade da reação de transformação do gasóleo	[1]
$L_R$	Altura do <i>riser</i>	m
$\dot{m}_a$	Massa acumulada no riser	
$\dot{m}_{Ar}$	Fluxo de massa de ar	$\text{kg/h}$
$\dot{m}_{CC}$	Fluxo de massa de catalisador contaminado	$\text{kg/h}$
$\dot{m}_{Cg}$	Fluxo de massa de catalisador gasto	$\text{kg/h}$
$\dot{m}_{Ci}$	Fluxo de massa de catalisador impregnado	$\text{kg/h}$
$\dot{m}_{GS}$	Fluxo de massa de gasóleo	$\text{kg/h}$
$\dot{m}_{Cn}$	Fluxo de massa de catalisador puro	$\text{kg/h}$
$\dot{m}_{Creg}$	Fluxo de massa de catalisador regenerado	$\text{kg/h}$

$\dot{m}_{Cret}$	Fluxo de massa de catalisador retificado e coque	kg/h
$\dot{m}_{Greg}$	Fluxo de massa de gases de combustão no regenerador	kg/h
$\dot{m}_e$	Fluxo de massa que entra no <i>riser</i>	kg/h
$\dot{m}_{mist1}$	Fluxo de massa de mistura catalisador e hidrocarbonetos convertidos	kg/h
$\dot{m}_{mist2}$	Fluxo de massa de hidrocarbonetos convertidos e vapor	kg/h
$\dot{m}_{mist4}$	Fluxo de massa de hidrocarbonetos com vapor de retificação	kg/h
$\dot{m}_s$	Fluxo de massa que sai do <i>riser</i>	kg/h
$\dot{m}_{Varr}$	Fluxo de massa de vapor de arraste	kg/h
$\dot{m}_{Vat}$	Fluxo de massa de vapor de atomização	kg/h
$\dot{m}_{Vest1}$	Fluxo de massa de vapor de estabilização de entrada	kg/h
$\dot{m}_{Vest2}$	Fluxo de massa de vapor de estabilização de saída	kg/h
$\dot{m}_{Vret}$	Fluxo de massa de vapor de retificação	kg/h
$\dot{m}_{g,B}$	Fluxo de massa do gás na bolha	kg/h
$\dot{Q}_{Ar}$	Fluxo de calor do ar	kJ/h
$\dot{Q}_C$	Fluxo de calor recebido	kJ/h
$\dot{Q}_{Cg}$	Fluxo de calor do catalisador gasto	kJ/h
$\dot{Q}_{Ci}$	Fluxo de calor do catalisador impregnado	kJ/h
$\dot{Q}_{GS}$	Fluxo de calor do gásóleo	kJ/h
$\dot{Q}_{Cn}$	Fluxo de calor de catalisador puro	kJ/h
$\dot{Q}_{Creg}$	Fluxo de calor de catalisador regenerado	kJ/h
$\dot{Q}_{Cret}$	Fluxo de calor de catalisador retificado e coque	kJ/h
$\dot{Q}_{Greg}$	Fluxo de calor de gases de combustão no regenerador	kJ/h
$\dot{Q}_{mist1}$	Fluxo de calor de mistura catalisador e hidrocarbonetos convertidos	kJ/h
$\dot{Q}_{mist2}$	Fluxo de calor de hidrocarbonetos convertidos e vapor	kJ/h
$\dot{Q}_{mist4}$	Fluxo de calor de hidrocarbonetos com vapor de retificação	kJ/h
$\dot{Q}_{Ss}$	Fluxo de calor que sai do <i>stripper</i>	kJ/h
$\dot{Q}_{Varr}$	Fluxo de calor de vapor de arraste	kJ/h
$\dot{Q}_{Vat}$	Fluxo de calor de vapor de atomização	kJ/h
$\dot{Q}_{Vest1}$	Fluxo de calor de vapor de estabilização de entrada	kJ/h
$\dot{Q}_{Vest2}$	Fluxo de calor de vapor de estabilização de saída	kJ/h
$\dot{Q}_{Vret}$	Fluxo de calor de vapor de retificação	kJ/h
R	Constante universal dos gases	kJ/kmolK
s	Entropia específica	kJ/kmolK
s <sub>0</sub>	Entropia específica do ambiente	kJ/kmolK

$T_{br}$	Temperatura na base do regenerador	°C
$T_{Cn}$	Temperatura do catalisador puro ou reposto	°C
$T_{Creg}$	Temperatura do catalisador regenerado	°C
$T_{Cret}$	Temperatura do catalisador retificado e coque	°C
$T_{Greg}$	Temperatura dos gases de combustão no regenerador	°C
$T_{gB}$	Temperatura do gás na bolha	K
$T_i$	Temperatura da substância $i$	K
$T_{eri}$	Temperatura de entrada no <i>riser</i>	°C
$T_i$	Temperatura da mistura gasóleo-vapor de atomização na entrada do <i>riser</i>	°C
$T_{mistl}$	Temperatura da mistura catalisador e hidrocarbonetos convertidos	°C
$T_r$	Temperatura de referência do meio ambiente	°C
$T_{sre}$	Temperatura de saída do regenerador	°C
$y_i$	Fração molar de cada substância	mol

## SUBSTÂNCIAS

Ar	Argônio
C	Coque
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
GS	gasóleo
C	coque
Ci	Catalisador impregnado
Cn	Catalisador novo
Creg	Catalisador regenerado

## INDICES

AR	ar
$i$ e $j$	substâncias
Cq	coque
hid	Hidrocarbonetos
Gc	Gases da conversão
Gs	Gasolina
Creg	Catalisador regenerado
$G_{reg}$	Gases do regenerador ou gases da combustão no regenerador
GS ou go	Gasóleo
$n$	número de mol do hidrogênio
Ss	Saída do <i>stripper</i>
$V_{at}$	Vapor de atomização
$V_{cr}$ ou $V_{ret}$	Vapor de retificação
Vret	Vapor de retificação

## SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha$	Número de mol de monóxido de carbono	mol
$\beta$	Número de mol de dióxido de carbono	mol
$\Phi_r$	Atividade do catalisador	
$\eta$	Número de mol	mol
$\delta$	Constante de ativação	$m^{-1}$
$\gamma$	Massa específica	$kg/m^2$
$\Delta h_{eb_{GS}}$	Varição da entalpia do gasóleo (entalpia de ebulição)	$kJ/mol$
$\varepsilon$	Número de moles de metano e do hidrogênio nos gases do regenerador	mol
$\varepsilon_{GS}$	Fração volumétrica do gasóleo no <i>riser</i>	[1]
$\Psi$	Eficiência exergética	[1]
$\phi_{ii}$	eficiência em termos de taxa de energia	[1]

## Sumário

Resumo.....	6
Abstract .....	7
Listas de figuras .....	8
Tabelas .....	9
Listas de abreviaturas e siglas .....	10
Listas de símbolos .....	11
Símbolos gregos. ....	15
1 INTRODUÇÃO.....	17
2 PETRÓLEO NO BRASIL.....	18
2.1 Aspectos históricos .....	18
2.2 Conceitos atuais .....	20
2.3 Fontes alternativas de petróleo comparadas ao setor petroquímico .....	21
2.3.1 Informações sobre o petróleo brasileiro .....	22
3 REFINO DO PETRÓLEO.....	24
3.1 Processo inicial de refino de petróleo.....	24
3.2 A Unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado .....	26
3.2.1 Evoluções do FCC .....	26
3.2.2 Estrutura do FCC .....	27
3.2.3 Descrição do processo FCC no modelo Kellogg Ortoflow F .....	31
4 ANÁLISE TERMODINÂMICA NO FCC .....	35
4.1 Princípios da termodinâmica aplicados ao FCC .....	35
4.1.1 Balanço de massa .....	35
4.1.2 Balanço de energia.....	36
5 COMPONENTES DO FCC.....	40
5.1 Análise do segundo volume de controle (VC2).....	41
5.1.1 <i>Riser</i> .....	43
5.1.1.1 Transformações no <i>riser</i> e no vaso regenerador .....	45
5.1.1.2 Balanço de massa no <i>riser</i> .....	47
5.1.1.3 Balanço de massa no <i>riser</i> .....	51
5.1.1.4 Parametros cinéticos no <i>riser</i> .....	53
5.2 Regenerador .....	62
5.2.1 Balanço de massa no regenerador .....	65
5.2.2 Balanço de energia no regenerador .....	66
5.3 Vaso separador e <i>stripper</i> .....	69
5.3.1 Balanço de massa no vaso separador ( <i>aprimorando</i> ) .....	71
5.3.2 Balanço de energia no vaso separador .....	72
5.4 <i>Stripper</i> .....	73
5.4.1 Balanço de massa no <i>stripper</i> .....	74
5.4.2 Balanço de calor no <i>stripper</i> .....	76
6 EXERGIA .....	79
6.1 Introdução .....	79
6.2 Conceito de Exergia .....	80
6.3 Análise exergética para os da combustão (regeneração).....	82
6.4 Eficiência energética no <i>riser</i> .....	85

7 Discussão de resultados .....	84
7.1 Análise do VC1 .....	86
7.2 Análise do VC2.....	89
7.3 Análise do VC3.....	89
7.4 Análise do VC4 .....	90
8 Conclusão .....	102
9 Referencias bibliográficos.....	103
Glossário .....	108

## 1 INTRODUÇÃO

Dos processos utilizados atualmente numa indústria de refino de petróleo, a unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC, *fluidized catalytic cracking*) possui grande capacidade para o reaproveitamento da energia gerada no processo que é responsável pela produção da gasolina com alta octanagem e do Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), ou seja, produtos comercialmente atrativos nos dias atuais.

Sabendo-se que o petróleo é uma fonte de energia não renovável, faz-se necessário seu uso racional para que a humanidade possa desfrutar de suas vantagens pelo maior tempo possível. O petróleo é a fonte de energia com maior uso no planeta, e o seu uso de maneira pouco racional pode gerar maior nível de poluição e crises de abastecimento, havendo a necessidade de se aproveitar o máximo possível de seus benefícios sem colocar em risco a biosfera.

Neste aspecto, a análise da unidade de FCC se torna muito importante, pois se trata do elemento maior destaque de uma refinaria de petróleo, onde há emissão constante de gases poluentes e com considerável perda de energia.

A unidade de FCC é formada por quatro elementos principais: o *riser*, o vaso separador, o *stripper* e o regenerador. Todos os componentes de uma unidade de FCC estão interligados uns aos outros, porém cada um assume uma função, com o que se estabelece um equilíbrio que faz com que a unidade funcione como um sistema único.

O *riser* é um reator tubular, sendo o componente de entrada do gasóleo no FCC e de primordial importância para a presente análise, pois é nele que ocorre a alimentação do sistema de craqueamento. Ingressam no *riser* o gasóleo em alta temperatura, o catalisador novo e o catalisador regenerado, e em alguns modelos ainda vapor superaquecido para melhorar a reação de craqueamento. Considerando a tecnologia presente nos dias de hoje, sabe-se que quase toda a reação de craqueamento ocorre no *riser*.

No vaso separador são acumuladas as porções das substâncias vindas do *riser* e neste local ocorre a separação dos componentes de interesse e do catalisador; o catalisador passa por um processo de limpeza superficial no *stripper* e a mistura de catalisador e coque remanescente segue através de um duto de transmissão para o

regenerador, que é o local onde há o foco de geração de energia devido às condições nas quais as afinidades químicas entre os componentes geram grande quantidade de energia durante o processo, produzindo gases com potencial energia química que pode ser aproveitada.

O objetivo deste trabalho consiste em explicar as variáveis que regem as transformações ocorridas na unidade de *FCC*, verificar onde ocorrem as perdas e a possibilidade de aproveitar os gases quentes provenientes destas transformações e posteriormente estabelecer uma comparação entre a produção de uma unidade de *FCC* em dois momentos distintos, um no qual ocorre a maior produção de gasolina e outro no qual ocorre o maior gasto de energia. Esta etapa tem como finalidade estabelecer uma relação entre as variáveis do processo destacando os fluxos de calor no processo, tornando-os mais visíveis energeticamente.

Logo, o foco de pesquisa é direcionado a identificar tais irreversibilidades existentes no processo com o propósito de mostrar alternativas ao uso destas energias, ou seja, fazer uma investigação em cada componente da unidade do *FCC*, apontando suas perdas e mostrando uma possível alternativa para o uso da energia atualmente não utilizada.

## 2 PETRÓLEO NO BRASIL

### 2.1 Aspectos históricos

Para que se entenda a necessidade que hoje o mundo todo tem em relação ao petróleo é necessário saber um pouco de sua história e o que ele significa para a humanidade.

Até o começo do século XX o petróleo era empregado como combustível para iluminação, em algumas regiões ou como remédio para curar a cegueira, reumatismo, gotas ou outros males. Posteriormente começou-se a destilar os petróleos crus visando produzir principalmente o querosene para iluminação, depois óleo lubrificante e parafina. A gasolina produzida, por ser muito perigosa, era jogada fora. O desenvolvimento do motor a explosão foi o fator determinante no desenvolvimento da tecnologia do petróleo, cujo objetivo tem sido cada vez mais, melhorar a quantidade e a qualidade da gasolina obtida. Hoje em dia, uma refinaria é uma vasta complexidade de tubos, colunas, bombas, compressores, fornos, trocadores de calor e outras inovações. As razões de tais complexidades são em razão da enorme quantidade de produtos e subprodutos extraídos do petróleo (GOMIDE, 1979).

Conhecer a qualidade do petróleo que vai ser destilado é imprescindível para os processos de refino, porque, dependendo da sua composição química e do seu aspecto, serão produzidos tipos distintos de derivados em proporções diferentes.

Petróleo mais leve produz maior volume de gasolina, GLP e naftas (produtos leves); qualidades mais pesadas produzem mais óleos combustíveis e asfaltos; tipos com densidade intermediária produzem derivados médios, como o óleo diesel e o querosene, por exemplo.

Para se analisar a qualidade deve-se levar em conta alguns aspectos: o tipo de solo de onde o petróleo foi extraído e a natureza da matéria orgânica que lhe deu origem são fatores determinantes na variação da composição química, densidade e coloração do petróleo.

O crescimento populacional no Brasil e o aumento da frota de automóveis aumentaram o consumo de gasolina e de gás, tornando-se fatores importantes para o

desenvolvimento e a expansão da indústria petroquímica no Brasil, obrigando-a a um constante aprimoramento de técnicas que aumentem a produção de derivados do petróleo. Atualmente tais produtos são indispensáveis, porém, o petróleo é uma fonte de energia esgotável, e que produz o maior número de derivados para uso em várias outras indústrias e para a população. Por força de seu intenso emprego e o fato de ser uma *commodity* internacional, a economia no processo de produção tornou-se essencial.

Uma das unidades mais importantes dentro de uma refinaria é a unidade de FCC, que é responsável pela produção de dois dos produtos mais comercializados, a gasolina de alta octanagem e o gás liquefeito de petróleo (GLP).

A tecnologia do FCC teve início na década de 1930, por volta de 1942 ficou disponível comercialmente (RAMACHANDRAN *et al.* 2007). Atualmente existem várias unidades de FCC espalhadas pelo mundo, baseadas em diversos modelos, sendo que cada modelo funciona com o mesmo princípio, porém com modificações que foram incorporadas a partir do modelo original. O objetivo de tais variantes é melhorar a produção e aproveitar o máximo da energia disponível para que ocorra o craqueamento, ou seja, cada unidade industrial petroquímica utiliza um modelo que é o mais adaptado às condições da indústria e do petróleo que ela processa de modo a aumentar sua produção.

Atualmente existem poucas companhias que projetam e constroem unidades de FCC no mundo, sendo as três principais a Kellogg, a UOP e a Stone&Webster. Além destas existem também outras companhias que detém tecnologia própria de FCC, mas na grande maioria das vezes apenas realizam projetos e modificações em suas próprias refinarias, como é o caso da Shell, ExxonMobil, Amoco, Texaco, IFP/Total e PETROBRAS (PATRÍCIO JÚNIOR, 2002).

## 2.2 Conceitos atuais

Observando as cotações internacionais do barril de petróleo que atingiram em 2007 patamares de preços elevados, nunca atingidos anteriormente, seja por motivos políticos, pelo crescimento da demanda de combustíveis, ou por ambos podem-se

destacar a necessidade atual de seus produtos e subprodutos oriundos desta fonte no dia-dia.

O conceito de uso racional de energia dentro do processo de transformações petroquímicas pode ser útil, porém faz-se importante o conhecimento das possíveis fontes de desperdícios e de má utilização da energia, tendo algumas medidas associadas a este conceito, tais como:

- Estudos e pesquisa de tecnologias que apontem as quantidades de energias perdidas durante o processamento de derivados petroquímicos nas refinarias;
- Utilização de fontes de energia dentro da própria refinaria para auxiliar a suprir as novas demandas;
- O reaproveitamento de seus rejeitos, a exemplo dos gases que são difíceis de serem degradados e que saem do processo com altas temperaturas.

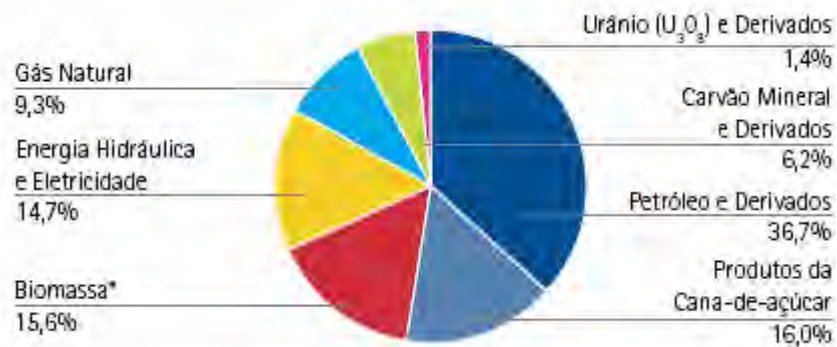
### 2.3 Fontes alternativas de energia comparadas ao setor petroquímico

O consumo da energia gerada pelo petróleo e seus derivados, segundo o Balanço Energético Nacional (BEN, 2008), constitui atualmente a maior fonte de energia consumida no Brasil, com as recentes descobertas de petróleo abaixo da camada do pré-sal, o petróleo passa a ser uma reserva estratégica importante na economia e no desenvolvimento do país.

Embora o petróleo seja uma fonte de energia não renovável, o consumo de petróleo e seus derivados tende a crescer com o aumento populacional, assim como o aumento de consumo por parte do aumento da quantidade de veículos automotores.

Embora haja uma tendência no aumento de consumo de energia, a Tabela 1 indica que nos últimos dois anos houve um aumento do uso de energia renovável em relação à energia não renovável e isto ocorre devido ao aumento considerável do consumo de álcool e aproveitamento de derivados da cana-de-açúcar no mercado interno, um crescimento significativo mostra o aumento no consumo de cana-de-açúcar.

A Figura 1 apresenta também o percentual de consumo de energia no país e por meio dela pode-se constatar que o petróleo ainda constitui a fonte de energia mais utilizada na atualidade, com seu uso abrangendo 36% do consumo interno de energia.



Fonte: BEN (2008)

Figura 1. consumo de energia no Brasil

Tabela 1: Fontes alternativas de energia comparada ao setor petroquímico

	2006	2007
<b>Energias não renováveis</b>	<b>55,1</b>	<b>53,6</b>
Petróleo e derivados	37,8	36,7
Gás natural	9,7	6,3
Carvões minerais e derivados	6,0	6,2
Urânio e derivados	1,6	1,4
<b>Energias renováveis</b>	<b>44,9</b>	<b>46,4</b>
Produção de cana de açúcar	44,9	46,7
Energia hidráulica e eletricidade	14,5	16,0
Lenha e carvão vegetal	12,7	12,5
Outras fontes renováveis	2,6	3,1

Fonte: BEN (2008)

### 2.3.1 Informações sobre o petróleo brasileiro

De acordo com Petrobras (2007), em 1939 foi descoberta a primeira acumulação brasileira de petróleo, o Campo de Lobato, no Recôncavo Baiano (BA), que, no entanto, foi considerado não comercial. Dois anos mais tarde, em Candeias, também no Recôncavo, foi descoberto o primeiro campo comercial de petróleo do Brasil. Essa descoberta foi seguida por outras no Recôncavo Baiano e depois em Sergipe e Alagoas. Em 1954, em seu primeiro ano de existência, a Petrobras contava com uma

produção de 2,7 mil barris por dia, o equivalente a menos de 3% das necessidades nacionais.

Da criação da companhia, passando pela exploração em alto-mar, com a descoberta em 1968 do Campo de Guaricema (SE), até 1974, quando foi descoberto o campo de Garoupa, que foi o primeiro na Bacia de Campos (RJ), a produção subiu para 178 mil barris por dia, o equivalente a 29% do consumo do país. A Bacia de Campos paulatinamente tornou-se a mais importante fonte petrolífera brasileira. Em 1984, a produção era de 500 mil barris por dia e representava 45% das necessidades nacionais.

A partir de 1984, com as descobertas dos campos de Albacora e Marlim, ainda na Bacia de Campos, seguidos por Marlim Sul, Marlim Leste, Albacora Leste, Barracuda-Caratinga e culminando com a descoberta de Roncador em 1996, a Petrobras chegou a produzir, em 1998, 1 milhão de barris por dia, cerca de 58% do consumo nacional, e em 2002 a produção atingiu 1,5 milhão de barris por dia, correspondente a 85% das necessidades do mercado brasileiro (PETROBRAS, 2007).

Embora o Brasil produza grandes quantidades de petróleo em suas bacias sedimentares, o petróleo produzido ainda possui características que dificultam o processo de refino nos moldes tradicionais; devido ao fato de as refinarias utilizadas no Brasil serem adaptadas ao uso do petróleo nacional, é necessária a incorporação do petróleo importado ao petróleo nacional, com características físico-químicas mais próximas do padrão utilizado nas refinarias estrangeiras. A quantidade de petróleo importada pelo Brasil de janeiro a outubro de 2007 cresceu quase 17% na comparação com o mesmo período de 2006, passando de 17,7 bilhões de litros para 21,3 bilhões de litros (OLIVEIRA, 2008).

Em 2007 o Brasil gastou cerca de US\$ 9,5 bilhões na compra do petróleo no mercado internacional. De acordo com oliveira (2008), a auto-suficiência anunciada pelo governo em abril de 2006 não é alcançada na prática por causa das características do petróleo produzido no Brasil. O país produz óleo pesado, que é mais barato, e não há condições de refinar essa matéria prima e produzir seus derivados, por isso é necessário importar petróleo leve e misturá-lo ao óleo pesado.

Recentemente foi anunciada a descoberta de petróleo na área do pré-sal na bacia marítima de Santos no bloco 11 (BM-S-11), localizadas em camada abaixo de 5000 metros de profundidade denominadas águas ultra-profundas e foi comprovada a ocorrência de mais uma jazida de óleo leve, com densidade em torno de 30°API. Novos anúncios de descobertas de petróleo em grandes profundidades e com qualidades para o refino geram novas perspectivas quanto ao aumento de produção e a incorporação de novas tecnologias referentes ao refino do petróleo.

Segundo Petrobras (2007), o bloco BM-S-11 é composto por duas áreas exploratórias. Na maior delas foi perfurado o poço pioneiro, informalmente chamado de Tupi, que resultou na descoberta anunciada em 11 de junho de 2006, com reservas estimadas entre cinco e nove bilhões de barris de petróleo.

O novo poço, batizado de Iara, localiza-se na área menor do bloco original, a cerca de 230 quilômetros do litoral do Rio de Janeiro, em águas onde a profundidade é de 2230 metros (PETROBRAS, 2008).

Diante de notícias de novas descobertas, tornam-se necessárias novas técnicas e estudos voltados o uso racional de tais reservas, com aprimoramento da tecnologia que será utilizada no transporte, uso e refino das mesmas.

## 3 REFINO DO PETRÓLEO

### 3.1 Processo inicial de refino de petróleo

Tão logo o petróleo entra na refinaria, ele é dessalgado e, num processo posterior, é pré-aquecido para que possa atingir a temperatura mais adequada para o ingresso no processo de destilação. Na torre de destilação o petróleo se decompõe termicamente, gerando uma grande quantidade de produtos que devem ser separados na coluna da torre de destilação.

O processo de destilação é composto por dois tipos distintos de torre de destilação: a destilação atmosférica, na qual a energia térmica é a propriedade utilizada para decompor termicamente o petróleo, e a destilação a vácuo, na qual a pressão interna da torre é reduzida com a finalidade de decompor o petróleo em condição de subpressão com a finalidade retirar os derivados do petróleo.

No processo de destilação térmica, a coluna é composta por uma seqüência de bandejas distribuídas ao longo de sua altura com o intuito de separar os produtos do petróleo de acordo com seu peso e/ou volatilidade. Os produtos com maior volatilidade são recolhidos na parte superior da torre de destilação atmosférica, sendo eles os gases de refinaria, GLP e gasolina; as moléculas com menor volatilidade são recolhidas na parte inferior da coluna, onde o material menos volátil é enviado para a torre de destilação a vácuo, na qual a pressão é reduzida e a temperatura permanece no mesmo padrão anterior.

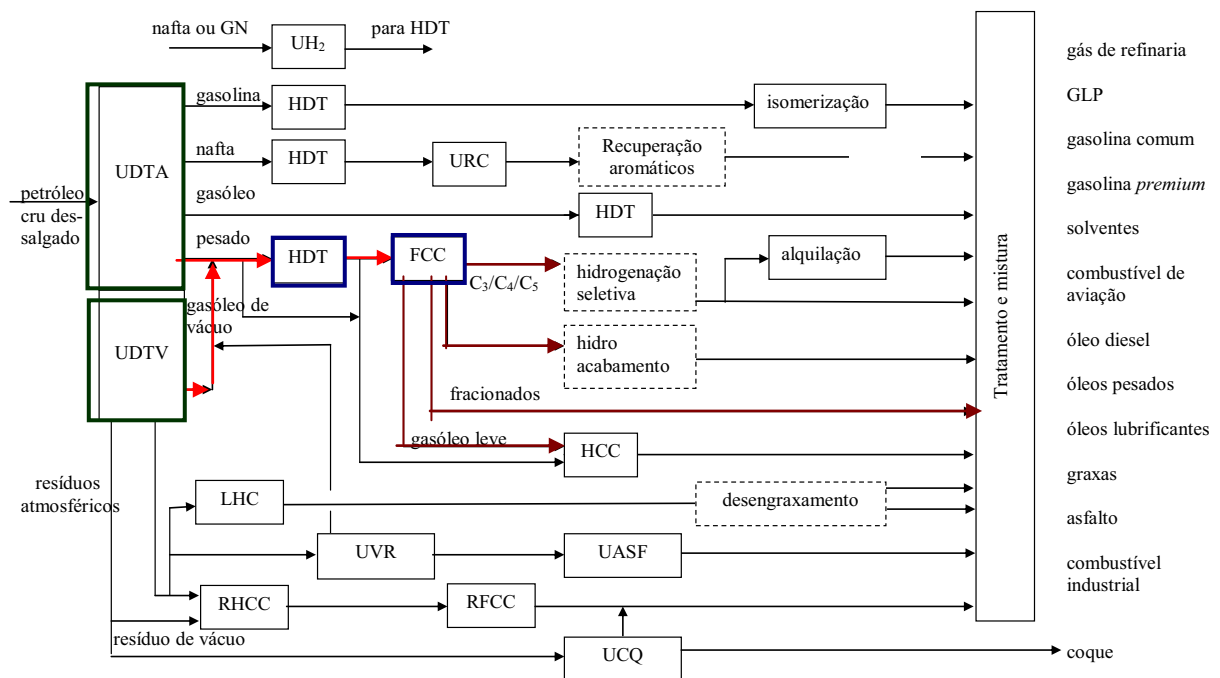
Na torre de destilação a vácuo, a pressão abaixo da pressão atmosférica desempenha função similar à temperatura na torre de destilação atmosférica, sendo o local onde o restante dos produtos de menor volatilidade se desprende do petróleo com maior facilidade. Isto pode ser explicado devido à preservação de alguns produtos que poderiam ser decompostos termicamente em produtos indesejáveis com o demasiado aumento de temperatura na torre de destilação atmosférica, ou seja, haveria uma degradação dos componentes do petróleo na coluna atmosférica a partir de determinadas temperaturas, tornando-se necessária sua decomposição a partir da redução da pressão.

O produto de maior interesse e que ainda pode ser processado no refino a partir da destilação é o gasóleo a vácuo, que é uma mistura de gás e óleo proveniente da torre

de destilação a vácuo. O gasóleo, após sair da torre de destilação a vácuo, passa por um processo de dessulfurização antes de ir para o processo de craqueamento. O objetivo da dessulfurização é retirar o máximo possível do enxofre e das moléculas associadas ao enxofre com o objetivo de diminuir sua quantidade no processo de craqueamento. Na regeneração do catalisador que será utilizado para o craqueamento do gasóleo, o enxofre em altas temperatura poderia reagir com o oxigênio e formar gases sulfurosos (SO<sub>x</sub>) com grande potencial de toxicidade.

O gasóleo, após tratamento térmico e de dessulfurização, é enviado para a unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado, dando origem a outro processo de extração de gasolina e de gases que possuem relevante interesse comercial.

A Figura 2 ilustra, de forma simplificada, a estrutura de transformação do petróleo a partir de sua entrada na torre de destilação atmosférica, seguindo para a torre de destilação a vácuo até ser enviado para o craqueamento catalítico.



Fonte: Joly (2002)

Figura 2 – Estrutura da indústria petroquímica

## 3.2 A unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)

### 3.2.1 Evoluções do FCC

Segundo Enos (2002), em 1942 o processo catalítico de craqueamento do petróleo foi comercialmente introduzido e rapidamente difundido na indústria de processamento, de modo que ao final da década de 1950 já havia suplantado os processos rivais em volume de matérias primas processada em uma única instalação e também no custo médio de operação.

De acordo com Sadeghbeigi (1998), os processos de craqueamento catalítico podem ser estabelecidos em uma base histórica de acordo com a seguinte cronologia:

- Em 1915, McAfee, da Gulf Refinery Corporation, descobriu que o catalisador de cloreto de alumínio obtido pelo processo Friedel-Crafts tinha capacidade catalítica de quebrar moléculas de óleo pesado;
- Em 1936, o uso de argila natural como catalisador apresentou grande melhora na eficiência do craqueamento;
- Em 1942, a primeira unidade de FCC comercial começou a funcionar em New Jersey, nos Estados Unidos;
- Em 1943, foi introduzido no FCC o primeiro reator tubular (primeiro reator em linha);
- Em 1947, foi construída a primeira unidade de FCC do tipo empilhado;
- Em 1954, a alumina foi introduzida como um catalisador de boa conversão;
- Em 1961, Kellogg e Philips colocaram a primeira unidade de craqueamento de resíduos de vácuo (*resid cracker*) em operação, em Berger, Texas<sup>1</sup>;
- Em 1981, a TOTAL apresentou dois processos de regeneração para processar resíduos;
- Em 1985, a Mobil começou a instalar sistemas fechados de ciclones em sua unidade de FCC.

---

<sup>1</sup> De acordo com <http://www.intertek-cb.com/parc/thermalcrackingdelayedcoking.shtml>, o termo “resid” se refere às partes inferiores e mais pesadas da coluna de destilação atmosférica e a vácuo.

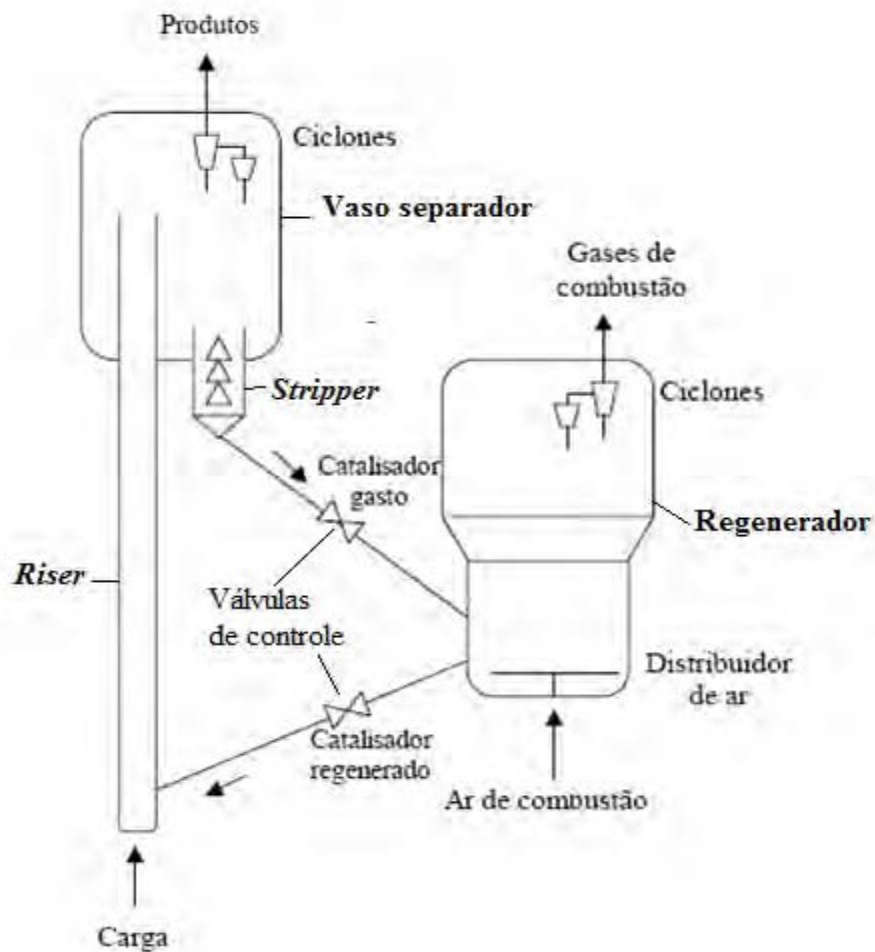
### 3.2.2 Estrutura do FCC

O craqueamento catalítico em leito fluidizado, é um processo da indústria petroquímica que consiste na conversão de hidrocarbonetos pesados em hidrocarbonetos leves de maior interesse comercial, utilizando-se de temperaturas elevadas para efetuar esta quebra. Para acelerar as reações ocorridas nas unidades de craqueamento empregam-se catalisadores, sendo que o catalisador é uma zeólita (um composto fabricado a base de sílica  $\text{SiO}_4$  e alumina  $\text{AlO}_4$  com tamanho aproximado de 75 microns exerce uma função indispensável no FCC). A natureza e a qualidade da zeólita definem o desempenho do catalisador. Compreendendo a estrutura da zeólita, seu tipo e a mecânica do craqueamento, é possível avaliar o rendimento do processo de craqueamento. A zeólita é composta por pequenos poros com diâmetros aproximados de 8,0 Angstroms (Å), locais onde ocorrem as quebras das moléculas do gasóleo.

Para que haja melhorias efetivas no processo de FCC, a tecnologia de seus componentes básicos é modificada constantemente, de acordo com Sugungun *et al.* (1998), assim como o uso de catalisadores puros e regenerados com a finalidade de diminuir o tempo de quebra, procurando, desta forma, efetivar melhorias na produção com um tempo satisfatório as necessidades industriais atuais. O craqueamento catalítico em leito fluidizado é um dos mais importantes processos existentes em uma refinaria, e muitas vezes o craqueamento é conhecido como o “coração” de uma refinaria (FERNANDES *et al.*, 2007).

A unidade de FCC representa um papel importante em uma refinaria, pois faz a conversão de frações pesadas (gasóleo da destilação a vácuo e/ou alguns resíduos da destilação) em gasolina e gases ( $\text{C}_3\text{-C}_4$ ), tendo como sobras os gases provenientes da regeneração do catalisador. As unidades e seus catalisadores estão em contínua evolução, devendo se adaptar para incorporar mudanças, tais como aumentar e melhorar a produção de gasolina, produções petroquímicas e conversão de resíduos, cumprindo com as exigências ambientais.

Sendo uma unidade que gera grande parte dos produtos de interesse comercial, o FCC contribui com aproximadamente 40% da renda de uma indústria típica de produção de petróleo, de acordo com Ramachandran (2007). Uma unidade clássica de FCC é mostrada na Figura 3.



Fonte: Dantas (2004)

Figura 3: Esquema tradicional de uma unidade de FCC

A unidade de FCC é composta por seis elementos principais:

- O **vaso separador** é o local onde ocorre à complementação do craqueamento (quebra das moléculas) do gasóleo vindo do *riser* em presença de um catalisador;
- O **regenerador** é o reator onde ocorre a regeneração do catalisador que, numa etapa posterior, voltará para o reator de craqueamento;
- O **riser** é O reator onde ocorre a conversão, peça fundamental do FCC e onde se inicia a reação de quebra molecular do gasóleo;
- O **stripper** é o equipamento no qual o coque solúvel é retirado do catalisador;

- Os **ciclones** têm a função de separar a fase gasosa da fase sólida, estando localizados no regenerador e também no vaso separador.
- **Válvulas de controle** garantem condições operacionais adequados aos fluxos que entram no regenerador e no *riser*;

A alimentação da carga a ser processada no *FCC* é feita com o gasóleo que sai da torre de destilação, sendo realizada através da parte inferior do *riser* como um *spray* líquido com temperatura aproximada de 250°C. Neste ponto, um fluido catalítico vindo do regenerador a aproximadamente 620°C é a ele misturado. A mistura de partículas catalíticas e gotículas introduzidas pela alimentação por vaporização dão início à reação. Isto provoca uma alta velocidade no gás (5-15 m/s), o qual arrasta para cima o catalisador que está na forma de pequenas partículas (pulverizado). O fluxo de gás atravessa o *riser* em aproximadamente 2 segundos, enquanto o sólido o faz em aproximadamente 4 segundos, durante o qual a reação ocorre.

O *riser* é um reator tubular onde são inseridos o gasóleo pulverizado e os catalisadores regenerados juntamente com o vapor de arraste, o qual tem por finalidade impulsionar a mistura gasóleo/catalisador em direção ao vaso separador. Neste equipamento inicia-se a reação de craqueamento, nas quais as moléculas com elevadas massas moleculares e que se encontram contidas no gasóleo são quebradas devido à alta temperatura do catalisador com o qual o gasóleo entra em contato, transformando-se em moléculas com pesos moleculares menores e de maior interesse comercial. No *stripper* há a separação do catalisador e dos componentes contidos no gasóleo por meio de ciclones, utilizados para agitar a mistura, tornando-se mais fácil a dispersão das partículas sólidas do catalisador dos produtos do gasóleo com moléculas mais voláteis.

Ao final do *riser*, o catalisador sai contaminado com aproximadamente 1% em peso de coque, seguindo para o vaso separador; nesta situação a atividade do catalisador é nula, permanecendo temporariamente desativado sendo então separado do gás por ciclones. O catalisador é então enriquecido com um fluxo contrário de vapor no *stripper* para minimizar a entrada de hidrocarbonetos arrastados consigo para o regenerador; o coque remanescente no catalisador é queimado no regenerador com ar. O tempo médio de reciclo é de aproximadamente 10 minutos.

A reação de craqueamento do gasóleo gera uma substância com elevado teor de carbono, conhecida como coque. O coque impregna a superfície do catalisador e, à medida que avança o processo de craqueamento, o catalisador vai se tornando gradativamente contaminado com o coque, tornando-se com isto inviável no final do processo de craqueamento.

Para reduzir o emprego de catalisador no processo de craqueamento faz-se a regeneração do mesmo através da oxidação do coque existente em sua superfície, tornando-o ativo novamente. A regeneração do catalisador é feita num novo reator, o regenerador. Na parte inferior do regenerador é injetado um fluxo de ar quente pressurizado, empregado para oxidar o coque e para favorecer a formação de gases; esta reação mantém as partículas de catalisador em suspensão, e desta forma o coque é queimado e o catalisador é regenerado e volta para o processo.

Após passar por várias etapas de craqueamento, a superfície do catalisador é contaminada, o que torna sua utilização inviável, sendo necessário que seja substituído. A retirada do catalisador contaminado é feita de tempos em tempos, enquanto que a reposição do catalisador é feita constantemente no *riser* com a finalidade de manter a reação ocorrendo da forma mais constante possível durante o processo.

A combustão do coque no regenerador produz a energia térmica que irá compensar a energia necessária para que os elementos do reator se desprendam do catalisador, ou seja, para que haja quebra das moléculas no reator. Essa energia também é transportada através do catalisador que se encontra em alta temperatura.

Enquanto permanece ativo, o catalisador é importante para o processo, pois diminui o tempo de contato para efetuar a quebra da molécula do gasóleo, que é curto, e a catálise limitada pela transferência de calor e pela contaminação gradativa. Uma rápida degradação parcial ocorre devido ao coque; isto se deve às altas temperaturas a que o catalisador fica submetido. A hidrodinâmica na circulação em leito fluidizado é muito importante no craqueamento catalítico, porém, ainda não é bem compreendida; sabe-se que ela modifica o desempenho do catalisador do FCC na conversão do gasóleo.

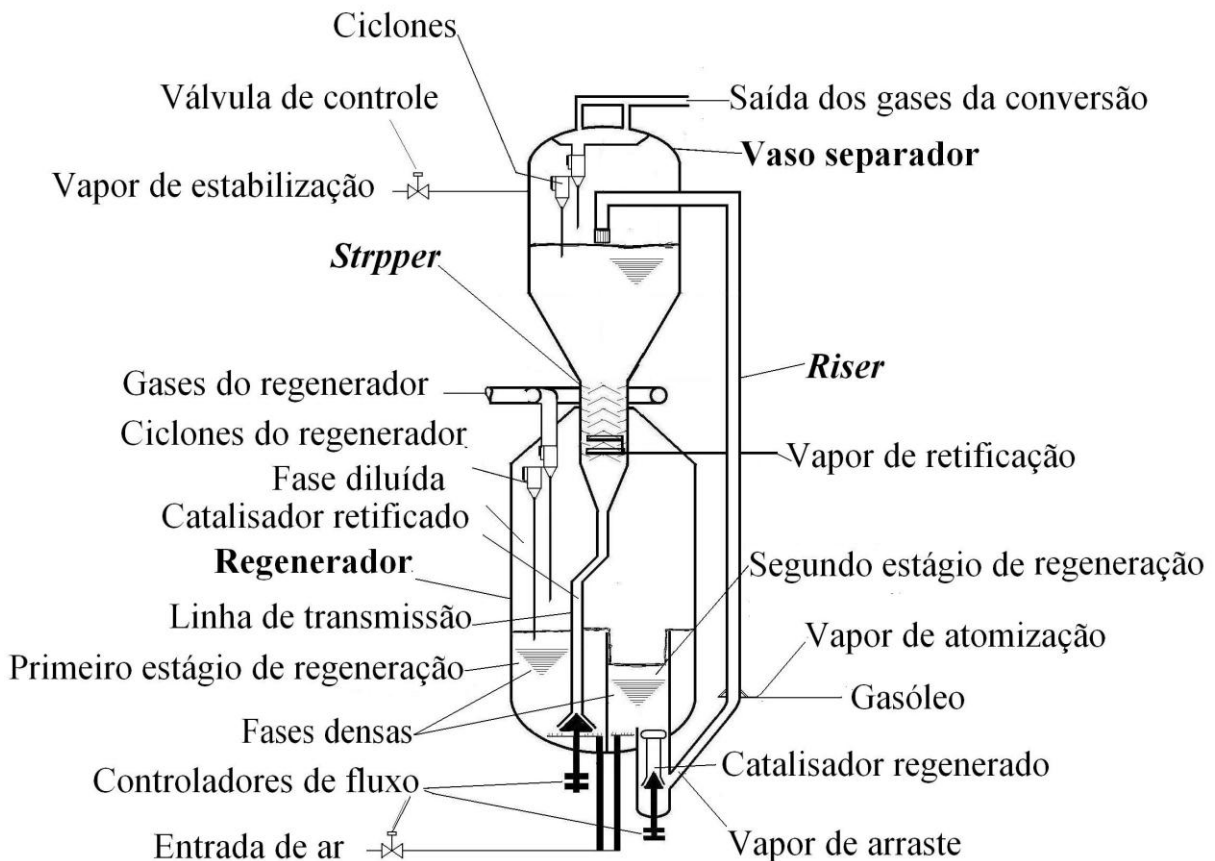
Numa etapa posterior a conversão, os produtos gerados no FCC são separados numa torre de fracionamento. Em uma ordem de magnitude aproximada, 45% em peso da alimentação são convertidos em gasolina (hidrocarbonetos variando de C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>); 20% em peso são convertidos em gases liquefeitos de petróleo (hidrocarbonetos variando de C<sub>3</sub> a C<sub>4</sub>); 5% em peso é convertido em gases combustíveis (H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>); 15% é convertido em óleo ciclo leve (LCO, *light cycle oil*, o mesmo que óleo leve de reciclo, com destilação entre 220-350°C) e 10 % em peso para óleo ciclo pesado (HCO, *heavy cycle oil*, destilação superior a 350°C). Os 5% remanescente são convertidos em coque, de acordo com Van Landeghem *et al.* (1996). Destacam-se pelo interesse comercial a gasolina e o gás liquefeito de petróleo, pois são os produtos mais consumidos.

### 3.2.3 Descrição do processo FCC no modelo Kellogg Ortoflow F

Na concepção do FCC modelo Orthoflow F, projetado pela M.W. Kellogg, conforme apresentado por Moro (1994) e segundo Han *et al.* (2008), o modelo é classificado de acordo com a configuração do tipo “empilhado”, no qual o reator é colocado diretamente sobre o regenerador, com a vantagem de diminuir a linha de transporte do catalisador para a etapa de regeneração.

De acordo com a Figura 4, o regenerador é composto por duas etapas de regeneração, e cada etapa é constituída por duas fases, a fase densa na parte inferior e a fase diluída na parte superior. O ar de combustão é impulsionado por sopradores localizados na parte inferior de cada etapa de regeneração do regenerador, onde se localizam as fases densas em suas etapas distintas, vencendo as pressões proporcionadas pelo catalisador impregnado e reagindo com o coque, ocasionando uma oxidação do mesmo nas etapas de regeneração.

A fase densa é composta pela fase sólida e pela fase gasosa, com uma percentagem muito elevada da fase sólida fazendo prevalecer a quantidade de sólido sobre uma quantidade pequena de gás. Na fase diluída se encontra uma pequena quantidade de sólido disperso na fase gasosa, prevalecendo a densidade da fase gasosa.



Fonte: PETROBRAS

Figura 4 - Esquema de uma unidade de FCC Kellogg

Para melhorar o funcionamento do regenerador utilizam-se ciclones, com a finalidade de efetuar a separação da fase gasosa da fase sólida; por meio de força centrífuga, as partículas sólidas são empurradas em direção à parede do ciclone, descendo por meio de um vórtice com fluxo descendente, e o gás de combustão sobe pelo centro do ciclone através de um fluxo ascendente direto, concentrando-se na parte superior do regenerador. No interior do regenerador identificam-se duas regiões que formam a primeira e a segunda etapa de regeneração. A região da primeira etapa de regeneração envolve a região de segunda etapa de regeneração, que é o local em que catalisador oxidado fica pronto para entrar no *riser*.

A fase mais densa da primeira etapa de regeneração ocorre na parte inferior do regenerador, na qual o ar entra controlado por uma válvula de pressão e entra em contato com o regenerador impregnado com coque, que desce diretamente do vaso de separação através de uma linha de transmissão de catalisador. Esta primeira reação se

dá em uma área maior, delimitada pelas paredes do regenerador, fornecendo grande quantidade de energia no processo e gerando grandes quantidades de gases de combustão. Na segunda fase de regeneração, o ar de combustão que entra pelo interior entra em contato com o catalisador regenerado, oxidando o restante de coque na superfície do catalisador regenerado e seguindo em direção ao *riser* com altas temperaturas.

No *riser*, o catalisador recuperado e o catalisador puro misturam-se ao gasóleo que entra no mesmo em forma de um *spray* aquecido; nessa mistura inicia-se a reação de craqueamento (degradação) da molécula de gasóleo, dando origem a várias outras moléculas de hidrocarbonetos; a mistura é então impulsionada por um fluxo de vapor ascendente ao longo do *riser*, cuja entrada principal é pela parte inferior, sendo este jato denominado vapor de arraste.

Na entrada do *riser* é injetado também o catalisador puro com a finalidade de repor o potencial de transformação que se degrada gradativamente com a regeneração do catalisador. O vapor de atomização é inserido juntamente com a carga de catalisador puro.

A mistura segue em reação ao longo do *riser* até entrar pela parte lateral do vaso separador, onde a reação é completada, dividindo-se em uma fase gasosa e em uma fase sólida que se comporta como um líquido devido à sustentação das minúsculas partículas do catalisador pelos gases formados em sua superfície. O vaso de separação, assim como o regenerador, é composto em seu interior por reatores ciclones, que têm a finalidade de separar a fase sólida da fase gasosa, fixando na parte inferior do vaso separador as partículas de catalisador impregnado.

Na base do vaso separador encontra-se uma coluna de retificação, onde o vapor de retificação é circulado no anel inferior da coluna para manter estáveis as condições de temperatura, e com isso manter a composição do catalisador em condição de ser recuperado no processo de regeneração; de igual modo, é possível liberar os hidrocarbonetos que ainda possam existir impregnados na superfície do catalisador junto com o coque. No domo do vaso separador há circulação de um vapor de estabilização, necessário para manter a temperatura do gás convertido, para que não ocorram princípios de precipitações antes da torre de fracionamento.

## 4 ANÁLISE TERMODINÂMICA DO FCC

A primeira e principal abordagem na análise de eficiência energética em refino de petróleo é conhecer o funcionamento dos equipamentos e o modo como ocorre a transferência de energia no seu interior e exterior; isto implica em conhecer fluxos de fluidos quentes e frios e a troca de calor entre eles. Tais influências são determinadas através da análise específica de cada equipamento ou de um conjunto de equipamentos, dependendo do interesse e da viabilidade da análise a ser feita.

Inicialmente é necessário conhecer as leis que regem quantitativamente e a troca de energia no meio através de uma avaliação utilizando a Primeira Lei da Termodinâmica e, posteriormente, a análise de Segunda Lei referindo-se às perdas e ao possível aproveitamento da energia. Esta análise está relacionada diretamente a fluxos inseridos na conversão, na produção e nos vários processos de craqueamento catalítico que constituem um regime permanente representando o refino de petróleo.

### 4.1 Princípios da termodinâmica aplicados ao FCC

#### 4.1.1 Balanço de massa

Para melhor compreensão da formulação do balanço de massa, os componentes do FCC foram definidos isoladamente como um volume do espaço em que as variações das propriedades são estudadas, ou seja, foram definidas como volumes de controle. Dentro de cada volume de controle, foi analisada se a variação da quantidade de massa total presente em um determinado instante permanece constante, isto é, as vazões mássicas na entrada e na saída permanecem constantes, o que caracteriza o regime permanente.

Segundo Moran e Shapiro (2002), a formulação da equação de conservação de massa é descrita por:

“A taxa temporal de massa contida no interior de um volume de controle num instante  $t$  é igual a da taxa total de fluxo de massa que entra no volume de controle no instante  $t$ , subtraída a taxa total de fluxo de massa saindo do volume de controle no instante  $t$ .”

Matematicamente expressa a partir da equação (4.1):

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = +\sum_e \dot{m}_e - \sum_s \dot{m}_s \quad (4.1)$$

Porém, no regime permanente não há variação de massa em relação ao tempo, logo, a expressão inicial para o balanço de massa para um volume de controle em regime permanente é alterada para a equação (4.2).

$$\sum_e \dot{m}_e = \sum_s \dot{m}_s \quad (4.2)$$

#### 4.1.2 Balanço de energia

De acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica (VAN WYLLLEN *et al.*, 2003), o calor que cruza a fronteira do sistema em regime permanente é igual à soma do trabalho e da variação das energias internas, cinética e potencial que entram e saem do sistema em questão. Matematicamente, a Equação (4.3) apresenta a formulação da Primeira Lei da Termodinâmica para volume de controle, na qual a entalpia ( $h$ ) é a soma da parcela de energia devida ao trabalho derivado das forças de pressão ( $P/\rho$ ) com a energia interna ( $u$ ).

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum_i^n \dot{m}_e \cdot \left( h_e + \frac{v_e^2}{2} + g \cdot z_e \right) - \sum_i^n \dot{m}_s \cdot \left( h_s + \frac{v_s^2}{2} + g \cdot z_s \right) \quad (4.3)$$

A Figura 5 ilustra um processo no qual a Primeira Lei da Termodinâmica é analisada aplicada para um processo em regime permanente, situação em que a variação temporal da energia no volume de controle é nula, resultando na expressão da equação (4.4).

$$\dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum_i^n \dot{m}_e \cdot \left( h_e + \frac{v_e^2}{2} + g \cdot z_e \right) - \sum_i^n \dot{m}_s \cdot \left( h_s + \frac{v_s^2}{2} + g \cdot z_s \right) = 0 \quad (4.4)$$

Na representação esquemática do volume de controle mostrado na Figura 5,  $\dot{m}_e$  e  $\dot{m}_s$  representam os fluxos mássicos de entrada e saída,  $h_e$  e  $h_s$  representam as entalpias de entrada e de saída,  $v_e$  e  $v_s$  representam as velocidades dos fluxos de entrada e de saída e  $Z_e$  e  $Z_s$  representam os níveis relativos aos fluxos que entram e saem do VC.

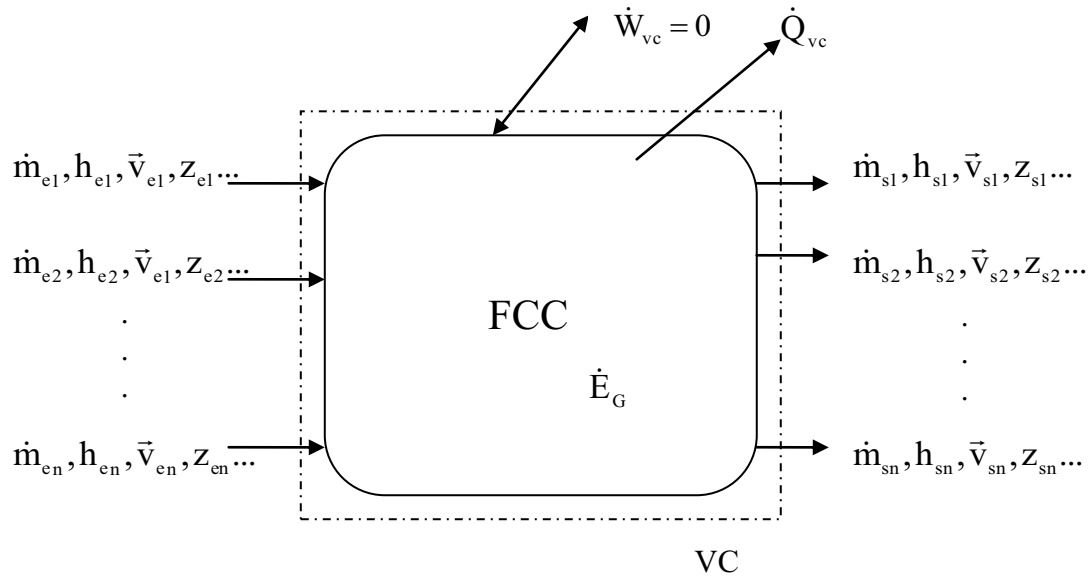


Figura 5 - Esquema representativo de uma unidade de FCC Kellogg

Na análise do FCC, admite-se que potência de eixo não seja realizada pelo sistema ou sobre o sistema, porém há transformação da energia na forma de calor ocasionada pela queima do coque e de hidrocarbonetos que ficam impregnados na superfície do catalisador durante o processo; logo a equação (4.4) pode ser adequada à forma da equação (4.5).

$$E_G + \sum_i^n \dot{m}_e \cdot \left( h_e + \frac{v_e^2}{2} + g \cdot z_e \right) - \sum_i^n \dot{m}_s \cdot \left( h_s + \frac{v_s^2}{2} + g \cdot z_s \right) = 0 \quad (4.5)$$

O FCC opera conservando uma quantidade de massa constante de seus componentes em seu interior, com liberação de calor no regenerador e consumo nos demais componentes, pelo que se admite que o FCC opere em regime permanente.

Um balanço inicial de energia a partir da Primeira Lei da Termodinâmica é realizado considerando um volume de controle sobre o FCC, seus fluxos de entrada e saída e a energia liberada durante o processo de regeneração, levando também em consideração a energia perdida por convecção no FCC.

A energia liberada durante o processo de regeneração no FCC deve ser suficiente para transmitir uma dada quantidade de energia necessária para promover a degradação das moléculas que compõem o gasóleo para que haja a transformação de interesse; parte da energia liberada ainda deve ser suficiente para suprir o catalisador impregnado de calor na linha de transmissão que vem do *stripper* e conseqüentemente com o vaso separador, sendo de tal magnitude que consiga promover a conversão parcial das moléculas que não foram craqueadas no *riser*, e que ainda compõem a massa do catalisador impregnado.

Observando as transformações que acontecem no FCC, em grande parte dos fluxos acontece dos componentes transformarem-se do estado de líquido pulverizado para o estado gasoso com acúmulo de material no catalisador.

Numa segunda análise apresentada neste trabalho é feito um balanço de energia no FCC considerando o *riser* e o vaso separador como o segundo volume de controle e o regenerador e o *stripper* como o terceiro volume de controle, ambos operando em regime permanente.

O regenerador é uma fonte geradora de energia enquanto o *riser*, o *stripper* e o vaso separador são consumidores de energia. A energia perdida ou acrescentada no processo de craqueamento é feita com injeção de vapor, seja no sentido de ajudar a fluência dos reagentes através de um volume de controle, seja com a finalidade de ajudar na conversão final para diminuir a carga de gasóleo e coque no catalisador impregnado. Outro fluxo que é importante, segundo Moro (1994), é o fluxo de ar, cujo controle possibilita a “geração” de energia adequada para que a reação entre as quantidades de oxigênio e de coque na superfície do regenerador não sejam demasiadas a ponto de degradar, de forma precoce, a atividade do catalisador e suprir à quantidade de energia necessária à conversão do gasóleo no *riser*.

#### 4.1.3 Balanço de energia no FCC

A partir da Figura 6, é possível estabelecer a distribuição de energia numa unidade de FCC, verificando-se isoladamente cada componente e os fluxos que compõem a unidade objeto de análise.

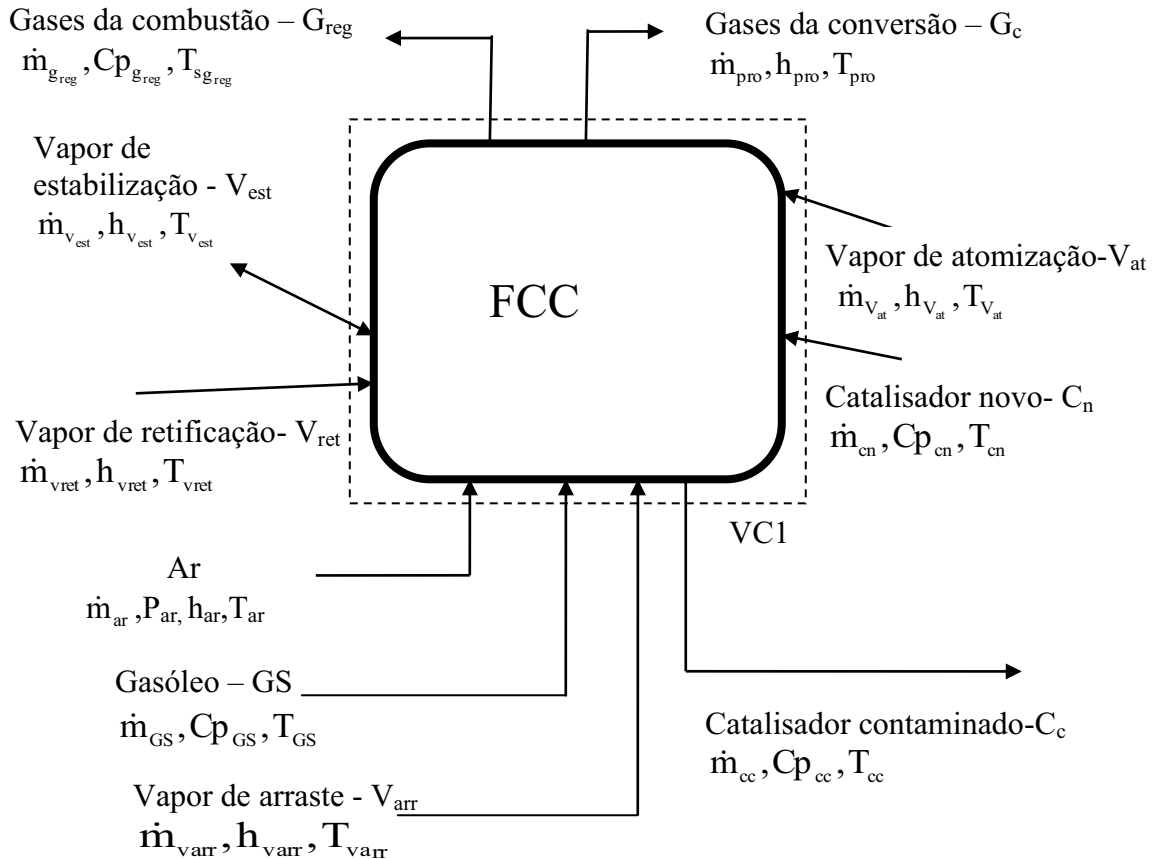


Figura 6 – Representação esquemática de um FCC

O FCC é apresentado como um componente único e cada fluxo que entra e sai é colocado como uma variável a ser analisada. Na Figura 6, as seguintes variáveis são consideradas: GS representa o gasóleo;  $G_{reg}$  são gases de combustão;  $V_{ret}$  diz respeito ao vapor de retificação; GS representa gasóleo;  $G_c$  são gases da conversão;  $C_c$  representa catalisador contaminado;  $V_{est}$  identifica vapor de estabilização (como correção da temperatura no domo do vaso de separação);  $V_{arr}$  identifica vapor de arraste;  $C_n$  representa o catalisador novo e  $V_{at}$  o vapor de atomização. Cada componente possui seu fluxo e sua temperatura característica, observando que na

Figura 6 as setas com duas pontas representam entrada e saída do fluxo mássico de forma simultânea.

Consideram-se todos os fluxos que entram no volume de controle do FCC aquecidos pelo calor da reação que ocorre no regenerador.

## 5 COMPONENTES DO FCC

Para uma análise de conjunto, o FCC pode ser dividido em dois grupos compostos, cada um, por dois componentes, constituindo dois volumes de controle que serão denominados volume de controle dois (VC2) e volume de controle três (VC3). O VC3 representa a parte regenerativa do catalisador impregnado, começando com lavagem do mesmo e terminando com a oxidação do coque residual na superfície do catalisador. O VC2 representa a parte de conversão do gasóleo desde a entrada no *riser* com o final do processo de conversão no vaso separador. A Figura 7 ilustra a divisão do sistema nos dois citados volumes de controle.

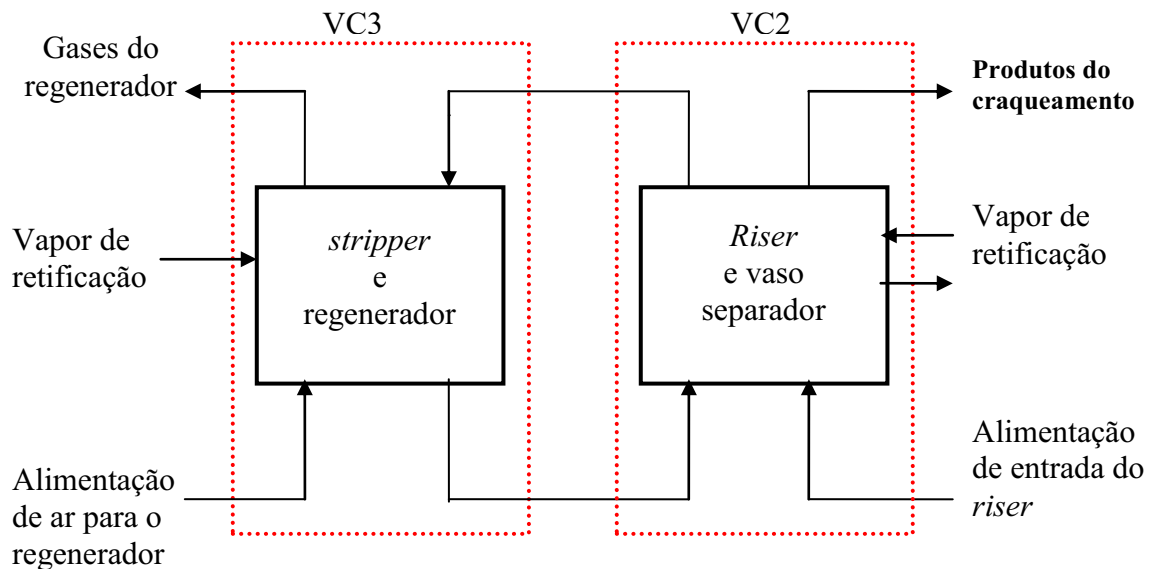


Figura 7 - Esquema dos principais processos que compõem o FCC

### 5.1 Análise do segundo volume de controle (VC2)

O VC2 delimita o *riser* e o vaso separador; o *riser* corresponde ao primeiro meio reacional, onde o gásóleo é decomposto termicamente em presença de um catalisador com propriedades de severidade e seletividade pré-definidas para que haja uma melhora substancial no processo. A alimentação do VC2 é composta por vapor de arraste (responsável pela difusão do gásóleo no meio reacional), por vapor de atomização (necessário para melhorar o transporte através do *riser*), por catalisador regenerado que transmite a energia necessária na transformação e por catalisador puro.

O balanço de energia no primeiro volume de controle é feito tomando como diferença a temperatura do meio ambiente ( $T_r$ ) na possível região onde se encontra a unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado. A quantidade de calor que entra ( $\sum_i^n \dot{Q}_e$ ) é igual à quantidade de calor que sai ( $\sum_i^n \dot{Q}_s$ ), somado à quantidade de calor perdida ( $\dot{Q}_p$ ) durante o processo. As equações do volume de controle VC2 se desenvolvem de acordo com a equação (5.1).

$$\sum_i^n \dot{Q}_e = \sum_i^n \dot{Q}_s + \dot{Q}_p \quad (5.1)$$

O fluxo de calor requerido ( $\dot{Q}_r$ ) é resultado da soma das energias necessárias para promover a reação de conversão do gásóleo ( $\dot{Q}_e$ ) e do calor perdido para o meio por convecção nas paredes externas do recipiente mostradas na equação (5.2). Para esta análise considerou-se a perda de energia ( $E_p$ ) uma constante em cada etapa do processo.

$$\dot{Q}_r = \dot{m}_{GS} \cdot (\Delta H_{ebGS}) + \dot{m}_{GS} \cdot E_p \quad (5.2)$$

sendo  $\Delta H_{ebGS}$  a entalpia necessária durante o processo de conversão do gásóleo (entalpia de vaporização) e  $E_p$  a energia perdida durante o processo no volume de controle 1.

As quantidades de calor de todas as espécies que entram no VC2 podem ser equacionadas de acordo com a equação (5.3).

$$\sum_i^n \dot{Q}_e = \dot{Q}_{Gs} + \dot{Q}_{C_{reg}} + \dot{Q}_{V_{arr}} + \dot{Q}_{V_{est}} + \dot{Q}_{V_{at}} + \dot{Q}_{C_n} \quad (5.3)$$

As quantidades de calor que entram no (VC2) estão discriminadas e são a do gásóleo ( $\dot{Q}_{Gs}$ ), a matéria prima a ser transformada, do catalisador regenerado ( $\dot{Q}_{C_{reg}}$ ), do vapor de arraste ( $\dot{Q}_{V_{arr}}$ ), do vapor de atomização ( $\dot{Q}_{V_{at}}$ ), do vapor de retificação ( $\dot{Q}_{V_{est}}$ ) e do catalisador novo ( $\dot{Q}_{C_n}$ ) que pode entrar com uma temperatura pré-determinada. A definição de cada quantidade de calor ( $\dot{Q}_{mist1}$ ) que sai do VC2 pode ser escrita considerando a mistura de hidrocarbonetos que saem do volume de controle, assim como o da mistura sólida formada pelo coque, por hidrocarbonetos não convertidos e o catalisador impregnado que segue em direção ao *stripper*.

A equação na saída do VC2 é composta pelas quantidades de calor das misturas de hidrocarbonetos gasosos que saem do *riser* e que vem do *stripper* ( $\dot{Q}_{mgas}$ ), assim como do catalisador gasto ( $\dot{Q}_{C_{gs}}$ ), do vapor de estabilização ( $\dot{Q}_{V_{est}}$ ) e dos demais vapores que entram no *riser* conforme equação (5.4).

$$\sum_i^n \dot{Q}_s = \dot{Q}_{mgas} + \dot{Q}_{msol} + \dot{Q}_{V_{est}} + \dot{Q}_{V_{at}} + \dot{Q}_{V_{arr}} \quad (5.4)$$

Na análise isolada de cada componente determinam-se as influências individuais de cada processo dentro do FCC, obtendo-se a avaliação dos fluxos de calor e o melhor entendimento dos fluxos de massa que ocorrem dentro do sistema. A Figura 8 ilustra a distribuição e o fluxo de massa nos principais componentes do FCC, isolando cada volume de controle que corresponde a cada componente em estudo.

### 5.1.1 Riser

O *riser* é um reator tubular típico que funciona de forma contínua, posicionado verticalmente e onde ocorrem reações difíceis de serem modeladas, muito rápidas e em

fase gasosa, que apresentam cinética complicada e dão origem a diversos produtos (LEVENSPIEL, 1986); este elemento é o reator tubular ideal para ser empregado em indústrias nas quais se trabalha com grandes quantidades de material e com velocidades de reação significativamente altas.

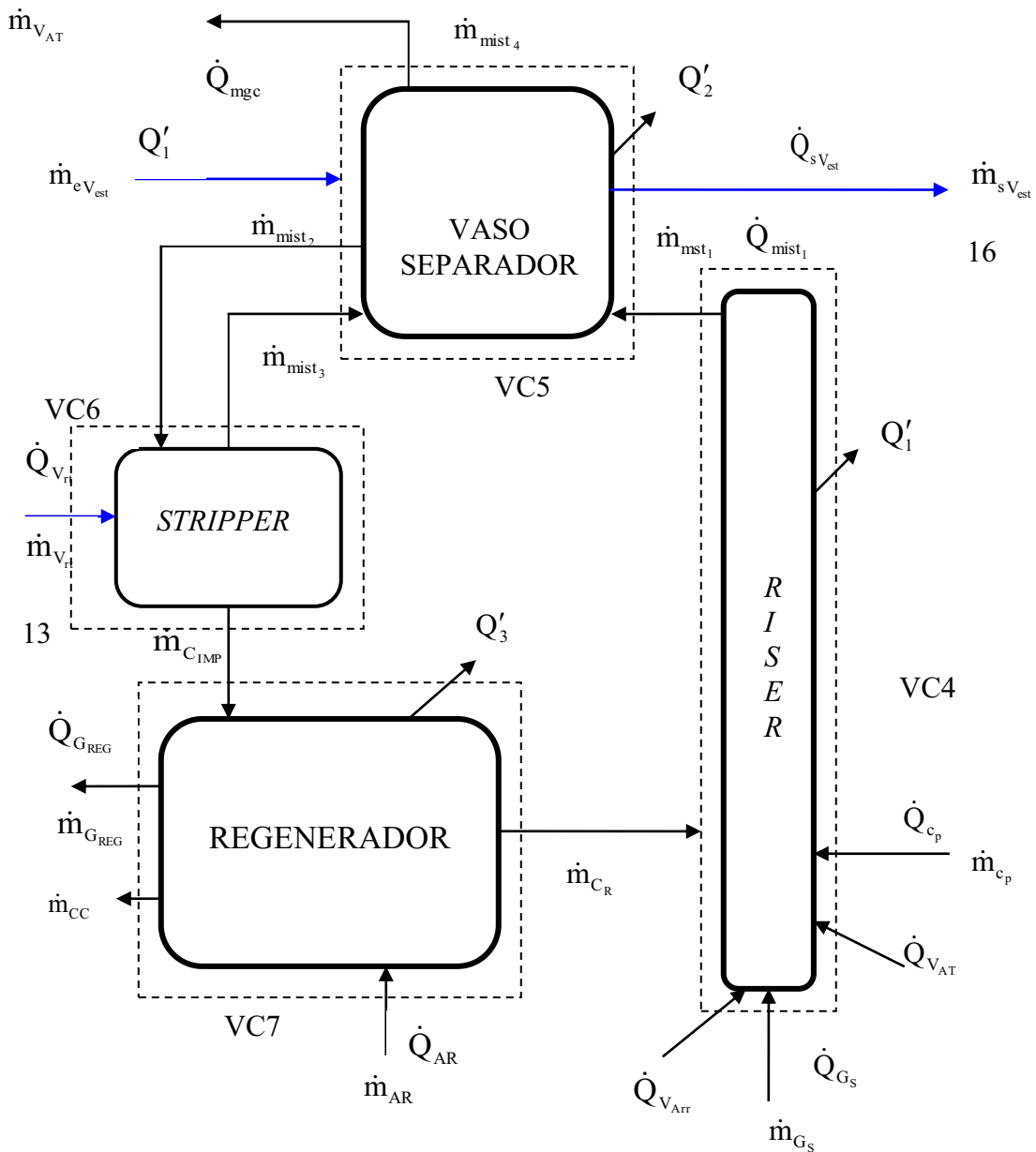


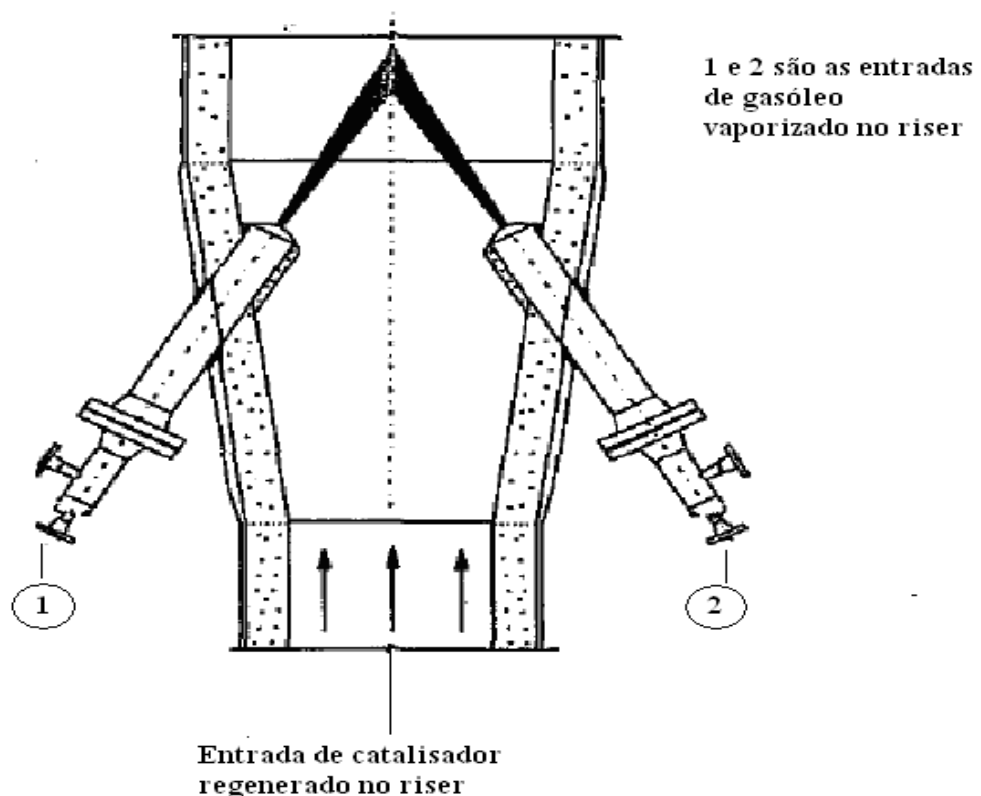
Figura 8: Esquema dos principais volumes de controle que compõem o FCC

Os pontos 1 e 2 da Figura 9 destacam o tipo de entrada do gasóleo no riser através de um processo de *spray* juntamente com o vapor de arraste, e na parte inferior o catalisador entra com alta temperatura para promover o processo de conversão do

gasóleo. A melhora da injeção no sistema tem como objetivo otimizar a atomização e a distribuição da temperatura ao longo do comprimento do *riser* e satisfazer o processo de utilização da energia.

Atualmente o *riser* representa uma evolução no processo de craqueamento catalítico, pois, com a utilização deste reator há uma diminuição considerável no tempo de craqueamento, sendo esta evolução impulsionada pelo avanço da tecnologia dos reatores (PINHO *et al* 2002).

Segundo Ladwig (1997), esforços foram realizados nas últimas décadas com a finalidade de melhorar o processo de conversão na unidade de FCC e o sistema de injeção de alimentação no *riser* tem se mostrado essencial para se efetuar tais transformações, com alimentação feita pelas partes laterais do mesmo e em pontos distintos..



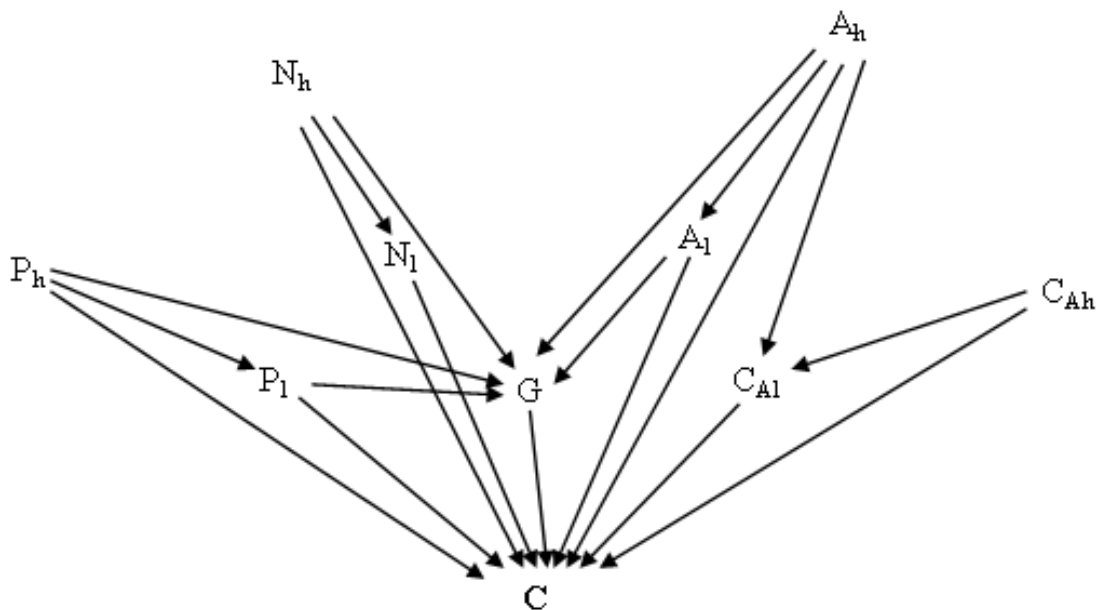
Fonte: Ladwigh (1997)

Figura 9 - Entradas do *riser*

### 5.1.1.1 Transformações no *riser* e no vaso separador

O gásóleo, ao ingressar no *riser*, é misturado a uma quantidade de catalisador vindo do regenerador e que trás uma dada quantidade de energia, suficiente para iniciar a reação de quebra de moléculas. O gásóleo é então dividido em vários grupos característicos de hidrocarbonetos. A molécula inicial contida no gásóleo e os grupos básicos de hidrocarbonetos recebem a denominação de *lump*. Cada *lump* é derivado de transformações químicas complexas que se iniciam no interior do *riser* e continuam no vaso separador.

Estudos feitos por Souza *et al.* (2004) revelam um modelo de estrutura física complexa, no qual verificam-se as transformações moleculares partindo da estrutura característica de cada um dos hidrocarbonetos (*lumps*), descritos por Souza *et al.* (2007). A Figura 10 ilustra tais transformações.



Fonte: Souza (2004)

Figura 10: Modelo de 10 *lumps*

Na Figura 10 estão ilustrados os seguintes componentes:  $P_h$  = parafínicos ( $220^\circ\text{C}$  -  $340^\circ\text{C}$ );  $N_h$  = naftênicos ( $220^\circ\text{C}$  -  $340^\circ\text{C}$ );  $C_{Ah}$  = carbono em cadeias aromáticas ( $220^\circ\text{C}$ - $340^\circ\text{C}$ );  $A_1$  = aromáticos ( $220^\circ\text{C}$  -  $340^\circ\text{C}$ );  $P_h$  = parafínicos ( $> 340^\circ\text{C}$ );  $N_h$  = naftênicos ( $>340^\circ\text{C}$ );  $C_{Ah}$  = carbono em cadeias aromáticas ( $>340^\circ\text{C}$ );  $A_h$  = aromáticos ( $> 340^\circ\text{C}$ );  $G$  = gasolina ( $C_5 - 340^\circ\text{C}$ );  $C$  = C lump ( $C_1 - C_4 + \text{coque}$ ).

A energia envolvida nas transformações é muito importante, pois cada uma das transformações (caminho indicado pelas setas da Figura 10) representa uma dada quantidade de energia necessária para gerar um *lump*, ou seja, cada transformação representa uma degradação da molécula original, transformando-a em molécula mais estável.

O caminho das transformações ocorridas durante o processo de transformação do gasóleo dentro do conjunto *riser* e vaso separador vai das moléculas mais instáveis para as moléculas mais estáveis, terminando a fase de craqueamento. A molécula mais estável em que teoricamente terminaria o processo de craqueamento seria o coque.

As moléculas produzidas que possuem maior interesse comercial devem ser preservadas até o momento em que serão agrupadas num processo de destilação numa torre de fracionamento em etapa posterior. Para que haja preservação de tais moléculas, o tempo de permanência no vaso regenerador se torna muito importante, uma vez que as mesmas podem ser degradadas, gerando por fim as moléculas de carbono que são mais estáveis; nas moléculas livres se agrupam algumas impurezas remanescentes, formando o coque.

Pode-se verificar então que a quantidade de coque formada deve ter um patamar médio que indique a transformação de forma adequada de uma quantidade satisfatória de combustível. Nas indústrias petroquímicas, a quantidade de coque produzida no FCC pode ser usada como uma das principais fontes de identificação de perdas de energia durante o processo industrial de refino do petróleo, uma vez que a unidade de FCC responde pelo maior consumo de energia dentro da indústria petroquímica.

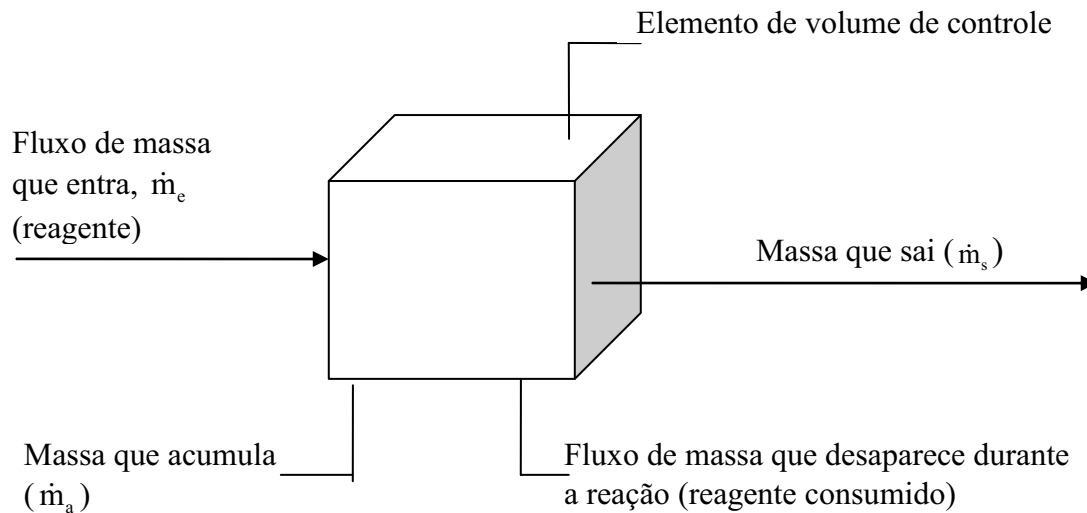
#### 5.1.1.2 Balanço de massa no *riser*

O *riser* faz a ligação entre o regenerador e o vaso separador alimentado por fluxos correntes de catalisador, catalisador regenerado, vapores de água de atomização e de arraste e pelo principal componente da mistura, o gasóleo que vem diretamente das torres de destilação atmosférica e de destilação a vácuo.

Os fluxos de alimentação do *riser* entram com temperaturas elevadas, injetados na sua parte inferior, e ao longo de seu comprimento há um decréscimo de temperatura relativo ao consumo necessário para evaporar o gasóleo.

O balanço de massa do *riser* pode ser interpretado como mostra a figura 11. Como regra, numa reação química, verifica-se a seguinte condição:

Fluxo de massa que entra = Fluxo de massa que sai + Fluxo de massa que reage  
+ Fluxo de massa que se acumula



Fonte: Levenspiel (1974)

Figura 11 – Volume de controle para balanço de massa no *riser*

Analisando dos fluxos que ocorrem em relação ao tempo, o balanço de massa segundo a equação (4.1) pode ser escrito conforme a equação (5.5).

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s - \dot{m}_a \quad (5.5)$$

sendo  $\dot{m}_e$  a massa que entra no reator,  $\dot{m}_s$  a massa que sai do reator e  $\dot{m}_a$  a massa acumulada no reator imune às reações. No *riser*, os fluxos de massa estão em constante movimento, não havendo um acúmulo de massa inerte em seu interior. Integrando-se em relação a uma variação de tempo definida com o volume de controle operando em regime permanente, é válida a equação (4.2). A equação do balanço de massa se apresenta inicialmente na forma da equação (5.6).

$$\sum \dot{m}_e = \sum \dot{m}_s + \sum \dot{m}_{\text{reage}} + \sum \dot{m}_{\text{acum}} \quad (5.6)$$

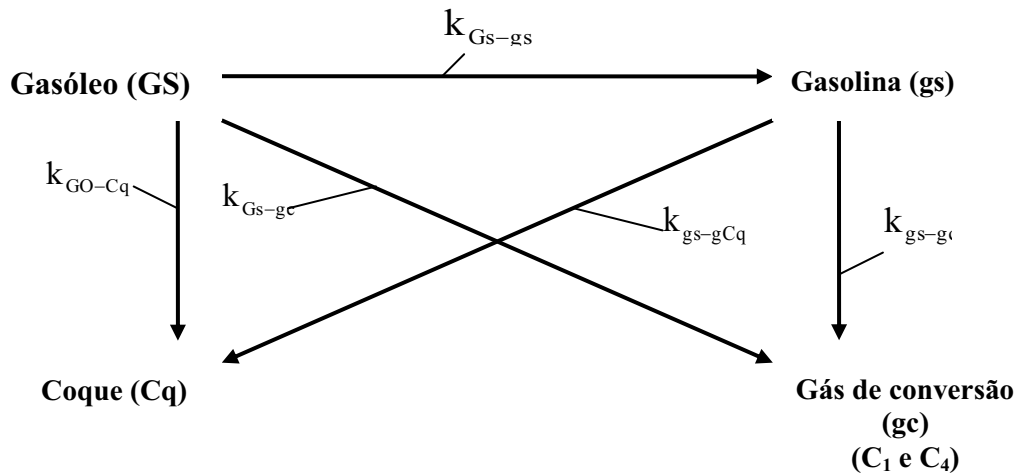
Considerando a operação do *riser* como um reator tubular que opera de forma contínua, pode-se verificar que não há um acúmulo de massa em seu interior, ou seja, toda reação se processa de forma contínua até o ponto final do reator. Destaca-se principalmente que o consumo do gasóleo se processa ao longo da altura do *riser*, com a quebra molecular originando outras moléculas de hidrocarbonetos com massas moleculares relativamente grandes, e tais moléculas com pequena estabilidade diante da energia fornecida também se quebram até atingir produtos de interesse da refinaria. As cadeias alifáticas, parafínicas e aromáticas definidas em cada etapa destas transformações foram mostradas na Figura 10.

Em uma nova análise em regime permanente, a reação pode ser modelada de acordo com a equação (5.7).

$$\sum \dot{m}_e = \sum \dot{m}_s + \sum \dot{m}_{\text{reage}} \quad (5.7)$$

A massa que reage é a massa de gasóleo, consumida ao longo da altura do *riser*, dando origem a várias outras substâncias de características diferentes, enquanto que a massa que sai é a que será convertida no vaso regenerador. O vapor de atomização é injetado no *riser* junto ao gasóleo da torre de destilação à vácuo com o objetivo de reduzir a quantidade de coque formado, melhorando a eficiência de conversão do gasóleo em hidrocarbonetos de interesse, e que segundo Han *et al.* (2002) pode ser simplificado para um modelo de quatro *lumps*, conforme Figura 12, na qual C<sub>1</sub> e C<sub>4</sub> representam gases cujas moléculas principais são o metano e o propano.

Para efetuar os cálculos de conversão dos hidrocarbonetos utiliza-se um modelo mais simplificado apresentando apenas 4 *lumps*, no qual se percebe que o composto resultante de toda transformação é o coque. Um desequilíbrio energético pode deslocar a reação em direção a maior produção de coque, variando de acordo com o interesse da refinaria. Busca-se no contexto atual aumentar ao máximo a produção de gasolina, observando-se que a produção do coque é importante na geração de energia no regenerador, energia esta necessária para outras etapas seguintes do processo.



Fonte: Han e Chung (2000)

Figura 12 - Esquema da transformação simplificada no *riser*

Em vários modelos de FCC o *riser* se apresenta com os mais diferentes comprimentos e com as mais diferentes localizações; nesse sentido, considera-se que, embora possuam diferenças estruturais entre eles, o princípio de funcionamento é o mesmo. Sendo assim, empregam-se as equações comuns aos reatores tubulares. A Figura 13 ilustra esquematicamente a estrutura do *riser* modelado neste trabalho.

Seguindo o princípio da equação da conservação da massa mostrado na equação (4.1) e aplicando sobre o volume de controle são geradas as equações (5.8) a (5.10).

$$\sum \dot{m}_e = \dot{m}_{C_{rg}} + \dot{m}_{C_n} + \dot{m}_{v_{arr}} + \dot{m}_{v_{at}} + \dot{m}_{GS} \quad (5.8)$$

$$\sum \dot{m}_s = \dot{m}_{C_i} + \sum \dot{m}_{gf} \quad (5.9)$$

$$\dot{m}_{C_i} = \dot{m}_{C_n} + \dot{m}_{C_{reg}} \quad (5.10)$$

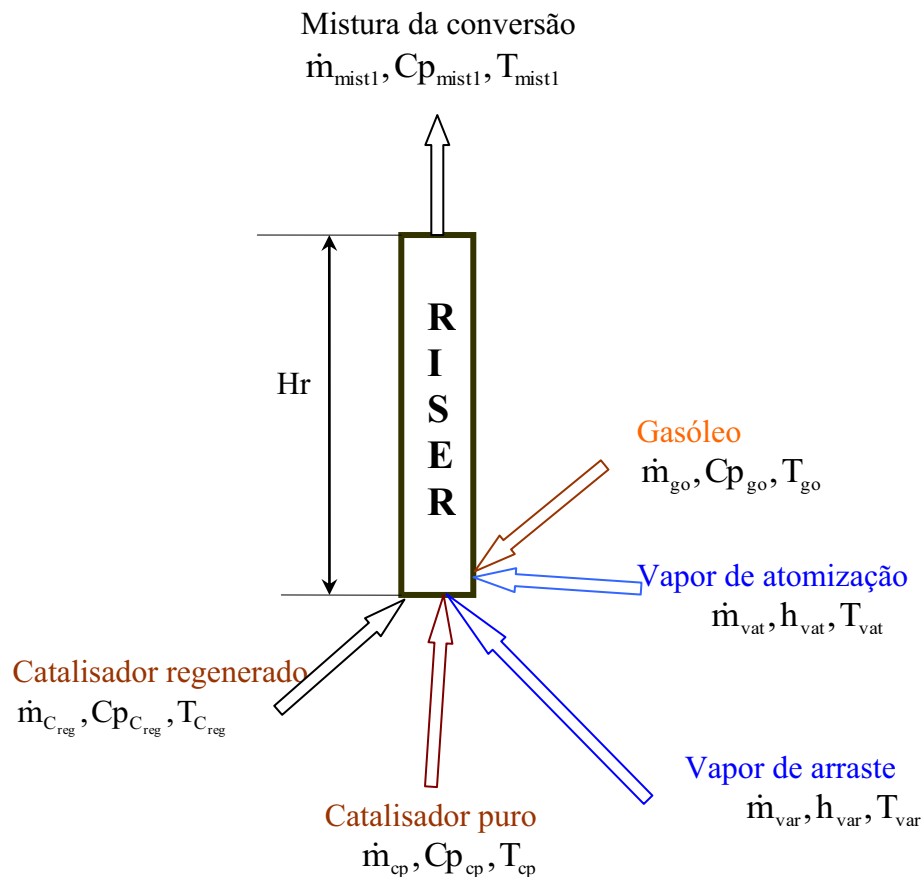


Figura 13: Esquema representativo de um *riser*

A conversão do gasóleo é realizada à medida que a mistura gasosa avança ao longo da altura do *riser* e que, conforme mostrado na Figura 8, inicia um processo de reação que tem término no vaso regenerador. O tempo de permanência e a taxa de conversão são determinados em função da altura do *riser*, da eficiência do catalisador e da energia transferida para o gasóleo pelo catalisador regenerado. A Tabela 2 apresenta a conversão média do gasóleo dentro da refinaria estudada com suas devidas conversões.

Tabela 2 - Conversão do gasóleo no *riser*

PRODUTOS	CONVERSÃO (%)
Coque	8,8
Gás combustível	4,8
Hidrogênio	0,6
GLP	18,0
Propano	4,8
Gasolina	41,0
LCO	15,9
Óleo diesel	11,6

Fonte: Pinho *et al.* (2004)

### 5.1.1.3 Balanço de energia no *riser*

As condições do *riser* são ajustadas com a finalidade de melhorar o processo de conversão que ocorre em seu interior, dando origem a moléculas mais leves e com propriedades que satisfaçam a demanda de qualidade exigido pelo mercado.

As transformações que ocorrem no *riser* são influenciadas por vários fatores, tais como a temperatura, que está diretamente ligada à velocidade com que as reações ocorrem, juntamente com a atividade do catalisador, fatores que são fundamentais para que se possa diminuir a quantidade de energia que será requerida para iniciar uma reação e as condições do meio reacional.

De acordo com Levenspiel (1986), a relação entre tais fatores é expressa na lei de Arrhenius, conforme a equação (5.11).

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (5.11)$$

sendo  $k_0$  a constante pré-exponencial ou fator de frequência,  $E$  é a energia de ativação da reação que no caso do *riser* é considerado como uma quantidade de energia maior que a quantidade de energia em que o gásóleo entra em ebulição,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura atingida pelo meio reacional para que ocorra a reação.

Na abordagem ao modelo de FCC da Kellogg Orthoflow F empregou-se como princípio o modelo cinético químico citado por Sankararao (2006), considerando a conversão do gásóleo uma equação de segunda ordem. Este tipo de abordagem também é considerada nas equações apresentadas por Cristea *et al.* (2002), podendo-se estabelecer a relação entre fluxos de entrada e de saída no *riser*, assim como a conversão utilizada no processo de craqueamento.

Das equações básicas da cinética química apresentadas por Levenspiel (1986), a equação da velocidade que representa uma transformação de segunda ordem é obtida analisando-se empiricamente a concentração do produto em um determinado tempo de formação em relação à conversão do reagente.

A primeira análise do volume de controle aborda a mistura dentro do *riser*, sendo estabilizada a temperatura de tal forma que a temperatura final da mistura

atenda de certa forma à quantidade de energia térmica necessária para iniciar a reação de decomposição do gasóleo de forma equilibrada, formando outra quantidade de hidrocarbonetos constituída por vários grupos com características diferentes.

Partindo da equação de Arrhenius representada pela Equação (5.12), para uma primeira análise do *riser*, obtém-se a equação (5.12).

$$E_a = -R \cdot T_{Op} \cdot \ln\left(\frac{K}{A}\right) \quad (5.12)$$

Através da linearização da equação (5.12) obtém-se a equação (5.13).

$$\frac{[N_E]}{[N]} = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (5.13)$$

sendo:

$N$  = número total de moléculas

$N_E$  = número de moléculas tendo uma energia maior que  $E_a$

$R$  = constante geral dos gases

$T$  = temperatura absoluta (K)

O valor de  $A$  é obtido de acordo com a proporcionalidade de energia necessária para transformação do gasóleo, obtido na literatura em artigos relacionados à simulação de transformação do gasóleo. Sabendo-se que o número de moléculas  $N$  é proporcional à massa, a equação (5.12) pode ser reescrita de forma a determinar a energia de ativação relacionada à conversão do gasóleo, obtendo-se a Equação (5.14).

$$E_a = -R \cdot T_{Op} \cdot \ln\left(\frac{[C_{Gs}]}{[C_{Gsc}] \cdot A_p}\right) \quad (5.14)$$

sendo  $[C_{Gsc}]$  a concentração molar de gasóleo que não foi convertida,  $[C_{Gs}]$  a concentração molar de gasóleo que entra no *riser*,  $R$  a constante universal dos gases,  $T_{Op}$  é a maior temperatura em que a mistura que entra no *riser* é estabilizada, representando um patamar de energia necessária para que ocorra a decomposição do

gasóleo, e  $A_p$  é o valor pré-exponencial adquirido a partir da linearização da equação de Arrhenius.

A expressão de Arrhenius é mostrada nas reações de decomposição do gasóleo representando uma parcela importante que se destaca nas transformações do gasóleo em seus principais produtos; para o presente caso, a expressão é adaptada para se desenvolver a análise com os parâmetros energéticos necessários na conversão.

#### 5.1.1.4 Parâmetros cinéticos no riser

As constantes de equilíbrio das transformações ocorridas na Tabela (3) ocorrem de acordo com a energia de ativação, a temperatura e a constante universal dos gases; isto é, obedecendo a lei de Arrhenius, com isto, tais variáveis podem ser expressas levando em consideração os grupos de substâncias que são formadas a partir de outras substâncias. De forma geral, a expressão de Arrhenius também pode ser representada pela equação (5.15).

$$k_{ij} = k_{pij} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_j}{R \cdot T_i}\right) \quad (5.15)$$

sendo  $k_{ij}$  a constante de transformação da substância  $i$  na substância  $J$ ,  $k_{pij}$  a constante pré-exponencial,  $Ea_j$  a energia de ativação da substância  $j$ ,  $T_i$  a temperatura normal em que ocorrem as transformações e  $R$  a constante universal dos gases.

Tabela 3 – Constantes cinéticas pré exponenciais mostradas por Nayak *et al.* (2005) e energia de ativação mostradas por Lee *et al.* (1998)

Reação de craqueamento	Constantes pré exponenciais ( $K_{pij}$ )	Energia de ativação $Ea$ (kJ / kmol)
gasóleo $\xrightarrow{k_{GOgs}}$ gasolina	$3,589 \cdot 10^{+6}$	$68,36 \cdot 10^{+6}$
gasóleo $\xrightarrow{k_{GOgl}}$ Gás...leve	$24,419 \cdot 10^{+6}$	$89,36 \cdot 10^{+6}$
gasóleo $\xrightarrow{k_{GOCQ}}$ coque	$67,91 \cdot 10^{+6}$	$64,68 \cdot 10^{+6}$
gasolina $\xrightarrow{k_{gsgl}}$ gas...leve	885,76	$52,8 \cdot 10^{+6}$
gasolina $\xrightarrow{k_{gsc}}$ coque	$53,198 \cdot 10^{+6}$	$115,65 \cdot 10^{+6}$

Fonte: Lee *et al.* (1998)

Nayak et al. (2005) determinaram os calores de reação de cada componente principal da transformação do gasóleo de forma empírica; comparados aos dados de Han e Chung (2000), observa-se grande aproximação quanto aos valores do calor de reação, ou seja, da quantidade de energia necessária para que houvesse a reação para que uma substância se transformasse em outra, partindo inicialmente do gasóleo que, após ser submetido a uma dada quantidade de energia, se decompõe em seus principais produtos e, por conseguinte, se decompõe outros produtos, consumindo energia. O coque, para este caso, é modelado como uma substância pura em seu estado natural, o que torna o seu calor de formação nulo para efeito de cálculo.

Tabela 4 - Calor de formação dos componentes gerados no reator *riser*

Componentes	Calor de formação (J/kmoles)
Gasóleo	$2,98 \cdot 10^{+8}$
Gasolina	$5,50 \cdot 10^{+7}$
Gás leve	$3,756 \cdot 10^{+6}$
Coque	0

Fonte: Nayak *et al* (2005)

Tabela 5 – Energia de ativação das espécies formadas no *riser*

Reação de craqueamento	Energia de ativação $E_a$ ( $\frac{J}{Kg}$ )
gasóleo $\xrightarrow{k_{GOgs}}$ gasolina	195
gasóleo $\xrightarrow{k_{GOgl}}$ Gás...leve	670
gasóleo $\xrightarrow{k_{GOCQ}}$ coque	745
gasolina $\xrightarrow{k_{gsgl}}$ gas...leve	530
gasolina $\xrightarrow{k_{gsC}}$ coque	690

Fonte: Nayak *et al* (2005)

Na análise do *riser* determinou-se a quantidade de produtos a serem estudados nas séries de transformações que ocorrem em seu interior, tendo como transformação de maior interesse a quantidade determinada de coque e de gasolina que são formadas.

As transformações ocorridas se relacionam de forma direta com a cinética das reações químicas, que ocorrem em um reator tubular, cuja matéria prima a ser transformada é impulsionada pelo fluxo de elementos, responsáveis pela transformação, sendo que estas reações ocorrem em contracorrente a ação da gravidade.

Descriminando as equações de transformação do gasóleo dentro do âmbito em que se propôs a formação de quatro produtos básicos formados por séries de hidrocarbonetos, realiza-se a análise do comportamento de acordo com as equações de Lee *et al.* (1997); tais análises expressam uma tendência na formação dos produtos quando se alteram as condições físicas do meio

As equações apresentadas referem-se à decomposição de cada produto formando um subproduto com a aquisição de energia, tendo como produto final o coque que, embora não seja de interesse comercial, é de vital importância para a disponibilidade de energia no processo de craqueamento. A decomposição do gasóleo em seus principais produtos comerciais ao longo do comprimento do *riser* é dada pela equação (5.16).

$$\frac{d(C_{GS})}{dH} = - \frac{\phi_R \cdot A_R \cdot L_R \cdot \rho_{GS} \cdot \varepsilon_{GS}}{\dot{m}_{GO}} (k_{GS-gs} + k_{GS-gc} + k_{GS-Cq}) \cdot C_{GS}^2 \quad (5.16)$$

sendo que a inicial de cada letra que acompanha a constante representa gasolina (gs), gasóleo (GS), gases da conversão ou hidrocarbonetos na forma gasosa (gc) e coque (Cq).

Na equação (5.16)

A decomposição do gasóleo faz com que surjam da transformação os principais produtos esperados. As equações para as transformações ocorridas no *riser*, segundo Nayak *et al.* (2005) ficam caracterizadas pelas seguintes equações:

- a equação (5.17) caracteriza a formação da gasolina:

$$\frac{d(C_{gs})}{dH} = - \frac{\phi_R \cdot A_R \cdot L_R \cdot \rho_{GS} \cdot \varepsilon_{GS}}{\dot{m}_{GS}} \left[ (k_{gs-Cq} + k_{gs-gc}) \cdot C_{gs} - k_{GS-gs} \cdot C_{GS}^2 \right] \quad (5.17)$$

- a equação (5.18) caracteriza a formação de gás leve:

$$\frac{d(C_{gc})}{dH} = \frac{\phi_R \cdot A_R \cdot L_R \cdot \rho_{GS} \cdot \varepsilon_{GS}}{\dot{m}_{GS}} \left[ (k_{gs-gc} \cdot C_{gs} + k_{GS-gc} \cdot C_{GS}^2) \right] \quad (5.18)$$

- a equação (5.19) caracteriza a formação do coque:

$$\frac{d(C_{Cq})}{dH} = \frac{\phi_R \cdot A_R \cdot L_R \cdot \rho_{GS} \cdot \varepsilon_{GS}}{\dot{m}_{GS}} \left[ (k_{gs-Cq} \cdot C_{gs} + k_{GO-Cq} \cdot C_{GS}^2) \right] \quad (5.19)$$

- a equação (5.20) caracteriza a variação da atividade do catalisador em relação ao tempo de residência no *riser* (Rosa 2002).

$$\phi = e^{-\alpha \cdot t} \quad (5.20)$$

sendo  $\phi$  é o fator de desativação do catalisador,  $t$  é o tempo que o catalisador percorre a altura do *riser* e  $\alpha$  é o capacidade de coqueamento do gasóleo variando significativamente com a variação da quantidade de energia a qual o sistema está submetido.

Uma das possibilidades a serem levadas em consideração é a capacidade do catalisador de armazenar o máximo de carga de coque depositada em sua superfície, que segundo Yescas *et al.* (2005) está diretamente relacionada à quantidade de energia produzida no processo de regeneração. Destacam-se neste caso as quantidades de energia que são inseridas no *riser* para que ocorram as transformações necessárias para a obtenção dos produtos. No entanto, com a modelagem pode ser avaliada o andamento das transformações ao longo da altura do *riser*.

A concentração do gasóleo diminui gradativamente à medida que percorre o *riser* em direção ao vaso separador de forma inversamente proporcional a concentração do coque, e dos outros elementos resultantes da conversão e que possuem interesse comercial, logo, a fração mássica do gasóleo é determinada em função da altura do *riser*.

Uma variável impactante em toda transformação do gasóleo é a temperatura em que começa o processo de conversão, que determina a quantidade de energia que é cedida ao *riser* pelo catalisador regenerado.

Numa análise de Primeira Lei da Termodinâmica aplicada ao fluxo de entrada no *riser*, verifica-se o valor da temperatura inicial da mistura, que será denominada temperatura de operação do *riser* ( $T_{op}$ ). Por definição, a energia necessária para promover a conversão do gasóleo em produtos de interesse comercial é fornecida pelos fluxos de entrada no *riser*, sendo que cada elemento tem a sua participação com uma porção de energia e o equilíbrio desta energia que torna possível a conversão.

De acordo com Cristea *et al.* (2002), a energia necessária para que se inicie a conversão do gasóleo é igual à energia necessária para a vaporização do gasóleo, tal como o petróleo. Para a decomposição térmica do gasóleo, a energia necessária para que o mesmo entre em ebulição é calculada de acordo com a equação (5.21).

$$\Delta H_{\text{evap}_{GS}} = \dot{m}_{\text{Cat}} \cdot C_{p_{\text{Cat}}} \cdot (T_{\text{Cat}} - T_0) + \dot{m}_{\text{GS}} \cdot C_{p_{\text{GS}}} \cdot (T_{\text{GS}} - T_0) \quad (5.21)$$

Analisando tal equação pode-se concluir que a temperatura na qual se iniciam as transformações no *riser* é obtida fazendo-se um balanço de energia, porém, para este caso as vazões mássicas os vapores de entrada são consideradas.

#### 5.1.1.5 Balanço de energia na entrada do riser

A temperatura do catalisador regenerado que entra no *riser* tem por finalidade fornecer a diferença de entalpia necessária para que o gasóleo entre em vaporização e, conseqüentemente, seja obtida a decomposição térmica do gasóleo, que é conseguida devido às propriedades do catalisador que entra em contato com o gasóleo; logo, o equilíbrio será dado pela equação (5.22) onde a diferença entre as quantidades de calor cedidas pelos elementos quentes e recebidas pelos componentes frios deve ser suficiente para iniciar o processo de vaporização.

$$\sum \dot{Q}_c - \sum \dot{Q}_r = \dot{m}_{\text{GS}} \cdot \Delta h_{\text{eb}_{\text{GS}}} \quad (5.22)$$

A mistura de cada espécie em cada ponto é marcada por um equilíbrio térmico da mistura com a definição de uma temperatura final, e a temperatura final é relacionada a uma quantidade de calor necessária a fase de craqueamento do gasóleo.

As etapas de equilíbrio são definidas da seguinte forma:

**1ª etapa:** o catalisador novo se mistura ao catalisador regenerado na saída do regenerador formando uma mistura a uma temperatura determinada pela troca de calor entre os dois catalisadores, ficando equacionado como determinado na equação (5.23).

$$\dot{Q}_{C_{reg}} = \dot{Q}_{C_n} \quad (5.23)$$

Decompondo-se a equação (5.23) com base na Figura 14, obtém-se a equação (5.24).

$$m_{C_{reg}} \cdot Cp_{C_{reg}} \cdot (T_{sre} - T_{esr}) = m_{C_n} \cdot Cp_{C_n} \cdot (T_{esr} - T_{C_n}) \quad (5.24)$$

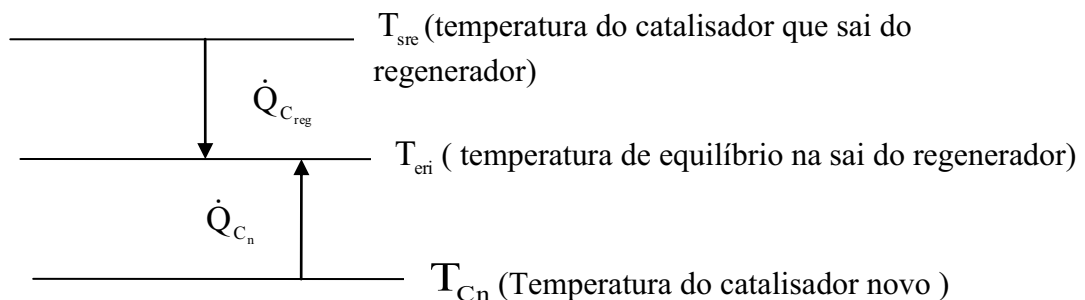


Figura 14 – Equilíbrio térmico na entrada do riser

A massa total de catalisador na entrada do riser é a soma das massas de catalisador novo (reposto) mais a massa do catalisador regenerado, e esta nova massa é denominada  $\dot{m}_c$ , sendo a temperatura de equilíbrio na saída do regenerador denominada  $T_{esr}$  e  $T_{sre}$  é a temperatura do catalisador regenerado na saída do regenerador. Com a baixa quantidade de coque na sua superfície, o catalisador regenerado possui uma capacidade calorífica que será considerada similar ao catalisador novo.

**2ª etapa:** ocorre a mistura do catalisador novo com catalisador regenerado, que é impulsionado pelo vapor de arraste com uma temperatura  $T_{\text{varr}}$ , ficando a mistura na base do *riser* com uma temperatura  $T_{\text{eri}}$ ; a troca de calor na segunda etapa é determinada pela equação (5.25).

$$\dot{m}_{\text{Varr}} \cdot \text{Cp}_{\text{Varr}} \cdot (T_{\text{br}} - T_{\text{Varr}}) = \dot{m}_{\text{C}} \cdot \text{Cp}_{\text{C}} \cdot (T_{\text{eri}} - T_{\text{br}}) \quad (5.25)$$

sendo:

$\text{Cp}_{\text{C}}$  - calor específico da mistura de catalisadores;

$\text{Cp}_{\text{varr}}$  - calor específico do vapor de arraste;

$\dot{m}_{\text{Varr}}$  - fluxo de massa de vapor de arraste que entra no regenerador;

$\dot{m}_{\text{C}}$  - fluxo de massa da mistura de catalisador novo e regenerado entrando no *riser*;

$T_{\text{br}}$  - temperatura na base do riser

**3ª etapa:** a terceira etapa consiste na mistura do gásóleo com o vapor de atomização, equilibrando a uma temperatura  $T_i$  de forma análoga ao equilíbrio térmico entre vapor de arraste e da massa de catalisador;  $T_i$  é a temperatura da matéria prima a ser transformada e do vapor de atomização na entrada do *riser*, e neste caso a temperatura do gásóleo é menor que a temperatura do vapor de atomização, gerando a equação (5.26).

$$\dot{m}_{\text{Vat}} \cdot \text{Cp}_{\text{Vat}} \cdot (T_{\text{Vat}} - T_i) = \dot{m}_{\text{GS}} \cdot \text{Cp}_{\text{GS}} \cdot (T_i - T_{\text{GS}}) \quad (5.26)$$

sendo  $T_{\text{Vat}}$  a temperatura do vapor de atomização,  $T_{\text{GS}}$  a temperatura do gásóleo vindo do processo de hidrotratamento.

**4ª etapa:** a quarta etapa consiste na mistura que vem da base do *riser* e se associa com a mistura que traz a matéria prima que é impulsionada pelo *riser* na forma de vapor com o objetivo de decompor termicamente a matéria prima, gerando vários outros produtos. A mistura de catalisadores e vapor de arraste se junta à mistura de matéria

prima e vapor de atomização, produzindo a decomposição do gasóleo devido ao contato do gasóleo com a superfície do catalisador, resultando uma temperatura de mistura equivalente à temperatura de ebulição do gasóleo; logo, a quantidade de energia que torna possível a ebulição do gasóleo deve ser a energia necessária para decompô-lo termicamente.

Para equacionar e verificar a temperatura no começo da reação de decomposição térmica verificou-se o equilíbrio térmico entre várias substâncias participantes deste processo e suas devidas temperaturas de entrada.

O fluxo de catalisador possui temperatura igual ao de vapor de arraste que é determinado na 2ª etapa, o gasóleo e o vapor de atomização tem temperaturas idênticas, determinados na 3ª etapa. A temperatura final da mistura no momento em que se inicia a decomposição térmica do gasóleo no *riser* será denominada temperatura inicial da conversão ( $T_{ic}$ ).

O equilíbrio entre as substâncias que entram no *riser* pode ser demonstrado utilizando-se da Primeira Lei da Termodinâmica aplicada sobre as transformações químicas no *riser*, equação (5.27).

$$Q_{mista_A} - Q_{mista_B} = \Delta H_{ebGS} \quad (5.27)$$

sendo  $\Delta H_{ebGS}$  a entalpia de vaporização do gasóleo

A quantidade de calor proporcionada pela mistura A, será representada pela equação (5.28).

$$\dot{Q}_{mista_B} = (\dot{m}_{Varr} \cdot Cp_{Varr} + \dot{m}_C \cdot Cp_C) \cdot T_{br} - (\dot{m}_{Varr} \cdot Cp_{Varr} + \dot{m}_C \cdot Cp_C) \cdot T_{ic} \quad (5.28)$$

De forma análoga, o calor trocado na mistura B pode ser calculado pela equação (5.29).

$$\dot{Q}_{mista_A} = (\dot{m}_{VAT} \cdot Cp_{VAT} + \dot{m}_{GS} \cdot Cp_{GS}) \cdot T_{ic} - (\dot{m}_{VAT} \cdot Cp_{VAT} + \dot{m}_{GS} \cdot Cp_{GS}) \cdot T_i \quad (5.29)$$

sendo:

$$A = \dot{m}_{\text{Vat}} \cdot C_{p_{\text{Vat}}} + \dot{m}_{\text{GS}} \cdot C_{p_{\text{GS}}} \quad (5.30)$$

$$B = \dot{m}_{\text{Varr}} \cdot C_{p_{\text{Varr}}} + \dot{m}_{\text{C}} \cdot C_{p_{\text{C}}} \quad (5.31)$$

A temperatura inicial da mistura no começo do craqueamento será dada pela equação (5.32).

$$T_{\text{ic}} = \frac{A \cdot T_i + B \cdot T_{\text{br}} - \dot{m}_{\text{GS}} \cdot \Delta h_{\text{ebGS}}}{A + B} \quad (5.32)$$

Para esta temperatura, o calor específico dos vapores que entram no processo será expresso em função da temperatura  $T_{\text{ic}}$ , ou seja, a capacidade calorífica dos vapores está em função da temperatura onde se observa o princípio do processo de craqueamento, e que para este caso emprega-se a equação aplicada ao  $C_p$  de vapores a pressão constante, equação (5.33) (WYLEN 2003):

$$C_p = 143,05 - 183,54 \cdot \left( \frac{(T_{\text{ic}} + 273)}{100} \right)^{0,25} + 82,751 \cdot \left( \frac{(T_{\text{ic}} + 273)}{100} \right)^{0,5} - 3,6989 \cdot \left( \frac{(T_{\text{ic}} + 273)}{100} \right) \quad (5.33)$$

sendo  $C_p$  o calor específico do vapor válido de 300 a 1000 K.

Para a simplificação do cálculo serão usadas as frações molares com a finalidade de obter resultados pertinentes. A taxa de conversão apresentada por Pinho *et al.* (2004) na Tabela 6 apresenta a quantidade típica de gasóleo convertida durante a fase de craqueamento no *riser*, juntamente com a relação máxima que pode ser obtida entre o catalisador e o gasóleo e a variação de coque no *riser*.

Tabela 6 - Variáveis do processo de conversão no *riser*

VARIÁVEIS	VALORES	Unidades
Temperatura de reação	550	°C
Taxa de conversão	72,5	%
Relação catalisador-gasóleo	7,8	
Variação de coque	1,13	

Fonte: Pinho *et al.* (2004)

## 5.2 Regenerador

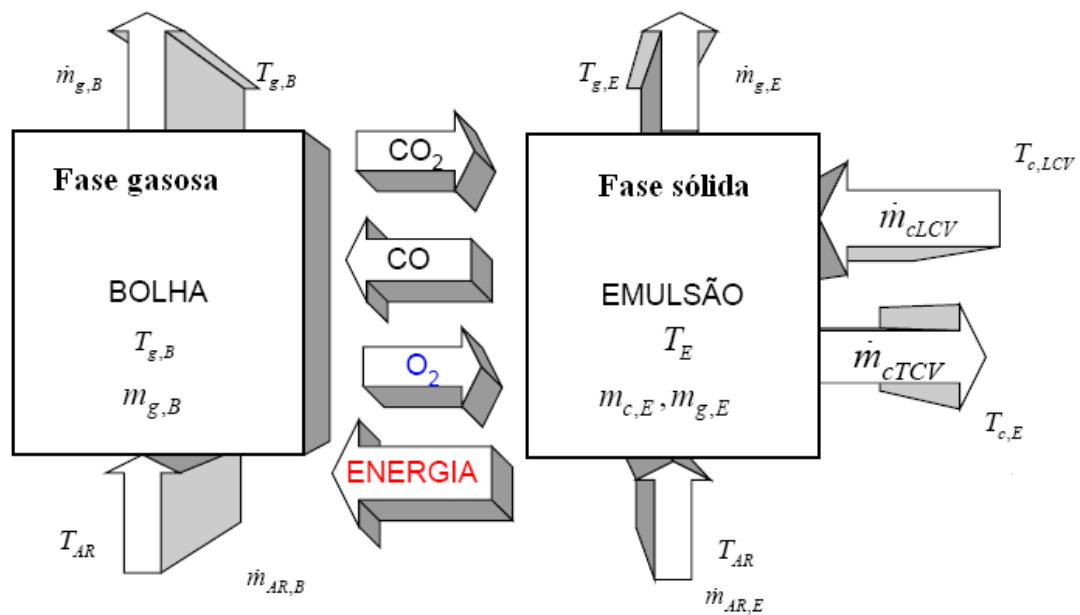
O regenerador é o elemento que promove a reativação do catalisador através da oxidação do coque impregnado em sua superfície, gerando grande quantidade de energia térmica; logo, a unidade de FCC é também uma fonte de geração de energia.

No interior do regenerador verifica-se uma diferença de fases, ocasionados pela gravidade das partículas da zeólita impregnada por coque e pela constante separação dos gases formados durante o processo de oxidação do coque em seu interior. A reação do coque com o oxigênio é uma reação exotérmica e os gases formados atingem altas temperaturas e tendem a subir, levando consigo as partículas de catalisador separadas em sua parte superior por ciclones; tais equipamentos se utilizam da força centrífuga das partículas sólidas que, aceleradas, atingem uma maior velocidade, facilitando a separação.

O regenerador, segundo Han e Chung (2000), é dividido em duas regiões, sendo uma densa e outra diluída; a região densa é subdividida em duas fases, sendo uma fase de emulsão e uma de bolha. A fase de emulsão é composta por catalisador e coque que são oriundos do *stripper* e do vaso separador; já a fase de bolha delimita uma área de contato que há entre o ar e o coque que está contido na superfície do catalisador impregnado, resultando numa primeira oxidação que, segundo Erthal (2004), ocorre na fase densa do regenerador.

De acordo com Erthal (2004) e Baldessar (2005), além da formação de gases, há na junção das fases de bolha e de emulsão a geração e troca de energia que pode ser representada de acordo com a Figura 15.

Na fase densa do regenerador, a fase de bolha surge com a adição de ar na parte inferior do regenerador e tende a emergir pela emulsão, fazendo com que o oxigênio do ar reaja com o coque formando o dióxido de carbono e o monóxido de carbono e que, segundo Moro (2002), estão relacionados à temperatura de operação dentro do regenerador controladas pelo fluxo de ar.



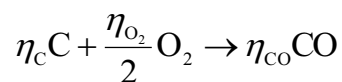
Fonte: Erthal (2003)

Figura15 – Esquema de leito borbulhante mostrando os fluxos de massa e energia

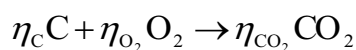
A energia gerada nesta reação é responsável pela temperatura dos gases que saem do regenerador, assim como pela troca de calor entre as fases do regenerador e o fluxo de catalisador que entra nos estágios de regeneração. A formação de hidrogênio e metano também é observada na análise de gases oriundas do regenerador e pode estar relacionada à decomposição térmica dos hidrocarbonetos arrastados pelo catalisador para o processo de regeneração.

A análise de gases do regenerador mostra que a energia é consumida pela decomposição térmica do hidrocarboneto gerando hidrogênio e o metano, em reação do tipo  $C_mH_n \rightarrow mCH_4 + nH_2$ . A equação assumida por Moro (2002) leva em consideração as concentrações de monóxido e de dióxido de carbono que aparecem com a combustão do coque segundo as reações:

- Reação de formação do monóxido de carbono:



- Reação de formação de dióxido de Carbono:



No início da reação da fase densa do regenerador, o coque contido na superfície do catalisador entra em contato com o ar, formando parcialmente o dióxido de carbono e devido ao fato de a queima ocorrer com falta de oxigênio, há a formação do monóxido de carbono; além disso, devido à natureza da reação, parte do oxigênio ainda pode aparecer sem que tenha reagido.

Da reação de formação do dióxido de carbono se obtém a quantidade de calor gerada expressada pela equação (5.34):

$$\Delta H_{CO} = \Delta H_{CO}^{\circ} + \int_{T_i}^{T_f} (\eta_{CO} \cdot \bar{C}_{p_{CO}} - \eta_C \cdot \bar{C}_{p_C} + \frac{\eta_{O_2}}{2} \cdot \bar{C}_{p_{O_2}}) \cdot dt \quad (5.34)$$



De forma análoga, a geração de energia que ocorre com a formação de monóxido de carbono, também ocorre na formação de dióxido de carbono. Na formação do dióxido de carbono a variação da entalpia gerada pode ser expressa pela equação (5.35).

$$\Delta H_{CO_2} = \Delta H_{CO_2}^{\circ} + \int_{T_i}^{T_f} (2 \cdot \eta_{CO_2} \cdot \bar{C}_{p_{CO_2}} - \eta_C \cdot \bar{C}_{p_C} + \eta_{O_2} \cdot \bar{C}_{p_{O_2}}) \cdot dt \quad (5.35)$$



A soma das variações de entalpia geradas nas equações (5.34) e (5.35) podem caracterizar a energia formada durante o processo de combustão direta do coque com o oxigênio do ar, gerando energia no regenerador para transferir parte desta energia para o *riser* através do fluxo de catalisador regenerado. No interior da bolha também ocorre a formação de dióxido de carbono a partir da queima de monóxido de carbono, resultante da combustão incompleta do coque.



A energia liberada pela formação do  $\text{CO}_2$  pode favorecer o aparecimento dos gases inertes, caracterizando um gasto de energia no interior da bolha e gerando uma variação de energia que pode, de certa forma, afetar os níveis energéticos requisitados durante o processo de conversão.

### 5.2.1 Balanço de massa no regenerador

Através do balanço de massa calculam-se inicialmente as parcelas materiais que entram e saem do regenerador, responsáveis pela geração de energia e pela formação de gases em seu interior e reabilitação da atividade catalítica no FCC.

As reações ocorridas são de natureza complexa, devendo ser aplicados princípios da físico-química e da Termodinâmica para equacionar tais fenômenos, tendo início no balanço de massa que pode ser verificado através da figura 16.

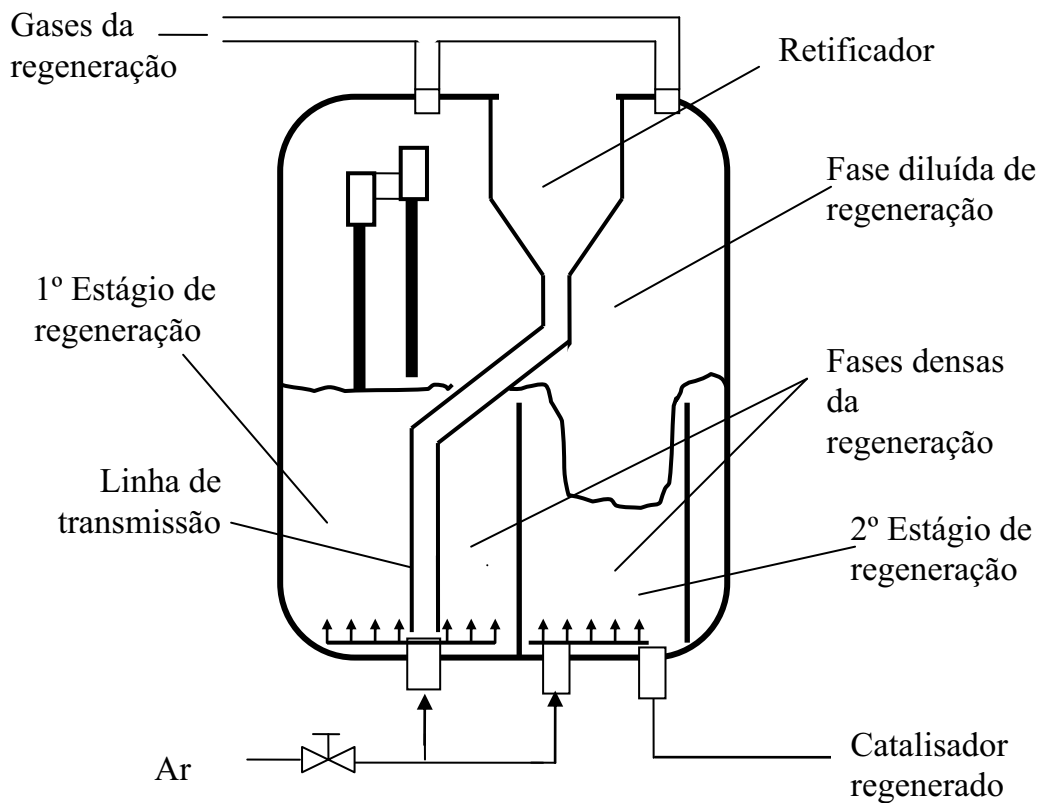


Figura 16: Regenerador

O regenerador é composto por conjuntos de ciclones com a finalidade de separar as partículas sólidas da fase gasosa. Uma parcela de catalisador contaminada é retirada do regenerador e a partir deste ponto será denominado como catalisador gasto (descartado do processo), pois sua regeneração se torna inviável após algum tempo de uso, e a outra parcela segue para o *riser* em alta temperatura para quebra das moléculas do gásóleo, tal como é citado por Moro (1992).

Para dar seqüência ao balanço de massa, a equação pode ser escrita baseada nos fluxos de catalisador, de acordo com a equação (5.36).

$$\sum \dot{m}_e = \dot{m}_c = \dot{m}_{c_{reg}} + \dot{m}_{c_p} \quad (5.36)$$

O fluxo de catalisador impregnado por coque que entra no regenerador é a soma do catalisador puro e do regenerado, os quais entram no *riser*, e no regenerador, considerando-se contínua a massa de catalisadores que circulam em seu interior; durante o processo de regeneração, uma parte desse catalisador é gasta, ou seja, contaminada permanentemente e por conseqüência é retirada do regenerador continuamente, sendo esta troca relacionada ao tempo de uso do catalisador.

A parcela de catalisador contaminada é retirada do regenerador na primeira etapa (primeiro estágio) de regeneração, pois sua regeneração se torna inviável após algum tempo; a outra parcela segue para o segundo estágio de regeneração onde é oxidada pelo fluxo ascendente de ar que entra pela base do regenerador, obtendo-se então catalisador regenerado com altas temperaturas e conseqüentemente, gerando energia suficiente para efetuar a quebra da molécula do gásóleo na etapa posterior em que será injetado no *riser*.

Para dar seqüência ao balanço de massa, a equação (5.37) pode ser escrita baseada nos fluxos de catalisador.

$$\sum \dot{m}_s = \dot{m}_{c_{reg}} + \dot{m}_{c_{ret}} \quad (5.37)$$

Os fluxos das massas no regenerador são mostrados através da equação (5.38).

$$\dot{m}_{c_{imp}} + \dot{m}_{AR} + \dot{m}_{c_{q}} = \dot{m}_{cat_{reg}} + \sum \dot{m}_{g_{reg}} \quad (5.38)$$

Partindo do fluxo total de massa que sai do regenerador, foca-se o interesse nas quantidades mássicas de gases que são formados, separados e queimados posteriormente. O somatório do fluxo de massa dos gases que saem do regenerador é dado pela equação (5.39).

$$\sum \dot{m}_{g_{reg}} = \dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{N_2} + \dot{m}_{CO} + \dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{CH_4} \quad (5.39)$$

na qual  $\dot{m}_{CH_4}$  corresponde ao fluxo de massa de  $CH_4$  produzido no regenerador, cujo valor é pequeno e sua presença representa uma percentagem de hidrocarbonetos que não foram transformados ou de hidrocarbonetos que se recombinaram ao hidrogênio.

A Tabela 7 apresenta a porcentagem em massa típica dos gases do regenerador utilizada neste trabalho; nela observa-se que durante o processo de regeneração do catalisador há formação de substâncias combustíveis. O monóxido de carbono aparece em maior porcentagem e é a substância mais nociva ao ser humano em termos de poluição. O metano e o hidrogênio são também detectados na Tabela 7, em baixa quantidade, embora sejam menos nocivos à saúde humana.

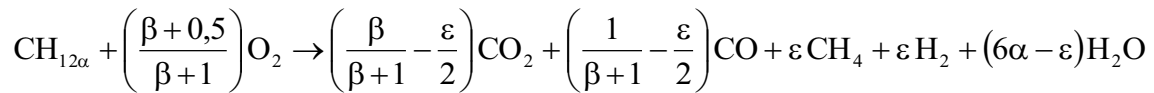
Tabela 7: Porcentagem mássica dos gases do regenerador

GASES	SÍMBOLOS	% MASSA (t1)	% MASSA (t2)
Oxigênio	O <sub>2</sub>	0,086%	0,038
Argônio	Ar	0,33%	0,032
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	16,760	17,597
Monóxido de carbono	CO	9,308	9,219
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	73,655	72,992
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	0,014%	0,014
Metano	CH <sub>4</sub>	0,177%	0,109

Fonte: PETROBRAS

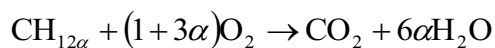
O processo de recuperação do catalisador é bastante complexo e envolve a queima de hidrocarbonetos, o que gera dióxido e monóxido de carbono de acordo com o excesso ou com a falta do oxigênio na reação, respectivamente. Tal reação, no primeiro estágio, pode ser representada através de uma alteração na equação

apresentada por Bai *et al.* (1998) com incremento de uma pequena quantidade de metano e de hidrogênio representada pela reação:



sendo  $\alpha$  a relação entre a massa de carbono e de hidrogênio no coque,  $\beta$  a relação do dióxido para o monóxido de carbono formado e  $\varepsilon$  uma quantidade que representa uma quantidade molar relativamente pequena de hidrogênio e de metano formada no primeiro estágio da reação de oxidação do coque. Observou-se que o número de mols formados de hidrogênio e de metano é o mesmo, sendo que representa aproximadamente 0,1% a 0,2% da quantidade molar do monóxido de carbono (CO) formado.

No primeiro estágio de regeneração há uma queima incompleta do coque e nela prevalece a presença de dióxido de carbono. No segundo estágio de regeneração a queima é completa; sendo assim, a reação de combustão no segundo estágio pode ser representada da seguinte forma:



Para efeito de cálculo, o coque mencionado nesta reação será considerado inicialmente uma substância pura, pois, sua formação faz parte de um processo, cuja natureza é complexa e que dentro do regenerador ainda se apresenta em seu estado mais estável.

## 5.2.2 Balanço de energia no regenerador

As equações apresentadas na seqüência visam determinar possibilidade de inserir os fluxos de calor no processo de craqueamento com o aproveitamento da energia gerada no regenerador e distribuindo fluxos de calor para aos demais componentes do processo do FCC. De antemão define-se que a presença de enxofre ou de nitratos que potencialmente apareceriam no processo não é detectada na análise final dos gases.

De acordo com a modelagem até aqui proposta, o FCC é dividido em dois volumes com os fluxos correntes da zeólita. Inicialmente o catalisador que vem aquecido do regenerador passa pelo *riser*, onde é adicionado o catalisador puro e a reação de craqueamento se processa parcialmente. Ao sair do *riser* o catalisador passa pelo processo de aquecimento e limpeza para que suas impurezas solúveis sejam retiradas e no processo posterior ocorre a oxidação do coque que não foi expulso de sua superfície. Fazendo o balanço de energia destaca-se, então:

- Calor obtido com a oxidação no coque no regenerador, que equivale à energia total gerada no processo ( $\dot{Q}_{reg}$ ) de acordo com a equação (5.40).

$$\dot{Q}_{reg} = \dot{m}_{CO_2} \cdot \Delta h_{CO_2} + \dot{m}_{CO} \cdot \Delta h_{CO} \quad (5.40)$$

- Energia transferida pelo fluxo de ar do soprador que será descarregado na fase densa do regenerador ( $\dot{Q}_{AR}$ ), que será calculada utilizando a equação (5.41).

$$\dot{Q}_{AR} = \dot{m}_{ar} \cdot (h_{s_{AR}} - h_{e_{AR}}) \quad (5.41)$$

- Energia transferida para o coque oriundo do processo de retificação e para os componentes que ainda estão no processo de retificação ( $\dot{Q}_{ret}$ ), dada pela equação (5.42).

$$\dot{Q}_{ret} = \dot{m}_{cq} \cdot C_{cq} \cdot (T_{e_{cq}} - T_{s_{cq}}) + m_{v_{ret}} \cdot (h_{e_{v_{ret}}} - h_{s_{v_{ret}}}) \quad (5.42)$$

- Energia transferida aos gases do regenerador com o aumento da temperatura durante o processo de regeneração nas fases densas do regenerador ( $\dot{Q}_{greg}$ ), que considera as energias provenientes das reações exotérmicas que ocorrem com a oxidação do coque mostrada na equação (5.43).

$$\dot{Q}_{greg} = \eta_{CO} \cdot \Delta H_{CO} + \eta_{CO_2} \cdot \Delta H_{CO_2} + \eta_{CH_4} \cdot \Delta H_{CH_4} + \eta_{H_2O} \cdot \Delta H_{H_2O} \quad (5.43)$$

- Energia transferida para o catalisador que será dirigido ao *riser* ( $\dot{Q}_{\text{catrs}}$ ); o fluxo de maior energia na entrada do *riser* vem da fase densa do segundo estágio de regeneração do FCC e representa apenas uma parcela de toda energia liberada, de acordo com a equação (5.44).

$$\dot{Q}_{\text{catrs}} = m_{\text{crg}} \cdot C_{p_{\text{crg}}} \cdot (T_{\text{crg}} - T_{\text{R}}) \quad (5.44)$$

A energia que sai do processo com o regenerador gasto e pela superfície dos componentes do FCC será cotada como irreversibilidade (perda) inerente ao processo e que segundo Sadeghbeigi (1998), contabiliza 4% da energia gerada no regenerador.

### 5.3 Vaso separador

O terceiro componente de importância a ser analisado no balanço mássico e energético do FCC é o reator (SUNGUNGUN *et al.*, 1998), que neste caso é conhecido funcionalmente como vaso separador. Conforme Moro e Oadloak (1992), o vaso de separação é notado por uma diferença nítida entre os modelos estudados, em que o primeiro recebe a admissão do *riser* pela parte inferior e no segundo a mistura é impulsionada pela parte superior com incremento de calor produzido pelo regenerador.

Tal como no regenerador, o interior do vaso separador é composto por uma mistura de fases sólidas e gasosas compondo duas regiões de fases que se dividem em fase densa, na qual predomina a porção sólida da mistura, e fase diluída, localizada na parte superior do vaso separador e na qual predomina a fase líquida; na parte superior se localizam os ciclones que são responsáveis pela separação dos componentes sólidos e dos componentes líquidos.

No domo do vaso separador, a circulação de vapor de alta temperatura através de um sistema de tubulação fechada ajuda a manter a temperatura dos produtos vindos do *riser*, diminuindo o gradiente de temperatura dentro do vaso separador.

Durante o processo de separação pode haver conversão de hidrocarbonetos em outros hidrocarbonetos, como a gasolina impregnada na superfície do catalisador se tornar coque; o vaso separador adquire a função de finalizar este processo com a concentração do catalisador impregnado e do gásóleo não convertido em seu interior.

Com o acúmulo de matéria durante um tempo determinado, o vaso separador recebe um fluxo ascendente de calor vindo do *stripper*, que se torna suficiente para que haja mais conversão de gás-óleo, sendo que se busca obter neste processo melhorar a separação do convertido e do catalisador em circulação.

Os produtos convertidos no vaso separador e no *riser* são encaminhados através da parte superior do vaso separador para uma torre de fracionamento, onde haverá a separação dos produtos mais leves dos mais pesados.

Na parte inferior do vaso de separação é feita a retificação do catalisador num processo conhecido como *stripping*, que segue em um fluxo direto para o regenerador, sendo colocado um fluxo de vapor aquecido em contracorrente ao fluxo do regenerador, arrastando hidrocarbonetos remanescentes. O *stripper* tem a função de remover os hidrocarbonetos contidos no regenerador gasto antes de sua regeneração, sendo o processo conhecido como retificação. Este processo é feito em um leito fluidizado de fase densa no qual o catalisador ou fase de emulsão é passada em contracorrente em um fluxo de vapor no qual os hidrocarbonetos são removidos, tanto de sua superfície quanto de sua fase interna.

Muito importante no preparo do catalisador para regeneração, o *stripper* constitui basicamente um processo de retificação onde podem ocorrer algumas reações de craqueamento, segundo Cerqueira (2002), tendo por propósito principal a retirada de hidrocarbonetos que podem prejudicar o processo de regeneração.

A retificação do catalisador após o processo de reação também é importante, pois gasolina e outros gases de importância comercial ficam agregados na superfície do catalisador na fase densa do vaso separador e são liberados e impulsionados à torre de fracionamento. A presença de hidrocarbonetos em excesso no processo de regeneração faz com que haja a decomposição catalítica, que ocasiona perdas na conversão e de produtos relacionados ao craqueamento, representando perda de produtos de interesse, sendo que a presença do hidrogênio contido nos hidrocarbonetos contribui para a formação de espécies ácidas que promovem uma acelerada desativação do catalisador.

Melhorando a eficiência do catalisador tem-se, segundo Baptista et al. (2002), um impacto direto na regeneração e, conseqüentemente, na operação da unidade,

reduzindo o arraste de hidrocarbonetos de alta relação H/C pelo regenerador, diminuindo em decorrência o calor produzido pela queima do coque; disso resulta um aumento da conversão, com a melhora da circulação em unidades de processamento de gásóleo, como é o caso do *riser*, permitindo também um aumento da vazão de carga processada, no caso das unidades de craqueamento de resíduo.

Conforme as equações descritas por Moro (2002), considera-se a presença de hidrocarbonetos nos cálculos, sendo que a regeneração oxida uma parte mínima dos hidrocarbonetos depositados nas partes internas da superfície do catalisador.

### 5.3.1 Balanço de massa no vaso separador

De acordo com a Figura 17, que apresenta os fluxos presentes no vaso separador, podem ser formuladas as equações de balanço de massa que seguem.

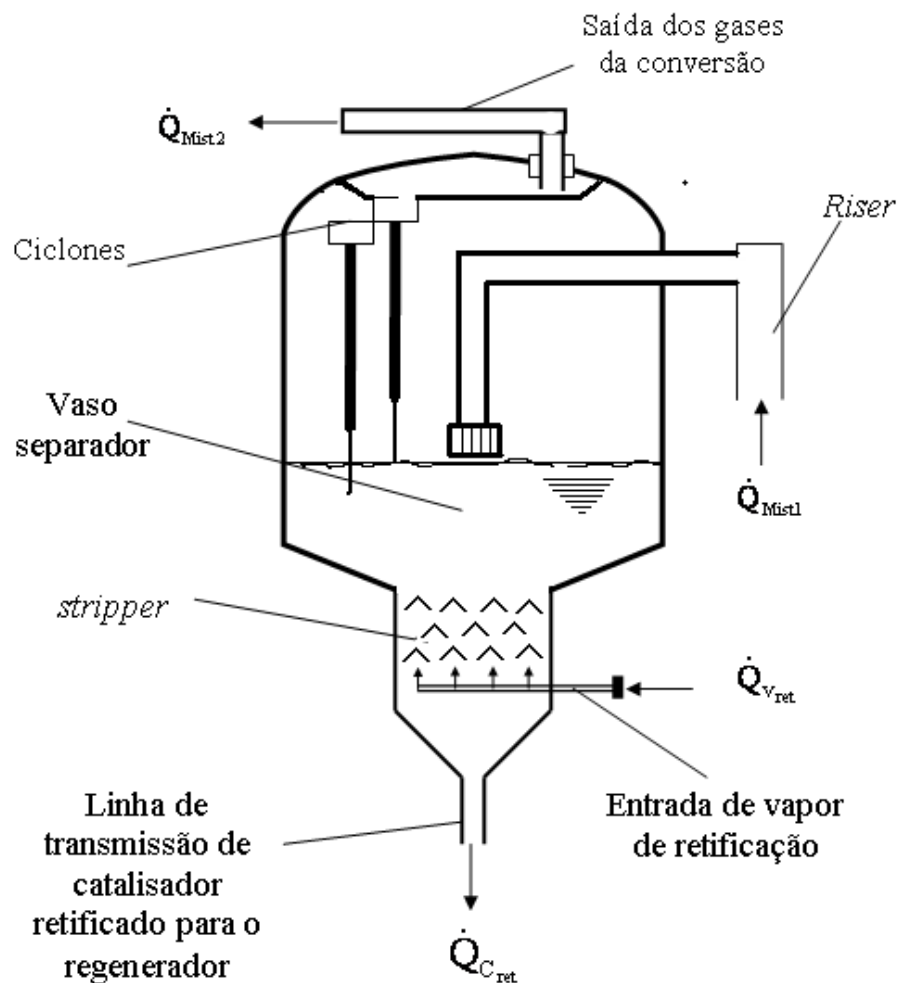


Figura 17: Vaso separador

Analisando os fluxos de massa no vaso separador tem-se que:

- dos fluxos de massa que entram no vaso separador destacam-se as massa de vapor de hidrocarbonetos e de catalisador impregnado determinados pela equação (5.45).

$$\sum \dot{m}_s = +\dot{m}_{cq} + \dot{m}_{Cret} + \dot{m}_{mist2} \quad (5.46)$$

- do fluxo de massa que sai do vaso separador pode ser determinado utilizando a equação (5.46), sendo a mistura 2 composta por hidrocarbonetos, por todos vapores que entram no FCC e por uma pequena quantidade de coque.

$$\sum \dot{m}_{evs} = \sum \dot{m}_{HC} + \dot{m}_{Vret} + \dot{m}_{Cimp} \quad (5.45)$$

### 5.3.2 Balanço de energia no vaso separador

O vaso separador é a parte do FCC responsável pelo resgate da maior parte da carga dos hidrocarbonetos que ficou agrupado na superfície do catalisador junto ao coque formado no processo de conversão, e que numa etapa posterior são submetidos ao arraste por uma carga de vapor aquecido que também é responsável por parte das conversões que se observa no processo.

A entrada de vapor de estabilização no vaso separador possibilita o equilíbrio de temperatura na parte superior do mesmo, fazendo com que a temperatura de hidrocarbonetos que vai para a torre de separação (fracionadora principal) seja menor e facilite o processo de separação.

Na parte superior do vaso separador o balanço de energia leva a uma temperatura de equilíbrio que será dada de acordo coma a equação (5.47).

#### Vaso separador

A temperatura de equilíbrio na parte superior do vaso separador é estabelecida pelos fluxos de massa de hidrocarbonetos vindos do *riser* e pelos fluxos arrastadas pelo vapor de retificação, e que trocam calor com o vapor de estabilização com uma

finalidade: estabelecer uma temperatura que facilite o processo de fracionamento numa etapa posterior (Fig. 18).

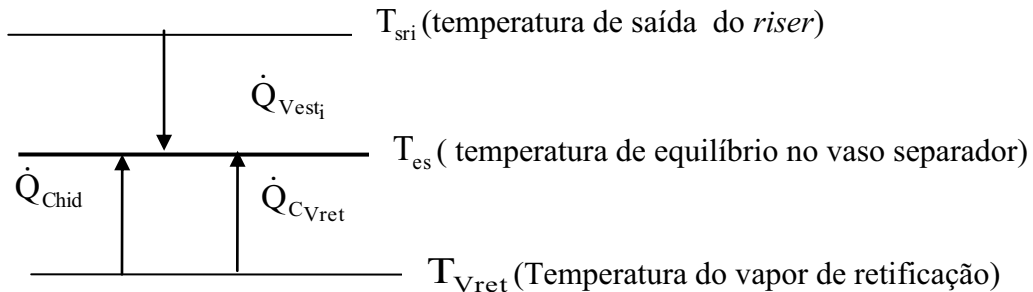


Figura 18 – Equilíbrio térmico na entrada do vaso separador

$$T_{psvs} = \frac{(m_{Vret} \cdot Cp_{Vret} + m_{hid1} \cdot Cp_{hid1}) \cdot T_{sri} + m_{Vest} \cdot Cp_{Vest} \cdot T_{Vest}}{(m_{Vret} \cdot Cp_{Vret} + m_{hid1} \cdot Cp_{hid1}) + m_{Vest} \cdot Cp_{Vest}} \quad 5.47$$

sendo  $T_{psvs}$  a temperatura na parte superior do vaso separador,  $T_{sri}$  a temperatura de saída do *riser* e  $T_{Vest}$  a temperatura de equilíbrio do vapor de estabilização e o fluxo de massa de hidrocarboneto formada no VC3.

#### 5.4 Stripper

O *stripper* se localiza na parte inferior do vaso separador, sendo um elo entre o vaso e a fase densa do primeiro estágio do regenerador, tendo a função de remover os hidrocarbonetos contidos no catalisador impregnado antes de sua regeneração (processo também conhecido como retificação). Este processo é feito em um leito fluidizado de fase densa no qual o catalisador em fase de emulsão é passada em contracorrente a um fluxo de vapor, conhecido como vapor de retificação nos quais os hidrocarbonetos são removidos, de sua fase interna.

Cerca de 5 a 30% do material depositado na superfície do catalisador corresponde a hidrocarbonetos que podem ser recuperados pelo processo de retificação (*stripping*), sendo que o material depositado depende da qualidade da carga craqueada, do tipo de catalisador e do modelo do *stripper* de acordo com (CERQUEIRA, 2002).

O preparo do catalisador para regeneração constitui basicamente o processo de retificação do *stripper* no qual podem ocorrer algumas reações de craqueamento, sendo o propósito principal da retificação é retirar hidrocarbonetos que podem prejudicar o processo de regeneração.

A retificação do catalisador, após passar pelo vaso separador, também merece atenção, pois a gasolina e outros gases de importância comercial ficam agregados à superfície do catalisador na fase densa do vaso separador e são liberados e impulsionados para torre de fracionamento.

A presença de hidrocarbonetos em excesso no processo de regeneração faz com que haja a decomposição catalítica que ocasiona perdas na conversão e de produtos relacionados ao craqueamento representando perda de produtos de interesse, sendo que a presença do hidrogênio contido nos hidrocarbonetos contribui para a formação de espécies ácidas que promovem uma acelerada desativação do catalisador.

De acordo com as citações de Moro (2002), considera-se a presença de hidrocarbonetos no catalisador vindo do *stripper* na concepção dos cálculos, sendo que a regeneração oxida parte dos hidrocarbonetos que sobressaíram ao processo de retificação catalítica.

#### 5.4.1 Balanço de massa no *stripper*

No *stripper* um jato de vapor arrasta parte do coque e dos hidrocarbonetos não convertidos que estão na superfície do catalisador vindo do vaso de separação.

A equação de balanço de massa no *stripper* pode ser escrita em função da quantidade do catalisador impregnado, da carga de vapor e da quantidade de coque e de hidrocarbonetos que entram e saem, assumindo a mostrada na equação (5.48).

$$\dot{m}_{\text{Cimp}} = \dot{m}_{\text{hid}} + \dot{m}_{\text{cq}} \quad (5.48)$$

O fluxo de massa que entra no *stripper* é composto por catalisador impregnado, que é uma mistura do catalisador, coque e de hidrocarbonetos que ainda não foram convertidos. As massas que entram no *stripper*, de acordo com a Figura 19, podem ser definidas pela equação (5.49).

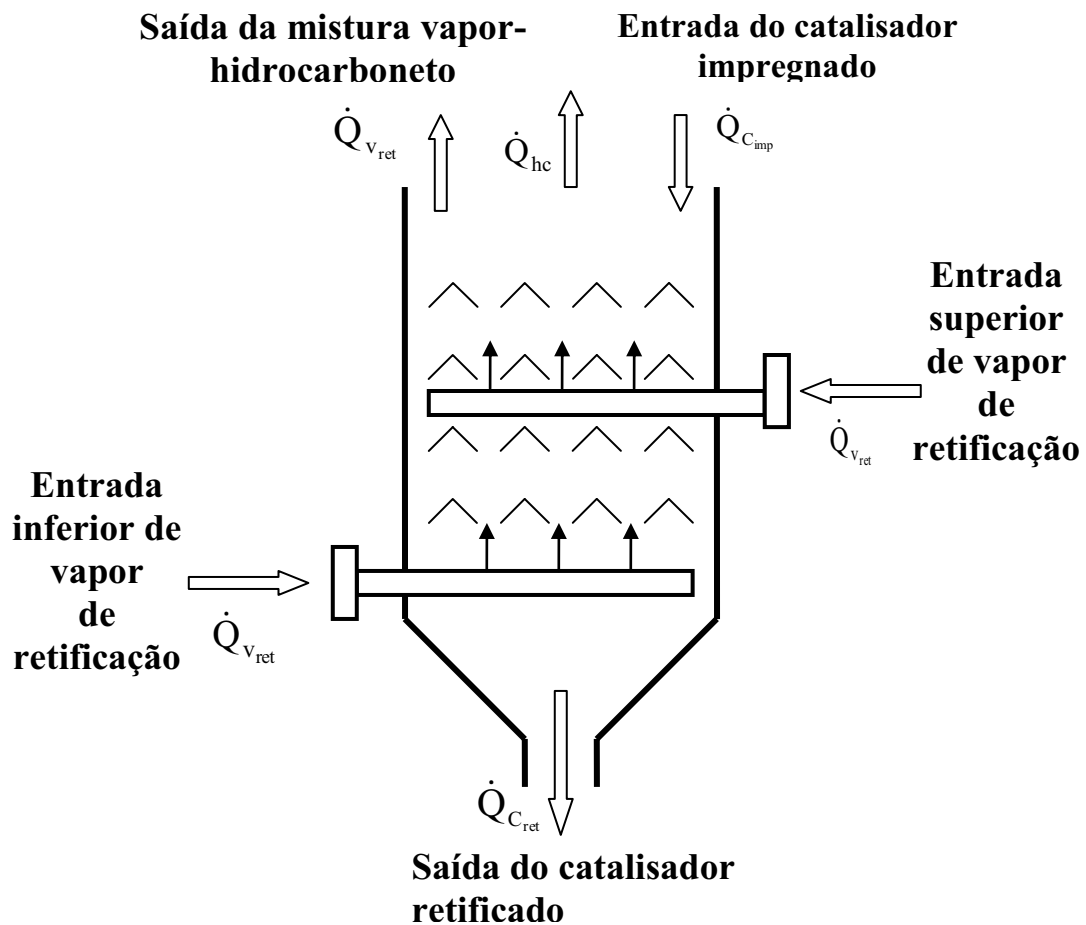


Figura 19: Modelo esquemático de um *stripper*

$$\sum_e \dot{m}_e = \dot{m}_{C_{imp}} + \dot{m}_{v_{ret}} \quad (5.49)$$

Sabe-se que parte da massa que sai do *stripper* para o vaso de separação representa a parcela de coque solúvel e de vapor que entra para a retificação na parte inferior; o fluxo de massa é composto basicamente pelo catalisador impregnado contendo parte de hidrocarboneto e de coque que não saíram no processo de retificação. O fluxo de massa que sai do *stripper* pode ser representado pela equação (5.50).

$$\sum_s \dot{m}_s = \dot{m}_{cat_{ret}} + \dot{m}_{v_{ret}} + \dot{m}_{Cq} \quad (5.50)$$

Na análise do *stripper* considera-se que o balanço de Primeira Lei da Termodinâmica é realizado excluindo a parte da linha de transmissão do catalisador retificado supondo que a temperatura do catalisador que chega à fase densa do regenerador esteja a uma temperatura muito próxima ao dos gases do regenerador, sendo que a linha de transmissão do *stripper* até a fase densa de regeneração não é considerada nestes cálculos. Neste caso o balanço de energia é determinado no volume de controle cinco (VC6). Aplicando a primeira lei da termodinâmica e efetuando um balanço de calor obtém-se a equação (5.51).

$$\sum_i^n \dot{Q}_e = \Delta \dot{Q}_{Vret} + \dot{Q}_{Cimp} \quad (5.51)$$

O fluxo de calor que entra no *stripper* é a soma de todos os calores dos fluxos quentes associados às transformações que ocorrem no regenerador. Logo, parte do calor contida pelos gases do regenerador, e que são transferidos para o *stripper* ajudando a solubilizar o coque parcialmente. O fluxo de calor que deixa o *stripper* através de um fluxo mássico é dado pela equação (5.52).

$$\dot{Q}_{Ss} = \dot{Q}_{CH} + \dot{Q}_{Cret} \quad (5.52)$$

#### 5.4.2 Equilíbrio térmico no *stripper*

Da mesma forma que acontece no *riser*, os fluxos de calor que se encontram no *stripper* se misturam, tendo como consequência uma mistura sólida/gasosa formada pelo vapor de retificação e pela mistura de hidrocarbonetos e catalisador.

Parte dos hidrocarbonetos e dos vapores gerados formados e /ou liberados no processo de retificação podem consumir calor fazendo com que a temperatura do meio reacional diminua, havendo um segundo equilíbrio na parte superior do vaso separador onde se depositam os vapores de retificação os hidrocarbonetos formados no *riser* e os e parte do coque arrastados pela carga de vapor.

Como a maior parte do *stripper* se localiza dentro do regenerador, supõe-se que parte da energia gerada no regenerador é absorvida pelo *stripper*. Aplicando-se a

equação (5.1) e (5.2) para o cálculo os fluxos de calor de cada substância obtém-se a equação (5.53).

$$\dot{Q}_i = \dot{m}_i \cdot C_{p_i} \cdot (T_{ei} - Tr) \quad (5.53)$$

sendo que  $i$  correspondente a cada espécie que entra no FCC. Para as espécies conhecidas em que se pode avaliar a entalpia, como o caso do vapor de água e do ar, empregou-se a equação (5.54).

$$\dot{Q}_i = \dot{m}_i \cdot (h_{ei} - h_r) \quad (5.54)$$

na qual  $h_{ei}$  é a entalpia de cada espécie conhecida que entra no FCC.

De forma análoga foram obtidas as comparações entre os fluxos de calor na saída do FCC, levando-se em consideração as substâncias que não sofrem alteração durante o processo; obtiveram-se tais fluxos através das equações (5.55) e (5.56).

$$\dot{Q}_i = \dot{m}_i \cdot C_{p_i} \cdot (T_{si} - Tr) \quad (5.55)$$

Os fluxos de calor de substâncias puras que saem dos volumes de controle e que são conhecidas serão dados de acordo com a equação (5.56).

$$\dot{Q}_i = \dot{m}_i \cdot (h_{si} - h_r) \quad (5.56)$$

O equilíbrio térmico no *stripper* é definido pelas quantidades de calor do catalisador contaminado que entra pela parte superior do mesmo e que entra em contato como vapor de retificação na sua parte central:

O fluxo de impregnada na superfície do catalisador se divide em fluxos de massa de hidrocarbonetos ( $\dot{m}_{hidl}$ ) e de coque ( $\dot{m}_{Cq}$ ) como e demonstrado na equação (5.48)

Uma parcela da massa de coque impregnada no catalisador é deslocada pelo fluxo de massa do vapor e o restante vai para a parte inferior do *stripper* e segue para uma linha de transmissão que vai para o regenerador.

Numa única etapa a massa de vapor retificado que se encontra a uma temperatura mais baixa entra no *stripper* e se mistura a massa do catalisador retificado a uma temperatura mais alta (Figura 20).

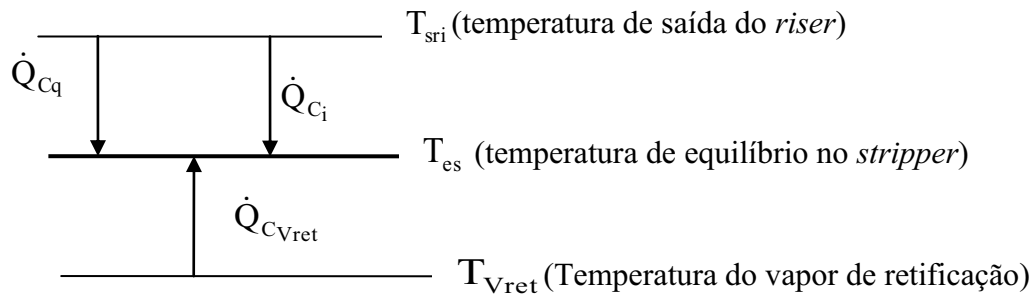


Figura 20 – Equilíbrio térmico no *stripper*

$$T_{psvs} = \frac{(m_c \cdot Cp_c + m_{cq} \cdot Cp_{cq} + m_{hid1} \cdot Cp_{hid1}) \cdot T_{sri} + (m_{hid2} \cdot Cp_{hid2} + m_{Vret} \cdot Cp_{Vret}) \cdot T_{ev}}{m_c \cdot Cp_c + m_{cq} \cdot Cp_{cq} + m_{hid1} \cdot Cp_{hid1} + m_{hid2} \cdot Cp_{hid2} + m_{Vret} \cdot Cp_{Vret}} \quad (5.58)$$

## 6 ANÁLISE DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

### 6.1 Introdução

A exergia é conhecida como a energia disponível, ou seja, o máximo de trabalho teórico possível de ser obtido pelo sistema combinado à medida que o sistema entra em equilíbrio químico e mecânico com o meio ambiente que se utiliza, ou seja, a energia útil. Quando convertida em trabalho a exergia é a energia disponível que é aproveitada ou convertida em trabalho.

No caso estudado em uma unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado (UFCC) a disposição física de seus componentes se divide em consumidores e geradores de energia. Grande parte da energia térmica utilizada no FCC é gerada no regenerador de catalisador, onde o coque que está impregnado na superfície do catalisador retificado é queimado gerando parte da energia necessária para suprir o processo de craqueamento. Parte desta energia é deslocada para o *riser*, para o vaso regenerador e grande parte é deslocada com a massa de gás que sai do regenerador conhecida como gás do regenerador, ou gás da combustão ( $G_{reg}$ ), e ainda uma pequena parcela da energia é perdida através da retirada de catalisador e outra pela superfície da própria estrutura de regeneração.

Pode-se denominar de exergia para este caso a energia disponível para que se faça o processo de craqueamento em condição de operação no próprio FCC.

A energia térmica contida nos gases de combustão pode ser convertida em energia útil ao se utilizar trocadores de calor com a finalidade de pré-aquecer os vapores que serão utilizados no processo, assim como aquecer o catalisador que entra no processo ou utilizando algum método que aproveite o potencial químico dos gases inflamáveis que ainda estão agregados aos gases de combustão e que podem ser separados por processos químicos ou físicos.

Logo, a energia disponível na queima incompleta do coque no processo de regeneração resulta em uma grande quantidade, esta energia poderia ser utilizada na troca de calor para que se preservasse a exergia no sistema, que segundo os conceitos de Moran e Shapiro (2002) está sendo destruída a medida que abandonamos recursos energéticos que ainda poderiam ser aproveitados

Observa-se que o propósito inicial de todo processo de regeneração é a limpeza e a restauração das atividades do catalisador, sendo que, para este caso a energia gerada é uma consequência do processo de limpeza.

Uma das formas de se obter vantagens em relação a este fato é tentar aproveitar esta energia, e neste trabalho pretende-se indicar a quantidade de energia que poderia ser recuperada e utilizada de forma útil.

## 6.2 Conceito de Exergia

Para que haja uma avaliação da energia que poderia ser aproveitada e da energia que não pode ser resgatada utilizou-se o conceito de exergia.

De acordo com Rivero (2002), a exergia é calculada usando-se a equação (6.1):

$$Ex = (H - H_0) - T_0 \cdot (S - S_0) \quad (6.1)$$

O subscrito 0 indica a temperatura, a pressão, a composição na condição do meio. Pode-se considerar a exergia como uma medida da qualidade da energia, de sua capacidade de realizar trabalho ou da potencialidade de realizar trabalho que a ela é aplicada. O primeiro termo entre parênteses representa a energia total, o segundo termo representa a energia não utilizada, ou seja, aquela com a qual não se pode realizar trabalho denominada energia perdida ou anergia.

Pode-se perceber através da equação (6.1) que a exergia leva em consideração a variação de entalpia e de entropia de um estado inicial da substância com o seu estado quando em equilíbrio com o estado da sua vizinhança, isto é, um ambiente em que as condições de equilíbrio servem de referência.

No caso do FCC a análise será feita com os gases de combustão gerados no processo de combustão do coque no aproveitamento da energia gerada no segundo estágio de regeneração que tem como objetivo promover as transformações que ocorrem no *riser*.

A exergia mostrada na equação (6.1) pode ser reescrita levando-se em consideração o estado das substâncias a serem analisadas dentro do processo em que estão sendo estudadas.

As substâncias que estão sendo analisadas são os gases de regeneração em que se pode observar um a grande liberação de energia que neste caso funciona como um dos principais fatores na obtenção de um equilíbrio térmico favorável as transformações que ocorrerão.

A exergia definida por Rivero (2002) é também analisada por Moran e Shapiro (2002), sendo definidos dois tipos de exergia que completam a quantidade de energia útil que podem ser verificadas neste processo.

O primeiro tipo de exergia pode ser definido como a exergia física ou termodinâmica, que leva em conta os fatores físicos com os quais o processo de regeneração é envolvido. O segundo tipo de exergia leva em conta o processo de transformação e a reação a qual o mesmo foi submetido, havendo a possibilidade do sistema realizar um trabalho útil.

A exergia física pode ser reescritas para os gases da regeneração através da equação 6.2.

$$Ex = \dot{m} \cdot [(h - h_0) - T_0 \cdot (s - s_0)] \quad (6.2)$$

Para uma mistura de gases a exergia física será definida pelo somatório da exergia de cada gás, mostrado na equação (6.3).

$$Ex^f = \sum_i \dot{m}_i \cdot [(h_i - h_{i_0}) - T_0 \cdot (s_i - s_{i_0})] \quad (6.3)$$

A exergia química pode ser alterada e reescrita para gases do regenerador de acordo com as condições em que estas substâncias estejam dispostas no momento em que as mesmas saem do regenerador.

### 6.3 Análise exergetica para os gases da combustão (regeneração)

As substâncias ao saírem do regenerador possuem altas temperaturas pode-se, sendo assim, pode-se considerá-las como gases ideais, e com esta consideração pode-se escrever a equação da exergia química através da equação (6.4).

$$\bar{e}_i^{\text{qui}} = R \cdot T_0 \cdot \sum_i y_i \cdot \ln\left(\frac{y_i}{y_i^e}\right) \quad (6.4)$$

na qual  $R$  é a constante universal dos gases e  $T_0$  é a temperatura do meio ambiente e  $C$  e  $C_i^o$  simbolizam a fração molar do componente  $i$  na mistura e no ambiente a pressão e temperatura atmosférica. Para uma mistura de gases a equação (6.4) pode ser reescrita resultando na equação 6.5.

$$e^{\text{qui}} = \sum_i y_i \cdot \bar{e}_i^{\text{qui}} + R \cdot T_0 \cdot \sum_i y_i \cdot \ln(y_i) \quad (6.5)$$

$$Ex^{\text{qui}} = \sum_i m_i \cdot y_i \cdot \bar{e}_i^{\text{qui}} + R \cdot T_0 \cdot \sum_i m_i \cdot y_i \cdot \ln(y_i) \quad (6.6)$$

A exergia total pode ser considerada como a soma das exergias calculadas para os gases que saem do regenerador através da equação (6.7)

$$Ex = Ex^{\text{fi}} + Ex^{\text{qui}} \quad (6.7)$$

### 6.4 Eficiência energética no *riser*

Citado neste trabalho como sendo o coração do processo de conversão, o *riser* que é um reator onde há a maior troca de energia entre substâncias como já foi visto e citado anteriormente no item 5.1.1.4, sendo que neste item as trocas de energia entre o catalisador e o vapor atenuam a quantidade de energia que chega ao processo e a própria transição do catalisador para o processo de conversão leva uma parcela inicial da energia para fora do sistema.

Uma forma que pode ser utilizada para avaliar esta quantidade de energia perdida durante este processo é através da análise energética no *riser*.

A análise energética consiste em analisar inicialmente a eficiência em termos de taxa de energia ( $\varphi$ ) que segundo a equação (6.8) representa a relação entre a energia que entra no *riser* e a energia que é utilizada para que ocorram as transformações.

$$\varphi_{ri} = \frac{\dot{m}_{GS} \cdot (\Delta H_{ebGS})}{\sum Q_{er}} \quad (6.8)$$

sendo  $\dot{Q}_{er}$ , o fluxo de calor que entra no *riser* e  $\varphi_{ri}$  a eficiência em termos de taxa de energia que entra no *riser*.

A taxa de eficiência em termos de energia pode ser calculada no regenerador utilizando a equação (6.9) resultado da equação (5.44) pela equação (5.43).

$$\varphi_{reg} = \frac{\dot{Q}_{catrs}}{\dot{Q}_{greg}} \quad (6.9)$$

Para efetuar a análise de taxa de eficiência térmica nos componentes do FCC utilizou-se como parâmetro de comparação os fluxos de calor que ingressam no mesmo, estabelecendo uma relação entre a energia consumida, ou seja, a que entra no processo e/ou é produzida e a energia que será utilizada pelo processo.

A análise é feita em ambos os processos, na conversão e na de regeneração e, neste caso, a eficiência em taxa de energia, para este caso é estabelecida pela equação (6.8) e (5.9). Para a regeneração:

$$\varphi_{reg} = \frac{\dot{m}_{GS} \cdot (\Delta H_{ebGS})}{\eta_{H_2O} \cdot \Delta H_{H_2O} + \eta_{CO} \cdot \Delta H_{CO} + \eta_{CO_2} \cdot \Delta H_{CO_2} + \eta_{CH_4} \cdot \Delta H_{CH_4}} \quad (6.10)$$

A eficiência exergética pode ser definida pela equação (6.9) dada em função da temperatura de início da reação, da temperatura de entrada do equilíbrio térmico entre os fluxos que participam da reação e da temperatura da vizinhança ao redor da unidade analisada (temperatura ambiente,  $T_0$ ).

$$\Psi = \Phi \cdot \left( \frac{1 - T_0 / T_{IC}}{1 - T_0 / T_{Creg}} \right) \quad (6.11)$$

A análise exergética nos mostra que quanto mais a temperatura de equilíbrio for próxima entre os fluxos que alimentam o *riser* e a temperatura de conversão, melhor será a eficiência exergética e menor será o gasto relativo de energia no processo.

## 7 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A transferência de calor em uma unidade de FCC é uma das partes mais complexas, cuja compreensão envolve o conhecimento de cada fluxo de massa e a natureza de cada elemento dentro da unidade levando-se em conta as transformações em cada etapa do processo.

Uma das funções principais do estudo dos fluxos de calor na unidade de FCC é manter uma quantidade de energia ótima para preservar a conversão das moléculas de gasóleo em gasolina, óleo diesel, GLP e coque, com a finalidade de que esta produção seja melhorada. Outra função do estudo dos fluxos de calor na unidade de FCC é preservar a atividade do catalisador durante a sua utilização de tal forma que não seja ultrapassada uma quantidade de energia térmica necessária para degradar o catalisador, sendo o objetivo manter o funcionamento ótimo do catalisador e estabelecer condições de estabilidade do catalisador.

A unidade de FCC transfere calor com sua própria estrutura e com o meio ambiente, e dentro de sua estrutura predominam os fluxos de calor que são levados juntamente com os fluxos mássicos para cada componente de sua estrutura. O material mais interessante quando se analisa fluxos de calor dentro da unidade de FCC é o catalisador, que é inicialmente responsável pelas transformações que ocorrem no *riser* através da energia que o mesmo absorve durante seu percurso dentro do FCC.

O segundo e importante material que é utilizado no processo de craqueamento é a água, que participa em todas as etapas do processo no estado de vapor e é necessária em todo processo de transporte, no controle da temperatura nos componentes do FCC e na separação do catalisador dos componentes mais voláteis que aparecem após a transformação no *riser*.

O terceiro e último elemento mais importante e que faz parte das transformações durante o processo de regeneração é o ar, que entra no processo para que haja um processo de combustão do coque resultante dos hidrocarbonetos e que se torna um elemento indesejável na superfície do catalisador.

As primeiras espécies citadas fazem parte dos elementos que não sofrem transformações em curto prazo, havendo possibilidade mesmo de serem recuperados e

reutilizados. O catalisador sofre um processo de regeneração e pode ser utilizado até que sua superfície porosa se torne irre recuperável dentro do processo; esta característica do catalisador de ser resistente a condições severas de pressão e temperatura determina a sua severidade, cuja ação faz com que sua atividade seja irrisória, e este é gradativamente substituído de forma a não afetar o processo. Entra em ação uma nova carga mássica de catalisador; a segunda espécie muito importante citada é a água que após ser utilizada passa por uma torre de destilação (fracionadora principal) fazendo com que a mesma possa ser reutilizada no processo de forma a ser recuperada de sua contaminação com hidrocarbonetos que, na maioria das vezes são mais voláteis e menos densos que a água.

O princípio da análise leva em conta o terceiro volume de controle, cuja função é adquirir uma quantidade de energia suficiente para gerar produtos a partir de uma substancia principal.

### 7.1 Análise do VC1

Na análise comparativa o funcionamento do FCC é mostrado em dois momentos distintos, utilizando a Tabela 8 que mostra os fluxos que entram e que saem do FCC entre dois momentos distintos de funcionamento, e estes momentos serão denominados de tempo um ( $t_1$ ) e tempo dois ( $t_2$ )

Tabela 8: Valores típicos de fluxos mássicos que entram em refinaria de grande porte

	<b>Tempo 1</b>	<b>Tempo 2</b>
SUBSTÂNCIAS	Quantidades (kg/h)	Quantidades (kg/h)
Ar (seco)	349711,30	345807,86
Gasóleo +ATR	544892,88	527903,84
Catalisador	3384134,24	3449610,00
Gases da regeneração	378108,27	377035,52
Gases de conversão	515467,74	498475,70
Vapor de arraste	527904,00	527904,00
vapor de atomização	4197,25	4197,25
Vapor de retificação	17978,74	17978,74
Umidade	5187,11	3158,95

Cada fluxo de massa que entra no FCC possui uma temperatura que está diretamente ligada ao rendimento e as transformações que ocorrem no mesmo, sendo que as massas, as pressões e as temperaturas dos vapores e do oxigênio são comuns nos dois processos

A Tabela 9 mostra as temperaturas nas entradas dos elementos comuns auxiliares na transformação nos dois momentos.

Tabela 9: Substância que entram no FCC.

SUBSTÂNCIAS	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)
AR	213	0,392
Catalisador novo (puro)	~50	----
Vapor de arraste	400	0,345
Vapor de atomização	400	0,345
Vapor de retificação	400	0,345

A Tabela 10 mostra apenas os fluxos mássicos médios que entram no FCC e suas temperaturas.

Tabela 10 – Fluxos mássicos e suas temperaturas

ESPÉCIES	Fluxo de massa (kg/h)	Temperaturas de entrada (°C)
Umidade do ar	3195,00	213
Ar (seco)	349711,30	213
Gasóleo + ATR		~320
catalisador puro (novo)	1000,00	50
Vapor de atomização	26880,80	400
Vapor de arraste	22130,49	400
Vapor de estabilização	4197,25	400

Com uma visualização geral do processo torna-se possível verificar a quantidade de energia gasta durante o processo. Aplicando as equações (5.52) e (5.53) calculam-se os valores de fluxo de calor com que cada espécie de entrada contribui para o funcionamento do FCC, o que pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11 – Fluxos de calor na entrada do FCC

ESPÉCIES	Fluxos de calor (kJ/h)	
	Instante t (1)	Instante t (2)
Umidade do ar	3313534,50	3276152,58
Ar (seco)	66620002,65	58907058,43
Gasóleo + ATR	160743398,80	155731632,80
catalisador puro (novo)	75000,00	75000,00
Vapor de arraste	85185257,49	85185257,49
Vapor de estabilização	70131505,52	73915818,38
Vapor de retificação	57006824,10	57006824,10
Total	456385002,8	443614515,60

A Tabela 12 apresenta os fluxos de massa na saída do FCC nos dois instantes considerados na análise. Verifica-se que as massas de gases que saem do regenerador são consequência da quantidade de gasóleo que entra no FCC.

Tabela 12 – Fluxos de massa na saída do FCC

ESPÉCIES	Fluxos de massa (kg/h)	
	Instante t (1)	Instante t (2)
Catalisador contaminado	1000,00	1000,00
Gases da combustão	378108,27	377035,52
Gases da conversão	560288,49	543299,39
Vapor de total no vaso separador	67000,19	67000,19
Vapor de estabilização	4197,25	4197,25

Fonte: Petrobras (2008)

Os fluxos de calor que são liberados podem ser observados na Tabela 13. Embora a massa de gasóleo seja maior no instante t (1), o fluxo de calor é maior no instante t (2), que demonstra que a energia poderia ser aproveitada de melhor no segundo instante.

Tabela 13 – Fluxos de calor na saída do FCC

ESPÉCIES	Fluxos de calor (kJ/h)	
	Instante t (1)	Instante t (2)
Catalisador contaminado	175000,00	175000,00
Gases de combustão	217412257,60	216795426,30
Gases de conversão	198902392,00	192871283,80
Vapores no vaso separador	212524587,70	209710579,90
Vapor de estabilização	13301085,25	12600144,50
TOTAL	642315322,5	632152434,4

A avaliação do consumo de energia pode ser observada em cada instante, estabelecendo a diferença entre os fluxos que entram e que saem do FCC (VC1). A diferença de energia pode determinar a quantidade de energia que é exigida no primeiro volume de controle. Aplicando-se a equação (5.1), para  $\Sigma \dot{Q}_e = 456009277,1$  kJ/h e  $\Sigma \dot{Q}_s = 642315322,5$  kJ/h, tem-se como resultado o valor de  $\dot{Q}_p = 186306045,4$  kJ/h, sendo  $\dot{Q}_p$  a quantidade de energia do processo. Observa-se que é gerada uma quantidade de energia excedente, e o grande diferencial pode ser observado com a formação dos gases no regenerador, segundo a Tabela 13.

## 7.2 Análise do VC2

Na análise do segundo volume (VC2) verificam-se os fluxos de energia no *riser* e no vaso separador; os fluxos de calor são apresentados na Tabela 14 levando-se em consideração os dois instantes distintos.

Tabela 14 – Fluxos de calor no processo de conversão

ESPÉCIES	Fluxos de calor (kJ/h)	
	Instante t (1)	Instante t (2)
Catalisador puro (novo)	3313534,50	3276152,06
Catalisador regenerado	66620002,65	58907058,43
Gasóleo + ATR	160743398,8	155731632,8
Vapor de arraste (v7)	295000	295000
Vapor de estabilização catalisador (novo)	85185257,49	85185257,49
	70131505,52	73915818,38
Total	456605002,8	456009277,1

Para a análise deste volume de controle se observa a energia consumida em todo o processo de conversão caracterizado pelo vaso separador e pelo *riser*, incluindo a parte em que ainda podem ocorrer tais conversões, ou seja, durante o processo de separação no vaso separador.

## 7.3 Análise do VC3

Através da Tabela 14 pode-se perceber também uma relação direta entre os fluxos de calor e a entrada de massa do gasóleo; quanto maior for o fluxo de gasóleo a ser convertida, maior será a energia que será empregada durante o processo.

A Tabela 15 apresenta os fluxos de calor que entram no processo de regeneração caracterizado pelo VC3, sendo que os fluxos de hidrocarbonetos são difíceis de serem contabilizados, uma vez que estes podem ser formados durante o processo de separação.

Tabela 15 – Fluxos de calor do VC3

ESPÉCIES	Fluxos de calor (kJ/h)	
	Instante t (1)	Instante t (2)
Ar (seco)	66014721,16	66014721,16
Vapor de retificação	59923124,97	58800168,07
Água (umidade do ar)	8791371,30	14435749,27
Mistura 1	2355101385,00	2320905761,00
<b>TOTAL</b>	<b>2489830602,43</b>	<b>2460156399,50</b>

Na Tabela 16 verifica-se que os componentes que circulam no processo usualmente possuem grande quantidade de calor, logo a diferença pode ser observada na presença de água no processo de regeneração, sendo que a umidade do ar possui grande contribuição no consumo de energia pelo sistema.

Tabela 16 – Fluxos de calor do regenerador

ESPÉCIES	Fluxos de calor (kJ/h)	
	Instante t (1)	Instante t (2)
Catalisador gasto	4992000,00	4992000,00
Catalisador regenerado	1721621433,00	1689358319,00
Mistura 4	8336880,52	8197799,63
Gases do regenerador	267417076,80	267417076,80
<b>TOTAL</b>	<b>2002367390,32</b>	<b>1969965195,43</b>

Aplicando a diferença entre os fluxos de calor em cada volume de controle estudado verificam-se os pontos onde pode ocorrer maior consumo de energia e por consequência as maiores perdas associadas ao processo.

Verifica-se que no processo de regeneração do catalisador, determinado pelo VC3, as perdas são maiores devido à umidade do ar que normalmente interfere de forma negativa no consumo de energia, logo, atenua a quantidade de energia no regenerador.

No processo de conversão determinado pelo VC2, a quantidade de energia gasta com o propósito de promover a conversão no *riser* é menor do que a necessária, o que demanda uma quantidade adicional de energia de fora do sistema vindo principalmente dos vapores. Pode-se, no entanto, verificar de forma mais apurada, as unidades dentro do FCC responsáveis diretamente pela conversão do gasóleo e pela regeneração do catalisador.

#### 7.4 Análise do VC4

Na análise do volume de controle quatro (VC4), observa-se a necessidade de visualizar a quantidade de energia que é gasta durante o processo de conversão e a interferência da energia na formação dos produtos de interesse comercial.

Um dos fatores mais importantes na análise do *riser* é a conversão do gasóleo, sendo que a temperatura em que a mesma ocorre pode ser determinada analisando-se os fluxos de entrada no *riser* conforme as equações (5.24) a (5.33).

Através da temperatura inicial de conversão ( $T_{ic}$ ) é possível demonstrar a quantidade de calor que é necessária para mudar ou melhorar o processo de conversão. Aplicando-se a temperatura inicial de conversão sobre o processo, observa-se a influência da mesma sobre a decomposição do gasóleo; observa-se também a influência da temperatura de cada instante.

Num processo normal de decomposição de gasóleo no *riser* procuram-se valores onde se possa observar maior produção de gasolina e menor produção de coque; sendo assim, o coque passa a ser considerado inicialmente como um produto indesejável durante o processo, ou seja, o objetivo é converter o gasóleo ao máximo em gasolina.

Usualmente a concentração dos produtos formados durante o processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado pode ser modelada de acordo com as equações (5.17) a (5.20). Na equação (5.17) observa-se a conversão do gasóleo em função da altura do *riser*, conforme Figura 21. À medida que o gasóleo sobe pela estrutura do *riser*, o mesmo ganha energia e começa a se decompor em outros produtos. Através da equação (5.18) observa-se a formação da gasolina conforme

Figura 22. À medida que o gasóleo se decompõe a gasolina aparece, sendo que a gasolina é o principal produto de interesse na unidade do *riser*.

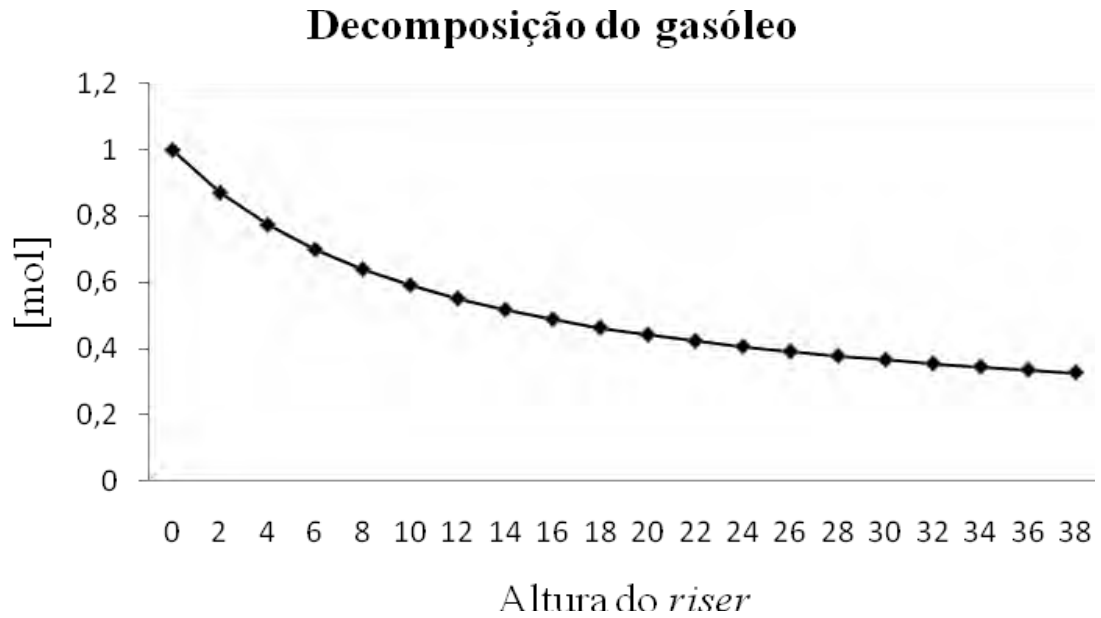


Figura 21– Conversão do gasóleo

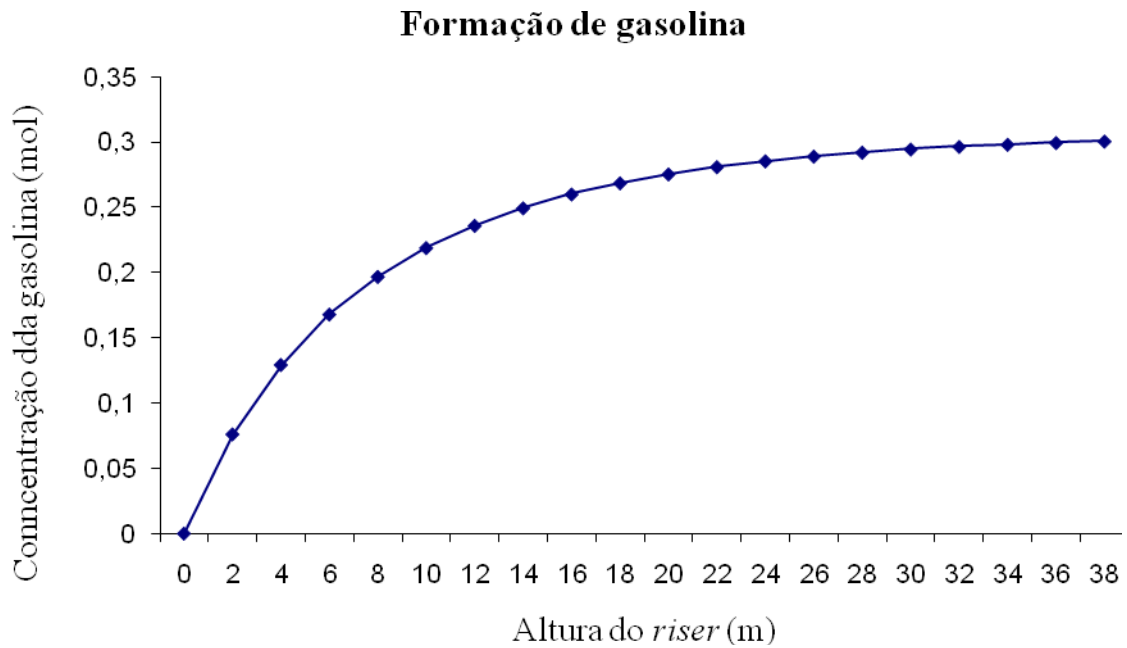


Figura 22 – Formação da gasolina

A concentração dos gases leves que se formam com a decomposição do gasóleo também pode ser observada na Figura 23.

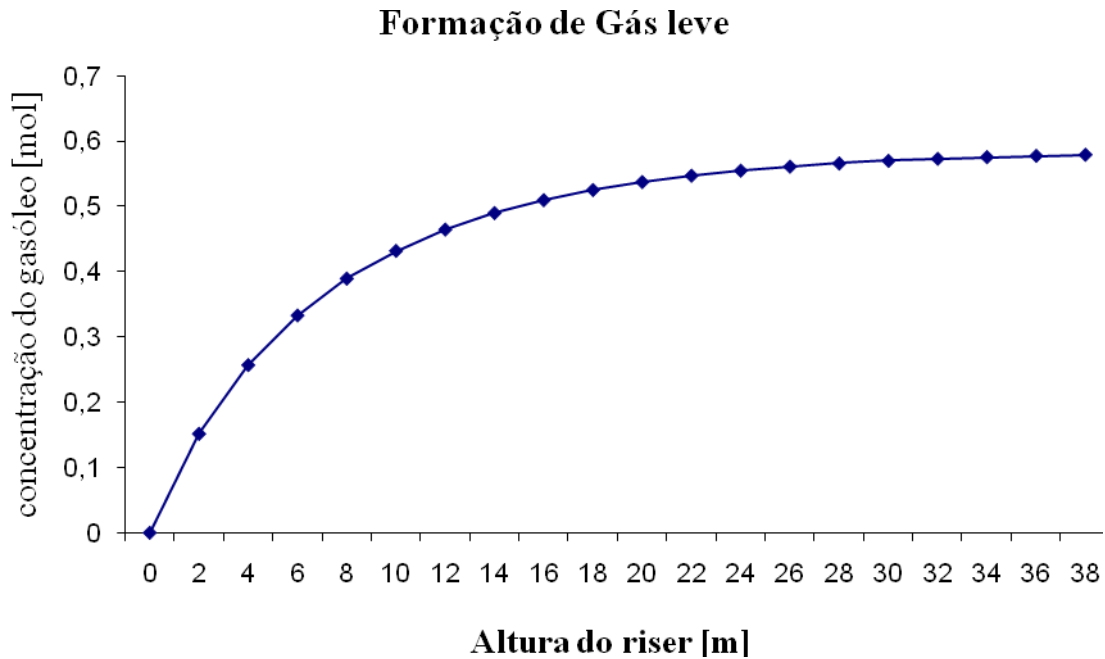


Figura 23 – Formação do gás leve no riser

O produto de menor interesse, o coque, forma-se com a decomposição térmica do gasóleo e de outros produtos e a sua formação pode ser observada na Figura 24.

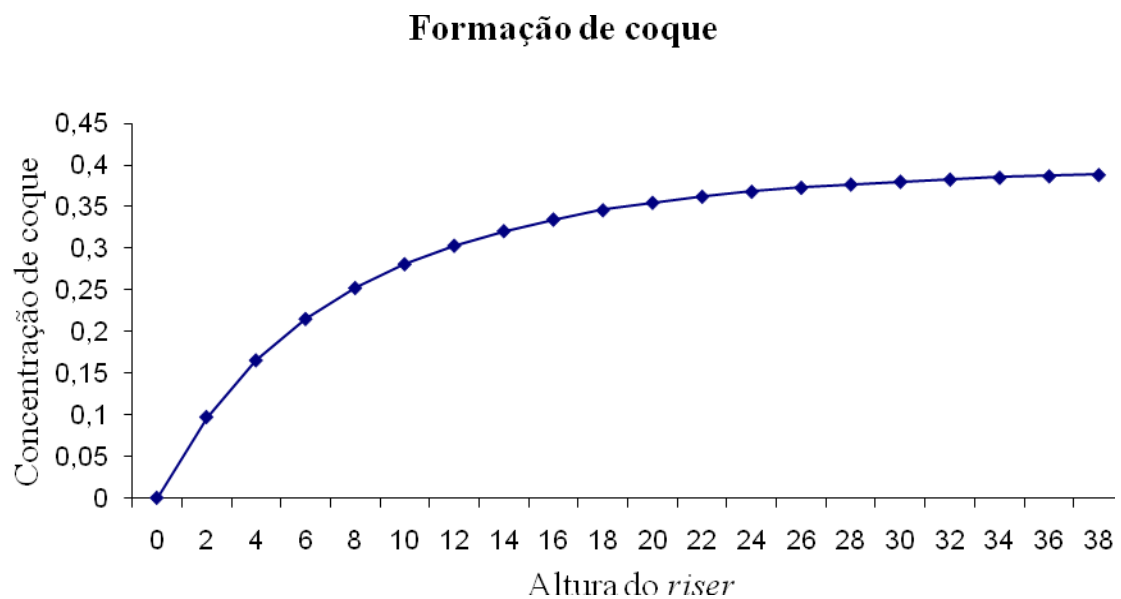


Figura 24 – Formação do coque no riser

De forma geral observa-se a formação de cada componente dentro do *riser* de acordo com a Figura 25.

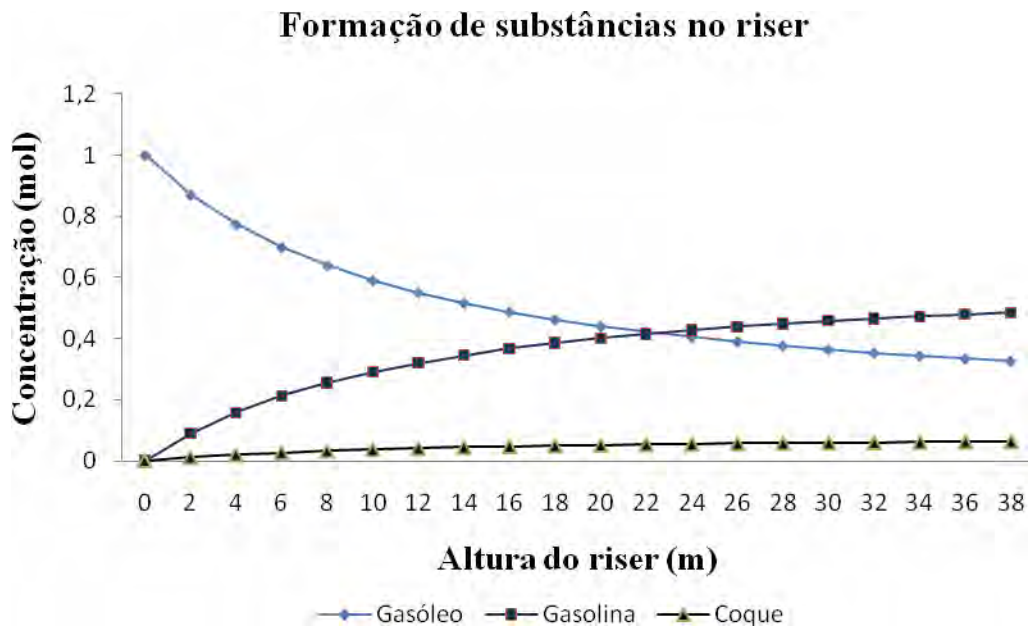


Figura 25 - Formação de substâncias no FCC

Durante o processo de conversão, as concentrações dos produtos sofrem mudanças que podem ser negativas ou positivas, de acordo com a forma e com as necessidades do sistema. A conversão é feita com o aproveitamento da energia que vem do regenerador e com o auxílio da energia fornecida por fontes externas, o que faz com que os fluxos de calor se tornem tão importantes durante este processo.

O balanço de calor mostrado pelas equações (5.24) a (5.33) ressaltam a importância da seqüência de trocas de calor até chegar à equação (5.33), que determina a temperatura em que começam as decomposições térmicas do gasóleo.

De acordo com Mircea *et al.* (2002), a influência que a temperatura exerce sobre o sistema pode ser melhorada conhecendo as frações mássicas e os modelos cinéticos; Sungugun (2003) demonstra as equações cinéticas que mostram a formação de produtos de vários aglomerados de cadeias carbônicas (*lumps*).

Utilizando a mesma metodologia de análise de Abul-Hamayel (2003), associada às equações de conversão mostradas por Nayak (2005), apresentam-se os gráficos de conversão que investigam a influência da temperatura no processo de

conversão no *riser*; foram feitas também as análises dos fluxos de calor e a interferência dos mesmos na temperatura. As equações transcendentais obtidas nas equações (5.25) a (5.30) e posteriormente na equação (5.33) foram solucionadas utilizando-se o LINGO versão 7; com valores de capacidade calorífica do vapor submetidos às restrição da equação (5.34) obteve-se a temperatura de operação por volta de 860 K no instante 1 e para 847 K no instante 2.

O programa LINGO 7, que corresponde a um *software* matemático, pode ser aplicado em análises numéricas dentro de processos foi utilizado como propósito de descobrir as temperaturas de equilíbrio no *riser*, no vaso separador e no *stripper*.

As equações (5.32), (5.58) e (5.63) são equações transcendentais em que a temperatura afeta a capacidade calorífica das substâncias envolvidas na troca de calor.

Observa-se que para cada equação o vapor participa com uma parcela muito importante e que nestes processos determinam as quantidades de calor que serão trocadas.

Para a alimentação do setor de conversão o LINGO pode ser utilizado com o propósito de descobrir a temperatura de equilíbrio no começo das transformações que ocorrem na estrutura do *riser*.

Na etapa de separação que compõe o final do processo de conversão o LINGO 7 é utilizado para descobrir a temperatura mais adequada em que ocorre o equilíbrio térmico no domo do vaso de separação entre o vapor de retificação e os gases formados .

No *stripper*, o LINGO 7 é utilizado para determinar a temperatura de equilíbrio na estrutura assim como as quantidades de calor que são utilizadas para determinar as quantidades de calor absorvidas pelo catalisador retificado.

Constatou-se que na maior temperatura a conversão foi maior para o consumo de gasóleo e para a formação de gás leve, porém, a temperatura menor apresentou uma maior formação de gasolina, tal como se pode observar nas Figuras 26 e Figura 27.

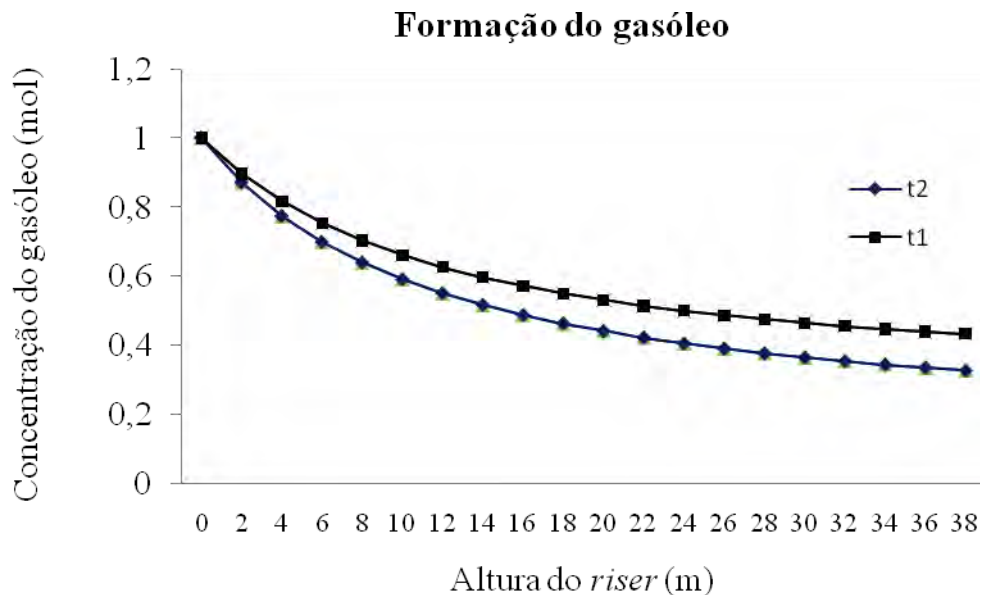


Figura 26: Gráfico comparativo da formação do gasóleo

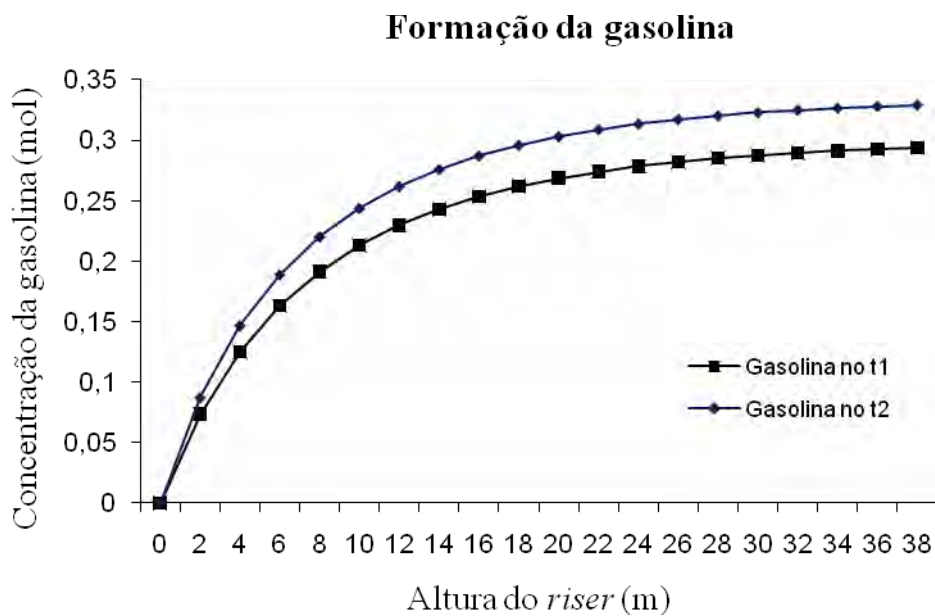


Figura 27- Gráfico comparativo da formação de gasolina

Pode-se observar que o maior diferencial encontra-se na formação do gás leve, porém, o coque não difere muito nos dois momentos, como mostram as Figuras 28 e 29.

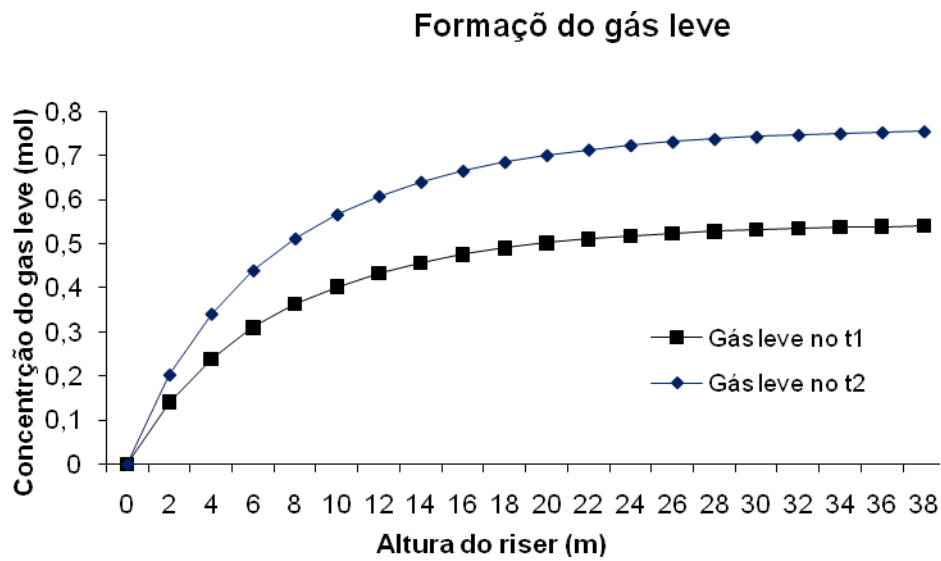


Figura 28 – Comparação na formação do gás leve

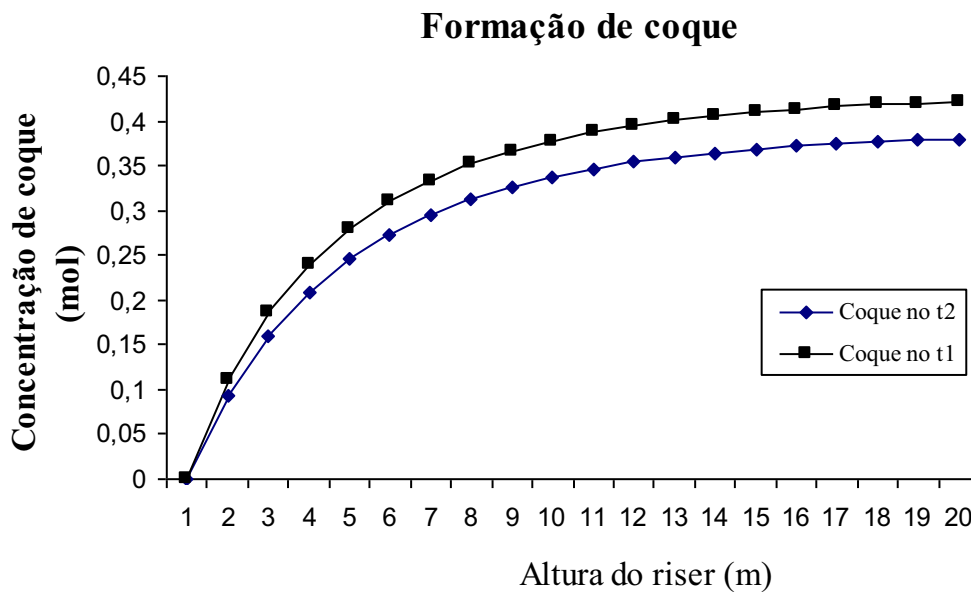


Figura 29 – Comparação na formação do coque

No processo de regeneração do catalisador analisou-se o regenerador e o *stripper*. Verificaram-se as quantidades mássicas na saída do regenerador típicas de uma indústria petroquímica, mostrada na Tabela 17.

Tabela 17 – Gases na saída do regenerador

ESPÉCIES	Fluxos de massa (kg/h)	
	Instante t (1)	Instante t (2)
<b>CH<sub>4</sub></b>	645,1	389,19
<b>CO</b>	33799,2	32998,73
<b>CO<sub>2</sub></b>	60854,3	62986,08
<b>H<sub>2</sub></b>	51,3	48,65
<b>H<sub>2</sub>O</b>	17219,03	18459,41
<b>N<sub>2</sub></b>	264466,594	244286,489
<b>TOTAL</b>	<b>377035,524</b>	<b>357928,169</b>

Fonte: Petrobras (2008)

A energia formada no processo de regeneração pode ser verificada na Tabela 18 através da utilização das equações (5.35) e (5.36) para dióxido e o monóxido de carbono respectivamente. As demais espécies formadas durante o processo podem ser calculadas diretamente com a variação da entalpia, pois não se sabe a natureza da formação das mesmas.

Tabela 18 – Fluxo de calor no regenerador

ESPÉCIES	Fluxos de calor (kJ/h)	
	Instante t (1)	Instante t (2)
CH <sub>4</sub>	3029293,07	1827598,338
CO	133926116,60	130754156,20
CO <sub>2</sub>	546330845,00	565469523,30
H <sub>2</sub> O	261524243,70	231857653,8
<b>TOTAL</b>	<b>944810498,40</b>	<b>929908931,60</b>

As equações (6.3) a (6.6) foram utilizadas para determinar a exergia total dos gases da combustão, a partir dos valores da Tabela 19, obtendo-se os seguintes resultados:

- No instante1, t(1):  $Ex_1=164237614,13$  kJ/h;

- No instante2, t(2)  $Ex_2= 976788357,08$  kJ/h.

Tabela 19 – Grandezas físicas do processo

Locais	Pressão (MPa)		Temperatura (°C)	
	t(1)	t(2)	t(1)	t(2)
Entrada de ar no regenerador	0,386	0,386	213	213
Saída dos gases de combustão	0,160	0,160	675	647
Entrada de vapores	0,345	0,345	400	400
Vapor de estabilização	0,323	0,314	~430	~430
Entrada do <i>riser</i>			575	563
Saída do <i>riser</i>	0,323	0,314	513	510
Saída do vaso separador	0,323	0,314	430	420

Fonte: Petrobras (2008)

Em ambos os instantes há uma quantidade considerável de energia disponível, porém, no instante 2 há um maior potencial para aproveitamento da energia.

No processo de regeneração a energia gerada é dada na Tabela 18 e comparados a valores transportados pelo catalisador na Tabela 14 e a eficiência de taxa de energia para os dois instantes distintos podem ser dadas segundo os resultados nos instantes 1 e 2.

Sabe-se que parte da energia gerada durante a queima do coque no processo de regeneração é absorvida pelo *riser* e esta se torna importante para que haja a conversão. Utilizando-se as equações (6.6) e (6.7) e a equação (5.28) e (5.29) com valores mostrados na Tabela 11, à exceção da presença do vapor de retificação, obtém-se a eficiência de taxa de energia no *riser* nos instantes 1 e 2.

$$\text{instante 1 (t}_1\text{): } \quad \varphi_{\text{reg}} = \frac{69933537,15}{944810498,40} = 0,07$$

$$\text{instante 2 (t}_2\text{): } \quad \varphi_{\text{reg}} = \frac{62183210,49}{929908931,60} = 0,066$$

O regenerador tem o papel inicial de oxidar a máxima quantidade de coque possível e posteriormente gerar energia para o processo de conversão, porém a energia gerada é muito superior que a energia que será utilizada para efetuar a remoção do coque.

No instante 1 (t1) 7 % da energia gerada é aproveitada enquanto no instante 2 (t2) 6,6% da energia é aproveitada, ou seja, observa-se que a diferença em se tratando de aproveitamento de energia é mínima, com um gasto maior de energia o processo 1,

$$\text{instante 1 (t}_1\text{): } \quad \varphi_{ri} = \frac{5448610 \cdot (125)}{2383620526} = 0,28$$

$$\text{instante 2 (t}_2\text{): } \quad \varphi_{ri} = \frac{527903,6006 \cdot (125)}{2157697747,5} = 0,03$$

A eficiência de taxa energética para o instante 1 ( $t_1$ ) mostra que 28% da energia que entra no *riser* é necessário para efetuar o processo de conversão, ou seja, 72% da energia é aproveitada para se estabelecer o equilíbrio térmico para prover o *riser* com uma temperatura de conversão necessária. No primeiro instante ( $t_1$ ) observa-se uma também vantagem no que diz respeito à conversão, o segundo processo tem menor eficiência termos de gasto energia.

Através da equação (6.7), a análise exergética pode ser realizada levando-se em consideração as temperaturas do catalisador no regenerador e no *riser*, sabendo-se que existe uma perda de energia no catalisador na passagem do mesmo para o *riser*.

$$\text{Instante 1: } \quad \psi = 0,28 \cdot \left( \frac{1 - 298/847}{1 - 298/1049,31} \right) \quad \psi = 0,25$$

$$\text{Instante 2: } \quad \psi = 0,03 \cdot \left( \frac{1 - 298/860}{1 - 298/916,98} \right) \quad \psi = 0,029$$

Das observações do processo, tem-se que:

- As quantidades de calor que são formadas durante o processo de regeneração podem ser mais bem aproveitadas como possíveis fontes de energia para a recuperação de calor devido à energia perdida;
- No *riser* as quantidades de energia utilizadas para conversão podem ser melhoradas com uma leve diminuição no processo de conversão de massa, e com o menor gasto de energia; por outro lado, a melhora na conversão pode ser obtida ao se aumentar a relação mássica entre o catalisador e gásóleo e, aumentar, como consequência, a temperatura média de operação sem que esta supere 870K;

- Constatou-se que a quantidade fixa de vapor que é utilizada em no processo em ambos os instantes podem ter temperaturas melhores sem que haja detrimento da carga catalítica, contanto que parte do vapor aproveite a passagem pelo processo de estabilização e seja reaproveitado no processo.

## 8 CONCLUSÃO

A unidade de craqueamento estudada demonstra que há alternativas de melhor aproveitamento de energia no processo de craqueamento. Durante o processo de craqueamento no *riser*, o gasto de energia pode ser melhorado com a adoção da diminuição do fluxo de massa de gás-óleo.

Outra melhoria que pode ser observada é o aproveitamento da energia através dos gases provenientes do processo de regeneração catalítica, cuja troca de energia entre os reagentes e os componentes inertes da reação que ocorre no regenerador torna o processo um tanto dispendioso no que diz respeito às perdas de energia e no reaproveitamento da energia perdida.

Ainda com o intuito de melhorar o processo, pode ser adotada a diminuição de inertes no processo de regeneração, melhorando a transferência de energia para o catalisador, tendo como consequência uma melhoria no processo de conversão; logo, concluiu-se que as melhorias propostas no trabalho que levam em consideração o aproveitamento de energia demonstram que há possibilidades de melhorar o processo de conversão térmica.

Como oportunidades para trabalhos futuros, recomendam-se:

- Aproveitamento dos gases do regenerador como fonte de geração de energia para a refinaria através da integração de processos e uso de ciclos de geração térmica;
- Controle da variação da quantidade de vapor a ser utilizada no processo de craqueamento de refinarias;
- Estudo da reciclagem dos gases do regenerador;
- Modelagem de um *stripper* de uma unidade de FCC;
- Controle computacional da injeção de vapores no FCC.

**REFERÊNCIAS:**

ABUL-HAMAYEL, M. A.. Kinetic modeling of high-severity fluidized catalytic cracking. **Fuel**, vol. 17, p.1113-1118, 2003.

ALI., H.; ROHANI, S.; CORRIOU, J. P.. Modelling and control of a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit. **Chemical Engineering And Processing**, Saskatoon, n. , p.401-412, 9 mar. 2002.

ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica, 2000, Disponível em: [http://www.aneel.gov.br/area.cfm?id\\_area=19](http://www.aneel.gov.br/area.cfm?id_area=19) .Acesso em 26 out. 2007.

BAPTISTA, C. M.I. A. et al. **DIAGNÓSTICO DO RETIFICADOR DA UNIDADE.** Rio de Janeiro:, 2002. Disponível em: [http://www2.petrobras.com.br/tecnologia2/ing/boletim\\_tecnico/v45\\_n3-4\\_jul-dez-2002/pdf/4.pdf](http://www2.petrobras.com.br/tecnologia2/ing/boletim_tecnico/v45_n3-4_jul-dez-2002/pdf/4.pdf)

BAY, D. et al. Simulation of FCC catalyst regeneration in a riser regenerator. **Chemical Engineering Journal**, Beijing, p. 97-109. 02 jun. 1998. Disponível em:

CARVALHO JR., A. J., MCQUAY, M. Q. **Princípios da combustão aplicada.** 2<sup>a</sup>ed. Florianópolis: Editora da Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.176p.

CERQUEIRA H.S., Batista C.M.L.A., Fusco J.M., **O que acontece no vaso “stripper” de uma UFCC?** Disponível em: [http://www.fccsa.com.br/upload/fccsa/arquivo/revista\\_47\\_port.pdf](http://www.fccsa.com.br/upload/fccsa/arquivo/revista_47_port.pdf) acesso em 20/04/2004

CÖRNER, F. **Fundamentos sobre gases combustíveis** – Disponível em: <http://www.krona.srv.br/display05.htm>. Acesso em 14 nov. 2007.

CRISTEA, M. V., AGACHI, S. P., MARINOIU, V., Simulation and model predictive control of a UOP fluid catalytic cracking unit. **Chemical Engineering And Processing**, Romania, n. , p.67-91, 9 mar. 2002.

DOE – Department of Energy. **Energy bandwidth for petroleum refining processes. Office of Energy Efficiency and Renewable Energy**. 2006. 40 p. Disponível em: [http://www1.eere.energy.gov/industry/petroleum\\_refining/pdfs/bandwidth.pdf](http://www1.eere.energy.gov/industry/petroleum_refining/pdfs/bandwidth.pdf). Acesso em: 18/06/2007.

**DOE – Department of Energy. Energy and environmental profile of US petroleum. Maryland: US DOE**. 1998. 124p. Disponível em: [http://www1.eere.energy.gov/industry/petroleum\\_refining/pdfs/bandwidth.pdf](http://www1.eere.energy.gov/industry/petroleum_refining/pdfs/bandwidth.pdf). Acesso em :26 out. 2007.

ENOS, J.L. **Technical progress and profits: process improvements in petroleum refining**. Oxford University Press, 2002.

ERTHAL, R.H., **Modelagem e simulação dinâmica de um conversor de modelo catalítico**. Dissertação (mestrado em engenharia mecânica )\_ Engenharia térmica do Departamento de pesquisa e pós graduação da unidade de Curitiba do CEFET-PR, 2003 – Disponível em : <http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/ppgem/dissertacoes/ERTHAL,%20Raul%20Henrique.pdf> acesso em: 13/08/2008.

FERNANDES, Joana L. et al. Dynamic modelling of an industrial R2R FCC unit. **Chemical Engineering Science**, Coimbra, n. , p.1184-1198, 10 nov. 2006.

GARY, J.H.; HANDWERK, G.E. **Petroleum refining: technology and economics**, 4th Ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001. 456p.

GELDART, D., **The effect of the physical properties of the catalyst in FCC unit**, In: *Engelhard Petroleum Catalyst & Processes Seminar*, (Sep.), Brugge, Bélgica. , 1989

GILBERT, N., **Ultra Orthoflow converter shaking force resulting from fluidized bed dynamic**. In: *Transferência de tecnologia na área de FCC adquirida pela Engenharia Básica do Cenpes/Petrobras junto a M.W.Kellogg*, Memorandum, pp.24-28, arquivado no Cenpes, Rio de Janeiro, Brasil. 1979,

GOMIDE, R. *Estequiometria industrial*. 2ª ed.S.B. do Campo: Gráfica e editora FCA,1979.430p.

Han, I.-S.; Riggs, J.B.; Chung, C.-B. Modeling and optimization of a fluidized catalytic cracking process under full and partial combustion modes. **Chemical Engineering and Processing**, v. 43, p.1063-1084, 2004.

JOLY, M.; MORO, L.F.L.; PINTO M. Planning and scheduling for petroleum refineries using mathematical programming. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, p. 207 - 228, 2002.

LEÓN-BECERRIL, E.; MAYA-YESCAS, R., Open loop response to changes of coke-precursors during fluidised-bed catalytic cracking. **Chemical Engineering And Processing**, ., n. , p.1282-1289, 9 mar. 2002.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3ª ed. Editora Edgard Blucher Ltda. Tradução da Terceira Edição. 584 p. Bailey, J. E. & Ollis, D. F., São Paulo, 1986

LINGO.LINDO systems inc.Versão 10. Disponível em: [WWW.lindo.com](http://WWW.lindo.com)

LIRAG, R.C., LITTIMAN, H., 1971, “Statistical study of pressure fluctuation in a fluidized bed”, *AIChE Symposium series*, v. 67, n. 116, pp. 11-22.

MILOSEVIC, Z., COWART, W. **Refinery energy efficiency and environmental goals.** 2002. Disponível em: [http://www.kbcat.com/pdfs/tech/ptq\\_2\\_2.pdf#search=%22Refinery%20energy%20efficiency%20Zoran%22](http://www.kbcat.com/pdfs/tech/ptq_2_2.pdf#search=%22Refinery%20energy%20efficiency%20Zoran%22).

Acesso em: 08/2007.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Princípios de termodinâmica para engenharia**, 4<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.681p.

MORO, Lincoln F. Lautenschlager; ODLOAK, Darci. **Constrained multivariable control of fluid.** Butterworth Heinemann, São Paulo, n. , p.29-39, 01 maio 1994.

NACE, D. M.; VOLTZ, S. E.; WEEKMAN Jr, V. W., **Application of a kinetic model for catalytic cracking**, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* v. 10, n. 4, 1971.

NAYAK, Subramanya V.; JOSHI, Saket L.; RANADE, Vivek V.. Modeling of vaporization and cracking of liquid oil injected in a gas–solid riser. **Chemical Engineering Science**, India, n. , p.6049-6066, 08 jun. 2005.

NEOGI, D., FAN, L.T., YUTANI, N. *et al.*, , “**Effect of Superficial Velocity on Pressure Fluctuations in a Gas- Solid Fluidized Bed: A Stochastic Analysis**”, *Powder Technology*, v. 4, n. 2 (Feb), pp.13-34. 1988

OLIVEIRA, N., **Petrobrás anuncia nova reserva de petróleo na área pré-sal. Disponível em:** <http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2008/08/07/materia.2008-08-007.76417568811/view>, acesso em: 11/08/2008

PATRÍCIO JÚNIOR, N. **Fadiga de ciclones de unidades de FCC.** 2004. 152 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro/ COPPE, Rio de Janeiro, 2004

PETROBRAS, Aspectos Históricos <[http://www2.petrobras.com.br/portugues/ads/ads\\_Petrobras.html](http://www2.petrobras.com.br/portugues/ads/ads_Petrobras.html)>. Petrobrás, Refino e processos dopetróleo, [http://www2.petrobras.com.br/EspacoConhecer/sobrepetroleo/Refino\\_processos.asp](http://www2.petrobras.com.br/EspacoConhecer/sobrepetroleo/Refino_processos.asp).

PETROBRÁS, ESQUEMA REPRESENTATIVO <http://www.scielo.br/img/fbpe/bjce/v19n2/10670f1,.gif>>. Acesso em: 07 nov. 2007

PINHO1, A. R. et al. **DOWNFLOW – O FCC DO FUTURO.** Rio de Janeiro: Bol. téc. PETROBRAS, 2002. disponível em: [http://www2.petrobras.com.br/tecnologia2/ing/boletim\\_tecnico/v45\\_n1\\_jan-mar-2002/pdf/downflow.pdf](http://www2.petrobras.com.br/tecnologia2/ing/boletim_tecnico/v45_n1_jan-mar-2002/pdf/downflow.pdf)

RAMACHANDRAN, R.; RANGAIAH, G.P.; LAKSHMINARAYANAN, S., Data analysis, modeling and control performance enhancement of an industrial fluid catalytic cracking unit. **Chemical Engineering And Processing**, ., n. , p.1282-1289, 7 abr. 2007.

RIVERO, R., Application of the exergy concept in the petroleum refining and petrochemical industry. **Energy Conversion And Management**, ., n. , p.1282-1289, 12 ago. 2002.

ROSA, Leonardo Machado da. **Simulação de Reações Químicas e Consumo de Calor em Risers.** 2002. 1 v. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002. Cap. 5.

SANKARARAO, B.; GUPTA, S. K., Multi-objective optimization of an industrial fluidized-bed catalytic. **Computers e Chemical Engineering**, India, n. , p.1496-1515, 19 dez. 2006.

SHREVE, R. N. **Indústrias de processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Kogan. 1997

SILVA, E. S. R. L., **Investigação do comportamento dinâmico e investigação de estratégias de identificação, controle e otimização de um reator FCC**. Dissertação (mestrado em engenharia química), Universidade nacional do Paraná., Curitiba 2006 disponível em: [http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraFormdo?select\\_acti.n =&co\\_obra=146165](http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraFormdo?select_acti.n =&co_obra=146165). Acesso em 15/09/2009

SOUZA, J. A. **Simulação numérica e otimização termodinâmica de risers de craqueamento catalítico em leito fluidizado para a máxima produção de combustíveis**. 2004. 210 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Disponível em: <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/tese/006.pdf>.

SUGUNGUN, M. et al. Kinetic modeling of FCC process modelling of an industrial. **Catalysis Today**, Moscow, n. , p.315-325, 1998.

SADEGHBEIGI, R., **Fluid Catalytic Cracking Handbook: Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities**. 2. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 2000. 384 p.

VAN LANDEGHEM, F. *et al.* Fluid catalytic cracking: modelling of an industrial riser. **Applied Catalysis**, v. 138, p.381-405, 1996.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia do petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

WILSON, J.W., **Fluid catalytic cracking technology and operation**, 1<sup>a</sup> ed., Oklahoma, PennWell. 1997

WANG, J., ANTHONY, E.J., ABANADES, J.C. Clean and efficient use of petroleum coke for combustion and power generation. **Fuel**, v. 83, p. 1341-1348, 2004.

WORRELL, E., GALITSKY, C. Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for petroleum refineries – **An ENERGY STAR<sup>®</sup> guide for energy and plant managers**. Report LBNL-56183. Berkeley: Ernst Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Feb. 2005. Disponível em: [http://www.energystar.gov/ia/business/industry/ES\\_Petroleum\\_Energy\\_Guide.pdf](http://www.energystar.gov/ia/business/industry/ES_Petroleum_Energy_Guide.pdf). Acesso em: 29/09/2007.

WYLEN, G.J. V. **Fundamentos da Termodinâmica clássica**. 5<sup>a</sup> ed, Editora Edgard Blucher, 1997 (pegar a ultima edição wm casa)

ZENZ, F.A., OTHMER D.F., 1960, **Fluidization and Fluid-Particles Systems**, 1<sup>a</sup> ed., New York, Reinhold Publishing Corporation.

## GLOSSÁRIO

**Agência Nacional do Petróleo (ANP)** - Órgão regulador do setor de petróleo e gás natural no Brasil;

***American Depositary Receipts (ADR)*** - Certificados negociáveis nos Estados Unidos e que representam uma ou mais ações de uma companhia estrangeira. Um banco depositário norte-americano emite os ADRs contra o depósito das ações subjacentes, mantidas por um custo diante no país de origem das ações;

**bbl:** Barril:

**boe:** Barris de óleo equivalente. Normalmente usado para expressar volumes de petróleo e gás natural na mesma unidade de medida (barris) pela conversão do gás natural à taxa de 1.000 metros cúbicos de gás para 1 metro cúbico de petróleo. 1 metro cúbico de petróleo = 6,289941 barris de petróleo. Para o barril de óleo equivalente internacional, é aproximadamente 6 mil pés cúbicos de gás natural.

**boed:** Barris de óleo equivalente por dia.

**bpd:** Barris por dia.

**BS 8800** - Norma britânica (*British Standard*) de implantação de um Sistema de Gestão de SMS.

**Campo** - Área produtora de petróleo ou gás natural a partir de um reservatório contínuo ou de mais de um reservatório, a profundidades variáveis, abrangendo instalações e equipamentos destinados à produção.

**Carga de referência** - Capacidade de processamento. Carga máxima atingível e sustentável no processamento da matéria prima usual da planta de processo, por determinado período, respeitando os limites de projeto dos equipamentos e requisitos de SMS e Qualidade de Produtos. Em função da mudança do petróleo processado entre a época do projeto e construção da unidade e o atual, pode haver uma carga de referência maior ou menor do que a capacidade instalada.

**Carga fresca processada** - Total de petróleo cru processado nas plantas de destilação.

**CIF (*cost insurance and freight*)** - Custo da mercadoria com seguro e frete. O exportador será o responsável pelo pagamento dos custos e fretes imperativo para entregar as mercadorias ao porto de destino.

**Co-geração:** Geração simultânea de eletricidade e energia térmica (calor/vapor de processo), por meio do uso seqüencial e eficiente de quantidades de energia de uma mesma fonte. Aumenta a eficiência térmica do sistema termodinâmico como um todo;

**Coque de FCC :** Produto que se deposita na superfície dos órgãos de catalisador, resultante da degradação do gasóleo nas Unidades de Craqueamento Catalítico. É queimado no processo de regeneração contínua do catalisador fornecendo energia para o aquecimento de carga e para a geração de vapor

**Craqueamento catalítico fluido (FCC):** Processo de craqueamento em que o catalisador se apresenta na forma de pequenas partículas sólidas, criando um leito fluido. Craqueamento é a transformação por ruptura de moléculas grandes em moléculas menores. Utilizado para transformar óleos pesados, de pequeno valor, em derivados de petróleo mais leves, como GLP e nafta, ou seja, produtos de maior valor.

**Downstream:** Atividades de refino do petróleo bruto, tratamento do gás natural, transporte e comercialização/distribuição de derivados;

**Feedstock:** Insumo da refinaria, o *blend* ou *mix* de petróleo cru que a refinaria processa.

**FOB (*free on board*):** Preço de venda da mercadoria, acrescido de todas as despesas do exportador até sua colocação no mercado;

**Gas lift:** Método de elevação artificial do petróleo, assim como os diversos tipos de bombeio. Consiste na injeção de gás sob pressão na coluna de produção por meio de válvulas situadas próximas ao intervalo produtor. O gás se mistura ao petróleo, diminuindo sua densidade média, fazendo com que a pressão do reservatório seja suficiente para elevar o petróleo até a superfície;

**Gás liquefeito de petróleo (GLP):** Mistura de hidrocarbonetos com alta pressão de vapor, obtida do gás natural em unidades de processo especiais, que é mantida na fase líquida em condições especiais de armazenamento na superfície;

**Gás natural:** Todo hidrocarboneto ou mistura de hidrocarbonetos que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros;

**Gás natural liquefeito (GNL):** Gás natural resfriado a temperaturas inferiores a 160°C para transferência e estocagem como líquido;

**Gasolina natural:** Líquido do gás natural, cuja pressão de vapor é um meio-termo entre a do condensado e a do gás liquefeito de petróleo, que é obtido por um processo de compressão, destilação e absorção;

**Grau API do American Petroleum Institute (°API):** Forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivado. A escala API, medida em graus, varia inversamente à densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. O grau API é maior quando o petróleo é mais leve. Petróleos com grau API maior que 30 são considerados leves; entre 22 e 30 graus API, são médios; abaixo de 22 graus API, são pesados; com grau API igual ou inferior a 10, são petróleos extrapesados. Quanto maior o grau API, maior o valor do petróleo no mercado;

**Hidrocarboneto** - Composto constituído apenas por carbono e hidrogênio. O petróleo e o gás natural são exemplos de hidrocarbonetos

**Hidrotratamento (HDT):** é um processo de refino que consiste na inserção de gás hidrogênio nas correntes derivadas dos cortes da torre de destilação atmosférica e da torre de destilação a vácuo do petróleo;

**Nafta:** Derivado de petróleo utilizado principalmente como matéria prima da indústria petroquímica na produção de eteno e propeno, além de outras frações líquidas, como benzeno, tolueno e xilenos;

**Octanagem:** Propriedade de um combustível de resistir à compressão sem entrar em auto-ignição. Uma alta octanagem, como a da gasolina Podium, permite maiores níveis de *performance* (torque, potência e economia) em veículos de alto desempenho devido ao crescimento do rendimento térmico;

**Óleo:** Porção do petróleo existente na fase líquida nas condições originais do reservatório e que permanece líquida nas condições de pressão e temperatura de superfície.

**Óleo combustível:** Frações mais pesadas da destilação atmosférica do petróleo. Largamente utilizado como combustível industrial em caldeiras, fornos, etc.

**Payout:** Relação entre os dividendos distribuídos e o lucro líquido do exercício. O índice de *payout* mede a porcentagem do lucro líquido a ser distribuído aos acionistas de uma empresa.

**Petróleo:** Todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural, a exemplo do óleo cru e condensado.

**Petróleo Brent:** Mistura de petróleos produzidos no Mar do Norte, oriundos dos sistemas petrolíferos Brent e Ninian, com grau API de 39,4 (trinta e nove inteiros e quatro décimos) e teor de enxofre de 0,34% (trinta e quatro centésimos por cento).

**Payout:** Relação entre os dividendos distribuídos e o lucro líquido do exercício. O índice de *payout* mede a porcentagem do lucro líquido a ser distribuído aos acionistas de uma empresa.

**Petróleo:** Todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural, a exemplo do óleo cru e condensado.

**Petróleo Brent:** Mistura de petróleos produzidos no Mar do Norte, oriundos dos sistemas petrolíferos Brent e Ninian, com grau API de 39,4 (trinta e nove inteiros e quatro décimos) e teor de enxofre de 0,34% (trinta e quatro centésimos por cento).

**Resíduo:** Há dois tipos de resíduos: o atmosférico (RAT), que é a fração de petróleo procedente da unidade de destilação atmosférica cuja destilação oscila de 420 graus centígrados para cima; e os resíduos de desasfaltação (asfálticos), que são os refinados resultantes da extração das frações leves do resíduo de vácuo com solvente parafínico (propano ou butano).

**Risco carbono:** Possíveis impactos sobre as operações e os resultados das empresas derivados da contribuição das mesmas para o agravamento da mudança climática global pela emissão de gases de efeito estufa.

**Riser:** Porção vertical de uma linha de escoamento para transporte do óleo/gás natural do poço até a plataforma. Dutos flexíveis que ligam as linhas submarinas à plataforma de produção;

**ROYALTIES:** Compensações financeiras pagas pelos concessionários, cujos contratos estão na etapa de produção de petróleo ou gás natural, incluindo-se também os contratos que estão na fase de exploração realizando testes de longa duração, distribuídas entre Estados, Municípios, Comando da Marinha e Ministério de Ciência e Tecnologia, nos termos dos artigos 47 a 49 da Lei nº 9.478/97 e do Decreto nº 2.705/98.