

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

BRUNO MILKA SOUZA

**ESTUDO CINÉTICO DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO
DE FRAÇÕES RESIDUAIS DE PETRÓLEO**

RIO DE JANEIRO

2013

ESTUDO CINÉTICO DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE FRAÇÕES RESIDUAIS DE PETRÓLEO

Bruno Milka Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Escola de Química / UFRJ

Orientadores:

Prof^a. Dra. Mônica Antunes Pereira da Silva

Prof. Dr. Leonardo Travalloni

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2013

S729e Souza, Bruno Milka.

Estudo cinético do craqueamento térmico de frações residuais de petróleo./ Bruno Milka Souza. – 2013.

vii, 130 f.:Il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Leonardo Travalloni e Mônica Antunes Pereira da Silva.

1. Craqueamento térmico. 2. Modelagem Cinética. 3. Petróleo. – Teses. I. Travalloni, Leonardo. (Orient.).II. Silva, Mônica Antunes Pereira da. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 665.533

ESTUDO CINÉTICO DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE FRAÇÕES RESIDUAIS DE PETRÓLEO

Bruno Milka Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado por:

Prof^a. Dra. Mônica Antunes Pereira da Silva (Orientadora)

Prof. Dr. Leonardo Travalloni – EQ/UFRJ (Orientador)

Prof. Dr. Fabio Barboza Passos - UFF

Dr. Marcelo Edral Pacheco - CENPES/PETROBRAS

Prof. Dr. Maurício Bezerra de Souza Jr. - EQ/UFRJ

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2013

*Dedico este trabalho à minha família,
que sempre me apoiou, cada um do seu modo,
doando um pouco de si para que eu alcançasse meus objetivos.
Dedico especialmente à minha filha, Marina Milka, que me inspira a cada dia.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui;

À PETROBRAS pelo incentivo ao desenvolvimento científico;

Ao Gerente da Planta Piloto, Marcílio Mariano de Carvalho, pelo incentivo e apoio ao meu trabalho;

À minha orientadora, Mônica Antunes Pereira da Silva, que intercedeu pessoalmente por mim, nos momentos difíceis pelos quais passei no começo do curso e pela orientação técnica;

Ao meu orientador, Leonardo Travalloni, pela dedicação e empenho para a conclusão desta dissertação;

A meus pais, Elza e Wilson, pelo exemplo de caráter, integridade e tolerância;

A meus pais adotivos, Izabel e Felipe, pelo altruísmo e dedicação ao próximo;

Aos meus irmãos pelo respeito e compreensão;

Aos meus sobrinhos, por trazerem alegria;

À minha esposa, Natalie, pela compreensão, apoio, amor e carinho;

Aos meus amigos pelo apoio e incentivo.

RESUMO

SOUZA, Bruno M. **Estudo Cinético do Craqueamento Térmico de Frações Residuais de Petróleo**; Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva e Leonardo Travalloni. Rio de Janeiro: UFRJ / Escola de Química, 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

A modelagem cinética do craqueamento térmico de frações residuais de petróleo foi realizada a partir de dados experimentais obtidos em planta piloto. Dois modelos cinéticos foram avaliados para a conversão de resíduo, que contemplavam reações em paralelo e em série, irreversíveis e de primeira ordem. Os produtos do craqueamento térmico foram agrupados como gás, nafta, gasóleo leve (GOL) e gasóleo pesado (GOP). O primeiro modelo consistia em cinco reações, quatro em paralelo para a conversão de resíduo e uma em série, admitindo a conversão de GOP em GOL. O segundo modelo consistia de quatro reações em paralelo. Os parâmetros cinéticos foram estimados a partir dos dados experimentais através de um procedimento numérico híbrido que combina um método heurístico de otimização (enxame de partículas) com um método determinístico (Gauss-Newton), visando à minimização da função objetivo de mínimos quadrados. Os testes foram realizados em quatro níveis de pressão, tendo como outras variáveis a temperatura de reação e o tempo de residência. Correlações empíricas para a predição da conversão de resíduo e da distribuição de produtos foram obtidas com base em um índice de severidade modificado. Esta modificação consistiu na inclusão de um fator de pressão.

Palavras-chave: craqueamento térmico, modelagem cinética, correlações, severidade.

ABSTRACT

SOUZA, Bruno M. **Kinetic Study of Thermal Cracking of Petroleum Residual Fractions**; Supervisors: Mônica Antunes Pereira da Silva and Leonardo Travalloni. Rio de Janeiro: UFRJ / Escola de Química, 2013. Thesis (M. Sc. in Chemical and Biochemical Process Technology).

Kinetic modeling of thermal cracking of petroleum residual fractions was carried out using experimental data from a pilot plant. Two kinetic models were evaluated regarding the conversion of residues. These models account for first order irreversible reactions in parallel and in series. Thermal cracking products were lumped as gas, naphtha, light gas oil (GOL), and heavy gas oil (GOP). The first model consisted of five reactions, four in parallel for the residue conversion and one in series, assuming the conversion of GOP to GOL. The second model consisted of four parallel reactions. Kinetic parameters were estimated from experimental data by a hybrid numerical procedure combining a heuristic optimization method (particle swarm) with a deterministic method (Gauss-Newton), aiming the minimization of the least squares objective function. Tests were carried out at four pressure levels and various reaction temperatures and residence times. Empirical correlations for predicting the conversion of residue and distribution of products were obtained from a modified severity index. This modification consisted in the inclusion of a pressure factor.

Keywords: thermal cracking, kinetic modeling, correlations, severity.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 O processo de craqueamento térmico.....	5
2.2 O processo de coqueamento retardado	9
2.3 Outros processos de craqueamento térmico	16
2.4 As reações de craqueamento térmico	18
2.4.1 Saturados.....	22
2.4.2 Aromáticos	26
2.4.3 Compostos de enxofre	28
2.4.4 Resinas	30
2.4.5 Asfaltenos	31
2.4.6 Formação de coque	35
2.5 Análise da cinética do craqueamento térmico	39
2.5.1 Cinética dos compostos orgânicos simples.....	39
2.5.2 Ordem reacional e parâmetros cinéticos.....	44
2.6 Severidade da reação de craqueamento térmico	63
3 MATERIAIS E MÉTODOS	70
3.1 Descrição do equipamento experimental.....	70
3.2 Caracterização das cargas e dos produtos	73
3.2.1 Análise de densidade	74
3.2.2 Análise de viscosidade.....	74
3.2.3 Teor de enxofre	74
3.2.4 Asfaltenos	75
3.2.5 Resíduo de carbono Ramsbotton.....	75
3.2.6 Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).....	76
3.2.7 Teor de nitrogênio	76
3.2.8 Destilação simulada de frações de petróleo até 750 °C.....	76
3.3 Condições experimentais	77
3.4 Estimação de parâmetros e de correlações	79
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
4.1 Caracterização das cargas	84
4.2 Craqueamento térmico de resíduo	85
4.3 Estimação de parâmetros cinéticos.....	95
4.4 Correlações	110
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	122
5.1 Conclusões.....	122
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	123
REFERÊNCIAS	125

1 INTRODUÇÃO

A capacidade mundial de refino de petróleo no mundo alcançou 93,0 milhões de barris por dia em 2011 (BP, 2012) e, no entanto, o suprimento de óleo leve decresceu nos últimos anos (JOSHI *et al.*, 2008). O refino de petróleo mais pesado gera quantidades significativas de resíduos, produtos mais pesados que o óleo original e de difícil processamento. Estes resíduos têm demandas reduzidas, sendo elas principalmente como óleo combustível (BP, 2012). Para se transformar em derivados mais úteis e rentáveis, o resíduo deve passar por processos de conversão química.

Os resíduos são formados principalmente por hidrocarbonetos pesados, de difícil separação por destilação, destacando-se as quatro classes básicas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Estas classes são definidas quanto sua solubilidade, polaridade e massa molar. O resíduo contém contaminantes que se concentram na fase mais densa do óleo, como os metais e moléculas com heteroátomos. O resíduo da destilação atmosférica (RAT) contém quantidades significativas de hidrocarbonetos na faixa de destilação dos gasóleos que podem, desde que separados, ser aproveitados como carga da unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) para a produção, principalmente, de derivados leves, tais como gás liquefeito de petróleo (GLP) e nafta. O resíduo da destilação a vácuo (RV) pode ser utilizado como componente do óleo combustível, mas sua demanda é muito baixa. Do RV pode-se extrair também o asfalto, cuja demanda é igualmente baixa. Daí a necessidade de se converter quimicamente este resíduo (SAWARKAR *et al.*, 2007).

Os processos de conversão de resíduos são classificados em dois grupos, adição de hidrogênio e rejeição de carbono (FURIMSKY, 2007). Dentre estes processos destacam-se o coqueamento retardado e o craqueamento térmico como processos de rejeição de carbono, o craqueamento catalítico fluidizado de resíduo (RFCC) e o hidrocraqueamento de resíduo, como processos de adição de hidrogênio. Os dois primeiros são os mais amplamente usados devido a sua flexibilidade em processar qualquer tipo de carga e devido ao baixo custo relativo aos demais processos. Embora os processos catalíticos sejam voltados para o processamento de resíduos, não podem receber qualquer tipo de carga em função

da suscetibilidade de envenenamento do catalisador por contaminantes presentes nas cargas residuais, principalmente os metais que se concentram, ao longo de diversos processos, nas frações mais pesadas.

A desasfaltação a solvente, processo de rejeição de carbono, envolve separação física, não havendo conversão química, e sua limitação é o alto custo energético, uma vez que o solvente mais amplamente utilizado é o propano liquefeito. Este processo tem como produtos os óleos básicos lubrificantes e o resíduo asfáltico que será posteriormente transformado em cimento asfáltico de petróleo (CAP), cuja função principal é a pavimentação de vias.

O craqueamento catalítico fluidizado de resíduo (RFCC) envolve reações com uma fase vapor. Os resíduos atmosféricos e de vácuo, mais pesados e mais contaminados não vaporizam completamente e acabam por se depositar na superfície catalítica aumentando a formação de coque e acarretando a desativação do catalisador. Então o RFCC tem sua aplicabilidade limitada a cargas que devem apresentar baixos teores de metal e asfaltenos (JOSHI *et al.*, 2008).

O hidrocraqueamento catalítico, embora possa processar cargas com alto teor de asfaltenos (alto resíduo de carbono) e alto teor de metais e possa ainda gerar derivados, como gasolina e diesel, com alta qualidade e elevado valor agregado tem sua aplicação limitada devido ao seu alto custo de investimento (JOSHI *et al.*, 2008).

Dessa forma os resíduos de petróleo contendo mais que 10% em massa de resíduo de carbono (CCR – Resíduo de Carbono Conradson) e 150 ppm de metais são processados quase que exclusivamente por processos não catalíticos (PHILLIPS; LIU, 2002). Segundo Kataria e colaboradores (2004), os métodos de viscorredução e de coqueamento retardado contribuem com 32% e 30% respectivamente no total do volume de resíduos processado.

Os processos de conversão térmica não são novidades entre os refinadores, segundo Robinson (2006). Com a demanda decrescente do querosene de iluminação, devido à invenção da lâmpada elétrica e a necessidade urgente de dispor o mercado de gasolina para suprir a demanda por este derivado para mover os automóveis produzidos em larga escala, os refinadores desenvolveram os processos de conversão. O primeiro destes processos foi o craqueamento térmico, patenteado em 1912 por William Burton e Robert Humphreys, que trabalhavam para a Standard Oil of Indiana. Este processo é composto por uma fornalha que aquece o resíduo atmosférico ou de vácuo a temperaturas de 480 - 510 °C. Após a passagem

pela fornalha, o produto é então resfriado e fracionado nos seus diversos derivados. Neste processo, como em todos os processos de conversão térmica, a qualidade dos produtos é inferior a daqueles obtidos por destilação direta.

O coqueamento retardado tem sua origem no ano de 1928 como uma evolução dos processos de craqueamento térmicos severos, em que havia indesejada formação de coque nos tubos das fornalhas destas unidades, que reduzia de significativamente o tempo de operação destes equipamentos. Desenvolveram-se, primeiramente, técnicas de aquecimento rápido do resíduo até as temperaturas de decomposição térmica sem, no entanto, permitir a deposição do coque na superfície interna dos tubos. A partir daí, foi acrescentado um tambor onde as reações ocorriam e o coque formado era depositado (FÉINTUCH; NEGIN, 2004). Neste caso houve também grande evolução na forma de se operar os tambores de coque, principalmente no que diz respeito à operação de remoção do coque formado nestes equipamentos.

As reações de craqueamento térmico que ocorrem nestes dois processos serão objetos deste estudo. Sua complexidade reside na grande diversidade de compostos que compõem as cargas e também os produtos. O mecanismo de reação será abordado e a cinética será avaliada mais detalhadamente.

Outros processos de conversão térmica de frações residuais de petróleo, como coqueamento fluido, o *flexicoking* e o HSC (*High Conversion Soaker Cracking*) serão apresentados, embora a importância destes seja significativamente inferior aos dois principais processos de craqueamento que são o coqueamento retardado e a viscorredução.

A dissertação tem como objetivo o estudo cinético do craqueamento térmico de resíduo de petróleo mais especificamente do resíduo de vácuo de petróleo Marlim obtido em planta piloto. Os dados obtidos experimentalmente foram utilizados para a obtenção de um modelo cinético e comparados com parâmetros cinéticos encontrados na literatura. O trabalho também avaliou correlações apresentadas na literatura para a previsão de rendimentos das frações com base em propriedades físico-químicas da carga e severidade do processo.

O capítulo 2 desta dissertação apresenta uma revisão bibliográfica sobre o craqueamento térmico, abrangendo os processos industriais mais usuais, as reações de decomposição térmica de cada grupo de componentes presentes nas cargas, a cinética das reações e modelos utilizados para o estudo do processo. No capítulo 3

serão apresentadas as análises realizadas, a descrição da planta piloto, as condições experimentais empregadas nos testes e a metodologia para a estimação dos parâmetros cinéticos e das correlações para determinação de conversão de carga e rendimentos dos produtos. No capítulo 4 serão apresentados os resultados experimentais, as estimações de parâmetros cinéticos da reação de craqueamento térmico e as correlações entre as propriedades da carga, condições experimentais e o rendimento dos produtos.

No capítulo 5 serão apresentadas as conclusões desta dissertação e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os dois principais processos de conversão térmica do refino de petróleo, o craqueamento térmico brando e o coqueamento retardado. Estes dois processos são também conhecidos como processos de fundo de barril por processarem cargas pesadas, normalmente resíduos das unidades de destilação atmosférica e de destilação a vácuo.

Estes processos utilizam unicamente a energia térmica para transformar as frações pesadas de petróleo em frações mais leves. Eles se diferenciam pelo grau de conversão alcançado e pela severidade do processo. Como o nome já diz, o craqueamento térmico brando tem como objetivo promover uma leve melhoria na carga, normalmente melhorando parâmetros relacionados à sua fluidez, como a viscosidade. Já o coqueamento retardado é um processo muito mais severo em que a carga é totalmente convertida em produtos mais leves e coque.

A utilização de um processo ou outro depende de fatores econômicos tais como demanda por produtos mais pesados (como óleo combustível), disponibilidade de cargas residuais na refinaria e investimento, já que o investimento inicial de uma unidade de coqueamento retardado é muito maior do que o de uma unidade de viscorredução.

2.1 O PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO

O craqueamento térmico é um processo de fundo de barril muito utilizado para a melhoria das condições de fluidez de cargas pesadas que têm como destino serem utilizadas principalmente como óleo combustível. A decomposição térmica de resíduos tem três principais objetivos (NEGIN; VAN TINE, 2004):

- Redução da viscosidade de correntes residuais, que diminui a demanda por destilados de alta qualidade para compor o óleo combustível;
- Produção de destilados leves a partir de cargas residuais;
- Redução da produção de óleo combustível.

Dois tipos básicos de unidades de craqueamento térmico são encontrados no refino de petróleo, o primeiro é o do tipo *furnace cracking* onde a unidade dispõe apenas de uma fornalha para a realização do craqueamento térmico, sendo também conhecida como a rota da alta temperatura e curto tempo de residência (NEGIN; VAN TINE, 2004). Este tipo de unidade de craqueamento apresenta como vantagem a produção de derivados mais estáveis, não sendo necessário submetê-los a tratamentos posteriores, podendo ser utilizados diretamente em *blends* de combustíveis. Outra vantagem é o projeto da fornalha, que é dividida em duas zonas de aquecimento sendo mais flexível e de mais fácil limpeza dos tubos da fornalha.

Nestas unidades de craqueamento térmico brando, a carga fresca é bombeada a uma fornalha onde é aquecida a temperaturas de reação e em seguida é resfriada abruptamente (*quench*) a temperaturas inferiores à de craqueamento. Os produtos então seguem para uma torre fracionadora onde serão separados em suas diversas frações. A Figura 2.1 apresenta o fluxograma simplificado de uma unidade do tipo *furnace cracking*.

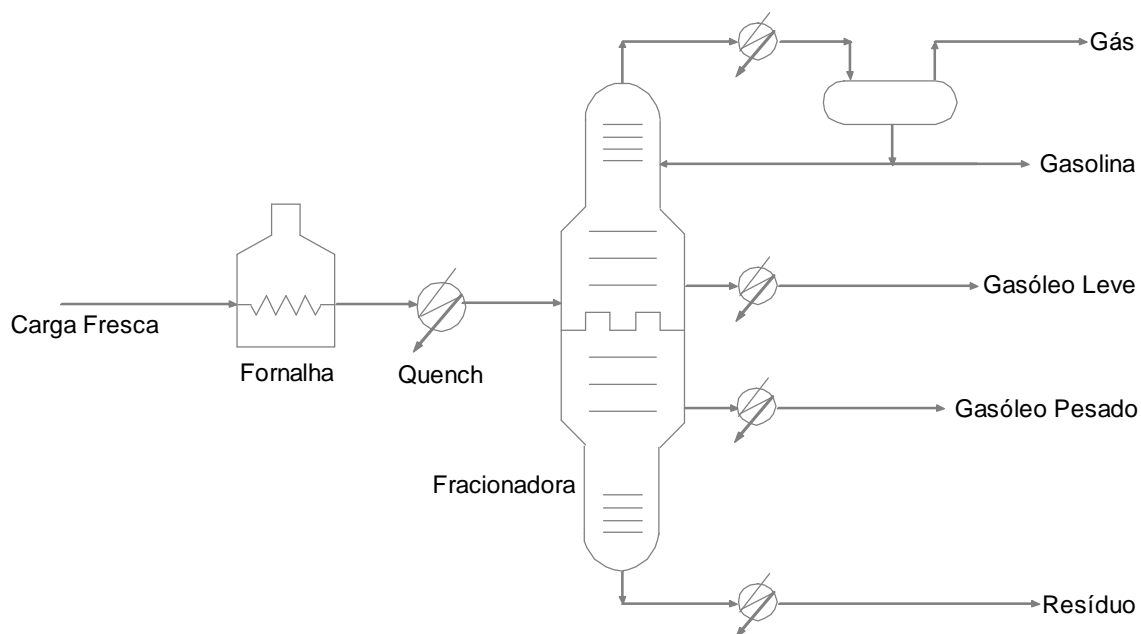


Figura 2.1 – Fluxograma simplificado de uma unidade de craqueamento térmico tipo *furnace cracking*

As condições típicas da unidade tipo *furnace cracking* estão na faixa de 475 – 500 °C na saída do forno com um tempo de residência de 1 a 3 minutos. Os tempos

de campanha são de 3 – 6 meses antes que o coque deva ser removido dos tubos do forno. A pressão de operação está na faixa de 0,7 a 5,0 MPa, dependendo no grau de vaporização e do tempo de residência desejado (MATEUS, 2008).

O segundo tipo, *soaking cracking*, conhecido como a rota de baixa temperatura e alto tempo de residência, conta com um vaso (ou reator), onde a maioria das reações ocorre, após o efluente deixar a fornalha (NEGIN; VAN TINE, 2004). Este reator, também chamado de vaso de maturação, tem como função fornecer um maior tempo de residência à carga e assim promover uma maior conversão. Aumentando o tempo de residência da carga nas condições de reação, o reator permite ao forno trabalhar em temperaturas reduzidas, o que aumenta seu tempo de campanha e reduz o custo do óleo produzido pela redução do consumo de combustível para a fornalha. Como desvantagem, há um tempo de campanha do reator, que precisa ser submetido a uma limpeza para a remoção do coque acumulado. A Figura 2.2 apresenta o fluxograma simplificado de uma unidade de craqueamento térmico com vaso de maturação.

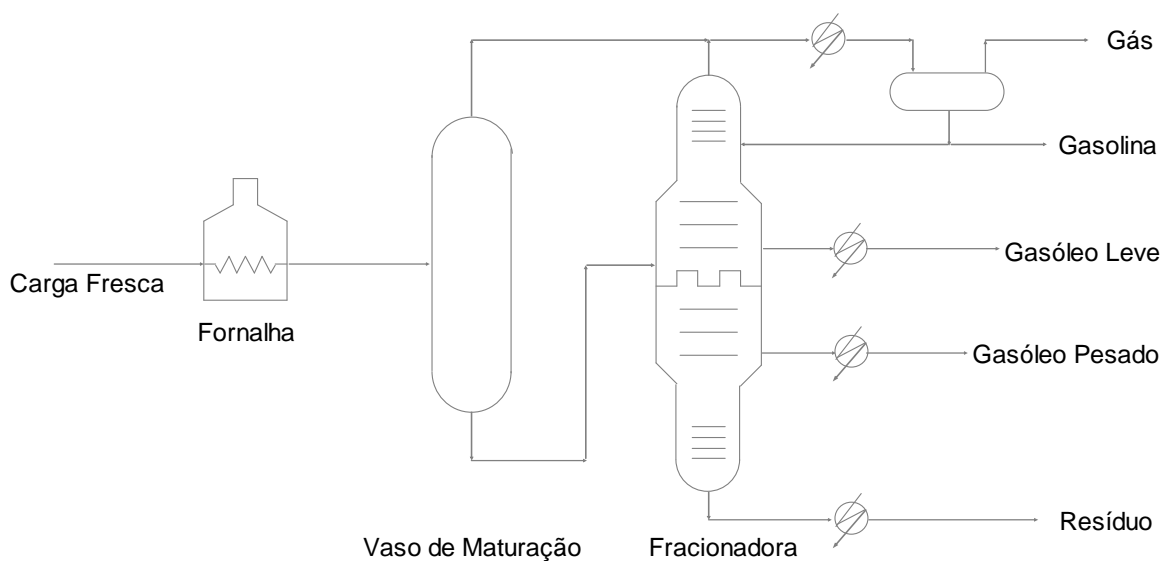


Figura 2.2 – Fluxograma simplificado de uma unidade de craqueamento térmico tipo *soaking cracking*

Nas unidades com vaso de maturação, a carga é bombeada a uma fornalha onde é aquecida a temperaturas de reação; logo em seguida a corrente entra no vaso de maturação onde tem tempo suficiente para reagir. Os produtos então seguem para uma torre fracionadora onde serão separados em suas diversas

frações.

Sob as condições usuais de viscorredução, moléculas pequenas sofrem a termólise mais lentamente que as maiores e apresentam também maior energia de ativação (NEGIN; VAN TINE, 2004). Como a temperatura média no processo com vaso de maturação é menor, a tendência do processo é ser seletivo para formação de gasóleo em detrimento de nafta e gases, assim, este processo atende a demandas maiores por destilados médios, como, por exemplo, o diesel.

As cargas típicas de uma unidade de craqueamento brando são os gasóleos, mas é possível processar também resíduo atmosférico e resíduo de vácuo. Estes resíduos serão transformados, tipicamente, em gás, nafta e gasóleo com uma conversão que pode variar de 10 a 50%, dependendo da severidade e da qualidade da carga (NEGIN; VAN TINE, 2004).

As reações de decomposição térmica ocorrem absorvendo energia até que a temperatura da carga atinja um limite acima do qual as moléculas começam a se decompor (GAREEV, 2005). No caso de unidades de craqueamento térmico da rota da alta temperatura e curto tempo de residência, toda a energia é absorvida pela carga na fornalha, normalmente atingindo temperaturas superiores à da outra rota, e logo ao sair da fornalha o efluente é resfriado bruscamente (*quench*). Em razão de o reator fornecer um tempo de residência maior à carga, a fornalha da unidade que utiliza esta rota opera a temperaturas mais baixas e a maior parte das reações ocorre no reator.

As variáveis operacionais de uma unidade de craqueamento térmico são temperatura, pressão e tempo de residência. Aumentando-se alguma destas três variáveis aumenta-se a severidade do processo. A conversão da carga, parcela da carga que reagiu em relação ao total, e a distribuição dos produtos podem ser influenciadas pela variação de alguma destas variáveis.

Algumas desvantagens do processo de craqueamento térmico brando estão relacionadas à instabilidade dos produtos da unidade. O craqueamento térmico a baixas pressões gera olefinas, particularmente na faixa das naftas. Estas olefinas, por sua vez, tendem a polimerizar-se e formar piches e gomas. A fração pesada pode formar sólidos e sedimentos através das reações de condensação e polimerização (KATARIA *et al.*, 2004).

2.2 O PROCESSO DE COQUEAMENTO RETARDADO

O coqueamento retardado é um processo de craqueamento térmico, semicontínuo muito importante numa refinaria devido à sua flexibilidade em processar diferentes tipos de cargas, mas em especial os resíduos, transformando-os em derivados de maior valor agregado, além de coque verde de petróleo. O coque verde de petróleo (ou simplesmente coque) é um sólido com baixa relação hidrogênio-carbono (H/C), em muitos casos, considerado como subproduto deste processo.

A carga típica de uma unidade de coqueamento retardado (UCR) é o resíduo da destilação a vácuo, mas podem ser também o resíduo da destilação atmosférica, resíduo do processo de desasfaltação a solvente, frações pesadas da unidade de craqueamento catalítico fluidizado e até mesmo gasóleos pesados, ou uma mistura de alguns destes produtos. Devido à grande flexibilidade deste processo, a carga poderá atender a alguma necessidade da refinaria, tal como processar algum resíduo.

A carga é bombeada para uma bateria de pré-aquecimento, trocando calor com os produtos oriundos da torre fracionadora, onde sua temperatura é elevada a aproximadamente 250 °C. A carga pré-aquecida entra na seção de fundo da fracionadora acima da entrada dos produtos efluentes do reator, também chamado tambor de coque. Nesta região da torre fracionadora, a carga fresca resfria e condensa as frações mais pesadas do efluente do reator, principalmente a fração chamada de gasóleo extra pesado (GOEXP), formando assim a carga combinada. Algumas refinarias diferem deste esquema, preferindo produzir a carga combinada em um vaso, onde a carga fresca e o reciclo são misturados. Do fundo da torre a carga combinada é então bombeada para a fornalha da unidade.

A fornalha é considerada o equipamento mais importante de uma unidade de coqueamento retardado. Toda a energia do processo é fornecida pela fornalha e a temperatura atingida pela carga na saída é tipicamente 500 °C. A fornalha deve ser projetada de forma que a temperatura final (500 °C) seja atingida somente em sua saída, pois neste nível de temperatura, a formação de coque se torna mais acentuada e um descontrole nesta reação pode levar a uma parada precoce da unidade. A velocidade da carga nos tubos da fornalha é elevada com injeção de

vapor d'água para reduzir seu tempo de residência dentro dos tubos da fornalha, retardando-se assim a formação de coque neste equipamento, além de ajudar a vaporizar ainda mais certas frações da carga. Daí o nome do processo, coqueamento retardado. Mesmo com medidas mitigadoras, as fornalhas apresentam um tempo de campanha em que, ao final, é necessário parar a unidade para a remoção do coque depositado nas paredes dos tubos.

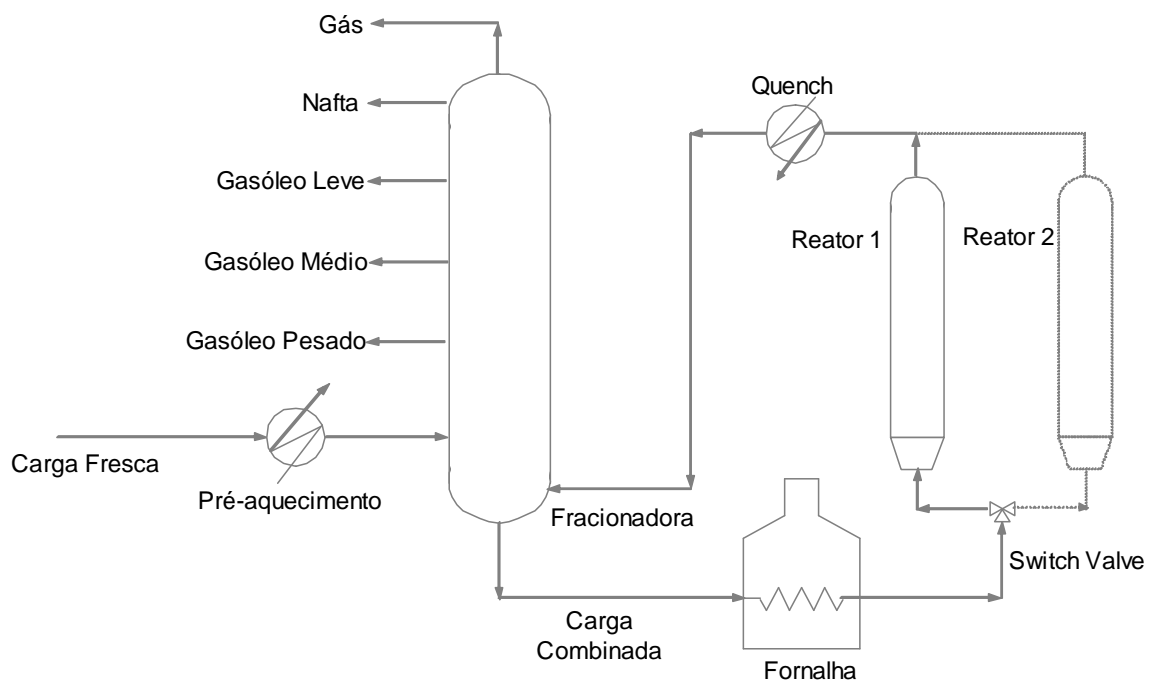


Figura 2.3 – Fluxograma simplificado de uma UCR típica

O coque se forma a partir de moléculas precursoras presentes na carga, principalmente os asfaltenos, que estão emulsionadas no meio devido à presença de moléculas de resinas que estabilizam a emulsão (JAKOB, 1971). À medida que as moléculas de resinas são craqueadas, os asfaltenos atingem o limite de solubilidade, ocorrendo então sua precipitação e formação da mesofase, que se depositará e posteriormente se transformará no coque (RADMANESH *et al.*, 2007).

Da fornalha, a carga, já parcialmente convertida, segue para o reator onde as reações endotérmicas de craqueamento térmico se completarão, havendo formação desde produtos leves, como gás combustível (GC) e gás liquefeito de petróleo (GLP), até produtos líquidos, como nafta e gasóleos, e também o coque, sólido. As

UCRs são dotadas de, no mínimo, dois reatores, que operam de forma conjugada. São equipamentos de grande porte devido ao seu regime de trabalho ser em batelada; assim um reator deve operar tempo suficiente para que o outro seja descoqueado (remoção do coque depositado) e novamente preparado para ser posto em operação. O coque deve se formar neste reator e ir depositando-se, a partir do fundo, até o limite que varia entre 80% e 90% de sua altura total. Ao atingir este nível a carga passa a ser enviada ao segundo reator. Estes equipamentos não possuem dispositivos internos, sendo basicamente vasos termicamente isolados.

O efluente do reator é resfriado abruptamente, isto é, é feito o *quench* desta corrente (resfriamento rápido por contato direto) para que as reações de craqueamento térmico sejam interrompidas, evitando a formação e deposição de coque na linha que liga os tambores de coque à torre fracionadora ou até mesmo na própria torre. O *quench* é realizado com gasóleo pesado ou gasóleo médio de coque oriundo da própria unidade. Algumas refinarias removem o isolamento térmico das linhas dos efluentes do reator para auxiliar o resfriamento (ELLIS; PAUL, 1998).

Os produtos do reator entram no fundo da torre fracionadora, onde encontram a carga fresca e sua fração mais pesada, o gasóleo extra pesado (GOEXP), é condensada para formar a carga combinada. Os produtos gerados no processo são então fracionados em gases, nafta, gasóleo leve, gasóleo médio e gasóleo pesado. Estas frações geradas na unidade de coqueamento retardado passam por diversos tratamentos para que atinjam a especificação exigida para sua comercialização.

O reator que estava em operação e teve sua capacidade de armazenamento de coque alcançada passa para a etapa de retificação do leito de coque. Vapor d'água passa pelos canais por onde passava o produto efluente da fornalha, para que os hidrocarbonetos líquidos que ali permaneceram condensados sejam removidos e aproveitados. Todo o vapor com os hidrocarbonetos é enviado para uma seção da UCR chamada de *blowdown* onde estes dois componentes serão separados.

A seguir, o leito de coque é resfriado com passagem de água pelos mesmos canais, para que a temperatura esteja a níveis aceitáveis sob aspecto de segurança. Então a etapa de remoção do coque é iniciada. A remoção do coque do reator é realizada por equipamentos que utilizam jato de água de alta pressão, que quebra e arrasta o sólido. A ferramenta de jato de água entra por cima do tambor de coque enquanto o coque e a água deixam o tambor pelo fundo. O período de ciclo dos

reatores pode variar, mas é tipicamente de 24 horas e assim, enquanto os reatores operam em regime de batelada, o processo, de uma forma global, opera em regime contínuo e por isso é chamado de regime semicontínuo.

O óleo pesado é recuperado no tambor de *blowdown* e o óleo leve e a água, após resfriamento com ar, são separados e recuperados no separador apropriado. Os gases não condensados são enviados para o sistema de topo da fracionadora pelo sistema de compressão de gases de *blowdown*.

As características da carga afetam sensivelmente as propriedades e rendimento dos produtos. A razão de reciclo também é uma variável muito importante, influenciando favoravelmente o rendimento e a qualidade do coque bem como o tempo de campanha do forno. Essas variáveis influenciam no investimento e no custo operacional da unidade (FEINTUCH; NEGIN, 2004). Por exemplo, com o aumento da razão de reciclo o rendimento de gásóleo pesado diminui, pois parte dele está retornando para a reação e sendo convertido em outros produtos; diminuem também o ponto final de ebulição, o resíduo de carbono e o teor de contaminantes daquele gásóleo; aumenta o rendimento em coque e também o tempo de campanha do forno. Quando a razão de reciclo é 10%, um forno processando cargas com densidades API e RCC (Resíduo de Carbono Conradson) menores opera continuamente por um período mais longo sem precisar parar para fazer a remoção do coque depositado nos tubos da fornalha. O reciclo de gásóleo aumenta a fração de maltenos na carga combinada e retarda a precipitação dos asfaltenos.

O coque produzido pode ser classificado conforme suas propriedades (cristalinidade principalmente), em coque esponja, coque agulha e o *shot coke*. O tipo de coque produzido é função principalmente das características da carga, mas há também influência das variáveis operacionais temperatura e pressão.

O *shot coke*, de qualidade inferior, é composto por asfaltenos precipitados e é assim chamado devido ao seu aspecto, formado pela composição de várias partes agregadas em formato aproximadamente esférico. Este tipo de coque é usado principalmente como combustível sólido em fornalhas, especialmente na indústria cimenteira. O coque esponja pode ser de grau combustível ou grau anodo. Este tipo de coque forma uma massa contínua e porosa semelhante a uma esponja e é constituído de uma mistura de *shot coke* e coque agulha. Pode ser utilizado como combustível sólido ou na produção de anodo de carbono para a indústria de

alumínio. O coque agulha é formado pela condensação de compostos aromáticos que reagem formando ligações cruzadas entre os anéis aromáticos. Contém baixo teor de contaminantes e metais. Ele é um produto de maior cristalinidade e qualidade sendo destinado para usos nobres tais como fabricação de eletrodos de grafite (ELLIS; PAUL, 1998).

As condições típicas de uma UCR podem variar conforme a necessidade de cada refinaria. Temperaturas de até 505 °C podem ser encontradas na saída da fornalha e as pressões típicas variam de 100 a 350 kPa, embora pressões tão altas quanto 700 kPa sejam relatadas em certas refinarias.

A temperatura no tambor é função do calor fornecido no forno, isto é, da temperatura de saída do forno e também da razão de reciclo (os coques especiais exigem temperaturas mais elevadas). Se a temperatura do tambor for muito baixa as reações não se completam e pode-se ter um coque com alto teor de voláteis ou, até mesmo, a formação de piche (FEINTUCH; NEGIN, 2004). Por outro lado, temperaturas altas propiciam a formação de um coque excessivamente duro e difícil de ser removido do tambor, além de favorecer o coqueamento prematuro dos tubos dos fornos e das linhas de transferência.

O efeito da pressão no tambor de coque é similar ao da razão de reciclo, ou seja, a redução da pressão de operação do tambor de coque propicia a vaporização de hidrocarbonetos pesados, reduzindo sua conversão. Pressões maiores favorecem a condensação de frações mais pesadas, aumentando o seu tempo de residência no tambor de coque, o que aumenta a sua conversão (VARFOLOMEEV *et al.*, 1983).

A Figura 2.3 mostra um fluxograma simplificado de uma unidade de coqueamento retardado típica.

A carga típica de uma unidade de coqueamento retardado é o resíduo de vácuo, produto mais pesado da destilação a vácuo com ponto inicial de ebulição acima de 500 °C. Modernas técnicas analíticas informam que a quantidade de moléculas distintas presentes no resíduo de vácuo pode chegar à ordem de 10^5 - 10^6 (RADMANESH *et al.*, 2008).

O resíduo de vácuo é um semissólido viscoso com uma fase sólida, os asfaltenos, dispersa numa fase líquida, os maltenos. Seu escoamento só é possível sob aquecimento superior a 100 °C (GRAY; McCAFFREY, 2002).

Quanto maior o ponto de ebulição de uma fração, mais difícil se torna sua

caracterização. Por exemplo, a composição de naftas, com menores pontos de ebulição, pode ser determinada. Os derivados médios de petróleo só podem ser caracterizados conforme seus principais grupos constituintes, enquanto é extremamente complexa a determinação da composição das frações mais pesadas, alvo deste trabalho.

A análise dos constituintes de resíduos pode ser realizada por técnicas de separação de classes de hidrocarbonetos, tais como a análise SARA (determinação do teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). Neste método analítico, os asfaltenos são inicialmente separados dos maltenos por precipitação em n-heptano e a fração não precipitada é analisada por espectrometria de massa e cromatografia gasosa para determinação da concentração de cada um dos três outros grupos (BILLAUD; BERTHELIN; FREUND, 1986). Os constituintes principais do resíduo de vácuo serão divididos de acordo com esses quatro grupos de hidrocarbonetos, dentre eles estão alguns hidrocarbonetos com heteroátomos, principalmente os asfaltenos. O conhecimento da composição química da carga permitirá obter importantes informações para estimar o rendimento de coque, prever se haverá ou não a separação das fases e ajudará na tarefa de se aumentar o rendimento e melhorar a especificação dos produtos obtidos.

Os compostos saturados estão presentes no resíduo de vácuo com um número de átomos de carbono médio entre 38 e 50, com relativamente poucos heteroátomos contaminantes. Análises como *micro-carbon residue* (MCR) mostram que estes componentes não contribuem para a formação do coque (SAWARKAR *et al.*, 2007).

A fração aromática possui massa molar levemente maior que os saturados, com número de átomos de carbono que pode variar entre 41 e 53. Possui baixos teores de heteroátomos contaminantes e estruturas mais simples do que as resinas e os asfaltenos. Contribui levemente para a formação do coque, conforme a análise MCR, em torno de 3,7% em massa (SAWARKAR *et al.*, 2007).

Resinas são compostos viscosos que estruturalmente apresentam conteúdo de carbonos aromáticos, naftênicos e cadeias parafínicas. As resinas, os compostos saturados e aromáticos formam a fase chamada de maltenos. Ela possui um importante papel na estabilização da mistura que compõe o resíduo de vácuo atuando como dispersante e mantendo os asfaltenos em suspensão, evitando a sua precipitação, que seria prejudicial para o processo. As resinas diferem dos asfaltenos

em cerca de 200 a 300 unidades de massa molar e possuem uma maior presença de átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre (JAKOB, 1971).

Os asfaltenos constituem uma fração não volátil, de cor escura, marrom a preta, amorfa (não cristalina), que no resíduo de carbono está dispersa nos maltenos. Os asfaltenos são rapidamente precipitados por adição de solventes como n-hexano ou n-pentano, mas são solúveis em solventes aromáticos como benzeno ou piridina. Diversas fontes abordam a faixa de massa molar dos asfaltenos; é possível encontrar esta massa molar variando entre 3000 e 5000 kg/kmol (JAKOB, 1971) ou de 1000 a 2.000.000 kg/kmol (DEMIRBAS, 2002). Esta variação depende consideravelmente do método e das condições da medição. Os asfaltenos são moléculas que, na maioria das vezes, são as moléculas responsáveis por características indesejáveis nos processos de refino. No processamento primário, os asfaltenos são responsáveis pela estabilização da emulsão formada entre o petróleo e a água a ele associada. Em processos catalíticos, o depósito de asfaltenos na superfície do catalisador torna-se o precursor do coque que pode desativá-lo (BENITO *et al.*, 1995). Nos processos de craqueamento térmico, podem precipitar prematuramente e formar coque em pontos indesejados, tais como nos tubos das fornalhas.

Por definição, asfaltenos constituem a fração de petróleo que é insolúvel em solventes parafínicos, ou apolares, mas que é solúvel em solventes aromáticos (BENITO *et al.*, 1995). Por sua típica estrutura, os asfaltenos conferem características marcantes nos óleos pesados e resíduos quanto a sua fluidez e facilidade de transformação química, por exemplo. São compostos por anéis aromáticos policondensados, variando de seis até vinte anéis. As estruturas aromáticas condensadas possuem ainda cadeias alquílicas laterais com uma estrutura que pode chegar a conter até 20 átomos de carbono.

Asfaltenos têm a capacidade de se combinar em agregados que podem crescer indefinidamente até sua precipitação completa, dependendo do meio que o circunda, como no caso de petróleos altamente parafínicos onde a precipitação ocorre no próprio poço. São compostos polares e a eles é atribuída a capacidade de estabilizar emulsões de petróleo. Os agregados de asfaltenos podem dificultar sua conversão química em frações mais leves e aumentar o rendimento de coque devido à sua precipitação (DEMIRBAS, 2002).

Os asfaltenos são os compostos mais polares dentre as quatro principais classes que compõem o resíduo de vácuo, mas devido à presença de ramificações alquílicas, atuam como agentes emulsificantes (DEMIRBAS, 2002). O equilíbrio químico entre resinas e asfaltenos é muito importante para a compreensão de fenômenos interfaciais. As resinas fornecem uma estabilização estérica aos asfaltenos impedindo-os de precipitarem, mantendo-os solubilizados no óleo.

Heteroátomos como O, N e S estão presentes na estrutura dos asfaltenos na forma de ácidos carboxílicos, carbonila, fenol, piridinas, tióis, tiofenos e sulfonas, enquanto os metais níquel e vanádio estão presentes como compostos organometálicos (SAWARKAR *et al.*, 2007).

2.3 OUTROS PROCESSOS DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO

Outros processos de conversão térmica estão presentes na indústria do petróleo em menor grau de importância e em menor número, dentre eles o coqueamento fluido, o *flexicoking* e o HSC (*High Conversion Soaker Cracking*). Todos estes processos foram desenvolvidos com o objetivo de conjugar uma alta conversão de resíduos com um processo contínuo, já que o coqueamento retardado, embora tenha altos níveis de conversão em frações líquidas, é um processo semicontínuo e o processo de viscorredução, embora seja contínuo, atinge baixos níveis de conversão (SPEIGHT, 2007).

Nos anos de 1950, a Exxon desenvolveu o processo denominado *fluid coking* com o objetivo de aumentar o rendimento em produtos líquidos e reduzir a manipulação do coque sólido (MATEUS, 2008). Esta unidade foi desenvolvida inspirada na tecnologia do FCC, com o craqueamento térmico sendo realizado em leito fluidizado de partículas de coque (PREDEL, 2007). A carga é alimentada ao reator, entra em contato com o coque fluidizado a uma temperatura entre 480 e 540 °C e sofre a termólise. Sobre as partículas de coque há deposição de mais material, o que torna estas partículas maiores; elas vão para o fundo do reator, onde são retificadas e enviadas ao incinerador. O vapor formado ascende no reator, é lavado com gásóleo e segue para uma torre fracionadora.

No incinerador o coque é queimado a temperaturas superiores a 600 °C e ao

atingir a granulometria adequada é recirculado para o reator. Toda a energia requerida pelas reações endotérmicas é proveniente desta etapa de incineração do coque. Mesmo neste processo, uma parte do coque presente no incinerador é retirada como subproduto.

Operando a elevadas temperaturas, este processo gera maior rendimento em frações líquidas e menor em coque. Uma maior fração de olefinas é produzida o que gera instabilidade principalmente na nafta.

O processo *flexicoking* é uma adaptação do *fluid coking* em que o coque não é tratado como subproduto, mas transformado (MATEUS, 2008). Além dos equipamentos presentes no *fluid coking*, o *flexicoking* inclui uma etapa de gaseificação do coque, transformando-o em gás de síntese a partir da reação com vapor e ar. O coque circula entre o reator e incinerador e entre o incinerador e o gaseificador (SPEIGHT, 2007).

O conjunto reator e incinerador é idêntico ao de uma unidade de coqueamento fluido e por isso o rendimento e qualidade dos produtos são iguais. A diferença está na conversão do coque, entretanto esta conversão não é total, havendo assim uma pequena geração de coque, mas que já não é mais tratada como subproduto.

O processo HSC (*High Conversion Soaker Cracking*) é um desenvolvimento recente do processo de viscorredução onde se opera com maiores tempos de residência e menores temperaturas. A primeira planta industrial entrou em operação em 1988 na Europa.

No HSC, a carga passa por uma fornalha e segue para o reator, que diferentemente do reator de uma unidade de craqueamento térmico brando, possui internos para que a severidade do processo não prejudique a estabilidade da massa reacional. Este reator, que opera a 400 °C, possui pratos perfurados e chicanas de modo a promover turbulência interna no reator com auxílio de injeção de vapor. Estas providências têm como objetivo manter os asfaltenos em emulsão, visto que, com a conversão dos maltenos, principalmente as resinas, esta emulsão pode se tornar instável e os asfaltenos podem precipitar no equipamento. Do fundo do reator é retirado piche de petróleo e pelo topo são obtidas as frações mais leves.

Todos estes processos de conversão térmica são pouco utilizados, poucas plantas no mundo utilizam tais processos, devido ao seu desenvolvimento recente, que necessita de maior maturidade, enquanto os processos de viscorredução e

coqueamento retardado estão consolidados e por isso mesmo se tornam mais acessíveis economicamente.

2.4 AS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico de hidrocarbonetos segue o mecanismo de reação via radical livre, isto é, partículas eletricamente neutras, mas altamente reativas. As reações se processam em etapas: iniciação (formação do radical livre), reações em cadeia e a terminação, combinação de dois radicais livres constituindo a etapa final (RICE, 1935). Dentre estas etapas ocorrem a cisão das ligações carbono-carbono para a formação do radical livre, a cisão β (decomposição do radical livre em uma olefina e outro radical), abstração de hidrogênio, desidrogenação, adição de radicais, desalquilação, ciclização, aromatização e condensação (JOSHI *et al.*, 2008). Cada um dos principais componentes do resíduo (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) será transformado, quando submetidos a altas temperaturas, e cada um deles apresentará sua cinética e mecanismo.

A complexidade das reações químicas que ocorrem simultaneamente durante o craqueamento térmico de uma fração pesada de petróleo, por ser uma mistura de múltiplos componentes, torna a tarefa de explicar o fenômeno muito árdua e possivelmente até impossível. Por isso os modelos sugeridos representam somente parte do fenômeno, considerando apenas as principais reações que ocorrem na decomposição térmica desta fração.

As parafinas reagem pela cisão homolítica da ligação C-C, bem como as parafinas ligadas a anéis aromáticos e naftênicos (VOGE; GOOD, 1949). Os asfaltenos reagem predominantemente pelo mecanismo de desalquilação, condensação e precipitação. Estas últimas reações são responsáveis pela formação do coque (JOSHI *et al.*, 2008).

Cargas ricas em parafinas geram produtos com altos teores de gásóleo enquanto cargas ricas em resinas e asfaltenos sofrem desalquilação e dão origem a produtos ricos em gás, naftas e hidrocarbonetos de cadeias curtas e coque (JOSHI *et al.*, 2008).

O craqueamento térmico de resíduos a temperaturas na faixa de 410 °C a 550 °C é favorável termodinamicamente, mas uma análise detalhada não é possível face à complexidade dos materiais residuais. Um exemplo simples ilustra a complexidade das reações de craqueamento térmico, em termos de mecanismo e nas inúmeras possibilidades quanto à formação de diversos produtos. A conversão de etano a eteno:



esta reação ocorre a temperaturas baixas embora a energia de Gibbs, $\Delta G^\circ_{R,298}$, seja 101 kJ/mol. A altas temperaturas, 1000K por exemplo, a reação é muito mais favorável ($\Delta G^\circ_{R,1000} = 9,1$ kJ/mol) e irá ocorrer. A seguinte reação de desproporcionamento é termodinamicamente favorável:



com energia de Gibbs, $\Delta G^\circ_{R,298}$, de -51 kJ/mol, embora não seja cineticamente viável. Esta reação revela um importante ponto sobre o processo de craqueamento que é a tendência de uma parte da carga em formar compostos de alto peso molecular ricos em carbono, neste caso, o grafite (GRAY; McCAFFREY, 2002). No craqueamento do etano uma pequena porção dos produtos consiste em compostos aromáticos de seis ou mais átomos de carbonos. No craqueamento de resíduos a formação do material sólido de alta massa molar se deve à precipitação e às reações de condensação de asfaltenos.

As reações de polimerização via radical livre ocorrem a baixas temperaturas, tipicamente inferiores a 150 °C. A altas temperaturas a reação inversa se torna mais significativa, isto é, o craqueamento térmico via radical livre. A uma temperatura limite, as taxas de polimerização de um monômero e de craqueamento térmico são iguais (GRAY; McCAFFREY, 2002).

O mecanismo de reação em cadeia via radicais livres pode explicar o fato de a energia de ativação de reações de craqueamento serem menores do que as energias de dissociação de ligações. A energia de ativação determinada para o craqueamento térmico do petróleo árabe pesado está entre 212,8 kJ/mol e 216,7

kJ/mol, e para o resíduo atmosférico é ainda mais baixa, 99 kJ/mol (EBRAHIMI; MOGHADDAS; AGHJEH, 2008), valor bem inferior aos das energias de dissociação das ligações dadas apresentadas na Tabela 2.1.

A Tabela 2.1 apresenta a energia de dissociação de várias ligações presentes nos hidrocarbonetos.

Tabela 2.1 – Energia de dissociação de ligação (McMILLEN; GOLDEN, 1982)

ligação química	representação da ligação	energia de dissociação, kJ/mol
C-C (Alifático)	$C_2H_5-nC_3H_7$	344 ± 4
C-H primário	C_2H_5-H	411 ± 4
C-H primário	CH_3-H	435 ± 4
C-H secundário	iC_3H_7-H	398 ± 4
C-H terciário	$(CH_3)_3C-H$	381 ± 4
C-H aromático	C_6H_5-H	464 ± 8
C-S	$CH_3S-C_2H_5$	307 ± 8
C-N	$C_2H_5-NH_2$	342 ± 8
C-O	$C_2H_5O-C_2H_5$	344 ± 4

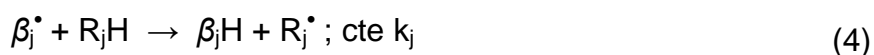
A energia requerida para a formação do radical livre é alta, entretanto, uma vez formado, ele pode propagar outras reações, como de cisão β e abstração de hidrogênio, conforme as equações (4) e (5) do mecanismo.

1. Iniciação:

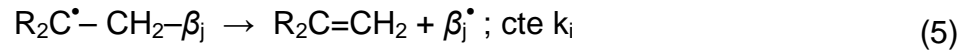


2. Propagação:

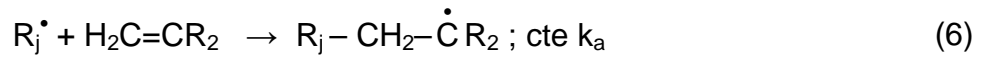
a) Abstração de hidrogênio:



b) Cisão β :



3. Adição de radicais:



4. Terminação:



As etapas (4) e (5) têm energia de ativação menor, então a energia de ativação global torna-se menor (GRAY; McCAFFREY, 2002). A energia de ativação global é dada por:

$$E_a = (E_{in} + E_i + E_a - E_t)/2 \quad (8)$$

Na Tabela 2.1 observam-se as diferentes energias de dissociação da ligação C-H no metano e no etano. A maior energia de dissociação do metano é peculiar apenas ao próprio metano e é consequência das espécies produzidas, hidrogênio atômico e radical metil. Já a energia da mesma ligação no etano é menor devido à grande estabilização por ressonância. A estabilidade dos radicais alquil aumenta com a extensão da cadeia devido à ressonância ser mais destacada nos radicais maiores.

Observando-se a Tabela 2.1 também pode ser identificada a razão pela qual a formação do radical livre ocorrerá preferencialmente pela cisão homolítica da ligação C-C, uma vez que esta ligação apresenta menor energia de dissociação que a ligação C-H. As reações em cadeia são essenciais para tornar o processo de craqueamento térmico viável, uma vez que a energia requerida é bem menor do que aquela necessária para a quebra de cada ligação C-C. A ocorrência das reações em cadeia de baixa energia gera uma redução significativa da energia requerida, aumentando a taxa de reação e tornando o processo atraente do ponto de vista de sua aplicabilidade industrial.

Também pode ser verificado que a ligação carbono-enxofre do tioéter é a mais fraca de todas, o que torna este heteroátomo importante, iniciando o seu craqueamento em temperaturas entre 350 e 400 °C, propagando então as reações em cadeia.

Para as diversas etapas de propagação e de adição de radicais da reação de craqueamento térmico são apresentadas as energias de ativação na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Valores característicos de energia de ativação para as reações do craqueamento térmico (VAN GEEM *et al.*, 2005)

Tipo de Reação	Energia de Ativação (kJ/mol)
Abstração de hidrogênio (formação de radical primário)	50
Abstração de hidrogênio (formação de radical secundário)	40
Abstração de hidrogênio (formação de radical terciário)	30
Cisão β (quebra da ligação C-C)	120
Cisão β (quebra da ligação C-H)	170
Adição de radicais	20
Isomerização	50

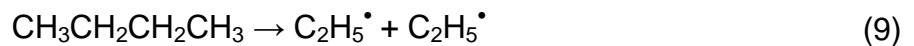
Observa-se na Tabela 2.2 que as reações de abstração de hidrogênio e de adição são bimoleculares e têm baixa energia de ativação se comparadas às reações de cisão β . A cisão β é uma reação unimolecular com alta energia de ativação sendo então favorecida por altas temperaturas e baixas pressões e, portanto constituem a etapa limitante da reação de craqueamento térmico. Baixas temperaturas e altas pressões, por sua vez, favorecem as reações de adição e de abstração de hidrogênio.

2.4.1 Saturados

Na carga típica de uma unidade de coqueamento retardado, o resíduo de vácuo, os compostos saturados encontrados possuem um número de carbono típico na faixa de C₃₈₋₅₀ com um teor relativamente baixo de heteroátomos. Estas cadeias

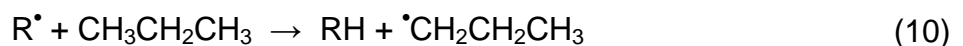
longas podem conter quantidades insignificantes de anéis naftênicos ou aromáticos e segundo Sawarkar e colaboradores (2007) estes compostos não geram coque como produto de craqueamento térmico.

A reação característica para os hidrocarbonetos saturados quando submetidos a temperaturas acima de 400 °C é o craqueamento térmico gerando moléculas de olefinas e de parafinas pelo mecanismo de reações em cadeia via radicais livres. As moléculas de olefinas apresentam tamanhos de cadeia maiores que as parafinas, no entanto, à medida que a temperatura de reação diminui estas duas moléculas tendem a ficar com o mesmo tamanho de cadeia. A iniciação deste processo ocorre pela homólise da ligação C-C, formando dois radicais livres, muito reativos.

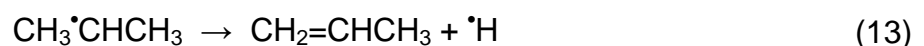


No exemplo de iniciação da equação (9) convém utilizar o n-butano, pois a reação de pirólise de hidrocarbonetos de pequeno tamanho de cadeia é fundamental para entender adequadamente todo o processo.

Os radicais formados iniciam uma série de reações em cadeia atacando outras moléculas. Sua reação mais comum nesta etapa é a abstração de um átomo de hidrogênio de outro hidrocarboneto, dando origem a um novo radical.



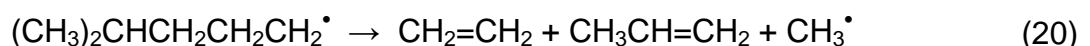
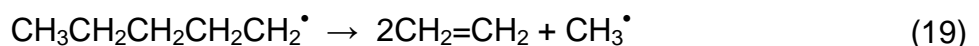
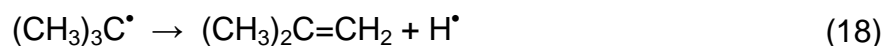
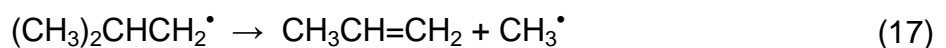
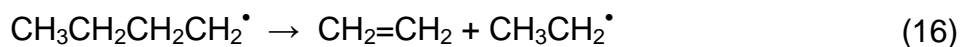
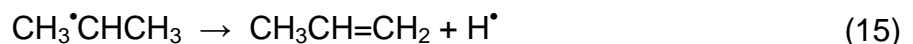
O novo radical livre se decompõe rapidamente sofrendo uma cisão β , transformando-se em uma molécula de olefina e um novo radical (KOSSIAKOF; RICE, 1943). Na cisão β , a formação do radical alquil é muito mais favorecida do que a formação de um radical H $^\bullet$, que está relacionada à maior estabilidade radical alquil:



Pode-se observar que as reações (10) e (12) e a subsequente reação do radical metil com outra molécula de C_3H_8 levarão à formação dos produtos CH_4 e C_2H_4 , enquanto que as reações (11) e (13) levaram à formação de H_2 .

Pela Tabela 2.1 pode-se verificar que há uma diferença da energia de ligação C-H em relação ao tipo de carbono ao qual o hidrogênio está ligado. Segundo Rice e Vanderslice (1958), o carbono terciário possui uma menor energia de ligação com o hidrogênio do que o carbono secundário e este menor do que o primário, sendo portanto, mais difícil de abstrair um átomo de hidrogênio de um carbono primário. Se o hidrogênio for removido da extremidade de uma cadeia de hidrocarboneto longo, haverá grande possibilidade de uma isomerização do radical formado (KOSSIAKOFF; RICE, 1943). Segundo Hunter e East (2002), a etapa de iniciação é a ruptura da ligação C-C, ocorrendo preferencialmente entre os carbonos mais substituídos.

A decomposição térmica de hidrocarbonetos saturados de cadeias maiores, segundo o mecanismo via radical livre em reações em cadeia, parece produzir radicais metil e etil como os mais estáveis, os quais reagem com moléculas vizinhas para formar metano e etano, além do hidrogênio molecular. As reações a seguir mostram a seletividade para os três radicais citados a partir de hidrocarbonetos de cadeias maiores.



Todas essas reações envolvem a quebra de ligações C-C e C-H com a formação de uma ou mais moléculas de olefina e os radicais metil, etil ou hidrogênio. Estes grupamentos também são formados pela cisão β , em que o radical se

transforma em dois outros componentes e volta a reagir. No entanto a formação dos radicais alquil é muito mais favorecida do que a formação do hidrogênio molecular.

Conforme foi mostrado por Poutsma (1990), sob altas temperaturas e baixas pressões, os radicais tendem a sofrer o craqueamento térmico transformando-se principalmente em metil e hidrogênio molecular. Cada molécula de hidrocarboneto saturado linear (C_nH_{2n+2}) gera uma molécula de 1-olefina, C_mH_{2m} (m entre 3 e $n-1$), diversas moléculas de C_2H_4 e uma molécula de CH_4 ou H_2 .

Sob altas pressões e baixas temperaturas, o primeiro radical formado a partir da cisão β irá abstrair hidrogênio. Cada molécula então gera uma molécula de 1-olefina, C_mH_{2m} (m entre 2 e $n-1$) e uma molécula correspondente de alcano com fórmula $C_{n-m}H_{2n-2m+2}$. A alquilação de parafinas com olefinas pode ocorrer nestas condições, altas pressões e baixas temperaturas, já a isomerização de parafinas é improvável. Sob altas pressões, acima de 10.000 kPa, o mecanismo de reação não segue mais aquele proposto por Rice e Kossiakoff (1943), mesmo ela sendo via radicais livres. Nestes casos a cisão β deixa de ser predominante enquanto as reações de abstração de hidrogênio e de adição de radicais livres tornam-se mais importantes. Em altas temperaturas o rendimento em olefinas diminui, pois o radical livre é estabilizado rapidamente sem que haja a formação de olefinas (MATEUS, 2008). A Tabela 2.3 mostra a tendência de formação de compostos em função das condições de reação.

Tabela 2.3 – Formação de compostos pelo craqueamento térmico de parafinas (GRAY, 1994)

Pressão	Temperatura	Produtos
101,3 kPa	> 700 °C	Olefinas leves, coque
3.000 a 7.000 kPa	430 °C	Alcanos e olefinas
14.000 kPa	430 °C	Alcanos e menos olefinas

Devido a sua energia de ativação e a sua alta concentração na fase líquida, a abstração de hidrogênio é uma reação muito rápida. Assim, fica evidente que a reação de cisão β constitui a etapa limitante do processo global de decomposição térmica (DENTE *et al.*, 2007), que pode ser também verificado pelos valores de energia de ativação apresentados na Tabela 2.2.

Há também diferenças de rendimentos dos produtos conforme a fase onde se realizam as reações. Na fase líquida a densidade de moléculas é muito maior. No craqueamento do n-hexadecano a 410 °C a concentração de átomos de hidrogênio disponíveis para a abstração no líquido é cerca de duas ordens de grandeza maior que na fase vapor a 101 kPa, portanto a abstração de hidrogênio é muito mais rápida no craqueamento em fase líquida. Esta mudança na etapa de propagação altera a seletividade do produto para um alto rendimento em olefinas no craqueamento em fase vapor (cisão β dominante) para igual rendimento de olefinas e alcanos em fase líquida (GRAY; McCAFFREY, 2002).

As parafinas também podem sofrer desidrogenação, sem quebra da cadeia, para formar uma olefina com o mesmo comprimento de cadeia que o seu precursor. Estas reações se tornam cada vez mais raras à medida que o comprimento de cadeia aumenta.

As olefinas formadas durante o craqueamento térmico das parafinas também podem reagir, sobretudo as de maiores massas molares. Sob condições severas no meio reacional, pode ocorrer a formação de dienos pela desidrogenação, reações de alquilação de parafinas ou mesmo a decomposição das olefinas. Por sua vez, dienos e olefinas podem se combinar para a formação de hidrocarbonetos naftênicos (SUGAYA, 1994).

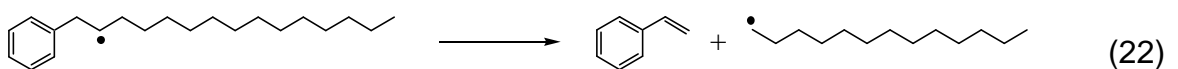
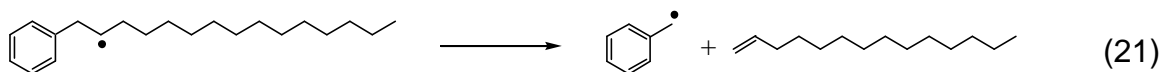
2.4.2 Aromáticos

As principais reações envolvendo os compostos aromáticos sob craqueamento térmico são as de desalquilação e de condensação de anéis aromáticos. Os compostos aromáticos que possuem cadeias alquílicas laterais sofrem desalquilação formando parafinas, olefinas e aromáticos com cadeias laterais menores. Os aromáticos sem cadeias laterais ou aqueles derivados da desalquilação podem reagir, condensando-se e formando produtos maiores e com mais anéis aromáticos, que consistem em novas moléculas de asfaltenos.

A relação entre as velocidades específicas de reação da homólise da ligação C-C da série etilbenzeno, n-propilbenzeno e n-butilbenzeno é 1:4,5:4,1, mostrando a importância da estabilização do radical livre formado a partir de alquil aromáticos. As

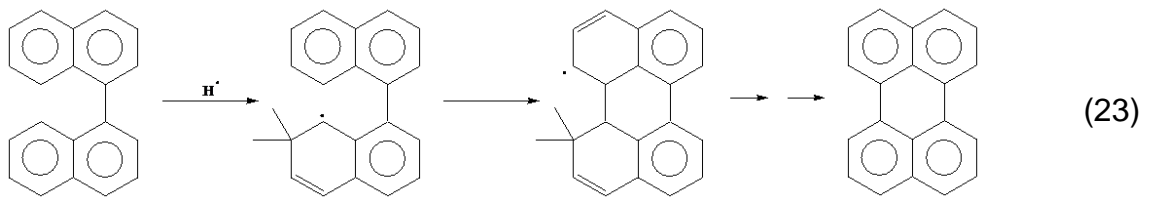
longas cadeias laterais dos n-alkilbenzenos, sob craqueamento térmico, comportam-se como n-alcenos perturbados por um substituinte fenil e não o contrário.

No craqueamento térmico de um alquil aromático como o n-pentadecilbenzeno, os produtos mais abundantes são o tolueno e o n-tetradeceno ($C_{14}H_{28}$) devido à estabilidade do radical benzil (GRAY; McCAFFREY, 2002). Os produtos mais abundantes após os citados são o estireno e o tridecildeceno ($C_{13}H_{26}$). Padrões de seletividade similares foram observados para alquilciclohexanos. As olefinas formadas pelo craqueamento térmico de resíduos de alquilaromáticos ou alquilnaftênicos podem ser de dois tipos principais: olefinas alifáticas de anéis e cadeias laterais e olefinas conjugadas conforme o estireno. As α -olefinas do craqueamento apresentadas nas reações (21) e (22) também podem sofrer isomerização onde a dupla ligação migra para o interior da molécula.



O craqueamento de compostos com anéis aromáticos fundidos e cadeias alifáticas laterais sugere um padrão diferente, como no exemplo da pirólise do 1-dodecilpireno, que forma principalmente pireno e dodecano como produtos, o que requer a quebra da forte ligação entre o pireno e sua cadeia lateral dodecil ($n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$) (GRAY; McCAFFREY, 2002).

As reações de aromáticos a temperaturas abaixo de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ consistem na condensação de moléculas, produzindo núcleos aromáticos maiores e hidrogênio molecular. Esta reação contribui em grande escala para a formação de coque. Estas reações também podem ocorrer entre moléculas aromáticas e alifáticas para formar moléculas polinucleadas. Reações de condensação intramolecular, conforme a reação (23) também podem ocorrer. O craqueamento de aromáticos não ocorre a temperaturas abaixo de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (POUTSMA, 1990).



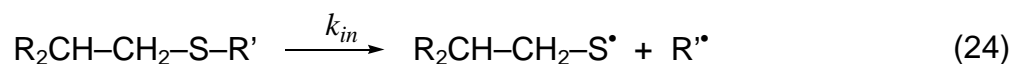
As reações de pirólise dos aromáticos têm grande importância no mecanismo de formação de coque. Quando as cadeias alquílicas ligadas ao núcleo aromático são quebradas, a capacidade peptizante é reduzida, o que contribui para a precipitação dos asfaltenos e conseqüentemente para a formação do coque (YAN, 1990).

2.4.3 Compostos de Enxofre

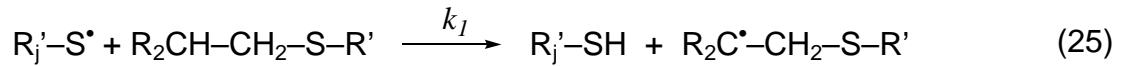
Mais da metade do enxofre nas frações pesadas de petróleo está presente na forma de derivados de tiofeno. O restante consiste em sulfetos (tiolanos cíclicos e tioéteres alifáticos) e uma menor quantidade de sulfóxidos. A natureza dos compostos de enxofre não varia muito nas frações de petróleo. Aproximadamente 40 a 50% dos compostos de enxofre nos maltenos estão na forma reativa de alquil-sulfetos (MATEUS, 2008).

Os compostos alquil-sulfetos, em cadeias ou em anéis, têm energia de ligação fraca, o que os torna candidatos a iniciadores das reações via radical livre (RAHMANI; McCAFFREY; GRAY, 2001). Energias de ligação na faixa de 300 a 320 kJ/mol, como no caso dos compostos com heteroátomo de enxofre, tornam a iniciação favorável a temperaturas entre 350 e 400 °C, conforme as reações (24) à (30).

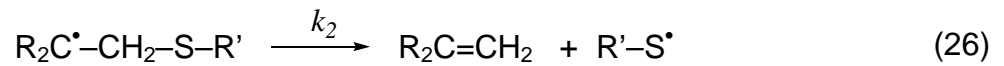
Iniciação:



Abstração de hidrogênio:



Dissociação β :

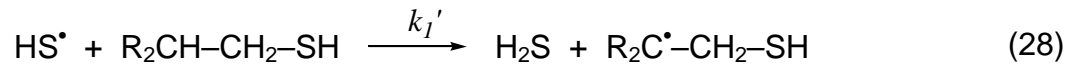


Decomposição do tiol:

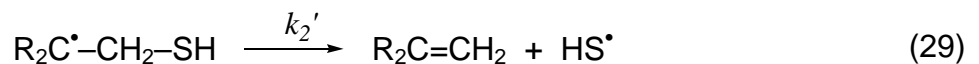


Reações de formação de sulfeto de hidrogênio:

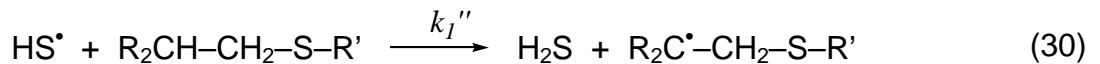
Abstração de hidrogênio:



Dissociação β :



Abstração de hidrogênio:



Reações em cadeia de sulfetos por dissociação β produzem um tiol e olefinas. A formação de sulfeto de hidrogênio (H_2S) também consiste das reações em cadeia. A decomposição do tiol, reação (27), é sugerida como uma segunda reação de iniciação. A sequência mais provável é o ciclo de abstração de hidrogênio e dissociação β como nas reações (28) a (30). Independentemente do mecanismo exato da formação de H_2S , os sulfetos de alquila são provavelmente os iniciadores das reações em cadeia via radical livre nos resíduos de petróleo (GRAY; McCAFFREY, 2002).

2.4.4 Resinas

Há diferentes definições para as resinas. A primeira diz que as resinas constituem uma fração de petróleo que é solúvel em n-pentano e em solventes aromáticos como o tolueno, mas insolúvel em acetato de etila (DEMIRBAS, 2002). Enquanto que para a segunda as resinas são consideradas tecnicamente como a fração solúvel em n-pentano e n-heptano, sendo, no entanto, insolúveis em propano (CALDAS, 1997).

Resinas são estruturas complexas que se caracterizam por combinarem, assim como os asfaltenos, anéis aromáticos policondensados, anéis naftênicos, cadeias alifáticas laterais de comprimento intermediário, grupos funcionais contendo heteroátomos e metais complexados, porém em quantidades menores em relação às moléculas de asfaltenos. Um modelo de estrutura química das resinas é apresentado na Figura 2.4.

As resinas apresentam-se como um líquido viscoso de alta massa molar, mas ainda assim suficientemente volátil para ser destilado com os outros hidrocarbonetos. Sua estrutura apresenta um alto número de carbono aromático (40 a 53%). A existência de regiões polares e apolares nas moléculas das resinas confere-lhes características emulsificantes. As resinas são muito importantes na estabilização de derivados pesados de petróleo sendo responsáveis pela manutenção dos asfaltenos na matriz do óleo, agindo como peptizante e fornecendo uma estabilização estérica aos asfaltenos. A caracterização das resinas pode ser bem ampla, pois esta classificação abrange um grupo muito grande de moléculas que têm como característica uma alta massa molar e polaridade. Moléculas de resinas e asfaltenos são muito semelhantes, mas podem ser diferenciadas pela massa molar (menor nas resinas) e pela aromaticidade, sendo muito maior nos asfaltenos (CALDAS, 1997).

Numa fração pesada de resíduo de petróleo dois grandes grupos podem ser identificados e isolados: os asfaltenos e os maltenos. Nesta última fração, encontram-se as resinas e outros hidrocarbonetos de alta massa molar. A separação do resíduo em asfaltenos e maltenos é realizada pela sua diluição em hidrocarbonetos leves de cadeia não ramificada (n-alcanos), tais como n-pentano

(C_5H_{12}) e n-heptano (C_7H_{16}). Os maltenos permanecem dissolvidos, enquanto os asfaltenos precipitam (DEMIRBAS, 2002).

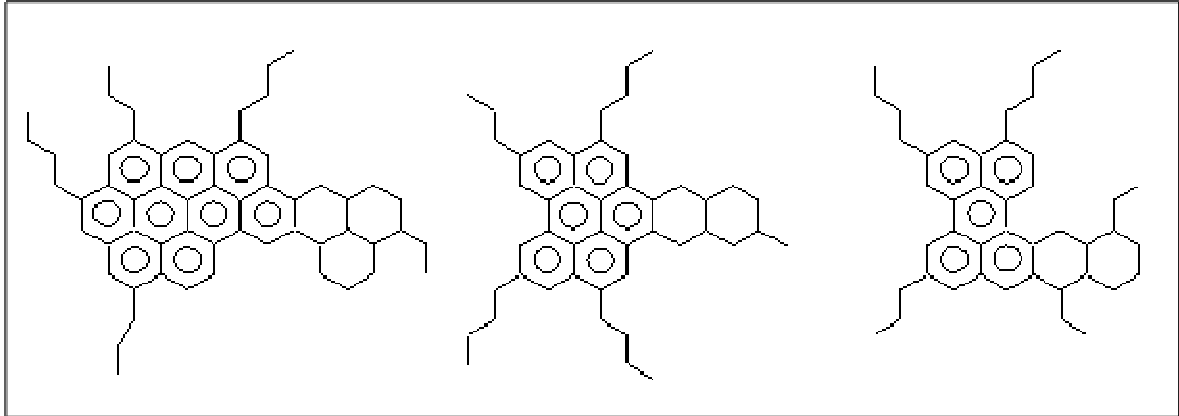


Figura 2.4 – Modelo de estruturas química para as resinas

As resinas, sob craqueamento térmico podem reagir gerando produtos voláteis oriundo da quebra de cadeias laterais ligadas aos núcleos aromáticos e naftênicos. As resinas podem sofrer também desidrogenação, formando compostos aromáticos e hidrogênio. Anéis naftênicos presentes na estrutura das resinas podem se romper, desde que as condições sejam suficientemente severas, formando-se assim, grande quantidade de hidrogênio, etileno, butadieno e propileno.

2.4.5 Asfaltenos

Os asfaltenos provavelmente constituem a fração de petróleo mais estudada, por seu efeito sobre certas propriedades do petróleo, que se torna mais importante em óleos pesados e em frações pesadas de petróleo. O aumento da concentração de asfaltenos provoca o aumento da viscosidade do óleo e a tendência de separação de fases. A tendência em formar filmes e os elementos de metais pesados contidos nesta fração interferem tanto no transporte como no processamento catalítico por conta da desativação de catalisadores, por serem os asfaltenos precursores do coque (WANG; ANTHONY, 2003). Atribui-se aos asfaltenos a cor escura do petróleo.

Por definição, os asfaltenos constituem uma fração de petróleo que não é solúvel em solventes parafínicos de baixo ponto de ebulição, mas que é solúvel em solventes aromáticos (DEMIRBAS, 2002); a aplicabilidade desta definição pode ser vista na análise do teor de asfaltenos como insolúveis em tolueno. Uma molécula de asfalteno típica pode ter um grande número de anéis aromáticos e naftênicos condensados, que pode facilmente chegar a 20 anéis. Estas estruturas aromáticas condensadas podem suportar cadeias laterais alquílicas contendo de 4 a 20 átomos de carbono em média, podendo passar de 30 (DEMIRBAS, 2002). Heteroátomos como N, O, S, Ni e V podem ser encontrados em diversas concentrações, o enxofre está presente em anéis de benzotiofeno e o nitrogênio em anéis de piridina. Moléculas polifuncionais com o nitrogênio como aminas, amidas e o oxigênio em grupos tais como cetonas, fenóis e ácidos carboxílicos também estão presentes. A Figura 2.5 apresenta modelos para as estruturas dos asfaltenos (GROENZIN; MULLINS, 2000).

Há uma grande dificuldade em medir-se a massa molar dos asfaltenos, uma vez que eles podem formar agregados de difícil separação, mas estudos mostram que a massa molar média de asfaltenos está compreendida na faixa de 3000 a 5000 kg/kmol (SAWARKAR *et al.*, 2007), embora já tenham medidas massas molares na ordem de até 300.000 kg/kmol (utilizando-se a técnica de ultracentrifugação), muito provavelmente por causa dos agregados.

Os asfaltenos desempenham um papel muito importante nas propriedades do óleo, influenciando desde o escoamento até os rendimentos dos produtos de sua conversão. Os asfaltenos têm uma tendência de se agregarem, possuem características semelhantes a colóides e estão presentes nos óleos em estruturas semelhantes a micelas. Há uma concentração crítica de asfaltenos na matriz do óleo acima da qual seus agregados começam a se formar e a precipitar, fenômeno amplamente estudado, através de técnicas que determinam o ponto de floculação. O equilíbrio desta matriz é mantido, dentre outros fatores, principalmente pelas resinas. Neste modelo asfalteno-resina, a suspensão é estabilizada graças ao impedimento estérico exercido pelas resinas. Alguns autores preferem utilizar o termo maltenos para descrever o equilíbrio com os asfaltenos (DI CARLO; JANIS, 1992).

Gray (2003) mostra que as estruturas dos asfaltenos podem variar para cada petróleo e que seu craqueamento térmico também apresenta diferentes resultados. Não há um modelo genérico que cumpra o papel de descrever os asfaltenos, mas

existem, modelos em que diferentes estruturas de asfaltenos podem explicar determinados resultados quando submetidos à pirólise.

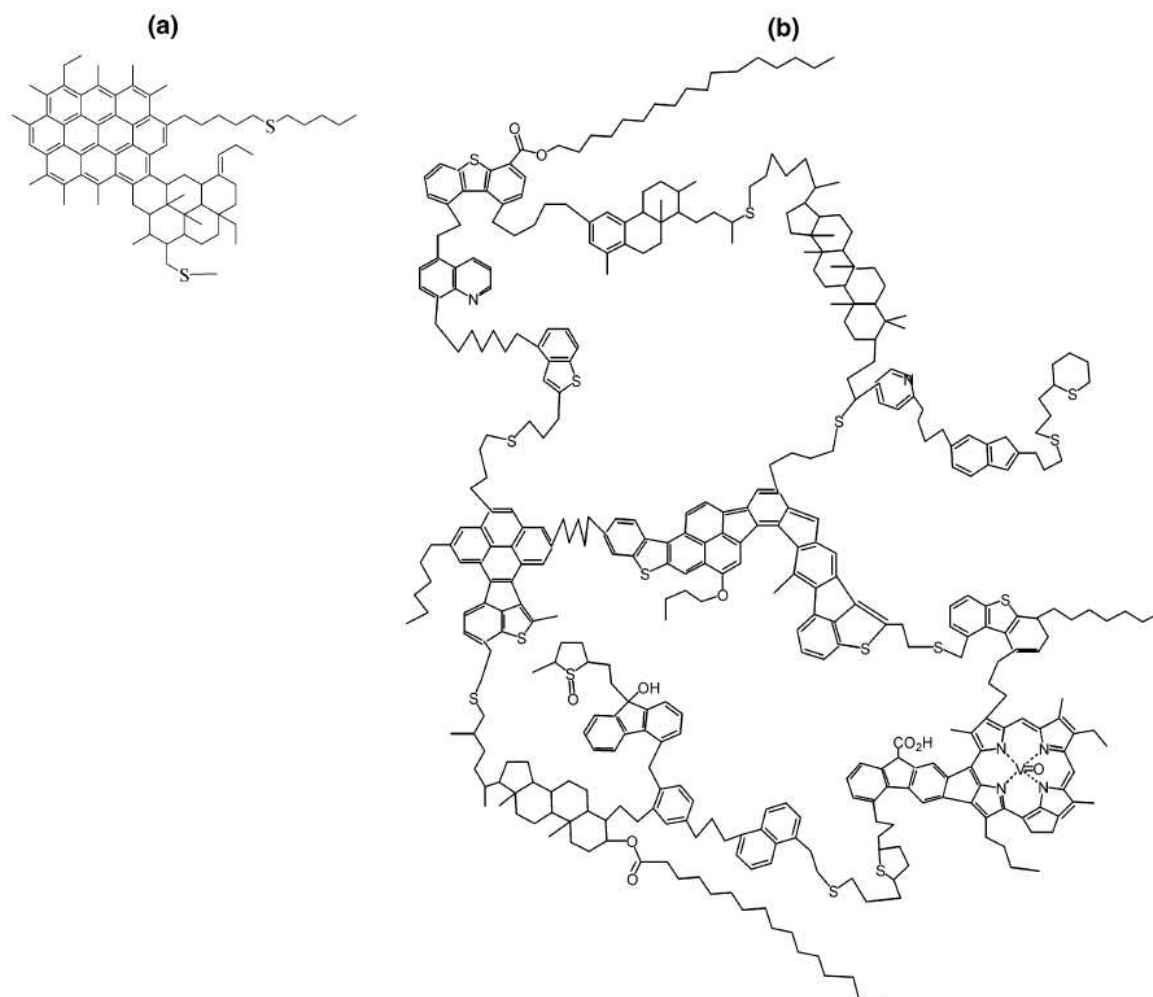


Figura 2.5 – Estruturas dos asfaltenos (a) modelo de anéis condensados (b) modelo de pontes de aromáticos

O modelo de molécula mostrado na Figura 2.5 (a), que se apresenta como uma estrutura condensada, concentrada em anéis aromáticos, sem tantas cadeias laterais, não poderia gerar rendimentos significativos em produtos voláteis durante o craqueamento térmico. As cadeias alquílicas laterais são facilmente craqueadas e os anéis naftênicos seriam submetidos a combinações e desidrogenação, formando anéis aromáticos, e este craqueamento gera produtos leves (GRAY, 2003).

O modelo de molécula ilustrado pela Figura 2.5 (b) poderia gerar um amplo conjunto de produtos de diferentes tamanhos moleculares quando submetido à pirólise, desde metano até moléculas grandes insolúveis em tolueno, dependendo do

balanço entre craqueamento, produtos gerados e rearranjos moleculares (GRAY, 2003). Como apresentado por Del Bianco e colaboradores (1993), os asfaltenos recuperados e analisados após um tratamento térmico apresentam uma massa molar média menor que as amostras originais, mostrando que as cadeias alquílicas laterais têm grande facilidade de sofrer craqueamento térmico.

Douda e colaboradores (2004) estudaram a pirólise de asfaltenos obtidos do petróleo Maya (México) e observaram a formação de maltenos, coque e gás. Os maltenos obtidos (compostos polares, saturados e aromáticos) foram analisados e a composição de cada grupo determinada. Entre os saturados, 18,2 % de tetraciclo-alcanos, 15,9% de alcanos e 10,9% de hexaciclo-alcanos; entre os aromáticos, 22,6% eram monoaromáticos, 26,5% diaromáticos, 19,5% tiofenoaromáticos e 1,3% de penta-aromáticos.

Os asfaltenos exercem uma influência muito grande no craqueamento térmico de resíduos pesados de petróleo e é preciso compreender o fenômeno físico de sua solubilidade no meio, durante a ocorrência da reação química. Ao longo do processo de craqueamento, a matriz na qual estão inseridos os asfaltenos tem seu equilíbrio severamente modificado. As reações de craqueamento reduzem as moléculas do meio reacional a cadeias menores que por sua vez são voláteis e deixam este meio. Consequentemente a concentração dos núcleos de asfaltenos no meio aumenta e ultrapassa o limite de solubilidade do meio, mantido com o auxílio das resinas. Uma vez atingido o limite de concentração dos asfaltenos, o ponto de floculação, estes se aglomeram e precipitam. Ainda sob as condições de craqueamento térmico, estes núcleos de asfaltenos reagem entre si para condensarem suas moléculas e formar o coque (WIEHE, 1993).

Alvarez e colaboradores (2011) relatam que os asfaltenos têm um máximo de perda de massa na análise termogravimétrica à temperatura de 467 °C. A decomposição térmica dos asfaltenos a temperaturas relativamente baixas ocorre pelo mecanismo de eliminação de grupos de cadeias periféricas. Temperaturas superiores a 350 °C submetem os asfaltenos a uma decomposição mais severa cujos estágios iniciais produzem fragmentos voláteis, produtos da pirólise de grandes cadeias. A seguir, gases são liberados como produto da quebra de cadeias alifáticas laterais. Em temperaturas superiores a 450 °C, ligações químicas fortes são quebradas e o esqueleto molecular da estrutura dos asfaltenos é destruído, gerando grandes quantidades de gases e voláteis.

2.4.6 Formação de coque

No processamento de frações pesadas do petróleo, o objetivo principal é a obtenção das frações mais leves e de maior valor agregado, no entanto é inevitável a formação de sedimentos e coque, que neste caso são considerados como subprodutos.

O mecanismo de formação de coque mais amplamente aceito é o de que há uma estabilidade nestes resíduos, mantida pela ação de moléculas como as resinas, que atuam como agente de estabilização por impedimento estérico, evitando a união das moléculas mais pesadas de asfaltenos. Durante a decomposição térmica dos resíduos de petróleo, há uma mudança na característica do meio líquido que altera as interações químicas e físicas, ocasionando uma alteração no parâmetro de solubilidade que leva a uma incompatibilidade entre soluto e solvente, ou entre fases, o que ocasiona uma instabilidade. Haverá a partir deste ponto uma separação de fases e conseqüente formação de sedimentos (SPEIGHT, 1998).

Speight (1998) mostra que várias teorias sobre formação de coque são apresentadas na literatura. A maioria delas relaciona diretamente a reatividade das frações de petróleo à energia de ligação das moléculas orgânicas, mas o autor ressalta a importância da estereoquímica dos constituintes e a apresenta como, em alguns casos, o mais importante dos fatores a determinar a reatividade e algumas outras propriedades.

Um dos postulados sobre a reação de formação de coque envolve uma seqüência de etapas de polimerização e condensação das frações mais leves para as frações mais pesadas. A maioria dos estudos se concentra nos asfaltenos como os precursores do coque, sendo esta fração considerada como a mais importante para a formação deste produto, cujo rendimento em coque durante sua pirólise pode chegar até 65% em massa (ALVAREZ *et al.*, 2004).

Conforme mostrado por Sugaya (1994), a energia de ativação das reações de condensação, as reações de formação de coque, é maior que a de pirólise, então elas se tornam mais significativas à medida que a temperatura do meio reacional aumenta. Esta informação converge com a estratégia dos refinadores para evitar a formação de coque na parede dos tubos que compõem a fornalha. O tempo de residência do resíduo na fornalha é minimizado, acelerando-se o fluido com vapor e

atingindo-se os valores mais altos de temperatura somente nas proximidades da saída da fornalha.

Wiehe (1993) demonstrou (Figura 2.6) que a concentração de asfaltenos aumenta ao longo do tempo até um pico e a partir daí começa a diminuir, fato corroborado por Yue e colaboradores (2004) em seus estudos sobre a formação do coque por termólise de hidrocarbonetos. Este máximo ocorre no mesmo instante do final do período de indução do coque. O período de indução de coque é o período em que a formação de coque não é verificada, pois é necessária a formação da mesofase para, em seguida, ser verificado o surgimento do coque (JIA *et al.*, 2009). Os constituintes do resíduo começam a reagir durante a pirólise, parte deles é transformada em componentes mais leves e voláteis e outra parte reage formando mais asfaltenos, até que a concentração deles chega a um máximo. Este aumento da concentração de asfaltenos é o resultado dos compostos solúveis em n-heptano reagindo para formarem as estruturas mais complexas, sobretudo asfaltenos. Após a concentração de asfaltenos atingir seu ponto máximo, eles começam a reagir entre si para a formação de coque e na Figura 2.6 pode-se observar o início do decréscimo desta concentração.

O coque é formado devido às reações de polimerização e condensação que ocorrem na fase líquida, que se transforma rapidamente. Esta fase líquida contém as frações pesadas de asfaltenos e resinas não vaporizadas, enquanto que as frações leves, à medida que vão se formando a partir da pirólise, vão deixando a fase líquida. O coque é formado a partir de moléculas precursoras disponíveis no meio líquido, isto é, os asfaltenos. À medida que a conversão térmica se processa, os núcleos de asfaltenos continuam a aumentar e a concentração dos compostos solúveis em n-heptano decresce até o limite de solubilidade. Quando este limite é alcançado, uma nova fase é formada e separada do meio, a mesofase (EBRAHIMI; MOGHADDAS; AGHJEH, 2008). Neste período, chamado de período de indução de coque, as reações podem ser consideradas como de primeira ordem e ocorrem de modo que o reagente forme vários produtos (reações em paralelo). Ao longo deste período, enquanto os asfaltenos permanecem dissolvidos nos maltenos estes atuam como uma fonte de átomos de hidrogênio que podem ser abstraídos e combinados com os radicais de asfaltenos, impedindo a formação de coque. Conforme a reação evolui, o limite de solubilidade dos asfaltenos é alcançado, eles são separados na mesofase e a combinação dos radicais de asfaltenos leva à rápida formação de coque sólido, a

qual apresenta desvios de uma reação de primeira ordem, verificada durante o período de indução a coque (JIA *et al.*, 2009).

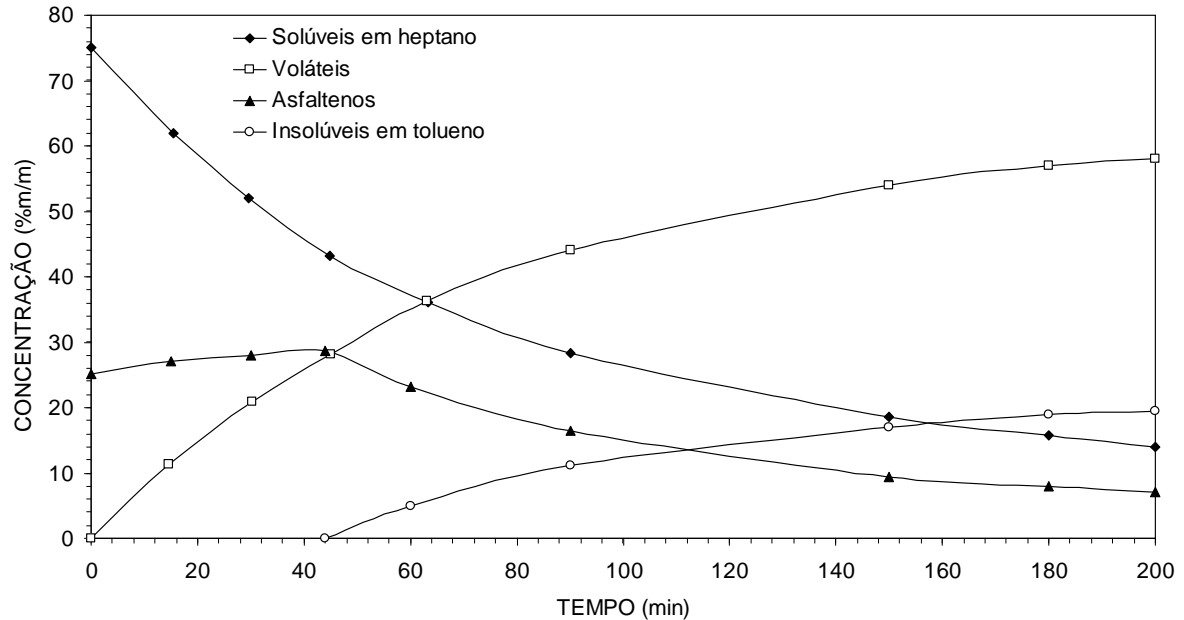


Figura 2.6 – Concentração dos constituintes das frações pesadas de petróleo durante a decomposição térmica a 400 °C (Wiehe, 1993)

Os radicais livres derivados de moléculas pesadas são mais estáveis e tendem a se concentrar na mesofase, assim esta fase se torna um meio altamente propenso a reagir. Neste meio, as reações de polimerização e condensação de radicais (reação de terminação) ocorrem livremente e as moléculas resultantes são, na verdade, macromoléculas com teor de carbono aromático altíssimo e baixa relação H/C.

Alvarez e colaboradores (2011), estudando o mecanismo de formação de coque a partir do resíduo atmosférico de um petróleo pesado, determinaram os parâmetros cinéticos das reações de decomposição térmica do resíduo e de suas frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos isoladamente.

Análises termogravimétricas destas frações e do resíduo atmosférico, Figura 2.7, empregando-se a mesma taxa de aquecimento, mostram que o resíduo atmosférico apresenta uma perda de massa desde 100 °C até 500 °C.

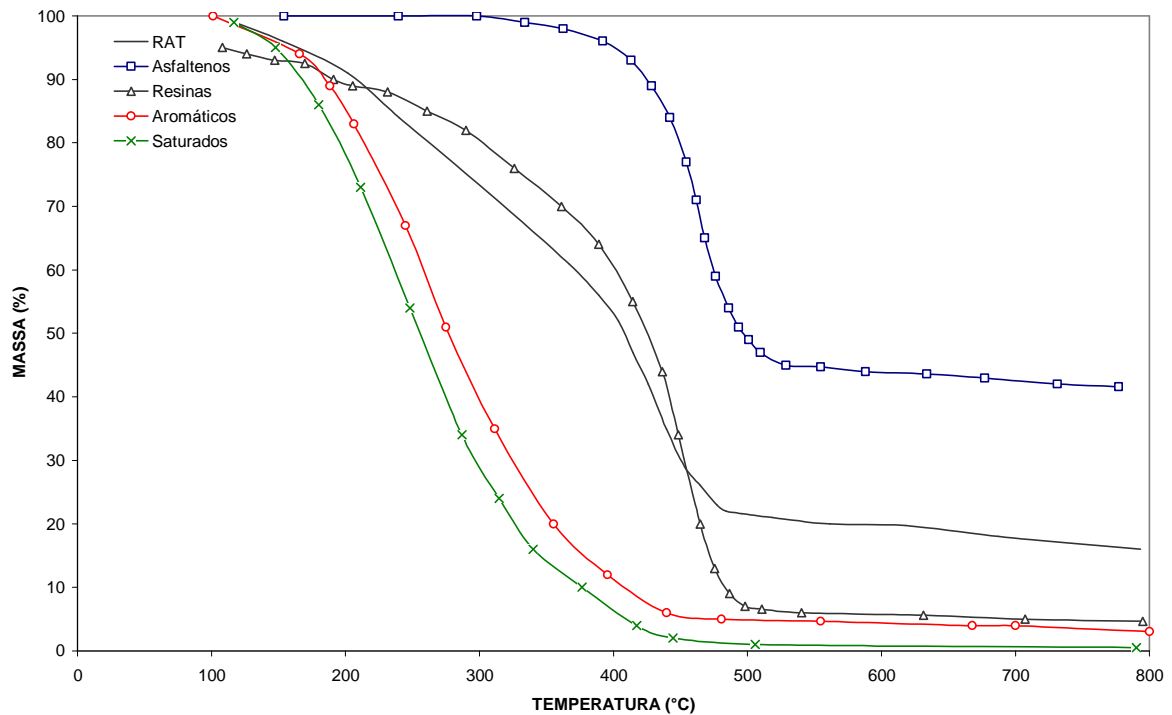


Figura 2.7 – Termogravimetria do resíduo atmosférico e de suas frações a taxa de aquecimento de 8°C/min e atmosfera inerte de nitrogênio (ALVAREZ *et al.*, 2011)

Inicialmente a perda de massa é explicada pela volatilização de compostos leves, mas a partir de 350 °C há uma perda de massa mais acentuada que vai até 500 °C, atribuída à decomposição térmica do resíduo. Na fração dos asfaltenos, a perda de massa é verificada a partir de 350 °C, devido à cisão de grupos alquílicos periféricos, enquanto uma acentuada perda de massa é verificada na faixa de 430 a 550 °C, onde ocorrem reações de craqueamento mais intensas, gerando gases e óleo. O rendimento em coque a partir do craqueamento dos asfaltenos foi de 43,1% em massa. As resinas apresentam perda de massa a partir de 50°C, apenas devido à volatilização de frações leves de alcanos. Outra perda de massa, mais suave, ocorre entre 150 e 350 °C, a qual também pode ser atribuída à destilação de frações leves. A partir deste ponto, a perda de massa se torna mais severa devido às reações de decomposição térmica, das resinas, com rendimento mássico de coque de 4,6%. Os aromáticos apresentam volatilização até 320°C e entre 320 e 480°C ocorrem as reações de decomposição térmica com rendimento em coque de 3,8% em massa. Os saturados contribuem muito pouco para a formação do coque.

2.5 ANÁLISE DA CINÉTICA DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO

2.5.1 Cinética dos Compostos Orgânicos Simples

No processo industrial de coqueamento retardado, toda a energia necessária para que as reações endotérmicas de craqueamento térmico ocorram é fornecida pela fornalha, que aquece a carga até a temperatura de reação, tipicamente 500 °C, e então esta é enviada para o tambor de coque (reator), onde as reações se completam. As reações de craqueamento que geram destilados mais leves se iniciam nos tubos da fornalha, bem como as reações que levam à formação do coque. No entanto não é desejável que o coque se forme e se deposite nos tubos da fornalha para não causar sua obstrução, gerando prejuízos por uma parada prematura da unidade. Del Bianco e colaboradores (1993) sugerem que as reações de formação de coque apresentam um período de indução e que o coque provavelmente é gerado via um intermediário reativo. Este período de indução é visto claramente nos estudos sobre a formação de coque durante a termólise de hidrocarbonetos, realizados por Yue e colaboradores (2004). O tempo de residência da carga é reduzido através da injeção de vapor d'água favorecendo a vaporização das frações mais leves e esta fase vapor diminui ainda mais o tempo de residência da carga nos tubos, minimizando assim o tempo de residência da carga na temperatura de pirólise. Esta massa reacional entra no reator, local onde as reações ocorrem livremente. Mesmo com todas as medidas mitigadoras, a formação e deposição do coque nas paredes dos tubos da fornalha ocorrem e por isso é necessário que a refinaria interrompa periodicamente a operação dos fornos e realize a desobstrução dos tubos.

Para Del Bianco e colaboradores (1993), sob condições de alta temperatura, as ligações covalentes entre dois átomos de carbono, entre átomos de carbono e hidrogênio e entre átomos de carbono e heteroátomos sofrem homólise, gerando os radicais livres, que são muito reativos e podem levar à formação de outros radicais pela quebra homolítica das ligações citadas, o que se chama reação de propagação. Em virtude de as ligações entre carbono e enxofre serem as mais fracas, os

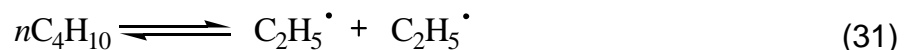
compostos sulfurados são os principais precursores dos radicais livres (RAHMANI; McCAFFREY; GRAY, 2001). Por sua vez, a energia de ligação C-C é mais fraca que a da ligação C-H e então a formação inicial do hidrogênio radicalar é insignificante.

O processo de iniciação é muito sensível à estabilidade dos radicais formados e sua energia de ativação é praticamente igual à energia de dissociação da ligação, uma vez que a reação reversa, a recombinação radical-radical, é tão exotérmica que não requer energia de ativação.

Ao final do processo as reações de recombinação (ou terminação) são responsáveis pela condensação de materiais carbonáceos com uma baixíssima relação H/C. Estas reações também podem ocorrer entre duas moléculas menores. Este processo é responsável pela produção de coque e de destilados leves de petróleo. A distribuição dos destilados está diretamente relacionada com as propriedades da carga, o tempo de residência, a pressão e a temperatura (severidade do processo).

Uma análise simples realizada por Dente e colaboradores (2007), da pirólise do n-butano a 820 °C e 1 atm mostra uma grande variedade de produtos com rendimentos diversos. Para esta simples reação, os principais produtos são eteno, propeno e metano e em menor quantidade butenos, etano, benzeno e ciclopentadieno.

Os parâmetros cinéticos foram apresentados para a pirólise do n-butano quando este se decompõe em dois radicais etil, conforme a reação (31).



Para esta reação Dente e colaboradores (2007) sugerem uma cinética de primeira ordem (energia de ativação em kcal/kmol).

$$k_{ref} = 5,0 \times 10^{16} \exp\left(\frac{-81.000}{RT}\right) \quad [s^{-1}] \quad (32)$$

Uma segunda reação de iniciação da pirólise do n-butano pode ocorrer, onde há a homólise no grupo metil terminal, conforme reação (33).

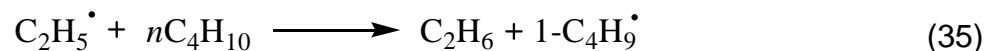


Neste caso a energia de ativação é um pouco maior conforme a equação (34).

$$k_{ref} = 10^{17} \exp\left(\frac{-83.500}{RT}\right) \quad [s^{-1}] \quad (34)$$

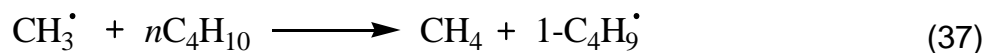
Além destas reações de iniciação, podem ocorrer outras, assim como podem ocorrer várias reações de propagação, das quais se destacam as reações (35), (37) e (39) e suas respectivas equações cinéticas.

Reação do radical etil com o n-butano.



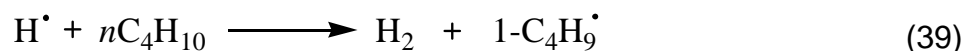
$$k = 1,4 \times 10^2 T^2 \exp\left(\frac{-10.500}{RT}\right) \quad [m^3/kmol \ s] \quad (36)$$

Reação do radical metil com o n-butano.



$$k = 2,34 \times 10^2 T^2 \exp\left(\frac{-7.500}{RT}\right) \quad [m^3/kmol \ s] \quad (38)$$

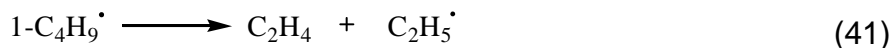
E finalmente a reação do radical hidrogênio com o n-butano (reação de abstração de hidrogênio).



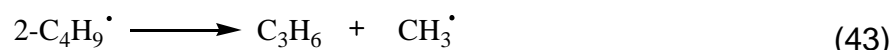
$$k = 1,29 \times 10^4 T^2 \exp\left(\frac{-6.500}{RT}\right) \quad [m^3/kmol \ s] \quad (40)$$

Segundo Voge e Good (1949) a taxa de remoção (abstração) de hidrogênio secundário é maior que a de um hidrogênio primário por um fator de 3,66 a 500 °C, enquanto que para um átomo de hidrogênio terciário este número chega a 13,4 nas mesmas condições de reação.

Em elevadas temperaturas, os radicais alquila se decompõem rapidamente, como, por exemplo, os radicais butil, que formam etileno e propileno.



$$k = 3 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-30.000}{RT}\right) \quad [\text{s}^{-1}] \quad (42)$$



$$k = 3 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-32.000}{RT}\right) \quad [\text{s}^{-1}] \quad (44)$$

O radical etil formado pode se decompor e formar hidrogênio radicalar. Outras inúmeras reações são possíveis de ocorrer, bem como aquelas em que o radical formado pode ser o $2\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$, cujos parâmetros cinéticos são outros. Os radicais alquílicos podem ainda, sofrer desidrogenação. Há também as reações de formação de butenos, etano, benzeno e ciclopentadieno, além das reações de terminação.

Neste exemplo simples não constam reações de isomerização, que só ocorrem para radicais com seis ou mais átomos de carbono. Para os radicais hexil, somente aqueles com os carbonos 1 e 2 como radicais é que sofrem isomerização, já para o heptil, os radicais formados nos carbonos 1, 2 e 3 são passíveis de isomerizar, enquanto, para radicais maiores que estes, são inúmeras as possibilidades (VOGE; GOOD, 1949).

Este exemplo da pirólise do n-butano mostra o quanto é complexo o estudo das reações de pirólise para compostos simples. Tanto mais será o estudo do craqueamento térmico de misturas complexas de frações de petróleo, o que inviabiliza a análise da cinética de forma pormenorizada, conforme apresentado por Woinsky (1968). Experimentos de pirólise com dodecanos feitos por Voge e Good (1949) levaram à formação de um total de 272 diferentes tipos de hidrocarbonetos a 500 °C e pressão atmosférica. Para o hexadecano o número de diferentes moléculas de hidrocarbonetos aumenta para 378 sob as mesmas condições anteriores.

Há que se considerar ainda as reações de isomerização dos radicais e produtos formados durante o craqueamento térmico. De acordo com a teoria da reação em cadeia via radical livre proposta por Kossiakof e Rice (1943), os radicais livres de pequena massa molar se acumulam no meio durante a reação. Estes

radicais removem hidrogênio de uma molécula de parafina, formando um radical maior que se decompõe rapidamente, regenerando o pequeno radical e continuando a reação em cadeia.

Na pesquisa e na indústria química do petróleo, é amplamente utilizado o agrupamento dos inúmeros componentes por seus pontos de ebulição, definido por faixas de ponto de ebulição que reúnem componentes de características comuns em um mesmo grupo. Isso leva a uma simplificação, pois é bastante reduzida a quantidade destes grupos, também conhecidos como pseudocomponentes.

No estudo de reações químicas envolvendo frações de petróleo, é usual o agrupamento dos componentes por semelhança de propriedades em *lumps* que são caracterizados pelo ponto de ebulição, mas também podem ser consideradas algumas propriedades químicas. Análises podem ser feitas utilizando-se tantos pseudocomponentes e *lumps* quantos forem necessários dependendo de quão apurado será o estudo, que se torna mais complexo quanto maior for a quantidade destes grupos. Segundo Bozzano e Dente (2005), a redução do universo de observação em um número menor pela técnica de *lumping* é indispensável.

Um exemplo conveniente de formação de *lumps* que representam componentes simples está na reação de formação de isômeros de alquenos durante a pirólise dos alcanos de cadeias longas e ramificadas. A reação de desidrogenação de radicais alquilas ramificados gera todos os diferentes isômeros de alcenos ramificados. Estes isômeros podem então ser agrupados e considerados como um simples composto (*lump*). Este procedimento (*lump* horizontal) traz uma grande vantagem por simplificar a análise cinética (DENTE *et al.*, 2007).

Além de se agruparem compostos com a mesma massa molar, há uma outra forma de agrupamento em *lumps* que combina moléculas homólogas, mas com diferentes números de átomos de carbono. A reatividade e a distribuição dos produtos de reação podem ser determinadas com uma combinação linear de espécies homólogas, mas com diferentes comprimentos de cadeia (DENTE *et al.*, 2007).

2.5.2 Ordem Reacional e Parâmetros Cinéticos

É vastamente documentado na literatura (KATARIA *et al.*, 2004), (SINGH *et al.*, 2004), (POUTSMA, 1990) que as reações de craqueamento térmico de frações de petróleo são de primeira ordem e irreversíveis. Entretanto, estudos mais aprofundados mostram que podem existir alguns desvios nesta ordem reacional como apresentado por Jia e colaboradores (2009) e por Benito e colaboradores (1995).

O modelo cinético pode ser ainda categorizado em dois tipos, um primeiro de reações em paralelo e o outro de reações paralelas e consecutivas, que admite o craqueamento de, pelo menos, um dos produtos formados durante a pirólise. Esta pirólise de alguns dos produtos do craqueamento também pode ser chamada como craqueamento secundário.

A representação para a reação de craqueamento em um reator batelada, de forma simplificada, é dada por:



$$\frac{dC_R}{dt} = -kC_R \quad (46)$$

A constante cinética é usualmente relacionada com a temperatura através de uma equação do tipo de Arrhenius.

$$\ln(k) = A + \frac{B}{T} \quad (47)$$

Em termos de energia de ativação, essa relação torna-se:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_{at}}{RT}} \quad (48)$$

A energia de ativação varia com as propriedades da carga, tais como a concentração de hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos polares, asfaltenos, resíduo de carbono, teor de enxofre e de metais (Schucker, 1983).

Segundo Yasar e colaboradores (2001), cargas com maiores teores de asfaltenos são mais reativas e estes compostos reagem seletivamente para gerar maltenos.

Kataria e colaboradores (2004), baseados num extenso levantamento bibliográfico, mostram que a energia de ativação para a pirólise de frações de petróleo abrange valores de 58 kJ/mol a 330 kJ/mol. Adicionalmente mostram também que, dentre os dois modelos cinéticos aceitos para o craqueamento térmico, o primeiro modelo adota um esquema de reações em paralelo, onde os produtos não são convertidos. O segundo mecanismo, visando principalmente explicar a formação de coque, recorre a modelos reacionais tipo paralelo-consecutivo.

Uma abordagem muito simples foi feita por Al-Soufi e colaboradores (1988) para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de craqueamento térmico do resíduo pesado do petróleo iraquiano em uma unidade de craqueamento térmico brando em escala de bancada. A unidade de regime contínuo utilizada tinha capacidade de 2,0 L/h e operou com pressão de 700 kPa. O efluente desta unidade foi analisado e distribuído em três cortes: o primeiro com ponto de ebulição menor do que 150 °C, o segundo com ponto de ebulição entre 150 e 350 °C e um terceiro com ponto de ebulição compreendido entre 350 e 500 °C.

Os testes de Al-Soufi e colaboradores (1988) foram realizados a 435-480 °C com tempo de residência de 67 s na serpentina da fornalha e de 292 s no reator. Os produtos efluentes da unidade apresentaram uma diminuição da viscosidade mais acentuada para as temperaturas maiores, redução do ponto de fluidez e um aumento do teor de asfaltenos com o aumento da severidade do processo. Isto significa que parte dos componentes do resíduo contribui para o aumento dos asfaltenos que são importantes precursores do coque, o que pode ser observado no aumento do percentual de resíduo de carbono Conradson com a elevação da temperatura, fato este verificado também por Yasar e colaboradores (2001). Segundo Al-Soufi e colaboradores (1988), 465 °C é considerada a temperatura limite, na qual o processo de craqueamento térmico ainda é capaz de gerar produtos com estabilidade aceitável, podendo-se variar o tempo de residência tanto na fornalha quanto no reator.

Neste estudo, Al-Soufi e colaboradores (1998) determinaram de forma simples, utilizando um modelo cinético de reação em paralelo, a energia de ativação para o craqueamento térmico de 99,2 kJ/mol, assumindo que a reação é de primeira ordem. Determinaram também a energia de ativação para as reações de

condensação para a formação de asfaltenos e de coque como sendo de 251 e 377 kJ/mol, respectivamente. Estes dados foram obtidos para uma carga contendo 9,5% m/m de asfaltenos e resíduo de carbono Conradson de 14,76% m/m.

Del Bianco e colaboradores (1993) utilizaram um reator batelada para determinar o modelo cinético e seus parâmetros para o craqueamento térmico do resíduo de vácuo do petróleo Belaym (Egito). Os experimentos foram realizados a 410-470 °C e com tempo de reação desde 1 até 120 minutos. Os autores propuseram um modelo simples que utiliza apenas três *lumps* como produtos da reação: o resíduo de vácuo (VR), que é o líquido não destilável, o destilado (D), isto é, todos os produtos, líquidos ou gasosos, que tenham ponto de ebulição inferior a 530°C e o coque (C), material insolúvel em tetrahydrofurano.

A carga estudada por Del Bianco e colaboradores (1993) apresentava resíduo de carbono Conradson de 20,8% m/m, teor de asfaltenos pelo método SARA de 18,6% m/m e densidade 15/4°C de 1,028.

Del Bianco e colaboradores (1993) avaliaram que a geração de destilado (D) aumentou com a temperatura até um valor máximo e obedeceu uma cinética de primeira ordem. O coque, segundo os autores, foi gerado por reações intermediárias e apresentou um período de indução que decresceu com a temperatura. Os autores então sugeriram um esquema de reação paralelo-consecutivo conforme a Figura 2.8.

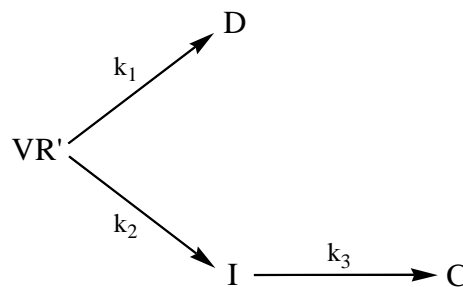


Figura 2.8 – Esquema reacional paralelo-consecutivo de Del Bianco e colaboradores (1993)

No esquema reacional apresentado na Figura 2.8, VR' representa a fração de resíduo de vácuo não convertido e I o intermediário na produção do coque, cuja concentração não pode ser determinada. Este esquema reacional de primeira ordem é descrito pelo conjunto de equações:

$$dVR'/dt = -(k_1 + k_2)VR' \quad (49)$$

$$dI/dt = k_2VR' - k_3I \quad (50)$$

$$dC/dt = k_3I \quad (51)$$

$$dD/dt = k_1VR' \quad (52)$$

As equações integradas foram usadas para calcular a concentração de cada componente a qualquer instante:

$$VR' = VR_0 e^{-kt} \quad (53)$$

$$I = [k_2/(k_3 - k)]VR_0(e^{-kt} - e^{-k_3t}) \quad (54)$$

$$C = k_2/k \{VR_0 [1 - (k_3 e^{-kt} - k e^{-k_3t})/(k_3 - k)]\} \quad (55)$$

onde $k = k_1 + k_2$ e VR_0 é a concentração inicial de resíduo de vácuo. A quantidade de destilado (D) pode ser determinada pela equação de balanço:

$$D = VR_0 - VR' - I - C \quad (56)$$

Tratando-se os dados experimentais separadamente, os coeficientes das equações foram obtidos por regressão linear. A energia de ativação E_1 foi avaliada aplicando-se a lei de Arrhenius. A energia de ativação da reação 2 foi determinada pela diferença $E_1 - E_2$ obtidas pela relação entre as reações paralelas. O fator de frequência para as reações e a energia de ativação da terceira reação (formação de coque) foram estimados por programa computacional.

Para este modelo simples em que poucos *lumps* foram utilizados, a energia de ativação para a reação de craqueamento térmico do resíduo de vácuo para gerar destilados mais leves foi determinada em 206,8 kJ/mol enquanto a constante de velocidade variou entre 0,0119 min⁻¹ e 0,2258 min⁻¹ para temperaturas 410 e 470 °C, respectivamente.

Para as reações de condensação, que são as responsáveis pela formação de coque, Del Bianco e colaboradores (1993) determinaram uma energia de ativação de 267,5 kJ/mol, maior que as energias de ativação das reações de pirólise, e por isso

as reações de condensação só se tornam relativamente importantes quando a temperatura aumenta. Em unidades industriais de craqueamento térmico, esta característica é utilizada maximizando-se o tempo de residência a temperaturas relativamente baixas.

Embora Del Bianco e colaboradores (1993) estivessem mais interessados na cinética da formação do coque, este estudo indicou uma forma muito simples de tratamento do esquema reacional, utilizando duas reações em paralelo e duas reações consecutivas analisando-se um universo muito restrito de *lumps*.

Krishna e colaboradores (1988) testaram, numa unidade de craqueamento térmico contínua de escala de bancada, o resíduo atmosférico do petróleo Alghajari para determinar as correlações entre propriedades dos produtos e a severidade da reação, levando-se em conta a temperatura e o tempo de residência. A faixa de temperatura testada foi de 427 a 500 °C sob uma pressão de 1.700 kPa, numa vazão de 2,04 a 2,9 L/h. O tempo de residência foi calculado pelos autores com base na vazão de líquido na entrada da serpentina.

O modelo proposto por Krishna e colaboradores (1988) foi o de reações em paralelo, embora tenha sido observado pelos autores que o rendimento da fração com pontos de ebulição entre 150 e 250 °C apresentou um aumento relativo quando a conversão ultrapassou 7%, que foi creditado não às reações de craqueamento consecutivas, mas ao fato de que, após a pirólise dos compostos mais pesados, o gasóleo e o gasóleo de vácuo também começam a sofrer o craqueamento. Os autores observaram ainda que a energia de ativação das moléculas maiores foi menor, enquanto as cadeias mais curtas exigiram uma maior energia de ativação para iniciar sua decomposição térmica. Os autores mostraram que as reações primárias são de primeira ordem e sua energia de ativação foi calculada em 224,8 kJ/mol. O fator pré-exponencial, calculado a partir da inclinação do gráfico de $\ln(1-X)$ vs. Severidade ($\tau e^{-E/RT}$) foi de $2,17 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, que sustenta a natureza de primeira ordem desta reação de craqueamento térmico.

Krishna e colaboradores (1988) observaram uma série de comportamentos quando a conversão atingiu o nível de 7%. Os rendimentos de gasóleo (250 – 370 °C) e de gasóleo de vácuo apresentaram um decréscimo neste ponto e a razão entre a viscosidade dos produtos e a da carga a 50 °C também apresentou um decréscimo. Estes comportamentos foram atribuídos à baixa energia de ativação de

compostos de maior massa molar, enquanto, à medida que estes compostos foram se esgotando, outras reações ocorreram, tais como condensação e polimerização.

O modelo proposto por Castellanos e colaboradores (1991) também admitiu a existência de reações em paralelo, não considerando as reações de craqueamento secundário, e mostrou que cargas asfálticas e aromáticas possuíam uma energia de ativação menor, devido às reações de desalquilação, que as cargas parafínicas, onde prevaleciam as reações de divisão molecular, corroborando os estudos de Krishna e colaboradores (1988) e também de Di Carlo e Janis (1992). Ainda segundo Castellanos e colaboradores (1991), a prevalência das reações de desalquilação leva a um rendimento maior para gases e leves.

Benito e colaboradores (1995) utilizaram, em seus estudos cinéticos de craqueamento térmico brando, um resíduo de desasfaltação rico em asfaltenos (65%), contendo também alto teor de heteroátomos e alta viscosidade. Eles utilizaram uma abordagem simples de reações em paralelo em que o resíduo pesado (H) foi craqueado em derivados (L) e em coque (C) quando submetidos a temperaturas de reação de 425 a 475 °C por diferentes tempos de residência. O esquema de reações em paralelo utilizado por Benito e colaboradores (1995) está apresentado na Figura 2.9.

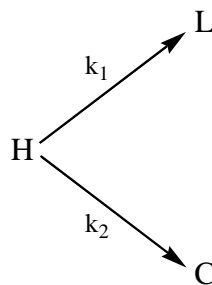


Figura 2.9 – Esquema de reações em paralelo de Benito e colaboradores (1995)

Para a determinação dos parâmetros cinéticos, Benito e colaboradores (1995) partiram da premissa de que a reação era de primeira ordem, embora tenha sido ressaltado que esta ordem reacional não era uma aproximação muito rigorosa e que devia ser aplicada a casos em que a conversão não fosse muito alta. As equações integradas para a avaliação dos produtos foram:

$$-\ln \frac{H}{H_0} = (k_1 + k_2)t \quad (57)$$

$$\frac{L - L_0}{C - C_0} = \frac{k_1}{k_2} \quad (58)$$

As constantes cinéticas deste estudo foram obtidas a partir de gráficos de $\ln H$ versus tempo de residência e de C versus L , enquanto a energia de ativação foi calculada pela equação de Arrhenius. As constantes de velocidade da reação de formação de destilados (k_1) calculadas variaram de $1,32 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a $3,20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para temperaturas de 425 a 475 °C, respectivamente. Já as constantes de velocidade calculadas para a reação de formação de coque foram de $7,48 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a $19,50 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para a mesma faixa de temperatura. Benito e colaboradores (1995) encontraram uma energia de ativação de 61 kJ/mol para a primeira reação e 72 kJ/mol para a reação de formação de coque.

Benito e colaboradores (1995) observaram que as constantes cinéticas foram maiores para a reação de formação de coque e que a conversão em coque foi muito maior que a conversão em destilados. Para explicar este comportamento, os autores alegaram que partículas de coque possuíam função autocatalítica, ou seja, efeito de estimular a produção de coque servindo como um núcleo no qual outras moléculas se depositariam, alimentando o crescimento deste cristal original.

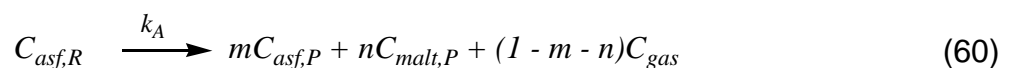
É importante notar que este estudo foi feito com uma carga que não é convencional em estudos de craqueamento térmico em unidades industriais; sua alta concentração de asfaltenos afeta a conversão e a cinética reacional. Isto pode ser verificado pela energia de ativação calculada para a reação de formação de coque, que foi de 72 kJ/mol, valor inferior ao que é encontrado na literatura, mas muito próximo do que foi determinado por Ebrahimi, Moghaddas e Aghjeh (2008) em seus estudos sobre a cinética da formação de coque, 73,12 kJ/mol, numa carga com alta concentração de asfaltenos (44,82%). Este comportamento é diferente daquele esperado quando cargas usuais são utilizadas (rendimento de coque menor que o de destilados), como Yue e colaboradores (2004) mostraram. Benito e colaboradores (1995) também compararam a conversão a coque, $(C - C_0)/H_0$, que foi de 38,5%, com a conversão a produtos líquidos, $(L - L_0)/H_0$, que foi de apenas 6,9% para a condição de 475°C e tempo de residência de 40 minutos. Mais uma vez, as partículas de coque presentes no líquido podem ser as responsáveis por este comportamento,

assim como a alta concentração de asfaltenos, que são as moléculas precursoras do coque.

Análises de ressonância magnética nuclear (RMN) do hidrogênio mostraram um aumento na concentração de hidrogênio aromático (H_{AR}) e também um aumento na aromaticidade dos produtos com o aumento da severidade da reação. Isto se deve à remoção das cadeias alquílicas ligadas aos asfaltenos e também à ruptura das cadeias alquílicas, o que contribui para o aumento da aromaticidade.

Pesquisas realizadas por outros autores revelaram que o esquema de reações em paralelo apresenta algumas limitações e atribuem a imprecisão às reações secundárias, as reações em série (XIO *et al.*, 2002), mesmo admitindo-se uma grande quantidade de reações em paralelo.

Jia e colaboradores (2009) utilizaram a metodologia de Wiehe (1993) para determinação de parâmetros cinéticos e modelagem da reação de craqueamento térmico de vários óleos, empregando um esquema de reações em paralelo em que foram definidos quatro principais *lumps*: os asfaltenos, insolúveis em pentano e solúveis em tolueno, os maltenos, solúveis em pentano e tolueno, o coque, insolúveis em tolueno e o gás. As reações de primeira ordem de craqueamento térmico dos asfaltenos e maltenos foram as duas mais importantes reações a ocorrer durante o período de indução a coque. Neste estudo foi levado em consideração o limite de solubilidade dos asfaltenos nos maltenos (S_L). Durante este período, assumiu-se que os asfaltenos geraram moléculas de menor massa molar (asfaltenos, maltenos e gás). Assim, nesta etapa, duas reações principais de primeira ordem ocorreram:



onde $C_{mal,R}$ e $C_{asf,R}$ são as concentrações dos maltenos e asfaltenos presentes nos reagentes respectivamente e C_{gas} é a concentração de gás gerado durante a reação. O índice P indica a concentração do componente nos produtos. As constantes de taxa de reação, k_H e k_A , foram descritas pela equação de Arrhenius. À medida que os asfaltenos atingiram o limite de solubilidade e se separaram, formando uma nova

fase, começaram a se combinar formando coque numa velocidade muito maior que a de craqueamento térmico:

$$C_{asf,P}^{\max} = S_L (C_{mal,R} + C_{mal,P}) \quad (61)$$

$$C_{asf,P}^{ex} = C_{asf,P} - C_{asf,P}^{\max} \quad (62)$$

$$C_{asf,P}^{ex} \xrightarrow{\infty} (1 - y) C_{coque} + y C_{mal,P} \quad (63)$$

Assim como Wiehe (1993), Jia e colaboradores (2009) apresentaram as curvas de concentração de cada uma dos *lumps* e pode-se notar que as concentrações de maltenos e asfaltenos, após certo período de tempo, o tempo de indução a coque, apresentaram uma relação constante, que representou o limite de solubilidade dos asfaltenos na fase composta com os maltenos.

Takatsuka e colaboradores (1989) estudaram o craqueamento térmico de frações residuais de petróleo incluindo a pressão entre as variáveis estudadas. Segundo os autores, a temperatura e a pressão afetam o equilíbrio de fases do meio reacional como em um sistema de destilação. Como seus estudos foram realizados em reator em batelada, a vaporização e a condensação dos reagentes se alterou conforme a reação ocorreu e a temperatura de vaporização na condição atmosférica foi utilizada como parâmetro, sendo necessário, em alguns casos, transformar as condições reacionais para as condições atmosféricas. Foi utilizada neste estudo cinético a pressão parcial dos hidrocarbonetos na temperatura equivalente à pressão atmosférica, uma vez que os autores consideraram que as reações ocorrem somente na fase líquida, sendo desprezível a reação na fase vapor.

Takatsuka e colaboradores (1989) utilizaram o esquema de reações paralelo-consecutivas com quatro *lumps* (agrupamentos), conforme a Figura 2.10 e avaliaram como os efeitos da temperatura e pressão na taxa de reação, mas relacionando estas duas variáveis para manter a mesma condição de equilíbrio. Os reagentes e produtos foram definidos conforme seu grau de aromatização e policondensação, assim C_1 foi definido como os solúveis em n-heptano, C_2 são os insolúveis em heptano e solúveis em tolueno, C_3 são aqueles insolúveis em tolueno, mas solúveis em quinolina e C_4 os insolúveis em quinolina. Os produtos C_5 a C_8 foram arbitrariamente definidos conforme seus pontos de ebulição.

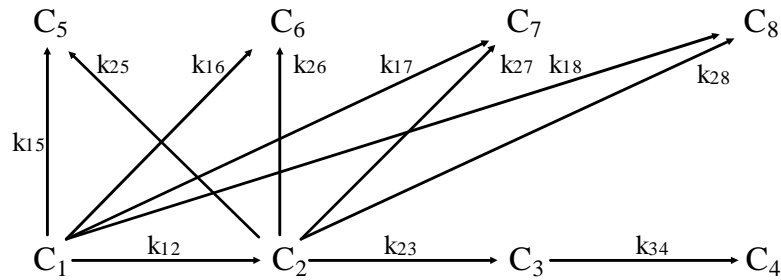


Figura 2.10 – Modelo de mecanismo de reação paralelo-consecutiva (TAKATSUKA *et al.*, 1989)

Neste modelo proposto pelos autores as equações cinéticas são as seguintes:

$$-dC_1/dt = k_1 \cdot C_1 \quad (64)$$

$$dC_2/dt = k_{12} \cdot C_1 - k_2 \cdot C_2 \quad (65)$$

$$dC_3/dt = k_{23} \cdot C_2 - k_{34} \cdot C_3 \quad (66)$$

$$dC_4/dt = k_{34} \cdot C_3 \quad (67)$$

$$dC_5/dt = k_{15} \cdot C_1 + k_{25} \cdot C_2 \quad (68)$$

$$dC_6/dt = k_{16} \cdot C_1 + k_{26} \cdot C_2 \quad (69)$$

$$dC_7/dt = k_{17} \cdot C_1 + k_{27} \cdot C_2 \quad (70)$$

$$dC_8/dt = k_{18} \cdot C_1 + k_{28} \cdot C_2 \quad (71)$$

onde

$$k_1 = k_{12} + k_{15} + k_{16} + k_{17} + k_{18} \quad (72)$$

$$k_2 = k_{23} + k_{25} + k_{26} + k_{27} + k_{28} \quad (73)$$

Os autores mostraram que, nas etapas iniciais da reação, a velocidade é alta devido, entre outras coisas, à disponibilidade de moléculas pirolisáveis, como cadeias alquílicas longas, enquanto nos estágios seguintes as moléculas predominantes não têm tanta facilidade em se decompor termicamente e sua pirólise produz, sobretudo, gás e moléculas policondensadas. A temperatura atmosférica equivalente pode servir como um parâmetro cinético para representar o efeito do

equilíbrio de fases sobre o modelo da velocidade específica de reação. A equação (74) representa a velocidade específica incluindo o efeito da temperatura e da pressão parcial de hidrocarbonetos

$$k = A_{ij} \cdot \exp\left\{\frac{-E_{at}}{1,987T}\right\} \cdot \exp\left\{\frac{E_{pij}}{1,987} \cdot \left[\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_0}\right]\right\} \quad (74)$$

sendo E_{pij} o parâmetro que representa o efeito do equilíbrio de fases no reator sobre a taxa de reação [kcal/kg.mol].

Variando-se a temperatura e a pressão de modo que a temperatura atmosférica equivalente seja a mesma e assim a condição de equilíbrio das fases seja mantida, Takatsuka e colaboradores (1989) mostraram que a taxa de reação aumenta com a temperatura, como esperado, apresentando um valor de energia de ativação de 250 kJ/mol. O efeito da pressão parcial de hidrocarbonetos foi analisado e notou-se uma redução da taxa de policondensação, sugerindo que, sob alta pressão parcial de hidrocarbonetos, o óleo craqueado permanece na fase líquida, impedindo que os radicais de asfaltenos formados se combinem, servindo como fonte de hidrogênio para as reações de abstração de hidrogênio. Uma alta pressão parcial de hidrocarbonetos sugere uma reduzida temperatura atmosférica equivalente e assim há um decréscimo das taxas de reação.

Foi verificado por Takatsuka e colaboradores (1989) que o grau de craqueamento térmico aumenta com a elevação da pressão parcial de hidrocarbonetos no reator, que corrobora a consideração dos autores de que as reações ocorrem apenas na fase líquida, sendo a reação na fase vapor desprezível. Assim, havendo maior pressão no sistema, mais hidrocarbonetos estão condensados e passíveis de participar da reação. Consequentemente o produto da decomposição térmica pode atuar inibindo as reações de policondensação do resíduo, o que também tem efeito sobre todas as outras reações.

Yang e colaboradores (2012), assumindo o craqueamento térmico de resíduos como uma reação de primeira ordem, propuseram um modelo cinético em que utilizaram um pseudo-*lump* como intermediário e 11 agrupamentos (*lumps*) com cortes estreitos dos produtos líquidos para tornar o modelo matemático mais preciso, dedicando muita importância às reações secundárias de decomposição térmica dos

produtos pesados formados na reação e desprezando as reações de condensação. Dentre os cortes com estreita faixa de ponto de ebulição definidos pelos autores, os três cortes mais pesados apresentaram craqueamento secundário, conforme apresentado no gráfico da Figura 2.11.

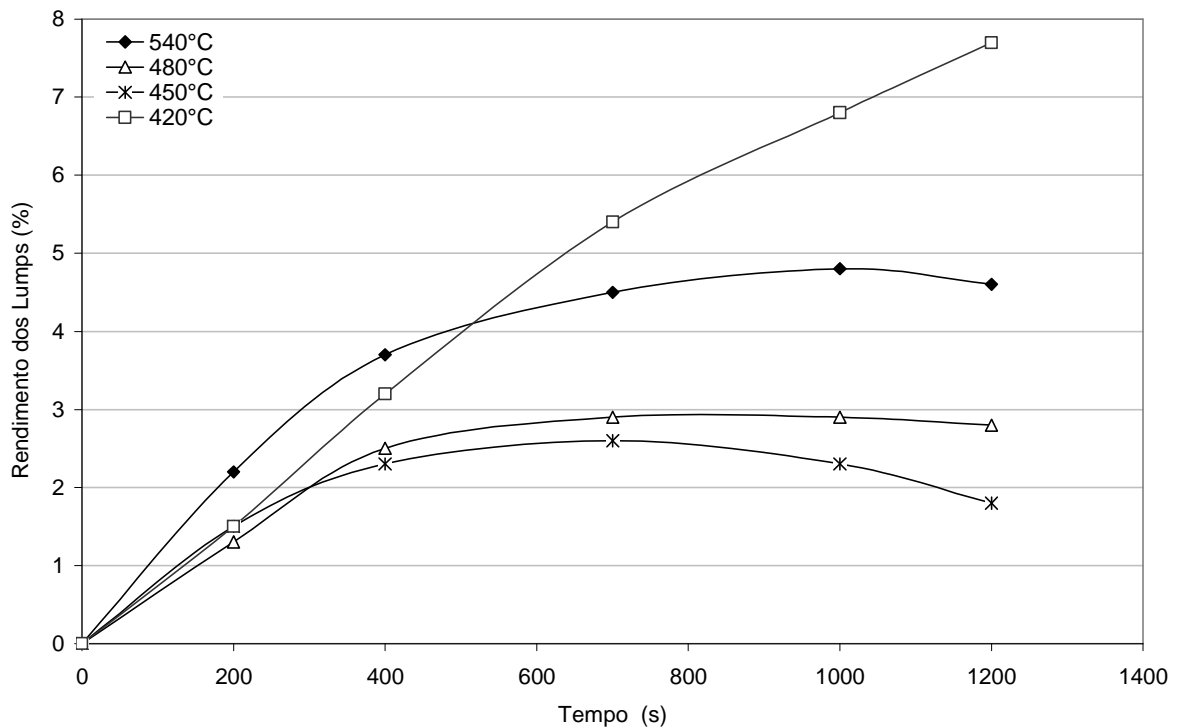


Figura 2.11 – Rendimento dos lumps *versus* tempo de residência (YANG *et al.*, 2012)

No modelo cinético assumido por Yang e colaboradores (2012), um pseudo-*lump* foi introduzido para simplificar o esquema reacional e foi definido como um intermediário reativo gerado da reação secundária de termólise; sua taxa de formação é idêntica a sua taxa de consumo, não havendo acúmulo deste pseudo-*lump*. A Figura 2.12 mostra o modelo cinético incluindo o pseudo-*lump* utilizado pelos autores. Como a reação ocorre num sistema não isotérmico, onde há um período de aquecimento e resfriamento que não podem ser desprezados, os autores utilizam um conceito de temperatura de reação equivalente (\bar{T}) que é calculado conforme a equação (75):

$$\bar{T} = \frac{-E_{at}/R}{\ln\left[\frac{1}{N} \sum e^{(-E_{at}/RT_i)}\right]} \quad (75)$$

onde N é a quantidade de dados obtidos e T_i é a temperatura de reação a diferentes momentos.

Utilizando-se tantos agrupamentos, os autores se depararam com 25 constantes para serem estimadas resolvendo um sistema de equações diferenciais, o que tornou muito difícil a convergência do modelo. No entanto baseados em técnicas apresentadas na literatura, um método sequencial foi utilizado, onde se inicia uma simulação com um número reduzido de parâmetros a se determinar, e com estes primeiros parâmetros determinados, a etapa seguinte é aumentar a quantidade de agrupamentos e assim por diante. O método tem início com apenas três agrupamentos (*lumps*): resíduo de vácuo, produtos líquidos pesados e gás/produtos líquidos leves. Nesta primeira etapa, três parâmetros cinéticos são determinados (reação de termólise de RV para produtos líquidos pesados e gás/produtos líquidos leves e o craqueamento secundário de produtos pesados em leves). A segunda etapa envolve cinco *lumps*, com oito parâmetros a serem determinados, dentre eles os três determinados na primeira etapa.

Yang e colaboradores (2012) mostram que os resultados obtidos com esta metodologia estão de acordo com o que é proposto pela literatura para a energia de ativação, que varia de 144 a 268 kJ/mol, e neste trabalho se apresentou dentro da faixa de 154 a 205 kJ/mol. Os autores compararam os resultados experimentais com os previstos pelos modelos gerados com os parâmetros cinéticos determinados e obtiveram os valores previstos próximos aos experimentais tanto para os *lumps* mais leves quanto para os pesados. O craqueamento secundário foi analisado comparando-se a razão entre o craqueamento secundário e o primário com diferentes conversões a 440 °C e os resultados mostraram que esta razão aumentou com a conversão global e que mesmo à temperatura relativamente baixa de 440 °C (baixa severidade), com a reação ainda em seus estágios iniciais, o craqueamento secundário não pode ser negligenciado. Neste caso, o craqueamento secundário é tanto maior quanto mais pesado for o *lump*.

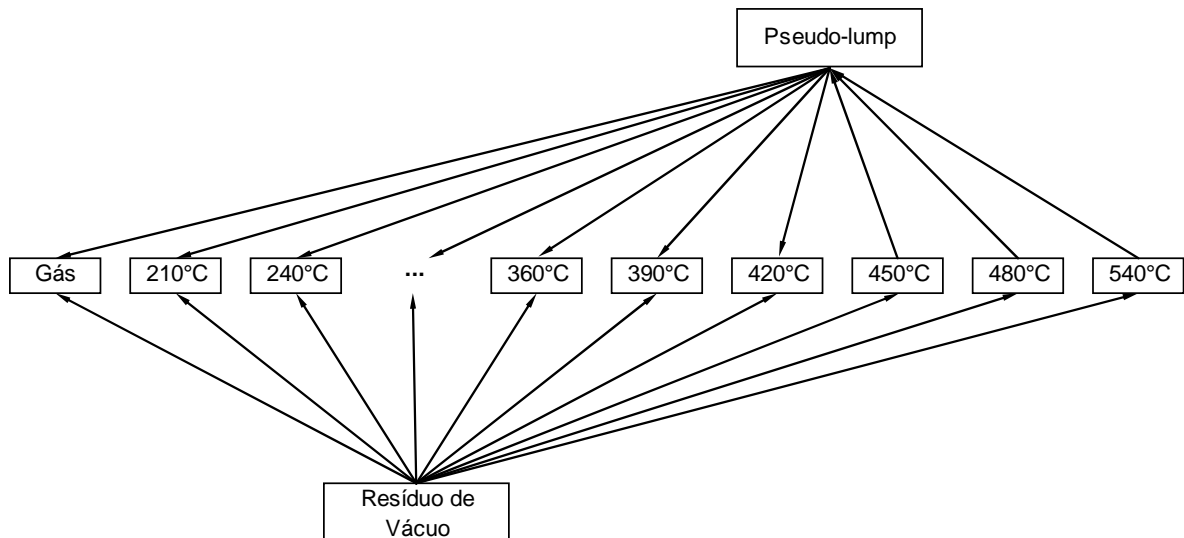


Figura 2.12 – Modelo cinético com *lumps* de frações estreitas (YANG *et al.*, 2012)

Di Carlo e Janis (1992) correlacionaram as características de algumas cargas com o rendimento e a propriedades dos produtos da pirólise. As cargas utilizadas foram resíduos atmosféricos de três óleos, Rospo di Maré, Belaym e Es Sider. Os autores buscaram associar alguns parâmetros cinéticos com os componentes das cargas, tais como os asfaltenos, maltenos e parafinas.

Segundo este estudo cargas ricas em asfaltenos, resinas e compostos polares apresentam constantes cinéticas maiores a baixas temperaturas e menores a temperaturas típicas de unidades de craqueamento térmico, uma vez que os núcleos aromáticos perdem suas cadeias alquílicas laterais facilmente. Di Carlo e Janis (1992) estudaram apenas o efeito da temperatura e do tempo de residência. Para calcular o tempo de residência, os autores utilizaram modelos computacionais para estudar cada seção da serpentina helicoidal da fornalha.

A partir do gráfico de constante cinética k versus $1/T$, os autores mostraram que à baixa temperatura o resíduo atmosférico de petróleo Rospo (maior teor de asfaltenos e aromáticos) tem reatividade maior que o Belaym e este, maior que o Es Sider (maior teor de parafinas), e para altas temperaturas esta ordem se inverte. Di Carlo e Janis (1992) mostraram que as cadeias das ramificações ligadas a núcleos aromáticos policondensados são mais suscetíveis à pirólise do que as cargas parafínicas e as reações de termólise têm início a baixas temperaturas, o que determinaria uma alta seletividade a gás. Por outro lado, as cargas ricas em

saturados favorecem a formação de produtos com maior tamanho, de cadeia como os gasóleos. De forma resumida, estas observações feitas por Di Carlo e Janis (1992), foram esquematizadas por Kataria e colaboradores (2004), conforme a Figura 2.13.

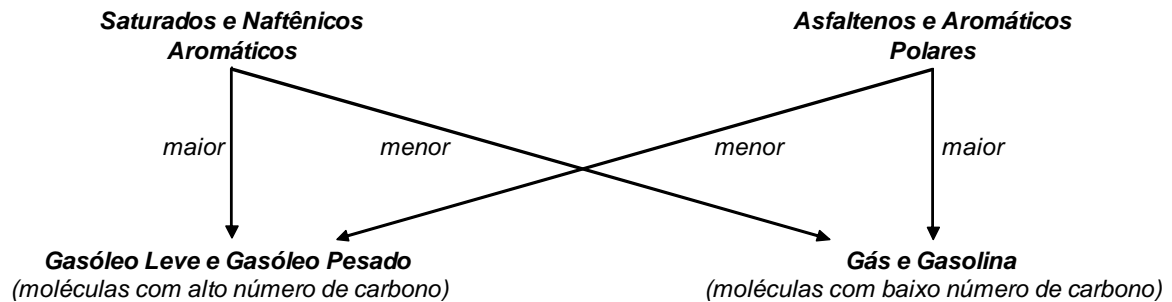


Figura 2.13 – Tendência de reação dos compostos (KATARIA *et al.*, 2004)

Xiao e colaboradores (2002) testaram um óleo pesado considerando as reações de pirólise e de condensação como sendo de primeira ordem e desprezando reações secundárias de craqueamento térmico dos produtos gerados. Os autores utilizaram o método dos mínimos quadrados para estimativa dos parâmetros cinéticos a 500 °C e concluíram que a reação de craqueamento térmico do óleo pesado testado apresentou energia de ativação de 274 kJ/mol, que está dentro da faixa de valores esperada, embora não haja muitas informações sobre a carga.

Kataria e colaboradores (2004) estudaram a reação de craqueamento térmico de resíduo de vácuo e resíduo asfáltico, obtidos de refinaria, em uma unidade batelada de bancada, analisando a severidade da reação variando-se a temperatura e o tempo de residência. Os autores correlacionaram algumas características, como teor de parafinas, asfaltenos, aromaticidade e conteúdo de heteroátomos das cargas, com a sua conversão e a seletividade nos produtos. O modelo estudado era composto por reações paralelas e consecutivas e foram utilizados cinco *lumps*, gás (G), gasolina (Ga, ponto inicial de ebulição a 150 °C), gasóleo leve (LGO, 150 a 350 °C), gasóleo de vácuo (VGO, 350 a 500 °C) e resíduo de vácuo (VR, 500 °C ao ponto final de ebulição). Deste estudo, algumas observações qualitativas foram feitas: a temperatura inicial de craqueamento térmico variou significativamente com a composição da carga e uma grande diferença das taxas relativas de craqueamento

térmico e formação, a uma dada temperatura, pode ser atribuída a grandes mudanças na composição dentro de um *lump*.

A Figura 2.14 representa o modelo assumido por Kataria e colaboradores (2004), em que as reações em paralelo e consecutivas são consideradas, mas os autores assumem que as frações mais leves de gás (G), gasolina (Ga) e gasóleo leve (LGO) estão na fase vapor e por isso são estáveis, não sofrendo decomposição térmica, também devido à alta energia de ativação requerida para a termólise destes compostos.

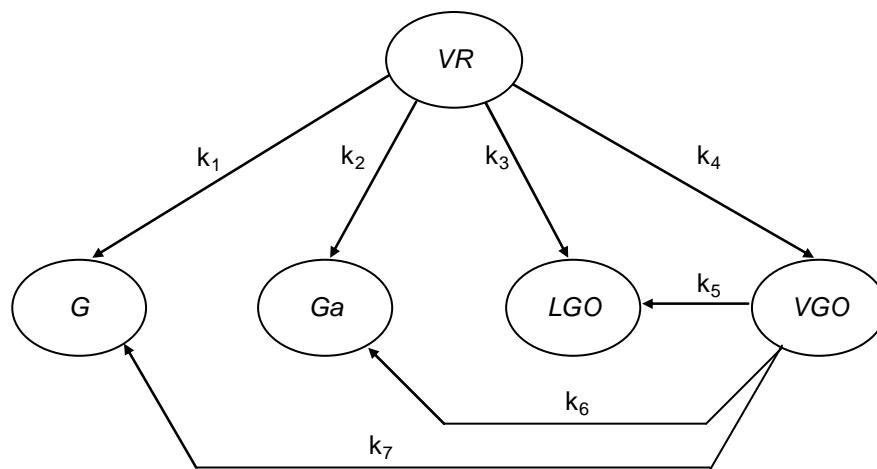


Figura 2.14 – Modelo cinético com cinco *lumps*, com reações paralelas e consecutivas (KATARIA *et al.*, 2004)

Segundo Kataria e colaboradores (2004), a razão entre gás e gasolina gerados numa unidade industrial varia de 1:1 a 1:1,5, mas nos experimentos em laboratório esta relação chegou a, no máximo, 1:1,1, o que foi explicado pela dificuldade de se separar a gasolina do resíduo durante a destilação, acarretando em erros na quantificação da gasolina. Os autores concluíram também que os rendimentos dos *lumps* dependem da composição da carga, que pode ser relacionada com a craqueabilidade dos compostos presentes. Assumindo as reações como de primeira ordem, as taxas de reação são dadas por:

$$\frac{dVR}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)VR \quad (76)$$

$$\frac{d(VGO)}{dt} = k_4VR - (k_5 + k_6 + k_7)VGO \quad (77)$$

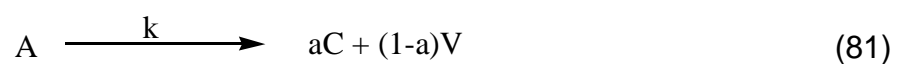
$$\frac{d(LGO)}{dt} = k_3VR + k_5VGO \quad (78)$$

$$\frac{dGa}{dt} = k_2VR + k_6VGO \quad (79)$$

$$\frac{dG}{dt} = k_1VR + k_7VGO \quad (80)$$

Calculados os parâmetros cinéticos, Kataria e colaboradores (2004) mostraram que a 400°C a alta razão $k_4/(k_5+k_6+k_7)$ sugeriria que, à baixa temperatura, as reações de craqueamento secundárias não foram significativas. A carga AMSR apresentou constante de taxa de reação maior que a carga AM (obtida pela desasfaltação da carga AMSR), que foi atribuído à remoção dos maltenos, que são mais facilmente craqueáveis. As energias de ativação para as reações 3 e 4 (formação de LGO e VGO a partir de VR, respectivamente) foram menores que para as reações 1 e 2 (formação de gás e gasolina a partir de RV, respectivamente), sugerindo que a reação de quebra da ligação C-C de saturados e naftênicos aromáticos se sobrepõe às reações de desalquilação que ocorrem com os asfaltenos e aromáticos polares.

Alvarez e colaboradores (2011), estudando as reações de craqueamento térmico de resíduo atmosférico e de suas frações individuais por termogravimetria, utilizaram o método de Friedman para determinação de parâmetros cinéticos em sistemas não isotérmicos. Admitindo-se que as reações de pirólise são de primeira ordem, o método é baseado na comparação de experimentos com diferentes taxas de aquecimento e pode determinar a energia de ativação e o fator de frequência sem conhecer a forma da equação cinética:



sendo A o reagente, C o coque, a o coeficiente estequiométrico e V os produtos voláteis. Para os produtos voláteis, é possível obter a seguinte expressão:

$$\frac{1}{V_0} \frac{dV}{dt} = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \left[1 - \frac{V}{V_0} \right] \quad (82)$$

sendo V a fração volátil, V_0 a quantidade total de produtos voláteis. Por linearização da equação (82) e outras transformações, a expressão (83) é obtida e desta, por regressão linear, pode-se obter a energia de ativação e o fator de frequência em função da conversão (x):

$$\ln \left[\frac{dx}{dt} \right] = \ln [k_0 (1-x)] - \frac{E_a}{RT} \quad (83)$$

sendo $x = V/V_0$ a fração volátil correspondente à conversão de asfaltenos durante sua decomposição térmica, ou seja, conversão de asfaltenos.

Alvarez e colaboradores (2011) mostraram que a hipótese de primeira ordem para a pirólise de resíduo de vácuo e suas frações se mostrou adequada devido aos valores do coeficiente de correlação. De acordo com os autores, a energia de ativação para o resíduo atmosférico está na faixa de 48 kJ/mol a 125 kJ/mol; para os asfaltenos, de 171 kJ/mol a 245 kJ/mol; para as resinas, variou entre 45 kJ/mol e 208 kJ/mol; e para os aromáticos, ficou entre 45 kJ/mol e 90 kJ/mol. Este trabalho mostrou que os asfaltenos constituem a principal fonte material para a formação do coque. Embora os parâmetros cinéticos dos saturados não tenham sido estimados, um estudo comparativo entre os asfaltenos e saturados, feito por Yasar, Cerci e Gulensoy (2000) indicou que os asfaltenos têm como efeito a redução da velocidade específica de reação quando comparados a saturados puros, enquanto o efeito da adição de asfaltenos para formar uma mistura saturados-asfaltenos foi a de redução da energia de ativação em relação aos saturados puros. Para Alvarez e colaboradores (2011), os saturados praticamente não foram submetidos ao craqueamento térmico.

Alvarez e colaboradores (2011), analisando a derivada dos termogramas, verificaram que as transformações na fração de asfaltenos iniciaram a 350 °C, o que foi atribuído à cisão de grupos alquil periféricos; na faixa de temperatura entre 430 e 550 °C, ocorreram as reações de craqueamento mais intensas com a transformação estrutural dos asfaltenos; então iniciaram as reações de condensação.

Singh e colaboradores (2004) testaram quatro diferentes cargas residuais em uma unidade de viscorredução com o objetivo de determinar a influência dos compostos presentes na carga. Neste trabalho os autores avaliaram com o tempo de residência da reação, mas com o cuidado de examinar a extensão das reações durante o tempo de aquecimento da carga. Os autores trabalharam com quatro cortes (*lumps*): gás, gasolina (IBP a 150 °C), gasóleo leve (150 °C a 350 °C) e gasóleo de vácuo (350 °C a 500 °C). Para a faixa de temperatura estudada, 400 °C a 430°C, bem como de tempo de residência, não foi verificada a formação de coque. Sob estas mesmas condições, não foram observadas diferenças significativas na composição do gás gerado.

Singh e colaboradores (2004), analisando um resíduo com baixo teor de asfaltenos (7,7%), observaram que o rendimento de gás aumentou exponencialmente em relação ao tempo de residência, enquanto os rendimentos de gasolina e gasóleo leve apresentaram aumentos lineares. Já a fração de gasóleo de vácuo apresentou um acréscimo linear inicialmente e em seguida teve seu rendimento reduzido. Este comportamento do rendimento de gasóleo de vácuo com o tempo de residência foi atribuído às reações secundárias de craqueamento.

Analisando-se quatro diferentes cargas, os referidos autores puderam comparar a seletividade dos cortes com a composição de cada carga. Eles verificaram que a seletividade de gás foi maior para as cargas com teores maiores de naftênicos e aromáticos do que em cargas com teores maiores de saturados. Entretanto, aumentando-se a severidade da reação, a seletividade para gás tende a se aproximar nas quatro cargas em virtude das reações secundárias. A seletividade para gasóleo de vácuo foi tanto maior quanto maior for o teor de parafinas na carga.

A estimação de parâmetros cinéticos de Singh e colaboradores (2004) foi realizada por gráficos $\ln[1/(1-X)]$ versus o tempo de residência, sendo X a conversão da carga, que identificaram a reação como de primeira ordem devido ao perfil linear, com coeficientes de correlação variando entre 0,95 e 0,99. A energia de ativação variou entre 102 e 206 kJ/mol, obtida a partir da linearização da equação de Arrhenius juntamente com o fator de frequência. Para uma reação de primeira ordem, pode-se escrever:

$$k = A_0 e^{\left(\frac{-E_{at}}{RT}\right)} = \frac{1}{\tau} \ln\left(\frac{F_0}{F}\right) \quad (84)$$

em que F_0 é a massa de carga inicial e F é a massa no tempo τ . Rearranjando-se a equação (84) a conversão se torna função da severidade e a inclinação da curva fornece diretamente o fator de frequência da equação cinética da reação.

2.6 SEVERIDADE DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO

A severidade do craqueamento térmico relaciona a conversão da carga com as condições reacionais de forma que seja independente da escala do reator. Isto possibilita a análise acurada da cinética de reação, principalmente a conversão da carga e dos rendimentos dos produtos gerados, e caracteriza-se também como um método experimental direto para ampliação de escalas (*scale-up*) no desenvolvimento de reatores e fornalhas.

O conceito de severidade de um processo foi inicialmente desenvolvido relacionando-se a distribuição de produtos com a conversão dos reagentes. Desta definição, Van Camp e colaboradores (1985) mostram que poder-se-ia trabalhar com um fator de severidade (*KSF*), que está relacionado com a conversão equivalente de n-pentano sob as mesmas condições de reação do craqueamento de nafta (equação (85)):

$$KSF = \int_0^{\tau} k_5 d\tau \quad (85)$$

onde k_5 é a constante de velocidade para a reação de primeira ordem da conversão de n-pentano à mesma temperatura de reação e τ é o tempo de residência. Este fator de severidade foi introduzido porque é conveniente relacionar a constante de velocidade para hidrocarbonetos mais pesados com a constante de velocidade do n-pentano à mesma temperatura (CONESA; FONT, 1999). O valor do fator de severidade é sensível à precisão da medida de temperatura e tempo de residência, que nem sempre exequível, pois podem variar com a pressão e com a expansão dos

compostos envolvidos. Uma função de severidade alternativa (OKSF) foi proposta (SHU; ROSS, 1982) considerando a expansão volumétrica do gás no reator, que influencia o tempo de residência conforme equação (86).

$$OKSF = \int_0^{\tau} \left[\left(\frac{C_0}{\eta} \right)^{m-1} k \right] d\tau \quad (86)$$

onde C_0 é a concentração inicial de reagente, m a ordem reacional e η o fator de expansão volumétrica do gás. Também neste caso, as relações foram desenvolvidas para a pirólise da nafta. Entretanto, estas funções de severidade não podiam ser aplicadas genericamente a misturas complexas de hidrocarbonetos.

A severidade também pode ser definida com base no rendimento de algum componente gerado durante o craqueamento térmico quando os perfis de temperatura e pressão são insuficientemente definidos, o que ocorre, na prática, na operação industrial. Então um fator menos rigoroso deve ser empregado, tal como o rendimento de frações leves geradas no craqueamento térmico, como é o caso da razão entre as frações mais leves, (incluindo o hidrogênio) e hidrocarbonetos com até três átomos de carbono (C_3^-), e o propileno ($C_3^=$), razão $C_3^-/C_3^=$, além das razões entre metano e propileno, propileno e etileno, eteno e etano e, ainda, pode ser utilizado tão somente o rendimento de metano. Estas relações, em alguns casos, podem ser independentes da pressão, o que seria desejado.

Van Geem e colaboradores (2005) apresentaram dois índices de severidade como alternativa à imprecisão das medidas de temperatura e pressão. O primeiro relaciona a conversão com o rendimento do metano numa reação de craqueamento térmico de nafta. Este índice de severidade está diretamente relacionado à temperatura de reação, já que os radicais menores gerados na cisão β serão novamente convertidos se um nível suficiente de temperatura for empregado e a geração de metano é, em grande parte, devida à quebra dos radicais β . Sendo a taxa de abstração de hidrogênio maior que a taxa de quebra da ligação C-C, isto indica que o rendimento dos produtos formados por abstração de hidrogênio de moléculas de carga está diretamente relacionado à conversão e um dos principais produtos é o metano, que é quase totalmente produzido por abstração de hidrogênio. Isto significa que o rendimento de metano pode ser considerado como uma

excelente medida da conversão, ou seja, um excelente indicador para o perfil de temperatura da reação e pode, então, ser utilizado como um índice de severidade.

Uma vez que o rendimento de metano não é totalmente independente da pressão de reação, outro indicador da severidade, relacionado a este parâmetro, deverá ser utilizado. Como exposto anteriormente, o rendimento de metano está fortemente associado à temperatura de reação e quanto maior esta propriedade, maior o rendimento de metano. No entanto, este não é o caso de outras moléculas, tais como o etano. A baixas temperaturas, etano é formado principalmente por reações de abstração de hidrogênio do radical etil (energia de ativação de 50 kJ/mol), mas ele também pode ser decomposto e formar o eteno, com energia de ativação de 170 kJ/mol. Como o radical etil não pode ser decomposto pela quebra da ligação C-C via cisão β , ele só poderá gerar etano ou eteno e o rendimento destes compostos está diretamente relacionado à pressão parcial deste radical. A rota de alta temperatura e baixa pressão parcial favorecerá a geração de eteno enquanto que a rota de alta pressão parcial e baixa temperatura levará a um maior rendimento de etano. Então a razão entre o rendimento de eteno e de etano é um excelente índice de severidade relacionado à pressão (VAN GEEM *et al.*, 2005).

O índice de severidade, definido em função das condições experimentais ou operacionais, é uma medida direta da severidade do craqueamento térmico, que define um par temperatura e tempo de residência, intercambiáveis entre si, podendo ser alterados de modo a manter a severidade do processo (YAN, 1990), conforme apresentado na equação (87).

$$SI = \tau \exp \left[\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (87)$$

Este índice de severidade é expresso como tempo de residência equivalente (ERT), em segundos na temperatura de referência de 427 °C (700 K). A severidade de um craqueamento, a uma dada temperatura (T) e a um dado tempo de residência (τ), pode ser expressa em termos de ERT, como as equações (88) e (89):

$$ERT = \frac{k_T}{k_{700}} \tau \quad (88)$$

$$k_T = k_{700} \exp\left[\frac{-\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{700}\right)\right] \quad (89)$$

onde k é a velocidade específica de uma reação de primeira ordem e ΔE a energia de ativação.

O valor de 209,3 kJ/mol (50 kcal/mol) é o mais utilizado para o índice de severidade e foi determinado para a reação de craqueamento térmico de um gasóleo típico com 15 átomos de carbono, mas não deve ser utilizado quando o objetivo do estudo for a formação de coque (YAN, 1990). Para a reação de formação de coque durante o craqueamento térmico de resíduo, Yan (1990) utilizou o valor de 93 kJ/mol como o mais adequado para energia de ativação. Davis e Farrel (1973), estudando o craqueamento térmico de parafinas normais e isoparafinas, utilizaram a energia de ativação de 192 kJ/mol no cálculo da severidade do processo. Este foi um valor médio das reações por eles estudadas e corroboradas por outros autores. Já Van Camp e colaboradores (1985) destacam que a temperatura e a pressão de referência devem ser escolhidas dentro da faixa experimental testada para cada tipo de carga.

Além da adaptação do índice de severidade com relação ao valor da energia de ativação das reações envolvidas, Davis e Farrel (1973) ainda incorporaram a pressão como uma variável a mais a influenciar o índice de severidade. Na equação (89) foi introduzido um fator f que considera a influência da pressão e outros efeitos secundários na severidade, entretanto os autores notaram ser esta influência muito limitada para o nível de pressões utilizados (101 kPa a 170 kPa). Os autores também ressaltam que o efeito da pressão poderia ser mais significativo para faixas de pressão mais elevadas.

Van Camp e colaboradores (1985) apresentaram um fator de severidade (FS) baseado no conceito de volume equivalente de reator para introduzir as condições experimentais da reação como temperatura e pressão:

$$FS = \frac{kV_E}{F_0} \quad (90)$$

Na equação (90) k é a constante de velocidade da reação de craqueamento térmico, V_E o volume de reator equivalente e F_0 a vazão molar do reagente. Segundo Kumar e Kunzru (1985) o volume equivalente de reator (V_E) é o volume de um reator ideal que opera em modo perfeitamente isotérmico e isobárico a uma dada temperatura e pressão de referência em que a conversão é a mesma verificada num reator real com seu perfil de temperatura e pressão. Neste caso, V_E é definido como:

$$V_E = \Omega \int_0^z \frac{p T_{ref}}{p_{ref} T} \exp\left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) dz \quad (91)$$

onde Ω é a seção transversal do reator, p a pressão, p_{ref} a pressão de referência e z a coordenada cilíndrica do reator. Van Camp e colaboradores (1985) destacam que a temperatura e a pressão de referência devem ser escolhidas dentro da faixa experimental. Como se verá adiante, o fator de pressão empregado na equação (91) será utilizado para melhorar as correlações entre severidade e rendimento dos *lumps* dos dados experimentais obtidos em planta piloto.

Baseando-se nestes índices de severidade, várias correlações podem ser obtidas para a estimativa dos rendimentos dos produtos e das energias de ativação das reações de formação de cada *lump*. Para projetos industriais, são muito utilizados os índices de severidade indiretos, baseados no rendimento de algum produto ou numa relação entre os rendimentos de produtos.

Kataria e colaboradores (2004) correlacionaram o rendimento dos produtos com o índice de severidade, SI (equação (87)), com base numa energia de ativação de 50 kcal/mol e uma temperatura de referência de 700 K, bem como nas propriedades da carga tais como o percentual de saturados (Sa), naftênicos aromáticos (NA), aromáticos polares (PA), asfaltenos (As), insolúveis em n-pentano (nC_5), resíduo de carbono (CCR), teor de enxofre (S) etc. Assim, as equações (92) a (96) foram propostas e testadas para prever os rendimentos dos *lumps*.

$$VR = 100 \left(\frac{As}{Sa}\right)^{0,02} \exp\left(-0,023 \left(1 + \frac{nC_5}{CCR}\right) SI\right) \quad (92)$$

$$VGO = 4,76(SI)^{0,5} \left(\frac{nC_5}{S + CCR} \right)^{0,96} \quad (93)$$

$$LGO = 3,24(SI)^{0,77} \left(\frac{Sa}{NA} \right)^{0,13} \quad (94)$$

$$Ga = 0,271(SI) \left(\frac{As}{PA} \right)^{0,19} \quad (95)$$

$$G = 0,43(SI) \left(\frac{nC_5}{CCR} \right)^{0,45} \quad (96)$$

Kataria e colaboradores (2004) desenvolveram ainda correlações para a energia de ativação em função das propriedades da carga; modelos lineares e de lei de potência apresentaram resultados satisfatórios na determinação da energia de ativação de formação de produtos. Para a formação de VGO a partir de VR, a correlação desenvolvida foi:

$$E_{VGO} = 27,67 \left(\frac{nC_5}{S + CCR} \right) + 16,636 \quad (97)$$

A equação (93) mostra uma forte dependência entre o rendimento de VGO com a fase maltenos (solúveis em nC_5) e que, pela equação (93), a aromaticidade da carga e o conteúdo de enxofre reduzem a energia de ativação, visto que este heteroátomo é considerado como um bom iniciador das reações de formação de radicais livres.

A energia de ativação para a reação de formação de gás a partir do resíduo de vácuo, equação (98), apresentou-se como dependente do teor de asfaltenos, naftênicos aromáticos e aromáticos polares, o que sugere que as reações mais importantes para a formação de gás são as desalquilações.

$$E_{GAS} = 33,59 \left(\frac{As + NA}{PA} \right)^{0,33} \quad (98)$$

Já para as reações de formação de gasolina e LGO, as correlações de energia de ativação com as propriedades da carga não foram tão boas, sendo que, para a formação de LGO, os autores sequer mostraram uma correlação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

Os dados experimentais foram obtidos de testes realizados em uma planta piloto de craqueamento térmico, que pode operar como uma planta do tipo *furnace cracking*, bastando, para tal, alinhar a fornalha ao reator. As reações que ocorrem dentro da fornalha podem ser estudadas, desde que elas sejam imediatamente interrompidas, por resfriamento, após a corrente deixar a fornalha. Neste caso, o estudo das reações compreende apenas a avaliação do produto efluente da fornalha, como uma planta de viscorredução, cujo nível de conversão dos resíduos não é tão alto. As reações de craqueamento térmico em reator e até mesmo de formação de coque não foram estudadas, embora fosse possível com pequenas adaptações da planta piloto.

A planta piloto de craqueamento térmico brando, apresentada na Figura 3.1, opera em regime contínuo, possui uma capacidade máxima de vazão de carga de 3,0 kg/h e sua fornalha pode ser submetida a temperaturas de, no máximo, 570 °C. Sua pressão máxima está limitada em 2.500 kPa.

Toda a planta piloto (equipamentos e linhas) é aquecida por resistências elétricas e termicamente isolada; cada malha de controle de temperatura possui seu módulo de potência, seu controlador e termopar dedicados, que permitem um controle estável desta variável com pequena amplitude de variação ($\pm 0,5$ °C).

A unidade possui válvulas de controle de nível para seus vasos de separação de fases, válvula de controle de pressão (variação de $\pm 0,5\%$), medidores de vazão de nitrogênio (erro de $\pm 1\%$ no fim de escala), medidores de vazão de gases efluentes da unidade (erro de $\pm 0,2\%$) e medidor de vazão de carga (variação de $\pm 1\%$). Cada uma destas variáveis possui sua malha de controle dedicada, a qual bem sintonizada garante a estabilidade das variáveis.

A carga é armazenada em um tanque aquecido para facilitar o seu escoamento. O tanque de carga fica sobre uma balança que tem como objetivo

medir a vazão mássica e atuar no inversor de frequência da bomba, fazendo o controle de vazão de carga. A partir do tanque está a linha de sucção, uma bomba de engrenagens e a linha de descarga da bomba. Todo este conjunto é também aquecido para que se possa trabalhar com cargas que apresentem altas viscosidades.

A linha de descarga da bomba leva a carga até as fornalhas. A unidade piloto conta com duas fornalhas para proporcionar maior flexibilidade operacional, sendo que ambas podem operar em temperaturas de craqueamento ou somente uma. Nos testes descritos, a primeira fornalha operou a temperaturas mais baixas que a de craqueamento térmico, funcionando como um pré-aquecimento da carga.

A fornalha é do tipo banho de chumbo, onde uma serpentina helicoidal, com comprimento de 1,664 m, fica imersa em vaso contendo chumbo metálico. No lado externo da parede deste vaso encontra-se a resistência elétrica responsável pelo aquecimento de todo o conjunto. O chumbo, acima de sua temperatura de fusão (327 °C), facilita a transmissão de calor, fornecendo também grande capacitância ao conjunto, isto é, grande capacidade de absorver pequenas variações de energia, mantendo a temperatura constante, sendo responsável pelo controle da temperatura da fornalha. A fornalha pode ser considerada como isotérmica, haverá sempre o fornecimento de energia para a manutenção da temperatura.

Os produtos efluentes da fornalha precisam ser resfriados rapidamente para que as reações sejam imediatamente interrompidas, isto é feito utilizando-se aletas metálicas sobre a linha de saída da fornalha, sobre as quais é soprado ar comprimido. Este trocador de calor assegura que os efluentes da fornalha sejam resfriados a níveis de temperatura onde não são mais verificadas reações de craqueamento térmico. Os produtos efluentes da fornalha seguem então para um vaso de separação de fases, no fundo deste vaso os produtos pesados são condensados, passam pela válvula controladora de nível e seguem então para o recolhimento. Os produtos leves saem pelo topo do vaso e entram em outro vaso para que a fração gasosa seja separada dos produtos que formam uma fase líquida leve. Os gases saem deste segundo vaso passando por uma válvula de controle de pressão, por um sistema de amostragem e seguem para um instrumento medidor e totalizador de vazão volumétrica. O líquido leve do segundo vaso é recolhido após o término do teste.

Toda a unidade piloto tem controle automático de suas malhas de

temperatura, pressão, vazão e nível feito por controladores do tipo SMAR CD-600, monitorados por sistema supervisório (FIX - Intellution), que é a interface entre a planta e quem a opera.

Há uma injeção de nitrogênio na unidade com o objetivo de auxiliar o controle de pressão, uma vez que em alguns testes a geração de vapores é insuficiente para que a válvula de controle de pressão atue adequadamente. Esta injeção de nitrogênio é feita por um instrumento medidor e controlador com o objetivo de totalizar a vazão de nitrogênio que está entrando na unidade. A vazão de nitrogênio constante faz com que a válvula de controle de pressão atue de forma contínua com abertura controlada pela sua malha de controle.

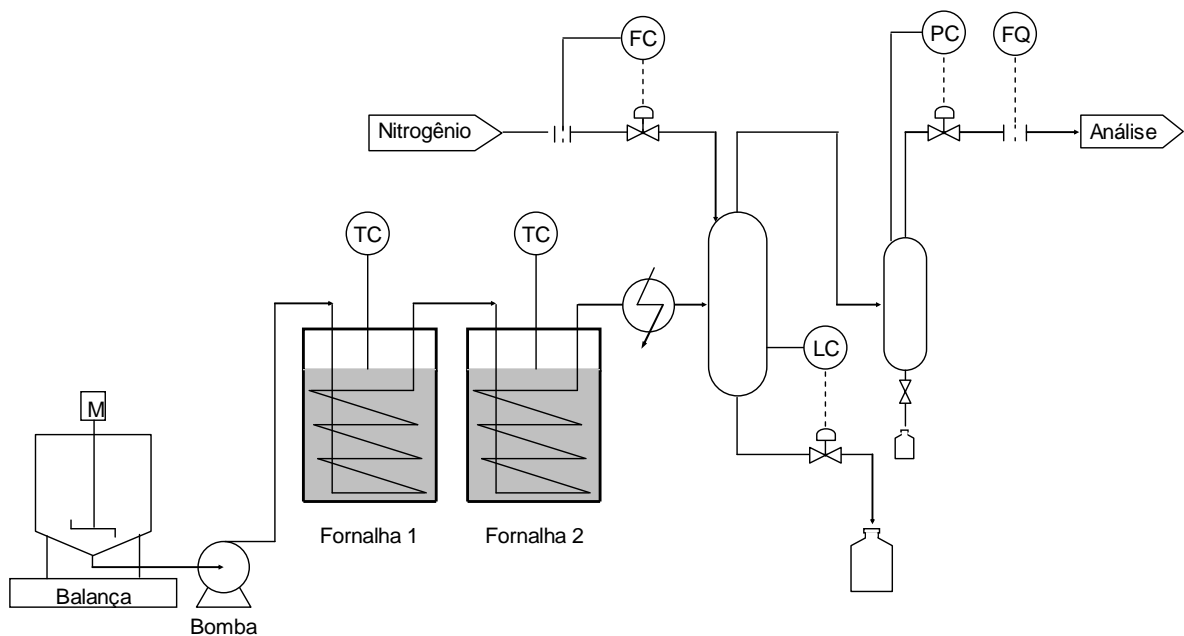


Figura 3.1 – Fluxograma simplificado da planta piloto

O balanço material da unidade é realizado com as informações obtidas pelo sistema supervisório, que fornece a massa da balança no início e final do teste e a totalização da vazão volumétrica do nitrogênio. Os efluentes são constituídos pelo líquido do fundo do primeiro vaso de separação e o líquido do fundo do segundo vaso. Este segundo vaso pode formar ou não condensado, dependendo das variáveis de processo empregadas no teste. Estes líquidos são pesados em balanças e analisados separadamente. A corrente gasosa formada é composta pelo nitrogênio que entra na unidade e pelos gases formados na reação de craqueamento

térmico. A massa é calculada com base na composição fornecida pela análise de cromatografia gasosa desta corrente.

Os testes tiveram como critério de aceitação um rendimento do balanço material compreendido entre 98% e 102%, desde que não houvesse nenhuma outra incoerência, como nas análises dos produtos.

A unidade opera em modo contínuo, podendo realizar tantos testes quantos forem necessários, sendo possível alterar as condições dos testes, como temperatura de reação, pressão e vazão, durante os intervalos entre eles. A cada alteração nas condições dos testes, a unidade piloto passará por um período de estabilização, até atingir as novas condições, e de renovação do inventário dos vasos onde há acúmulo de produtos líquidos, com a finalidade de evitar que os produtos do teste anterior contaminem o seguinte.

Cada campanha da unidade piloto, onde a planta é posta em operação, é chamada de corrida, na qual podem ser realizados tantos testes quanto necessário. No entanto, há um limite no tempo de operação da planta, que é observado pela pressão diferencial medida entre a entrada e a saída das fornalhas. Ao longo de cada campanha, esta informação é acompanhada e a elevação desta pressão diferencial indica a formação de coque na parede interna da serpentina da fornalha. Neste caso a unidade deve interromper a operação e ser posta em manutenção para que não haja obstrução completa da fornalha.

Foram realizados 52 testes, nos quais a temperatura variou entre 440 °C e 520 °C, a pressão entre 446 kPa (50psig) e 1825 kPa (250 psig) e a vazão entre 1,0 kg/h e 3,0 kg/h.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CARGAS E DOS PRODUTOS

A carga utilizada foi o resíduo de vácuo de petróleo Marlim fornecido por uma refinaria da Petrobras. Mas como os testes requereram um grande volume, foram fornecidos tambores de carga recolhidos em momentos diferentes, assim cada batelada de testes precisou ter sua carga analisada separadamente.

As análises realizadas para a caracterização da carga são a densidade, viscosidade, teor de enxofre, teor de nitrogênio, teor de asfaltenos, resíduo de

carbono Ramsbotton, teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos pelo método de fracionamento SARA e destilação simulada pelo método modificado HT-750.

Para as amostras de gás, é realizada a cromatografia gasosa, que determina a composição desta corrente em seus componentes individuais, permitindo o cálculo da sua massa molar média e conseqüentemente de sua vazão mássica.

3.2.1 Análise de Densidade

A densidade foi determinada pelo método ASTM D70. Este método é utilizado para a determinação da densidade de materiais betuminosos semissólidos, cimento asfáltico, piches e materiais análogos, como resíduo de vácuo e resíduo asfáltico. O ensaio consiste na determinação da densidade relativa 20/4°C através do picnômetro de vidro de massa conhecida a 20 °C, usando-se uma balança analítica e um banho de temperatura constante.

3.2.2 Análise de Viscosidade

A viscosidade foi obtida pelo método ASTM D4402, que é realizado em amostras asfálticas por viscosímetro rotacional. Este procedimento é utilizado para medidas de viscosidade aparente de asfalto de 38 °C até 260 °C em câmara de temperatura controlada. É indicado para materiais com alta viscosidade e estado semissólido.

3.2.3 Teor de Enxofre

O método ASTM D2622 foi utilizado para a determinação de conteúdo total de enxofre. Este método utiliza a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X

em amostras líquidas de petróleo e de derivados de petróleo, varrendo uma faixa de teor de enxofre de 3 ppm até 4,6% em massa. Amostras com teor superior a 4,6% em massa podem ser diluídas para que sejam submetidas a este método. Amostras no estado sólido ou similar podem ser solubilizadas em hidrocarbonetos para que sejam analisadas.

3.2.4 Asfaltenos

A determinação de asfaltenos foi realizada pelo método ASTM D6560, que quantifica insolúveis em n-heptano (INC7). A amostra é tratada com n-heptano e os materiais insolúveis, constituídos de asfaltenos, substâncias parafínicas e resinas, são separados por filtração. Os compostos insolúveis são submetidos à extração de n-heptano a quente, que solubiliza as parafinas e resinas. Os asfaltenos insolúveis são então quantificados por gravimetria.

3.2.5 Resíduo de Carbono Ramsbottom

O resíduo de carbono é determinado de acordo com o método ASTM D524, no qual a amostra é inserida num bulbo de vidro dotado de uma abertura capilar na sua extremidade superior. O bulbo é colocado numa fornalha com temperatura controlada de aproximadamente 550 °C para que toda a matéria volátil seja evaporada enquanto o material residual, não volátil, sofre reações de craqueamento e coqueamento. Após um determinado período de tempo, no qual ocorrem as reações, o bulbo é retirado da fornalha, resfriado e então é novamente pesado. O resíduo remanescente é calculado em termos de percentagem em relação à amostra inicial e reportado como resíduo de carbono Ramsbottom.

3.2.6 Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA)

Este método tem com finalidade a determinação semiquantitativa de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) por cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama. A técnica de separação de grupos de hidrocarbonetos, tal como descrito por Radke, Willsch e Welte (1980), em coluna cromatográfica é associada à detecção e determinação quantitativa por técnica de ionização de chama. Assim os grupos de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos podem ter sua composição relativa definida.

3.2.7 Teor de Nitrogênio

O teor de nitrogênio em amostras de derivados de petróleo e óleos pesados foi determinado conforme a metodologia UOP 384, por extração ácida ou procedimento de Kjeldahl.

3.2.8 Destilação Simulada de Frações de Petróleo até 750 °C

Este método é utilizado para a determinação, por cromatografia gasosa, da curva de destilação simulada de frações de petróleo até a temperatura de 750 °C. O método da destilação simulada HT-750 segue os mesmos princípios do método ASTM D2887. O método ainda não possui uma certificação ASTM, mas a técnica tem sido usada correntemente pelos refinadores como método rápido para a determinação de rendimentos de frações contidas em resíduos ou em petróleos pesados. A restrição que esta técnica impõe é a de que o ponto inicial de ebulição da amostra seja de pelo menos 150°C.

3.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

A Tabela 3.1 apresenta o número de testes realizados em cada condição experimental, realizado na planta piloto de craqueamento térmico. Embora as reações de craqueamento térmico ocorram em uma faixa menor de temperatura, algumas temperaturas mais elevadas foram incluídas nas condições experimentais para que os testes também pudessem viabilizar as reações que ocorrem nas fornalhas das unidades de coqueamento retardado.

O tempo de residência (τ) foi determinado em função da vazão de carga na entrada da fornalha, a exemplo do que foi feito por Krishna e colaboradores (1988). A massa específica da carga (ρ) na temperatura da fornalha foi determinada por simulação computacional utilizando-se o PETROX, simulador de processo da PETROBRAS. Após a determinação da massa específica da carga em cada condição experimental, o tempo de residência foi determinado pela equação (99):

$$\tau = \frac{V_{serp}\rho}{w} \quad (99)$$

onde V_{serp} é o volume da serpentina, ρ é a massa específica da carga nas condições experimentais e w é vazão mássica de carga.

Na literatura há uma grande quantidade de técnicas para o cálculo do tempo de residência da carga de unidades de craqueamento térmico e coqueamento retardado nas suas respectivas fornalhas, uma vez que as reações ocorrem nos tubos destas fornalhas. Este cálculo é muito complexo, pois além da ocorrência das reações, envolve também escoamento bifásico e não há, ainda, na literatura um método bem estabelecido para a determinação deste tempo de residência. Metodologias têm sido desenvolvidas envolvendo simulações complexas como as propostas, como por exemplo, por Sugaya (1994), Mateus (2008) e Mateus e Gualdrón (2010).

Tabela 3.1 – Condições experimentais e números de testes

Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	Vazão (kg/h)	Testes
446	440	2	2
	470	2	2
	495	2	2
	500	2	2
	510	2	1
	520	2	3
618	440	2	3
	470	1	2
	470	2	5
	470	3	2
	495	2	2
	500	1	1
	500	2	2
	500	3	1
	510	2	3
	520	2	3
1136	440	2	2
	470	2	2
	495	2	1
	500	2	2
	510	2	2
	520	2	1
1825	440	2	1
	470	2	1
	490	2	1
	500	2	1
	510	2	1
	520	2	1

As equações de conversão de resíduo (reagente) e de rendimento dos *lumps* estão definidas nas equações (100) e (101).

$$\text{Conversão de Resíduo (\%)} = \frac{[(\text{massa_resíduo}_{\text{carg}}) - (\text{massa_resíduo}_{\text{prod}})]}{(\text{massa_resíduo}_{\text{carg}})} \times 100 \quad (100)$$

$$Rendimento\ em\ lump\ (\%) = \frac{[(massa\ lump_{prod}) - (massa\ lump_{carg})]}{(massa_res\u00edduo_{carg})} \times 100 \quad (101)$$

Estas foram as equações utilizadas para o modelo de quatro reações em paralelo. No entanto, foi também testado o modelo de cinco reações sendo as quatro primeiras as mesmas reações do modelo anterior e a quinta, a reação em série de gasóleo pesado sendo convertido em gasóleo leve.

3.4 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E DE CORRELAÇÕES

Conforme a metodologia adotada, foram definidas cinco frações (*lumps*), sendo elas o gás, nafta, gasóleo leve, gasóleo pesado e resíduo, que são caracterizadas pelos seus respectivos pontos de ebulição apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Lumps

Lump	Sigla	Propriedade - ponto de ebulição (PE)
Gás	G	Gases até C ₄
Nafta	N	Líquidos com PE até 150 °C
Gasóleo Leve	GOL	150 °C a 400 °C
Gasóleo Pesado	GOP	400 °C a 525 °C
Resíduo	Res	acima de 525 °C

Dois modelos reacionais foram testados, o primeiro envolvendo quatro reações em que o resíduo é convertido em gás, nafta, gasóleo leve e gasóleo pesado cujo esquema reacional está apresentado na Figura 3.2.

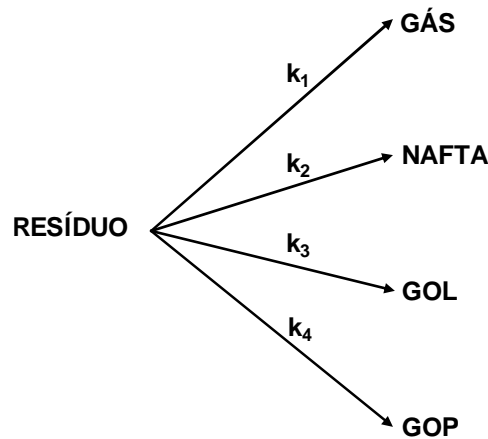


Figura 3.2 – Modelo reacional de quatro reações

As equações de balanço para reagente e produtos na unidade de craqueamento térmico foram resolvidas considerando as reações como de primeira ordem, de acordo com as seguintes expressões de taxa de reação:

$$-\frac{dw_{Res}}{d\tau} = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4)w_{Res} \quad (102)$$

$$\frac{dw_G}{d\tau} = k_1 w_{Res} \quad (103)$$

$$\frac{dw_N}{d\tau} = k_2 w_{Res} \quad (104)$$

$$\frac{dw_{GOL}}{d\tau} = k_3 w_{Res} \quad (105)$$

$$\frac{dw_{GOP}}{d\tau} = k_4 w_{Res} \quad (106)$$

onde τ é o tempo espacial, w é a fração mássica do *lump* e k é a velocidade específica da reação. O efeito da temperatura sobre as velocidades específicas de reação foi representado pela equação de Arrhenius parametrizada na forma:

$$k_i = \exp\left[-a_i + b_i\left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right] \quad (107)$$

onde i é a reação específica para cada *lump* e T_R é a temperatura de referência, definida como o valor central da faixa avaliada nos experimentos (753 K). Os parâmetros a_i e b_i são parâmetros ajustáveis que estão diretamente relacionados ao fator pré-exponencial (k_0), à energia de ativação aparente (E_i) e a constante universal dos gases (R) pelas equações (108) e (109).

$$E_i = RT_R b_i \quad (108)$$

$$k_{0_i} = \exp(b_i - a_i) \quad (109)$$

Essa forma da equação de Arrhenius permite a estimação de parâmetros menos correlacionados entre si. Os parâmetros do modelo cinético foram estimados a partir dos dados experimentais através de um procedimento numérico híbrido, que combina um método heurístico de otimização (enxame de partículas) com um método determinístico (Gauss-Newton), visando à minimização da função objetivo de mínimos quadrados ponderados, FO, (SCHWAAB *et al.*, 2008) equação (110):

$$FO = \sum_i^{NE} \sum_j^{NY} \frac{(y_{ij}^c - y_{ij}^e)^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (110)$$

onde NE é o número de experimentos, NY é o número de variáveis dependentes (número de *lumps* cujas concentrações são medidas), o índice e refere-se a variáveis medidas e o índice c refere-se a variáveis calculadas pelo modelo.

Com base nos conjuntos de réplicas mostrados na Tabela 3.1, foram calculadas as variâncias das frações mássicas de cada *lump* produzido pelo craqueamento térmico. Para condições nas quais não foram feitas réplicas, foi considerada uma variância relativa média, obtida a partir das demais condições. Os

intervalos de confiança dos parâmetros estimados foram calculados para um nível de confiança de 95%.

Além do esquema reacional mais simples (4 reações paralelas), foi testado também a reação consecutiva mais importante dentre as consideradas por Kataria e colaboradores (2004), conforme apresentado na Figura 3.3. Isso aumentaria a probabilidade de o modelo resultante ser estatisticamente significativo, o que não foi verificado. Como a análise estatística aponta que essa reação não é necessária para representar os dados experimentais dentro de seu erro, as outras reações consecutivas, também não são necessárias, pois as quantidades de gás e nafta no produto são muito pequenas e sujeitas a erros relativos maiores.

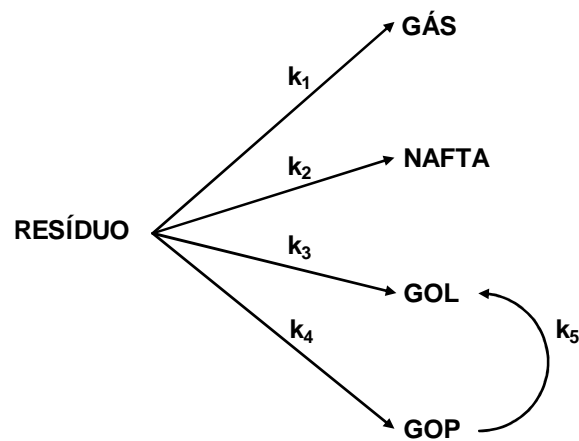


Figura 3.3 – Modelo reacional com cinco reações

Neste caso as reações (105) e (106) são reescritas como:

$$\frac{dw_{GOL}}{d\tau} = k_3 w_{Res} + k_5 w_{GOP} \quad (111)$$

$$\frac{dw_{GOP}}{d\tau} = k_4 w_{Res} - k_5 w_{GOP} \quad (112)$$

A exemplo do estudo de Kataria e colaboradores (2004) foram desenvolvidas, neste estudo, correlações para a previsão da conversão da carga e rendimento dos *lumps*, utilizando o índice de severidade. Os parâmetros foram estimados utilizando-se o mesmo programa computacional, ESTIMA, também utilizado para a estimação dos parâmetros cinéticos. No desenvolvimento destas correlações, foram testadas equações que levam em consideração as propriedades da carga explicitamente, equações que não explicitam estas propriedades e correlações corrigidas por um fator de pressão.

O índice de severidade utilizado foi o mesmo que Kataria e colaboradores (2004) usaram, mas com as condições de referência diferentes, levando em consideração as condições experimentais em que os testes foram realizados.

Como os estudos da literatura não incluíram a pressão como variável analisada nos estudos de craqueamento térmico, esta variável não foi considerada no desenvolvimento de correlações. Já neste trabalho, o craqueamento térmico foi estudado em vários níveis de pressão e sua influência na conversão de resíduo e no rendimento dos *lumps* foi verificada. Desta forma, as correlações para prever o rendimento das frações e a conversão de carga deveriam incluir a pressão.

Como será mostrado adiante, o índice de severidade foi modificado com a inclusão de um fator de pressão para que as correlações fossem adequadas. Assim um índice de severidade modificado foi introduzido nas correlações.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CARGAS

A caracterização das cargas dos diferentes conjuntos de testes realizados na planta piloto de craqueamento térmico encontra-se na Tabela 4.1. Cada corrida corresponde a um conjunto de testes realizados em determinado período de tempo em que as diversas condições operacionais foram avaliadas.

Tabela 4.1 – Caracterização das cargas

Análise	Método	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4
Densidade 20/4°C	ASTM D70	1,019	1,021	1,009	1,036
Densidade (°API)	ASTM D70	6,8	6,6	8,2	4,6
Viscosidade (mPa.s)	ASTM D4402	11924 (100°C)	15286 (100°C)	2572 (120°C)	20468 (100°C)
Viscosidade (mPa.s)	ASTM D4402	5103 (110°C)	2970 (120°C)	1315 (130°C)	1337 (135°C)
Viscosidade (mPa.s)	ASTM D4402	2407 (120°C)	1082 (135°C)	431,6 (150°C)	638 (150°C)
Enxofre (% m/m)	ASTM D1552	0,88	1,00	1,02	1,06
Nitrogênio (% m/m)	UOP 384	1,02	1,09	0,99	1,03
Asfaltenos (% massa)	ASTM D6560	7,98	8,24	7,66	9,0
Resíduo de Carbono Ramsbottom (% m/m)	ASTM D-524	19,0	18,6	18,1	20,7
Saturados (% m/m)	SARA	4,2	4,4	3,4	3,4
Aromáticos (% m/m)	SARA	42	44	40	39
Resinas (% m/m)	SARA	33	30	36	28
Asfaltenos (% m/m)	SARA	22	22	22	30
IBP (°C)	DS HT-750	405,8	363,8	385,2	403,2
10% vaporizado (°C)	DS HT-750	546,5	535,6	546	543,3
20% vaporizado (°C)	DS HT-750	573,2	568,6	576,2	575,4
30% vaporizado (°C)	DS HT-750	595,6	594,4	601,6	601,4
40% vaporizado (°C)	DS HT-750	618,1	619,6	626,6	626,8
50% vaporizado (°C)	DS HT-750	641,4	646,0	652,6	652,8
60% vaporizado (°C)	DS HT-750	667,0	677,4	684,8	681,7
70% vaporizado (°C)	DS HT-750	695,8	717,2	712,6	710,3
80% vaporizado (°C)	DS HT-750	730,2	—	741,4	—
90% vaporizado (°C)	DS HT-750	—	—	—	—
FBP (°C)	DS HT-750	750 (85%)	750 (75%)	750 (82%)	743,7 (79%)
Gás (% m/m)	DS HT-750	0	0	0	0
Nafta (% m/m)	DS HT-750	0	0	0	0
GOL (% m/m)	DS HT-750	0,00	0,78	0,29	0,00
GOP (% m/m)	DS HT-750	5,14	6,99	5,36	5,83
Resíduo (% m/m)	DS HT-750	94,86	92,23	94,34	94,17

4.2 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUO

O rendimento dos *lumps* dos testes são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Condições experimentais, balanço material e composição dos efluentes

Corrida/ teste	Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	Vazão (kg/h)	BM* (%)	Gás (% m/m)	Nafta (% m/m)	GOL (% m/m)	GOP (% m/m)	Res (% m/m)
01/01	446	440	2,0	102	0,0	0,0	1,7	6,1	92,3
01/02	446	440	2,0	100	0,0	0,0	1,5	5,8	92,7
01/03	446	470	2,0	101	0,0	0,0	2,1	7,8	90,1
01/04	446	500	2,0	101	0,1	0,02	3,9	10,6	85,3
01/05	446	520	2,0	100	0,5	0,1	5,4	11,8	82,2
01/06	618	440	2,0	102	0,0	0,0	1,0	6,1	92,9
01/07	618	470	2,0	101	0,0	0,0	2,0	8,4	89,5
01/08	618	510	2,0	99	0,3	0,3	5,2	13,7	80,5
01/09	618	520	2,0	100	0,5	0,5	7,0	15,3	76,8
01/10	618	470	2,0	101	0,0	0,0	1,7	8,0	90,3
01/11	618	470	1,0	102	0,0	0,04	3,5	11,0	85,5
01/12	618	470	3,0	101	0,1	0,04	1,5	7,7	90,6
01/13	1136	440	2,0	102	1,5	1,4	1,4	7,3	88,5
01/14	1136	470	2,0	101	0,0	0,0	2,9	9,5	87,6
01/15	1136	500	2,0	100	0,2	0,5	5,3	13,7	80,3
01/16	1136	510	2,0	102	0,5	1,3	7,1	19,4	71,7
01/17	446	495	2,0	102	0,3	0,1	3,7	11,2	84,8
01/18	618	495	2,0	101	0,3	0,1	5,2	13,0	81,5
02/01	618	470	2,0	99	0,1	0,1	4,8	11,8	83,3
02/02	618	440	2,0	100	0,04	0,01	2,6	8,5	88,9
02/03	1136	440	2,0	100	0,0	0,0	2,7	8,5	88,9
02/04	446	470	2,0	100	0,2	0,02	4,0	10,0	85,8
02/05	618	470	2,0	99	0,0	0,0	4,2	10,7	85,1
02/06	618	470	1,0	100	0,5	0,1	5,7	11,7	82,0
02/07	618	470	3,0	100	0,2	2,1	2,7	8,8	86,2
02/08	1136	470	2,0	100	0,1	0,02	5,1	10,8	83,9
02/09	446	495	2,0	99	0,6	0,1	6,3	11,8	81,2
02/10	618	495	2,0	100	0,6	0,2	6,8	12,0	80,4
02/11	1136	495	2,0	100	0,6	0,5	8,1	13,3	77,5
02/12	446	500	2,0	99	0,6	0,1	6,8	12,1	80,3
02/13	618	500	2,0	99	0,8	0,1	7,3	12,7	79,1
02/14	618	500	1,0	98	1,1	0,9	10,6	15,0	72,3
02/15	618	500	3,0	100	0,4	0,1	5,3	10,7	83,4
02/16	1136	500	2,0	100	0,4	0,1	5,3	10,7	83,4
02/17	446	510	2,0	100	0,6	0,5	7,3	11,9	79,7
02/18	618	510	2,0	100	0,7	0,3	8,7	14,0	76,3
02/19	1136	510	2,0	100	0,8	0,5	9,9	14,0	74,8
02/20	446	520	2,0	99	0,9	0,3	9,7	14,4	74,7
02/21	618	520	2,0	100	0,9	0,5	10,8	15,1	72,7
02/22	1136	520	2,0	99	1,1	0,7	12,5	16,4	69,3
03/01	618	440	2,0	100	0,0	0,0	2,4	8,7	88,9
03/02	1825	440	2,0	100	0,0	0,0	1,9	7,5	90,6
03/03	618	470	2,0	101	0,0	0,0	4,3	9,6	86,1
03/04	1825	470	2,0	100	0,0	0,0	5,0	10,9	84,1
03/05	1825	490	2,0	98	0,0	0,0	7,6	12,9	79,5
03/06	618	500	2,0	99	0,5	0,3	7,1	11,7	80,3
03/07	1825	500	2,0	98	0,0	1,4	8,4	12,3	77,9
03/08	618	510	2,0	99	0,3	1,0	7,5	11,8	79,5
03/09	1825	510	2,0	99	0,1	0,04	10,5	14,9	74,5
03/10	618	520	2,0	98	0,6	0,2	9,3	14,3	75,6
03/11	1825	520	2,0	99	0,6	1,0	13,0	16,2	69,2
04/01	446	520	2,0	100	0,6	1,3	6,6	12,9	78,6

* BM: Balanço Material

Na Tabela 4.2 são apresentados os testes realizados e, dentre eles, muitas condições experimentais possuem réplicas, a partir das quais a variância foi calculada. O valor da variância calculado para as réplicas foi extrapolado para os testes sem réplicas, mas que possuíam alguma condição semelhante, tais como mesma temperatura ou pressão ou vazão.

As Figuras 4.1 a 4.4 ilustram as conversões do resíduo (% mássico) em função da temperatura para cada pressão avaliada. A conversão do resíduo foi calculada conforme a equação (100).

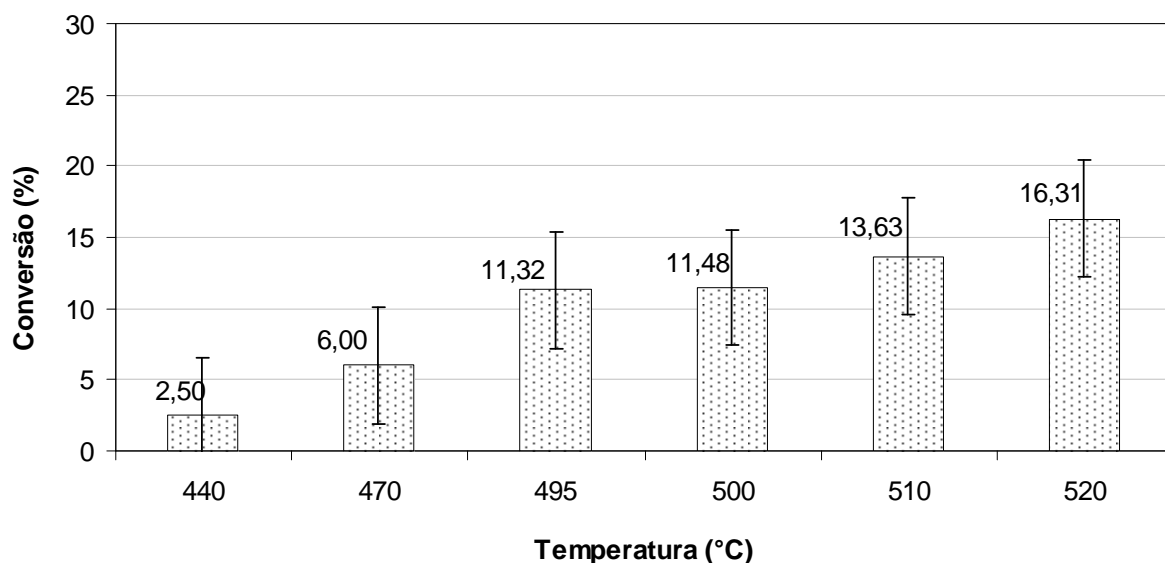


Figura 4.1 – Conversão do resíduo em função da temperatura a 446 kPa

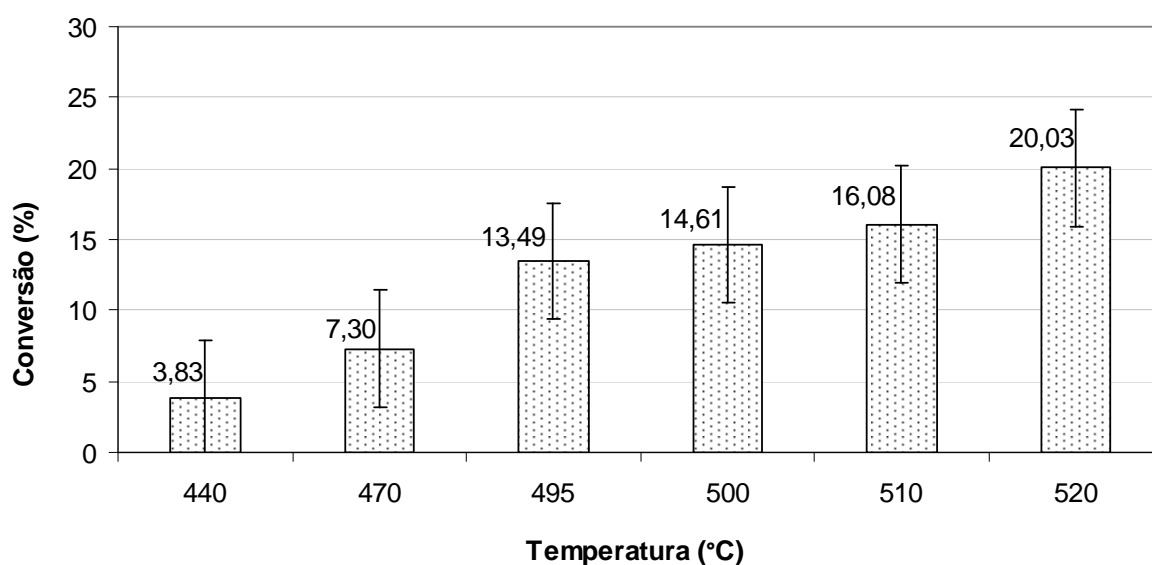


Figura 4.2 – Conversão do resíduo em função da temperatura a 618 kPa

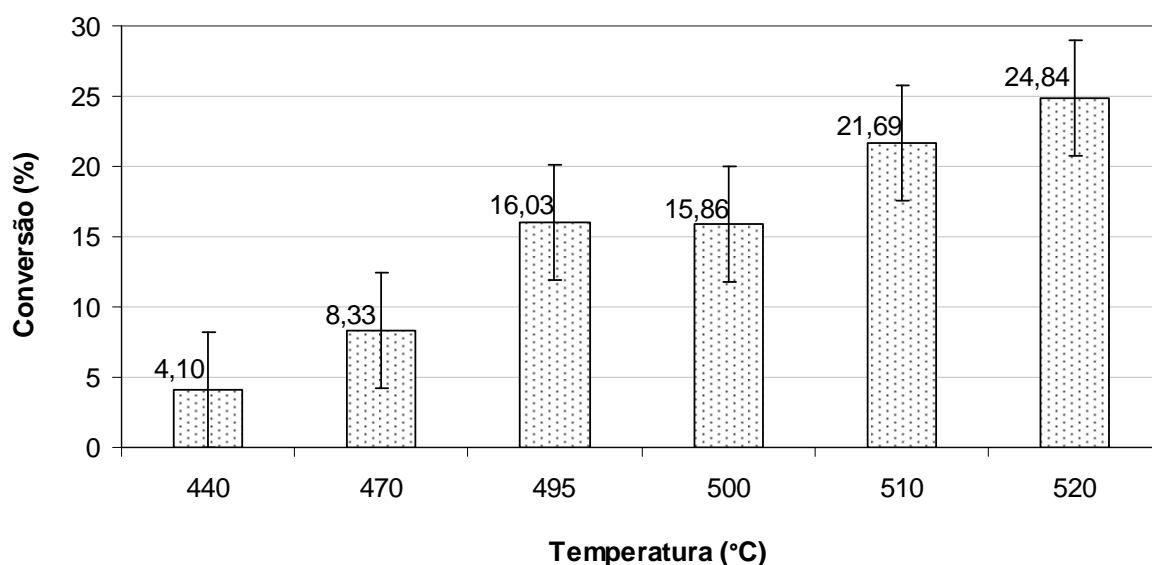


Figura 4.3 – Conversão do resíduo em função da temperatura a 1136 kPa

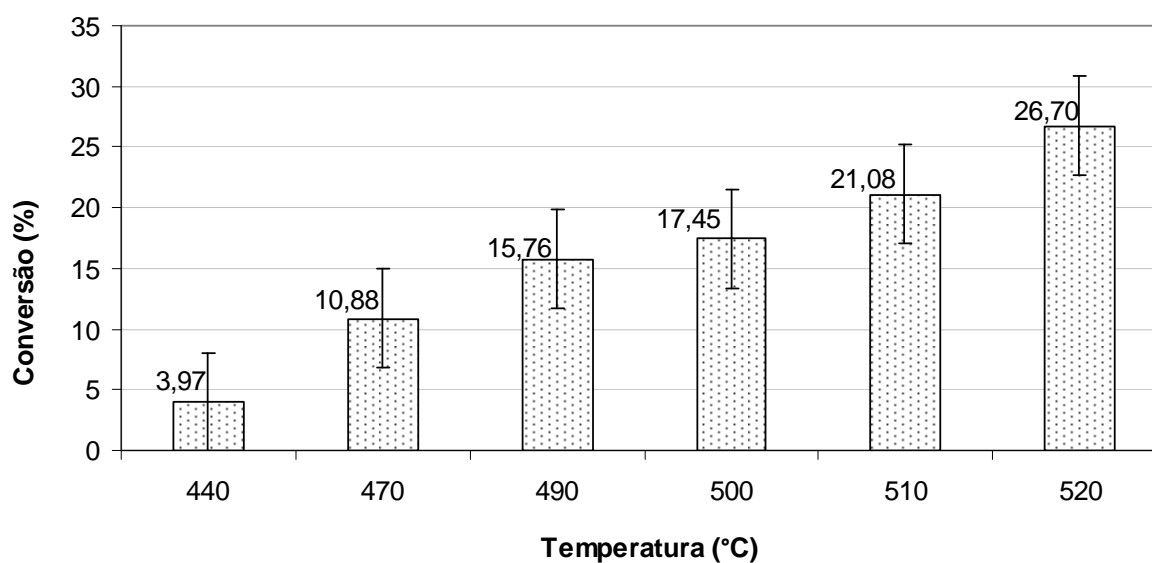


Figura 4.4 – Conversão do resíduo em função da temperatura a 1825 kPa

Nas Figuras 4.1 a 4.4 observou-se, como esperado, que o aumento da temperatura resultou no aumento da conversão do resíduo. Verificou-se também uma pequena inconsistência nos valores de conversão nas temperaturas de 495 e 500 °C na Figura 4.3. Isto pode ser atribuído à pequena diferença de temperatura, o que pode gerar conversões muito semelhantes que acabariam por ter sua diferença próxima ao limite de precisão do método analítico.

Os erros apresentados nos gráficos foram obtidos da condição experimental com maior número de réplicas (cinco). Considerando que os dados experimentais apresentam uma distribuição normal com um intervalo de confiança de 95%, os erros calculados para a condição experimental com cinco réplicas foram assumidos para os outros conjuntos de dados, pois são erros que se repetem em todas as condições experimentais. O cálculo do erro é feito pela seguinte fórmula:

$$\text{Erro} = 1,96\sigma \quad (113)$$

onde σ é o desvio padrão.

A influência de outro parâmetro da severidade, como definida por Davis e Farrel (1973) e por Shu e Ross (1979), o tempo de residência, é apresentada na Figura 4.5, mas em função de vazão de carga na entrada da fornalha. Esses dois parâmetros são utilizados no cálculo da severidade da reação de craqueamento térmico.

Estes efeitos foram estudados por Davis e Farrel (1973) que definiram a severidade (SI) em temperatura uniforme como sendo a extensão do craqueamento térmico que ocorre no sistema no tempo de residência de um segundo. Esta extensão do craqueamento pode ser definida de diversas formas, dependendo do emprego e das reações estudadas; de uma maneira geral, a conversão ou rendimento dos compostos envolvidos na reação são definidos como sendo uma função da severidade. A severidade pode ser relacionada ao percentual de decomposição de etano, no craqueamento de gás, com rendimento de hidrocarbonetos de até três átomos de carbono no craqueamento de líquido ou, no caso de craqueamento de resíduo de petróleo, mais especificamente ao rendimento de produtos mais leves.

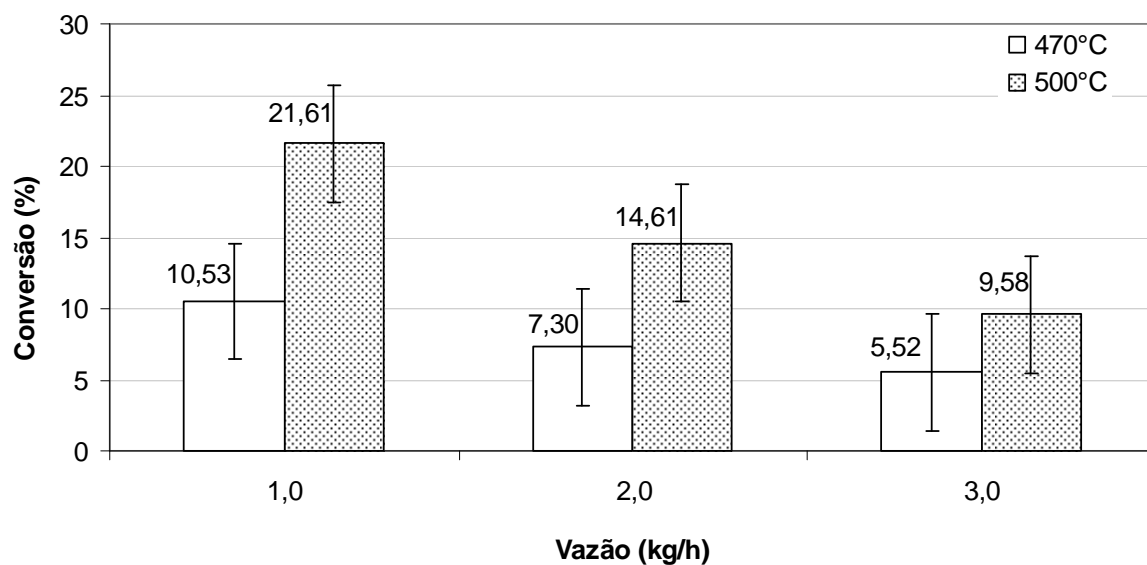


Figura 4.5 – Conversão de resíduo em função da vazão e da temperatura a 618 kPa

As Figuras 4.6 a 4.9 apresentam os rendimentos dos produtos em função da temperatura.

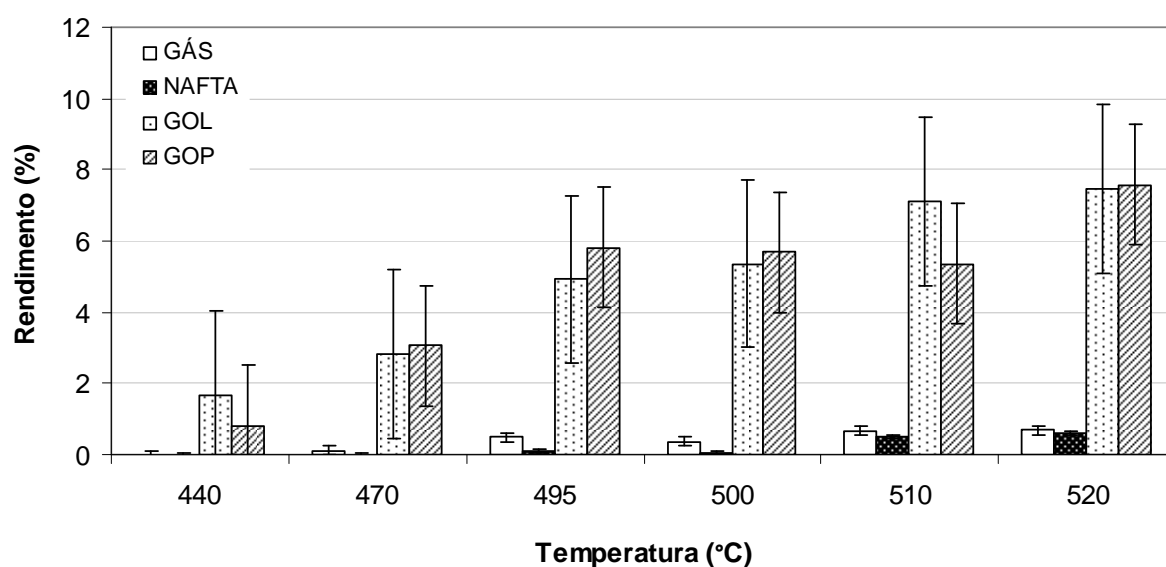


Figura 4.6 – Rendimento dos *lumps* em função da temperatura a 446 kPa

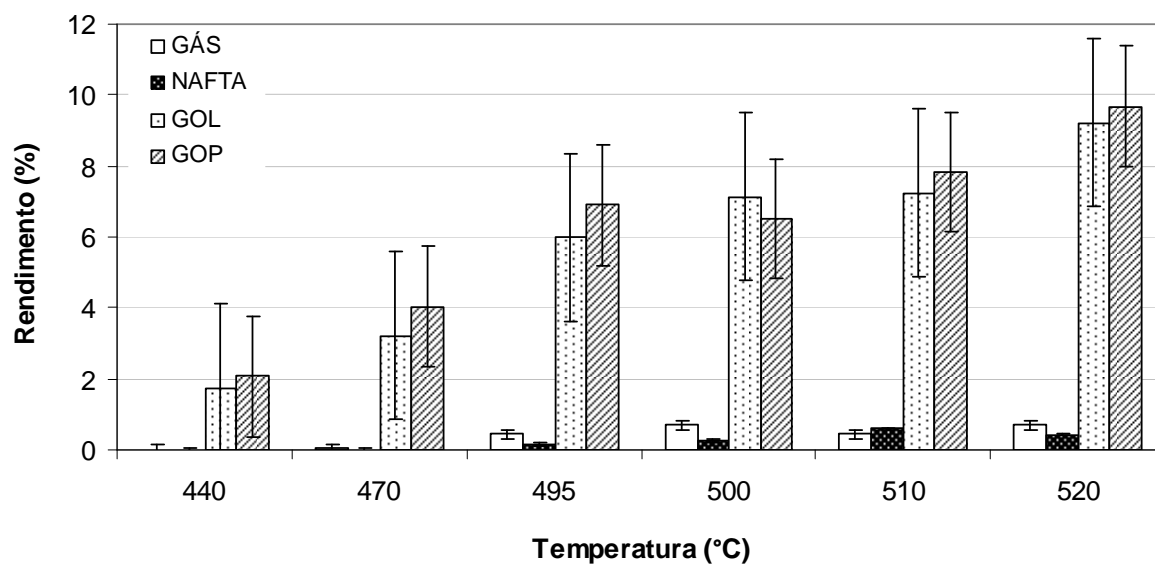


Figura 4.7 – Rendimento dos *lumps* em função da temperatura a 618 kPa

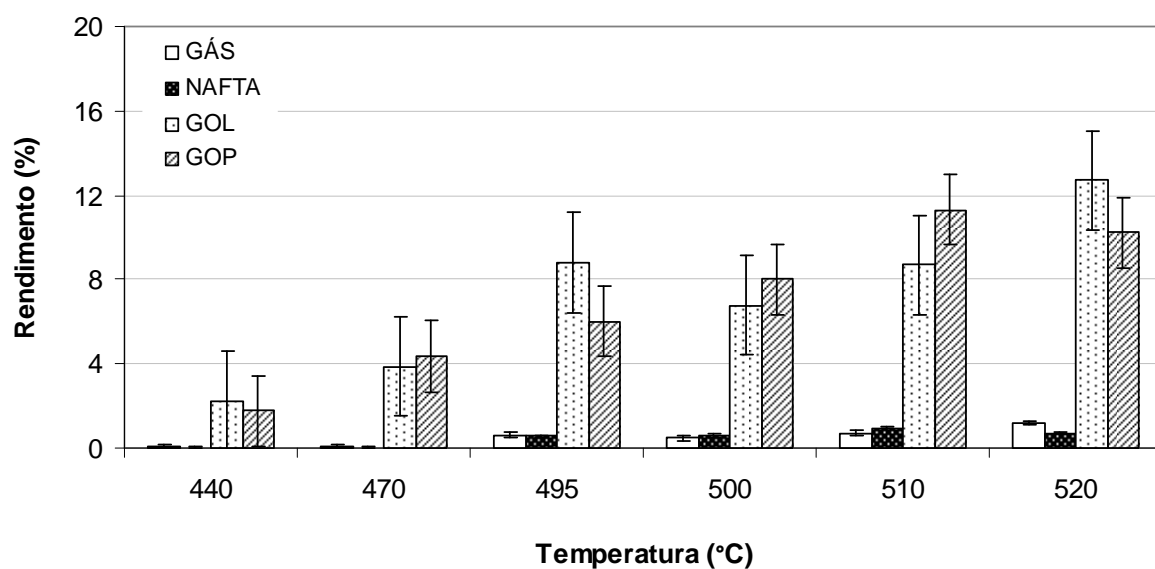


Figura 4.8 – Rendimento dos *lumps* em função da temperatura a 1136 kPa

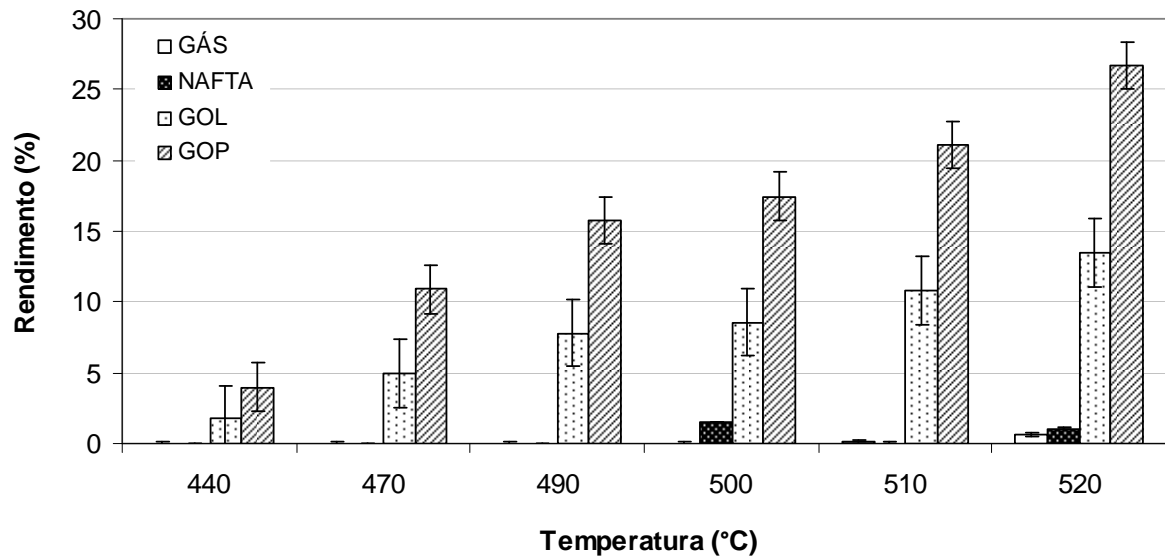


Figura 4.9 – Rendimento dos *lumps* em função da temperatura a 1825 kPa

Há uma dificuldade experimental na medição da quantidade de gás e de nafta. A quantidade de gás gerada é muito pequena e é misturada à vazão de nitrogênio que entra na unidade para auxiliar no controle de pressão da planta piloto. Os baixos níveis de geração de gases estão localizados próximos ao limite inferior da faixa de detecção da técnica cromatográfica e também próximos ao erro do medidor e controlador de vazão de nitrogênio. A nafta, produto mais leve que sai na mistura líquida efluente da planta piloto, também tem sua medição dificultada, pois a técnica cromatográfica empregada é mais adequada para produtos pesados (destilação simulada para produtos com ponto final de ebulição até 750°C - HT-750).

A pressão, que também constitui uma variável da severidade do craqueamento, apresenta efeito sobre a reação, conforme pode ser visto na Figura 4.10.

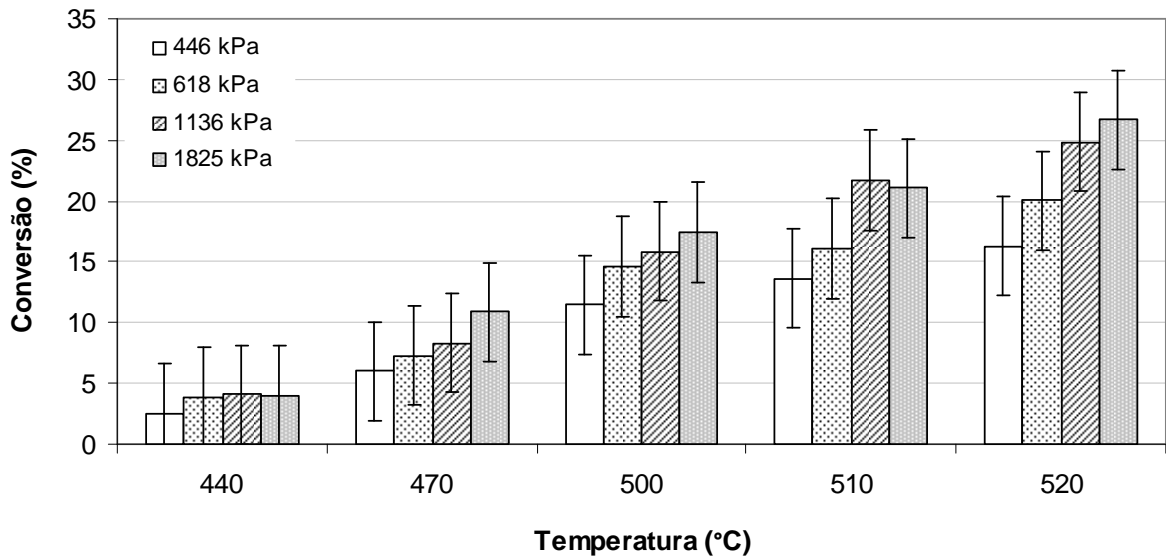


Figura 4.10 – Conversão do resíduo em função da pressão para uma vazão de 2 kg/h

Conforme destacaram Takatsuka, Kajiyama e Hashimoto (1989), as reações de craqueamento térmico de frações de petróleo ocorrem predominantemente na fase líquida, sendo desprezíveis as reações na fase vapor. Assim, o aumento da pressão tem como efeito, manter condensada uma parte dos hidrocarbonetos e, desta forma, proporcionar um tempo de residência maior a estes hidrocarbonetos para que possam reagir. Sob uma pressão menor, é vaporizada, além das frações mais leves, uma parte das frações mais pesadas, retirando-a do meio reacional, portanto é esperada uma menor conversão do resíduo a pressões reduzidas. Assim, a diminuição da pressão reduz o rendimento nas frações em virtude da vaporização dos reagentes, conforme apresentado na Figura 4.11.

Este comportamento também poderia ser explicado em função da temperatura atmosférica equivalente dos produtos do craqueamento, conforme apresentado por Takatsuka, Kajiyama e Hashimoto (1989), uma vez que, a altas pressões, a temperatura atmosférica equivalente seria maior do que a temperatura do craqueamento em si. Analisando-se ainda o par temperatura-pressão, pode-se verificar, na Figura 4.10, que estas duas variáveis contribuem para o aumento da conversão do resíduo no craqueamento térmico.

A Figura 4.11 apresenta os rendimentos dos produtos em função da pressão a 520 °C. Os rendimentos dos *lumps* gás e nafta foram somados por serem muito menores que os demais.

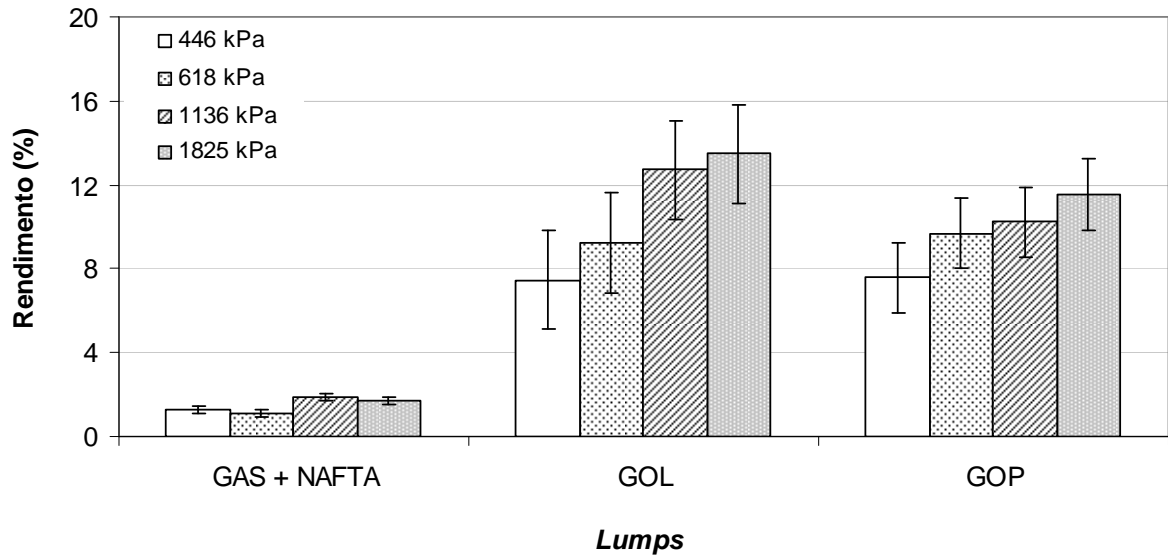


Figura 4.11 – Rendimento dos *lumps* a 520 °C

Nota-se a tendência de aumento do rendimento dos *lumps* com o aumento da pressão. No entanto, a pressão não altera a distribuição dos *lumps* no produto.

A seletividade pode ser calculada pela razão entre o rendimento dos *lumps* e a conversão do resíduo, conforme a Equação (114).

$$\text{Conversão Res} = \frac{(massa Res_{Carg} - massa Res_{Prod})}{(massa Res_{Carg})} \times 100 \quad (100)$$

$$\text{Rendimento lump} = \frac{(massa lump_{Prod} - massa lump_{Carg})}{(massa Res_{Carg})} \times 100 \quad (101)$$

$$\text{Seletividade do lump} = \frac{\text{Rendimento lump}}{\text{Conversão Res}} = \frac{(massa lump_{Prod} - massa lump_{Carg})}{(massa Res_{Carg} - massa Res_{Prod})} \times 100 \quad (114)$$

A seletividade então pode ser obtida a partir do gráfico de rendimento de *lumps* versus conversão de resíduo, sendo o coeficiente angular das retas de cada *lump* apresentado na Figura 4.12.

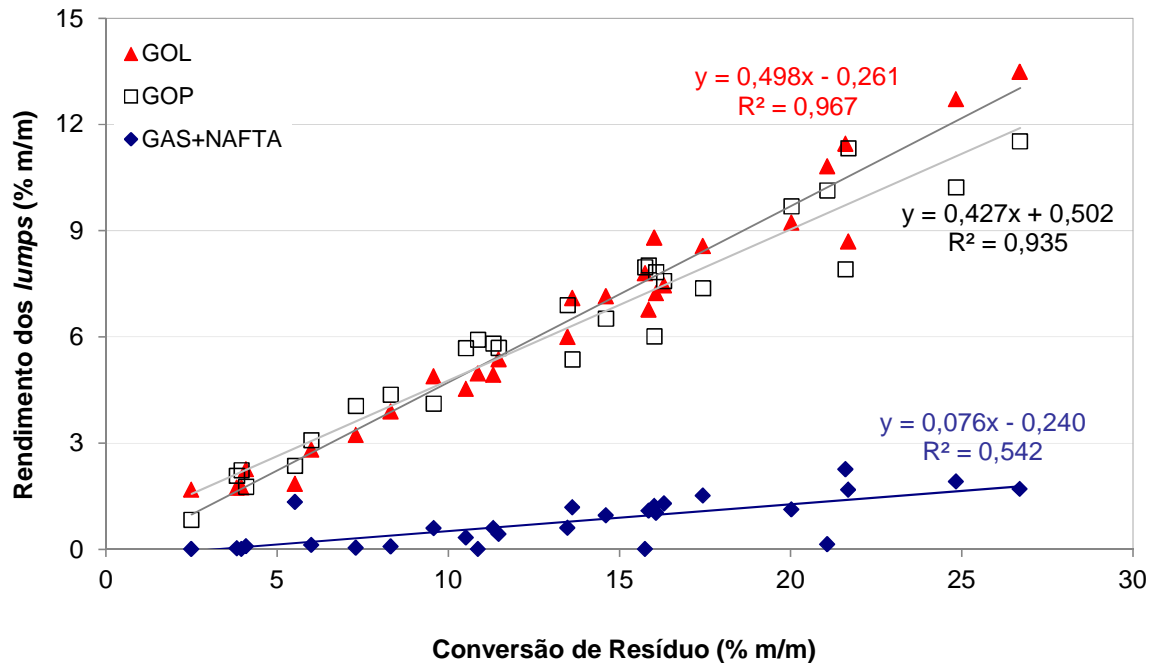


Figura 4.12 – Rendimentos dos *lumps* em função da conversão de resíduo

O perfil dos rendimentos de GOL e GOP em função da conversão do resíduo é linear. Essas retas apresentaram um bom coeficiente de determinação. Já a soma dos *lumps* gás e nafta apresentaram coeficiente de determinação muito baixo. Isso pode ser atribuído às dificuldades experimentais relacionadas à medição de gás e nafta mencionadas anteriormente.

Estudos mostram que a pressão tem efeito na composição do efluente da fornalha de craqueamento sem, no entanto, alterar a seletividade do processo (SOARES; BORGES, 2010). Além da pressão, a temperatura e o tempo de residência também não alteram a seletividade do craqueamento térmico, conforme pode ser visto na Figura 4.12. A seletividade é influenciada pelas propriedades da carga (KATARIA *et al.*, 2004), embora não possa ser visto neste estudo. A reduzida quantidade de *lumps* também dificultaria a visualização de alterações na seletividade em função da severidade dos experimentos. Como exemplo, pode-se citar o rendimento de metano que serve como índice de severidade relacionado à

temperatura (VAN GEEM *et al.*, 2005). Em altas temperaturas, o metano é formado, principalmente pela conversão dos radicais β menores, principalmente o etil. Neste caso a seletividade para o metano aumentou, no entanto, os dois compostos encontram-se no mesmo *lump* e, então, nenhuma alteração na seletividade seria verificada.

4.3 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS

Os dados experimentais obtidos em planta piloto foram avaliados no programa computacional ESTIMA (NORONHA *et al.*, 1993; SCHWAAB *et al.*, 2008) que utiliza o método de Enxame de Partículas e o método Gauss-Newton para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de craqueamento térmico, bem como de seus intervalos de confiança. Foram considerados dois modelos descritos na literatura. O primeiro divide os compostos em cinco frações (*lumps*) e considera cinco reações de formação de produtos, sendo quatro de conversão do resíduo em derivados mais leves e uma de formação de gásóleo leve a partir do gásóleo pesado (Figura 4.13). O segundo modelo considera apenas as quatro primeiras reações, desprezando a reação em série de conversão do gásóleo pesado (Figura 4.14).

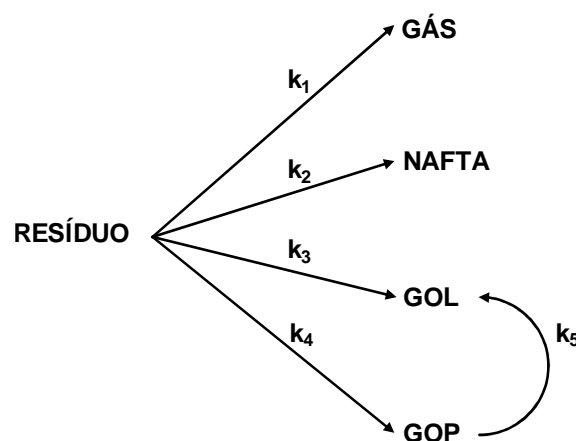


Figura 4.13 – Modelo reacional constituído de cinco reações

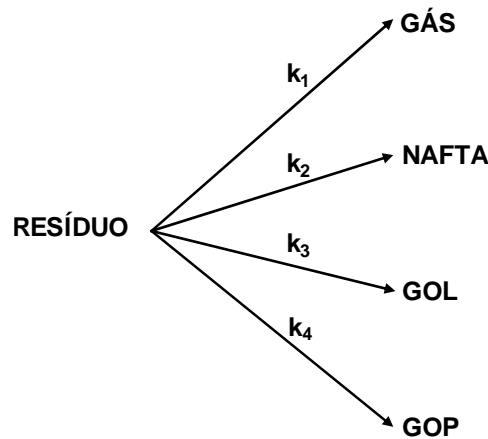


Figura 4.14 – Modelo reacional constituído de quatro reações

Segundo Kataria e colaboradores (2004), os produtos gás, gasolina e gasóleo leve, que correspondem aproximadamente aos respectivos *lumps* deste trabalho, são estáveis, ou seja, não sofrem craqueamento secundário, não sendo assim necessário considerar conversão destes produtos em produtos mais leves.

Para o modelo de quatro reações apresentado na Figura 4.14 as equações de velocidade são as seguintes:

$$r_G = k_1 C_{Res} \quad (115)$$

$$r_N = k_2 C_{Res} \quad (116)$$

$$r_{GOL} = k_3 C_{Res} \quad (117)$$

$$r_{GOP} = k_4 C_{Res} \quad (118)$$

$$(-r_{Res}) = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) C_{Res} \quad \text{ou} \quad (-r_{Res}) = k_{Global} C_{Res} \quad (119)$$

Para o modelo de cinco reações (Figura 4.13) os parâmetros relativos à velocidade específica da reação de GOP a GOL (k_5) não apresentaram significância estatística nas condições operacionais testadas.

Segundo Takatsuka e colaboradores (1989), Yasar e colaboradores (2001) e Kataria e colaboradores (2004), a reação $GOP \rightarrow GOL$ apresenta uma taxa menor quando comparada com as demais. Vários autores também não consideraram a reação de GOP a GOL em seus modelos. Embora não tenha sido possível determinar os parâmetros cinéticos das reações em série, por não se mostrarem

estatisticamente significativos, essas reações vão influenciar alguns resultados, como será discutido adiante.

Para o segundo modelo (Figura 4.14) todos os parâmetros cinéticos estimados apresentaram significância estatística em quase todas as condições experimentais. Os parâmetros foram determinados para cada reação de formação dos produtos individualmente bem como para a reação global de conversão de resíduo em produtos (Figura 4.15), em quatro níveis de pressão, visto que a modelagem cinética adotada não considerou explicitamente o efeito da pressão.



Figura 4.15 – Modelo para reação global de conversão de resíduo em produtos

A conversão de resíduo foi analisada separadamente para cada pressão (conforme apresentado pelas Figuras 4.6 a 4.9) e seus parâmetros cinéticos também foram determinados individualmente com a pressão utilizando programa ESTIMA. O tempo de residência foi determinado como função da vazão de carga na entrada da fornalha, conforme Krishna e colaboradores (1988).

Os parâmetros cinéticos para as reações de conversão de resíduo em *lumps* a 446 kPa, estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros cinéticos estimados para as reações a 446 kPa

Reações		a	b	ln k ₀	E _{at} (kJ/mol)	k (min ⁻¹) a 753 K
1	Res → G	1,26 ± 0,81	27,1 ± 18	25,8	170 ± 110	4,72x10 ⁻³
2	Res → N	3,49 ± 1,3	61,2 ± 46	57,7	383 ± 290	5,10x10 ⁻⁴
3	Res → GOL	-1,65 ± 0,14	15,4 ± 2,7	17,0	96 ± 17	8,70x10 ⁻²
4	Res → GOP	-1,53 ± 0,10	22,0 ± 2,8	23,6	138 ± 17	7,72x10 ⁻²
Global	Res → Prod	-2,30 ± 0,10	19,2 ± 2,1	21,5	120 ± 13	1,66x10 ⁻¹

Pode-se observar na Tabela 4.3 que a constante de velocidade para a reação de formação de nafta é cerca de uma ordem de grandeza menor que a de gás a 753 K, sendo a reação de formação de nafta a mais lenta de todas. Para as reações de formação destes *lumps* mais leves a faixa de confiança do parâmetro b ficou muito grande, o que diminui a significância estatística desse parâmetro, não sendo possível

fazer comparações das energias de ativação que dependem fundamentalmente do parâmetro b . Isto se deve às pequenas quantidades formadas destes *lumps*. As energias de ativação para a formação do gasóleo leve e gasóleo pesado apresentam valores próximos e dentro da faixa mais usualmente encontrada na literatura que varia de 100 a 280 kJ/mol, conforme Kataria e colaboradores (2004) e Singh e colaboradores (2005). A mesma observação pode ser feita em relação à reação global pois ela é constituída, principalmente, pelas reações de formação de GOL e GOP, os principais produtos do craqueamento térmico.

A Figura 4.16 apresenta a qualidade do ajuste do modelo de lei de potências de primeira ordem aos dados experimentais a 446 kPa.

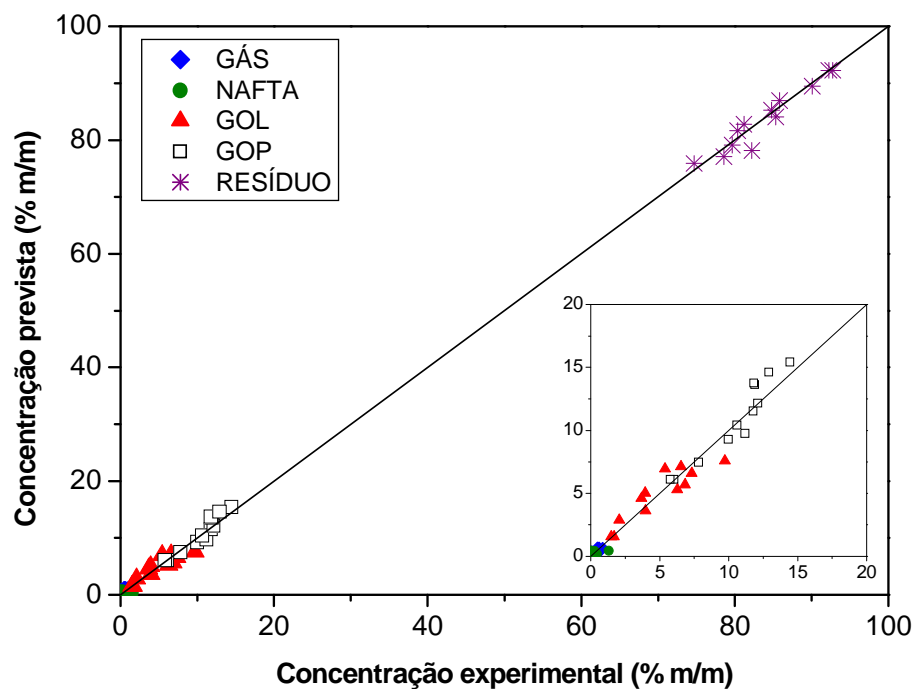


Figura 4.16 – Ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais a 446 kPa, coeficiente de correlação (R^2) para gás de 0,64, para nafta de 0,41, para GOL de 0,83, para GOP de 0,91 e para resíduo de 0,92

Pode-se observar na Figura 4.16 que, para as concentrações de gás e nafta, que apresentaram valores pequenos, a qualidade do ajuste não foi muito nítida, pois os pontos estão concentrados em uma faixa muito pequena até mesmo no detalhe ampliado, também apresentando um baixo coeficiente de correlação. Já para as concentrações de gasóleo leve e gasóleo pesado a qualidade do ajuste foi boa, considerando os coeficientes de correlação. Xiao e colaboradores (2002) atribuíram

a imprecisão dos parâmetros às reações secundárias, que contribuem para formação de derivados, mas foram desprezadas na modelagem cinética.

A reação global de conversão de resíduo em produtos apresentou uma boa qualidade de ajuste conforme apresentado na Figura 4.17.

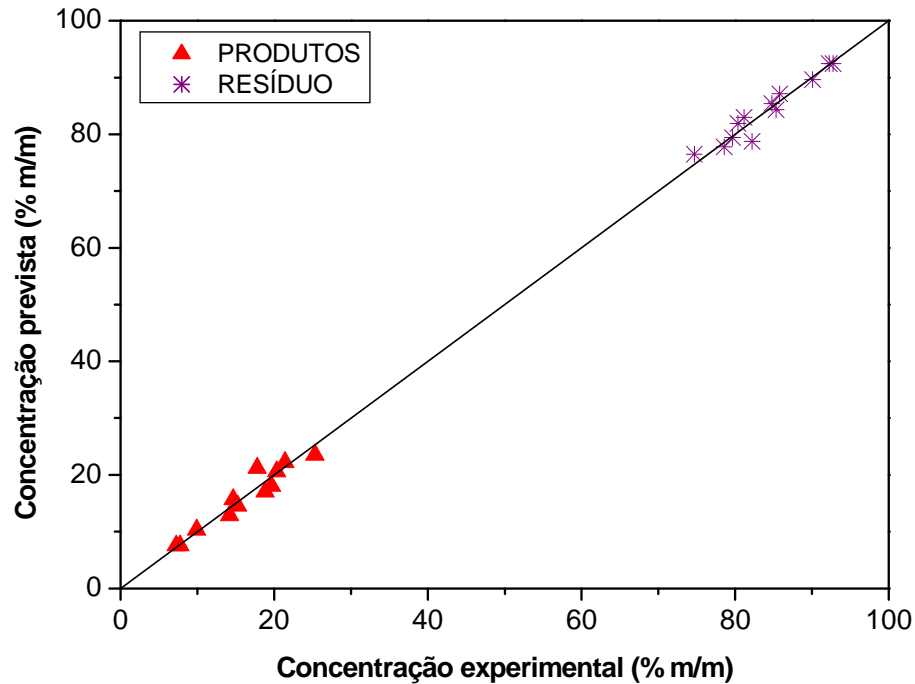


Figura 4.17 – Ajuste do modelo para a reação global a 446 kPa, coeficiente de correlação (R^2) de 0,93

Os parâmetros cinéticos para as reações de conversão de resíduo em *lumps* e para a reação global de conversão de resíduo em produtos a 618 kPa, estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros cinéticos estimados para as reações a 618 kPa

Reações	a	b	$\ln k_0$	E_{at} (kJ/mol)	k (min^{-1}) a 753 K
1 Res \rightarrow G	$1,50 \pm 0,29$	$35,3 \pm 7,8$	33,8	221 ± 49	$3,73 \times 10^{-3}$
2 Res \rightarrow N	$2,70 \pm 0,44$	$48,2 \pm 11$	45,5	302 ± 69	$1,12 \times 10^{-3}$
3 Res \rightarrow GOL	$-1,86 \pm 0,10$	$19,0 \pm 3,5$	20,9	119 ± 22	$1,08 \times 10^{-1}$
4 Res \rightarrow GOP	$-1,74 \pm 0,08$	$19,5 \pm 2,0$	21,3	122 ± 13	$9,52 \times 10^{-2}$
Global Res \rightarrow Prod	$-2,57 \pm 0,08$	$18,2 \pm 2,5$	20,8	114 ± 16	$2,18 \times 10^{-1}$

Pode-se observar na Tabela 4.4 que as energias de ativação das reações de formação de nafta e gás são significativamente maiores que as dos *lumps* GOL e

GOP sendo as primeiras reações mais lentas que as outras duas, o que é confirmado pelas ordens de grandeza das constantes das taxas. As energias de ativação de para a formação do GOL e GOP foram semelhantes e dentro da faixa mais usualmente encontrada na literatura que varia de aproximadamente 100 a 280 kJ/mol. A reação global de conversão do resíduo em produtos também apresentou valores próximos aos apresentados pela literatura.

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam a qualidade do ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais a 618 kPa.

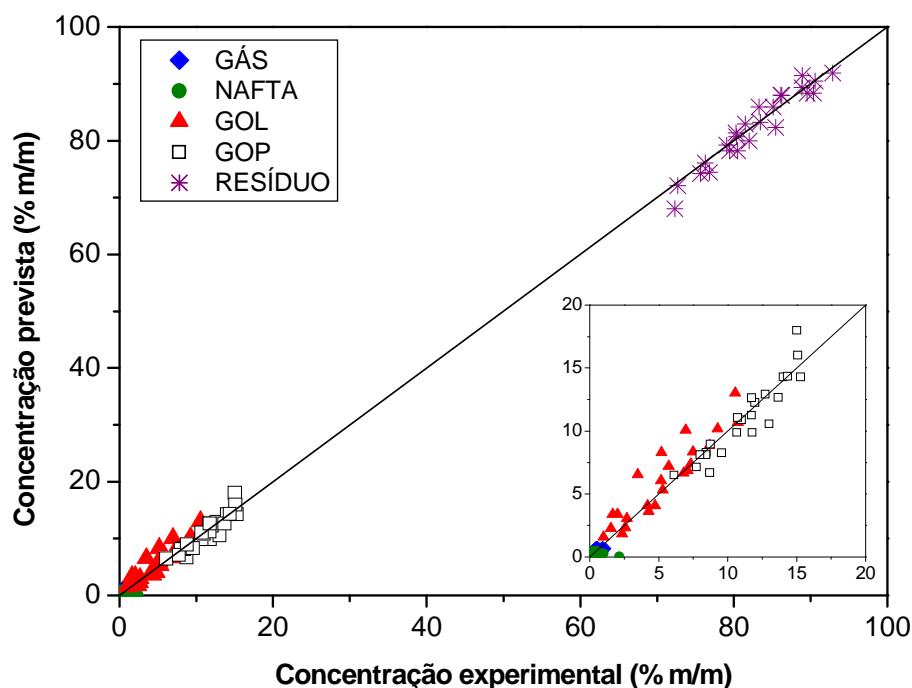


Figura 4.18 – Ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais a 618 kPa, R^2 para gás de 0,58, para nafta de 0,06, para GOL de 0,86, para GOP de 0,87 e para resíduo de 0,93

De modo geral, o modelo testado para a reação a 618 kPa apresentou um bom ajuste. As concentrações de gás e a nafta se situam perto da origem e não podem ser bem avaliadas, isto se deve às baixas concentrações destes *lumps* e às dificuldades experimentais em suas medições.

Segundo Kataria e colaboradores (2004), a razão mássica entre gás e gasolina gerados numa unidade industrial varia de 1:1 a 1:1,5. No entanto para os experimentos realizados em planta piloto pelos autores, esta relação foi, no máximo,

igual a 1:1,1 o que foi atribuído à difícil separação a gasolina do resíduo durante a destilação, que resulta em erros na quantificação desta fração.

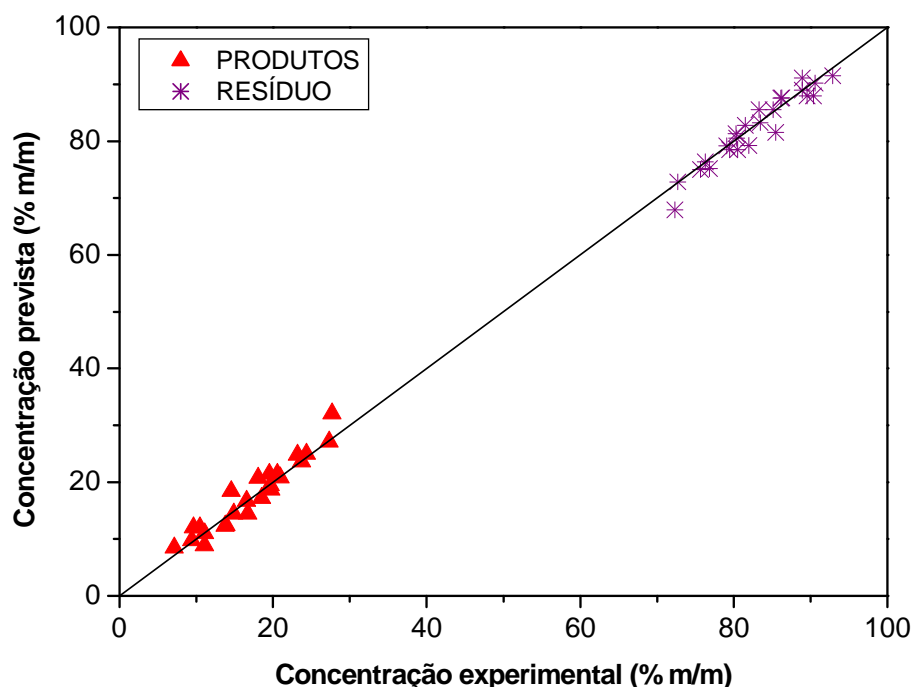


Figura 4.19 – Ajuste do modelo para a reação global a 618 kPa, $R^2 = 0,92$

Na Tabela 4.5 estão apresentados os parâmetros cinéticos estimados para as reações de conversão de resíduo em *lumps* e para a reação global de conversão de resíduo em produtos a 1136 kPa.

Tabela 4.5 – Parâmetros cinéticos estimados para as reações a 1136 kPa

Reações	a	b	$\ln k_0$	E_{at} (kJ/mol)	k (min^{-1}) a 753 K
1 Res \rightarrow G	$2,00 \pm 1,2$	$54,8 \pm 35$	52,8	343 ± 216	$2,25 \times 10^{-3}$
2 Res \rightarrow N	$2,74 \pm 1,1$	$70,7 \pm 26$	67,9	442 ± 165	$1,08 \times 10^{-3}$
3 Res \rightarrow GOL	$-1,80 \pm 0,10$	$10,2 \pm 3,8$	12,0	64 ± 24	$1,01 \times 10^{-1}$
4 Res \rightarrow GOP	$-2,19 \pm 0,13$	$16,9 \pm 3,8$	19,1	106 ± 24	$1,49 \times 10^{-1}$
Global Res \rightarrow Prod	$-2,82 \pm 0,06$	$15,6 \pm 1,1$	18,4	98 ± 7	$2,80 \times 10^{-1}$

Pode-se verificar na Tabela 4.5 o elevado valor da energia de ativação para a reação de formação de nafta, indicando ser esta reação a menos favorável, fato corroborado pelas velocidades específicas. A reação de formação de gás também é

muito pouco favorecida, a exemplo da reação de formação de nafta, com relação à formação dos dois outros *lumps*, GOL e GOP, como se conclui da menor ordem de grandeza das velocidades específicas para gás e nafta. De acordo com Kataria e colaboradores (2004), as reações de quebra da ligação C-C prevalecem sobre as reações de desalquilação, o que pode ser confirmado pelo fato de as energias de ativação de formação de GOL e GOP serem menores que estimadas para a formação de nafta.

É possível observar nesta Tabela 4.5 que a reação de GOL alcançou o seu menor valor de energia de ativação justamente a níveis de pressão maiores. Isso pode ser atribuído pela maior ocorrência de reação de formação de GOL a partir de GOP. Uma vez que, em pressões maiores, o GOP deve permanecer na fase líquida aumentando o seu tempo de residência na fornalha e conseqüentemente sua probabilidade de transformação em GOL.

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam a qualidade do ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais a 1136 kPa.

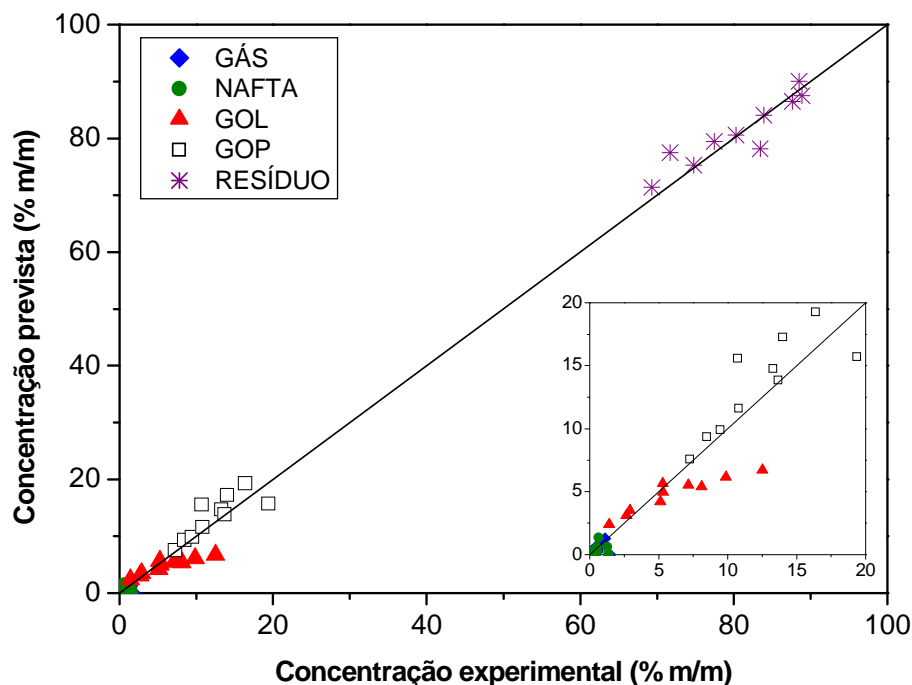


Figura 4.20 – Ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais a 1136 kPa, R^2 para gás de 0,18, para nafta de 0,10, para GOL de 0,85, para GOP de 0,67 e para resíduo de 0,84

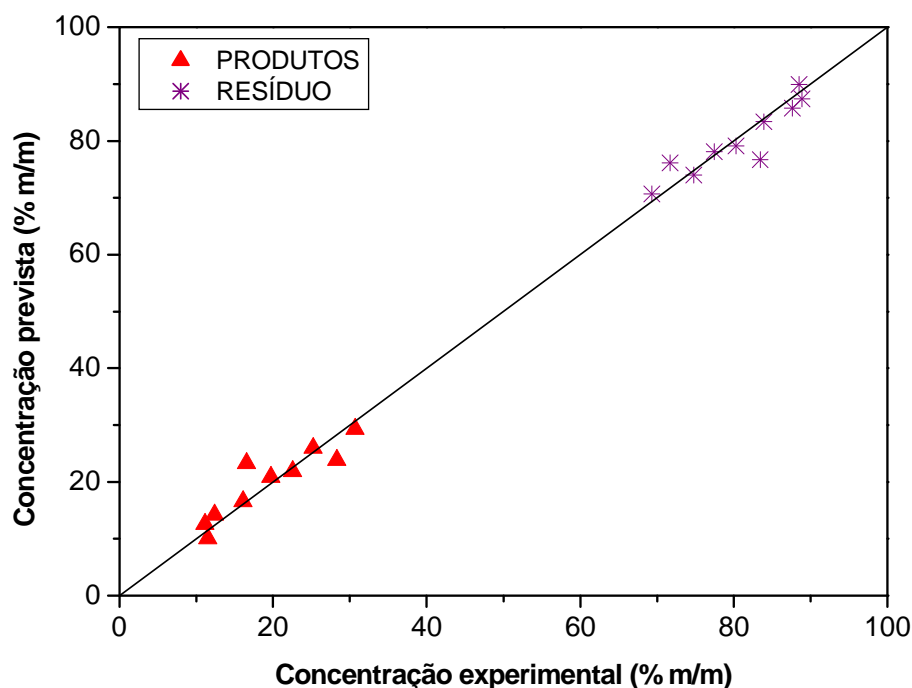


Figura 4.21 – Ajuste do modelo para a reação global a 1136 kPa, $R^2 = 0,84$

Nestas figuras é possível notar uma dispersão um pouco maior que nas anteriores, o que pode ser atribuído ao fato de que o modelo cinético empregado (com quatro reações em paralelo) não considera o efeito da pressão na diminuição da fração vaporizada dentro da fornalha e, conseqüentemente, não prevê o favorecimento de reações consecutivas. No entanto, é sabido que a pressão influencia a conversão do resíduo.

Na Tabela 4.6 são apresentados os parâmetros cinéticos estimados para as reações de conversão de resíduo em *lumps* e para a reação global de conversão de resíduo em produtos a 1825 kPa.

Tabela 4.6 – Parâmetros cinéticos estimados para as reações a 1825 kPa

Reações	a	b	$\ln k_0$	E_{at} (kJ/mol)	k (min ⁻¹) a 753 K
1 Res → G	5,40 ± 20	85,5 ± 449	80,1	535 ± 2x10 ³	7,51x10 ⁻⁵
2 Res → N	2,75 ± 1,5	63,2 ± 34	60,5	396 ± 211	1,06x10 ⁻³
3 Res → GOL	-2,09 ± 0,14	18,7 ± 5,4	20,8	117 ± 34	1,35x10 ⁻¹
4 Res → GOP	-1,97 ± 0,19	15,4 ± 5,6	17,4	96 ± 35	1,19x10 ⁻¹
Global Res → Prod	-2,73 ± 0,08	17,4 ± 1,8	20,2	109 ± 12	2,56x10 ⁻¹

Os parâmetros estimados para a formação de gás não apresentaram significância estatística, o que se deve às baixíssimas concentrações de gás formadas em altas pressões.

As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam a qualidade do ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais a 1825 kPa.

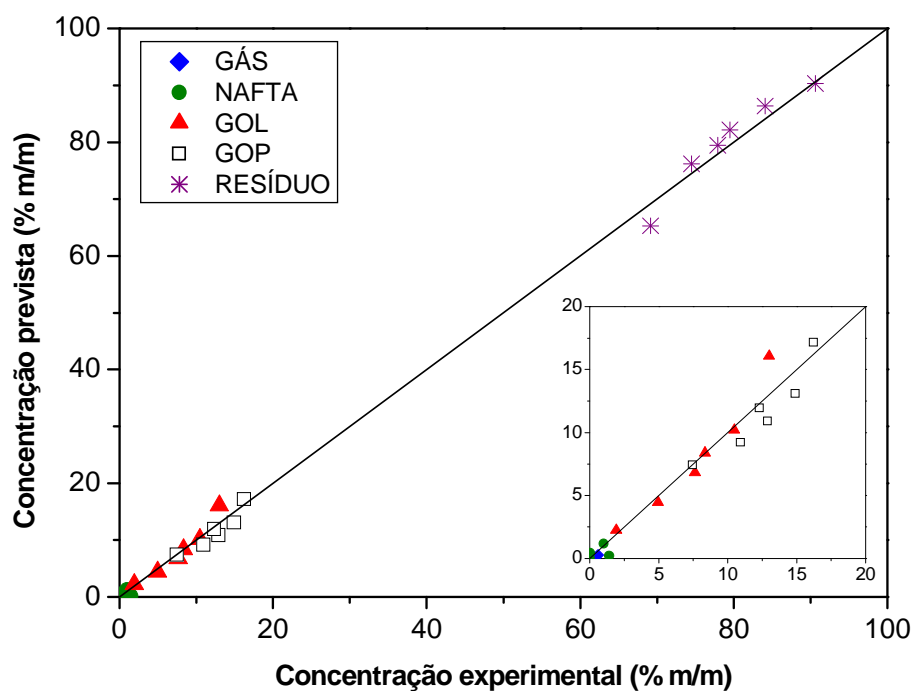


Figura 4.22 – Ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais a 1825 kPa, R^2 para gás de 0,98, para nafta de 0,23, para GOL de 0,94, para GOP de 0,88 e para resíduo de 0,93

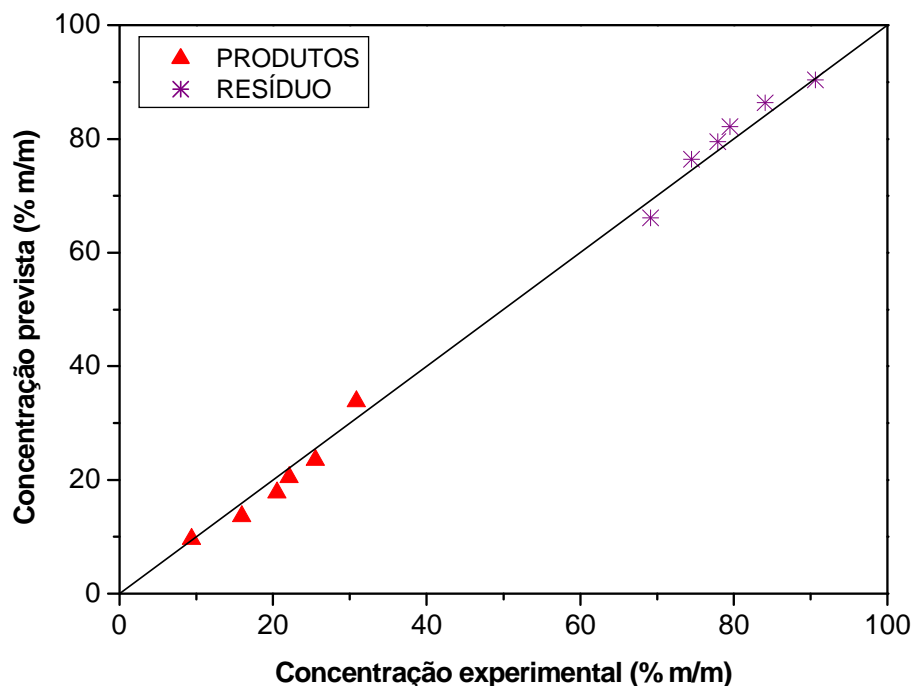


Figura 4.23 – Ajuste do modelo para a reação global a 1825 kPa, $R^2 = 0,94$

O modelo testado apresentou um ajuste razoável a 1825 kPa, com os coeficientes de correlação altos. Como as concentrações de gás e nafta foram bem menores do que as obtidas nas outras pressões, as dificuldades experimentais em sua medição tornaram-se mais importantes. Além disso, o aumento do tempo de residência provavelmente facilita a ocorrência de reações em série, tais como a transformação de GOP a GOL e de GOL a nafta, o que representa uma limitação do modelo cinético de quatro reações paralelas. Entretanto, essas limitações não prejudicaram o ajuste do modelo aos dados disponíveis.

A Figura 4.24 apresenta as razões entre as velocidades específicas a 753 K dos *lumps* e do gás nas diferentes pressões.

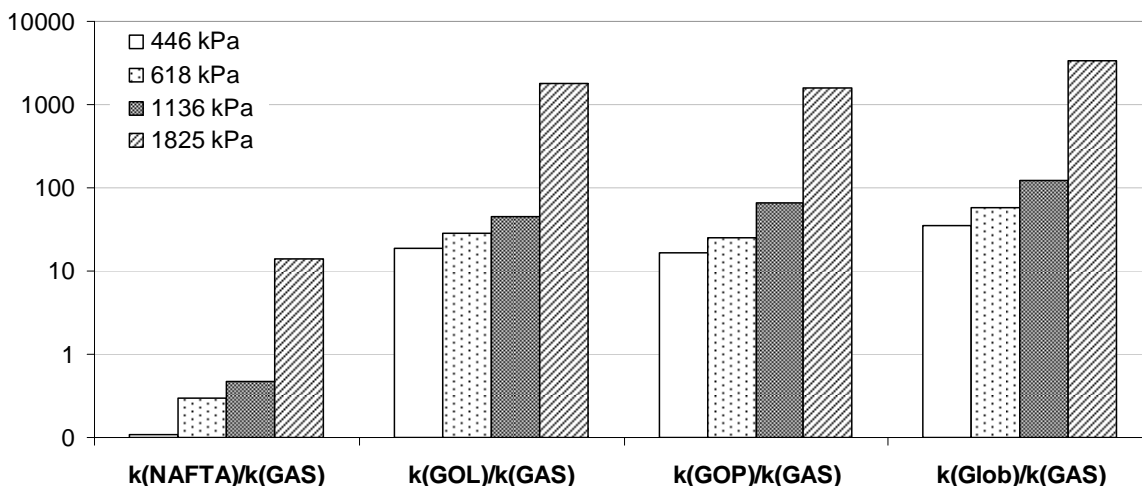


Figura 4.24 – Razões entre as velocidades específicas dos *lumps* e do gás a 753 K

Na Figura 4.24 é possível observar que há uma maior variação nas relações entre as velocidades específicas dos *lumps* e do gás quando se analisam as pressões de 1136 kPa e 1825 kPa, havendo uma diferença de, no mínimo, uma ordem de grandeza para todas as frações analisadas. É possível verificar também que a nafta apresentou um aumento considerável em sua velocidade específica em relação ao gás com o aumento da pressão. Este comportamento pode ser atribuído em parte à maior condensação dos reagentes no meio reacional, o que aumenta a probabilidade de as reações de formação de nafta ocorrerem, tais como as de desalquilação.

Os *lumps* GOL e GOP sempre apresentaram velocidades específicas, no mínimo, uma ordem de grandeza maior que a do gás.

Em geral, as velocidades específicas tendem a aumentar com o aumento da pressão. O aumento da pressão, por sua vez, pode ser relacionado ao tempo de residência, uma vez que mantém uma parte dos compostos condensados e, como as reações ocorrem principalmente na fase líquida, o aumento da pressão tem influência sobre as constantes cinéticas.

A Tabela 4.7 é uma compilação dos resultados coletados na literatura sobre o craqueamento térmico de resíduo. Os parâmetros cinéticos estimados neste trabalho foram comparados com a literatura embora as cargas empregadas sejam bem distintas.

Tabela 4.7 – Parâmetros cinéticos da literatura

Artigo	Carga	Reação	Pressão (kPa)	Temperatura de reação (°C)	E _{at} (kJ/mol)	ln k ₀ (min ⁻¹)	k _{753K} (min ⁻¹)
SINGH <i>et al.</i> (2004)	RV Petróleo 1 (PIE > 500°C)	Global	1.275	400 a 430	175	26,8	0,350
	RV Petróleo 2 (PIE > 500°C)				118	17,1	0,174
	RV Petróleo 3 (PIE > 500°C)				103	14,3	0,122
	RV Petróleo 4 (PIE > 500°C)				206	32,2	0,501
Al-SOUFI <i>et al.</i> (1988)	RAT Petróleo 11 (PIE > 350°C)	Global	700	435 a 480	99	—	—
KRISHNA <i>et al.</i> (1988)	RAT Petróleo 13 (PIE > 370°C)	Global	1.700	427 a 500	225	32,5	0,033
YANG <i>et al.</i> (2012)	RV	Global	—	410 a 480	172	—	—
XIAO <i>et al.</i> (2002)	Óleo Pesado (PIE > 510°C)	Global	—	500	274	—	—
DEL BIANCO <i>et al.</i> (1993)	RV Petróleo 12 (PIE > 530°C)	Formação de destilados	1.000	410 a 470	207	3,5	0,346
		Formação de intermediário			173	3,3	0,153
		Formação de coque			268	3,7	0,163
BENITO <i>et al.</i> (1995)	RASf de Liquefação de Carvão (PIE > 350°C)	Formação de destilados	—	425 a 475	61	3,4	0,002
		Formação de coque			72	7,0	0,00002
ALVAREZ <i>et al.</i> (2011)	RAT Óleo Pesado	Craqueamento RAT	—	430 a 550	48-125	—	—
		Craqueamento asfaltenos			171-245		
		Craqueamento resinas			45-208		
		Craqueamento aromáticos			45 a 90		
SINGH <i>et al.</i> (2005)	RV Petróleo 1 (PIE > 500°C)	Formação G	1.275	400 a 430	195	28,0	0,044
		Formação N			495	79,2	1,167
		Formação GOL			203	30,8	0,208
		Formação GOP			157	23,3	0,162
SINGH <i>et al.</i> (2005)	RV Petróleo 2 (PIE > 500°C)	Formação G	1.275	400 a 430	270	40,5	0,073
		Formação N			309	47,3	0,125
		Formação GOL			235	36,2	0,296
		Formação GOP			72	8,6	0,050
SINGH <i>et al.</i> (2005)	RV Petróleo 3 (PIE > 500°C)	Formação G	1.275	400 a 430	181	25,2	0,023
		Formação N			383	60,1	0,330
		Formação GOL			226	34,8	0,276
		Formação GOP			140	20,0	0,092
SINGH <i>et al.</i> (2005)	RV Petróleo 4 (PIE > 500°C)	Formação G	1.275	400 a 430	239	35,7	0,091
		Formação N			93	9,3	0,004
		Formação GOL			64	6,6	0,026
		Formação GOP			180	52,0	0,234
KATARIA <i>et al.</i> (2004)	RV Petróleo 1 (PIE > 500°C)	Formação G	1.200	400 a 430	166	22,9	0,027
		Formação N			286	43,0	0,075
		Formação GOL			225	34,7	0,302
		Formação GOP			154	20,0	0,011
		Conversão de GOP			169	23,6	0,037
KATARIA <i>et al.</i> (2004)	RV Petróleo 2 (PIE > 500°C)	Formação G	1.200	400 a 430	332	51,6	0,251
		Formação N			275	41,6	0,098
		Formação GOL			257	36,1	0,470
		Formação GOP			131	18,1	0,061
		Conversão de GOP			380	60,2	0,631
KATARIA <i>et al.</i> (2004)	RV Petróleo 3 (PIE > 500°C)	Formação G	1.200	400 a 430	197	28,3	0,046
		Formação N			188	26,8	0,039
		Formação GOL			139	19,8	0,101
		Formação GOP			137	19,0	0,050
		Conversão de GOP			372	58,4	0,371
KATARIA <i>et al.</i> (2004)	RV Petróleo 5 (PIE > 500°C)	Formação G	1.200	400 a 430	325	50,7	0,300
		Formação N			316	48,8	0,194
		Formação GOL			257	40,4	0,549
		Formação GOP			260	40,8	0,478
		Conversão de GOP			401	64,4	1,447
KATARIA <i>et al.</i> (2004)	RV Petróleo 4 (PIE > 500°C)	Formação G	1.200	400 a 430	305	47,0	0,196
		Formação N			322	49,8	0,194
		Formação GOL			221	33,8	0,231
		Formação GOP			173	25,6	0,133
		Conversão de GOP			266	40,7	0,176
KATARIA <i>et al.</i> (2004)	RASf Petróleo 6 PIE > 500°C)	Formação G	1.200	400 a 430	196	32,0	2,232
		Formação N			233	38,0	2,380
		Formação GOL			224	34,2	0,183
		Formação GOP			125	16,7	0,041
		Conversão de GOP			321	49,8	0,232

Singh e colaboradores (2005) atribuíram o baixo rendimento de nafta ao fato de ela ser originária de reações secundárias do GOL e mostraram que a energia de ativação para a reação de formação de nafta a partir de GOP e resíduo foi elevada. No entanto, uma vez formado GOL, ainda há o problema de sua vaporização, o que justificaria um baixo rendimento de nafta.

A energia de ativação da reação global, embora se situe dentro da faixa de valores apresentados na literatura, apresenta valores mais baixos. De acordo com os de estudos de Krishna e colaboradores (1988), Di Carlo e Janis (1992), Castellanos e colaboradores (1991) e Benito e colaboradores (1995), a energia de ativação de cargas ricas em asfaltenos é menor devido às cadeias laterais ligadas a núcleos asfaltênicos.

Na Tabela 4.7 pode-se observar que as pressões dos testes encontram-se na mesma faixa de pressões deste estudo, enquanto as temperaturas, na maioria dos casos, diferem um pouco das deste trabalho. Para auxiliar na comparação a constante de velocidade dos dados da literatura foram calculadas para a temperatura de 753 K, como neste trabalho.

Dentre as cargas utilizadas nos estudos apresentados na Tabela 4.7, o RV do Petróleo 3 de Singh e colaboradores (2004) é o mais semelhante ao deste trabalho do ponto de vista da composição da carga. O teor de asfaltenos desta carga é de 7,72% (m/m), o resíduo de carbono é de 19,8% (m/m) e a densidade 1,0176, valores próximos aos das cargas utilizadas neste estudo, no entanto os teores de saturados e enxofre são bem diferentes.

Os trabalhos de Singh e colaboradores (2004), Singh e colaboradores (2005) e Kataria e colaboradores (2004) utilizaram cargas idênticas, conforme estão descritas na Tabela 4.7. O trabalho de Singh e colaboradores (2004) estudou somente a reação global de conversão de resíduo, determinando os parâmetros cinéticos numa faixa de temperatura de 400 a 430 °C e pressão de 1275 kPa. O trabalho de Singh e colaboradores (2005) utilizou as mesmas cargas que o estudo anterior e nas mesmas condições de temperatura e pressão, onde os autores estudaram as reações série-paralelo de formação de quatro *lumps* a partir do resíduo e dos *lumps* gasolina e gasóleo leve (LGO) a partir dos *lumps* mais pesados. Já Kataria e colaboradores (2004), utilizando cargas idênticas, obtiveram os parâmetros cinéticos sob condições muito próximas (1200 kPa e 400 a 430 °C), entretanto o

modelo utilizado pelos autores foi o de quatro reações em paralelo e reações em série de conversão de gasóleo pesado (VGO).

Os estudos citados anteriormente se aproximam dos resultados deste trabalho à pressão de 1136 kPa, pela semelhança da carga e da pressão de reação, embora as temperaturas sejam diferentes, apenas considerando as reações de formação dos *lumps* a partir do resíduo. Desta forma, pode-se notar que a energia de ativação da reação global a 1136 kPa deste trabalho, 98 kJ/mol, está muito próxima ao valor determinado por Singh e colaboradores (2004) para o RV do Petróleo 3, que é de 103 kJ/mol. No caso da constante de taxa de reação, os valores se apresentam na mesma ordem de grandeza observada por Singh e colaboradores (2004), que encontraram um valor ($0,122 \text{ min}^{-1}$) um pouco menor que o deste estudo ($0,280 \text{ min}^{-1}$) na temperatura de 753 K.

Nas reações de formação dos *lumps*, é possível notar que as constantes de taxa tornam-se muito diferentes para o gás e a nafta, diferindo mesmo em ordem de grandeza, no entanto, no caso das taxas de formação de GOL e GOP, esta diferença diminui bastante, estando na mesma ordem de grandeza. Observando as energias de ativação das reações em paralelo, embora estejam muito diferentes, é possível notar que a energia de ativação da reação de formação de nafta é muito alta tanto neste estudo quanto no de Singh e colaboradores (2005). Isto se deve às dificuldades de quantificação do volume de gás gerado e de separação da nafta e sua posterior quantificação. Este fato é corroborado pelo estudo de Kataria e colaboradores (2004), em que se pode notar que a energia de ativação da nafta é bem menor, que a encontrada por Singh e colaboradores (2005), embora as cargas sejam idênticas e as condições experimentais sejam praticamente as mesmas. Parte das diferenças encontradas entre os trabalhos da literatura analisados e este estudo pode ser creditada às diferenças das cargas e ao fator de se estar comparando as constantes de taxa calculada para a temperatura de 753 K, extrapolando-se a faixa de trabalho dos autores.

Na Tabela 4.7 pode-se verificar o valor de energia de ativação que Al-Soufi e colaboradores (1988) determinaram para a reação global de conversão térmica de um resíduo de vácuo nas condições de 700 kPa e numa faixa de temperatura de 435 °C e 480 °C, condições similares às deste estudo (618 kPa e 440 a 520 °C). A composição da carga estudada por Al-Soufi e colaboradores (1988), embora diferente, apresenta valores de teor de asfaltenos (9,5% (m/m)) e resíduo de carbono

(14,76% (m/m)) que estão num nível próximo aos das cargas deste estudo. A energia de ativação dos autores apresenta valor próximo (99 kJ/mol) ao deste estudo (114 kJ/mol). Parte desta diferença pode ser justificada pelo alto teor de enxofre (6,68% (m/m)) da carga estudada pelos autores. Heteroátomos como enxofre possuem energia de ligação com carbono menor que as ligações carbono-carbono, o que torna a ligação carbono-enxofre mais fácil de ser quebrada formando os radicais livres e iniciando as reações em cadeia.

É importante ressaltar que a maior parte dos estudos da literatura não apresenta a análise estatística dos resultados de estimação de parâmetros, de modo que é difícil avaliar a confiabilidade dos valores reportados.

4.4 CORRELAÇÕES

Uma grande ferramenta a ser desenvolvida para o craqueamento térmico seriam correlações entre as propriedades da carga, severidade da reação e o perfil de craqueamento (conversão do resíduo e distribuição dos produtos) (VAN CAMP *et al.*, 1985). Para uma dada carga, o nível de conversão, seletividade aos *lumps*, formação de coque e estabilidade dos produtos estão diretamente relacionados à severidade da reação e às características das cargas, tais como teor de saturados, naftênicos aromáticos, aromáticos polares, maltenos (insolúveis em n-pentano), asfaltenos, teor de heteroátomos (basicamente enxofre), resíduo de carbono etc.

Kataria e colaboradores (2004) avaliaram diferentes cargas com o objetivo de relacionar as suas propriedades com parâmetros cinéticos (velocidade específica e energia de ativação) e distribuição de produtos. Essas correlações consideram a severidade da reação.

Baseado no índice de severidade da forma da equação (87) e nas propriedades das cargas, as equações (92) a (94) foram obtidas por Kataria e colaboradores (2004) como as correlações para prever os rendimentos dos *lumps*:

$$VR = 100 \left(\frac{As}{Sa} \right)^{0,02} \exp \left(-0,023 \left(1 + \frac{nC_5}{CCR} \right) SI \right) \quad (92)$$

$$VGO = 4,76(SI)^{0,5} \left(\frac{nC_5}{S + CCR} \right)^{0,96} \quad (93)$$

$$LGO = 3,24(SI)^{0,77} \left(\frac{Sa}{NA} \right)^{0,13} \quad (94)$$

onde Sa é o teor de saturados, NA é o teor de naftênicos aromáticos, As é o teor de asfaltenos, nC_5 representa os compostos insolúveis em n-pentano, CCR é o resíduo de carbono, S é o teor de enxofre, VR é resíduo de vácuo, LGO é gasóleo leve e VGO é gasóleo de vácuo.

As razões (As/Sa) e (nC_5/CCR) referem-se à aromaticidade da carga, sendo que o expoente 0,02 para a primeira razão indica uma pequena influência destas propriedades. Pode-se observar também que, enquanto a severidade tem uma importância maior na correlação para LGO relativamente à razão (Sa/NA) e menor para a correlação de VGO, pode-se concluir que os rendimentos dos *lumps* dependem das propriedades da carga.

Entretanto, utilizando-se as condições de referência mais usuais para o cálculo do índice de severidade (temperatura de 700 K e energia de ativação de 209,3 kJ/mol), não foi possível avaliar os parâmetros dessas correlações com significância estatística. Van Camp e colaboradores (1985) destacaram que a temperatura e a pressão de referência devem ser adotadas dentro das faixas experimentais e, deste modo, foram realizadas as adaptações sugeridas pelos autores, utilizando como temperatura de referência 753 K e a energia de ativação de 110 kJ/mol, média da energia de ativação para a reação global de conversão de resíduo, conforme apresentado por Davis e Farrel (1973). Assim, o índice de severidade foi calculado pela equação (120):

$$SI = \tau \exp \left[\frac{-110}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{753} \right) \right] \quad (120)$$

onde τ é o tempo de residência e T a temperatura em Kelvin.

As correlações apresentadas nas Equações (92), (93) e (94) foram testadas neste estudo utilizando-se o programa computacional ESTIMA. No entanto, embora as propriedades das cargas empregadas neste estudo sejam conhecidas, elas são

muito semelhantes já que possuem a mesma origem (resíduo de vácuo de petróleo Marlim). As diferenças entre as propriedades estão simplesmente associadas a diferentes períodos de amostragem. Assim, foram testadas as correlações de Kataria e colaboradores (2004) com as propriedades da carga explícitas, de modo a considerar sua pequena variabilidade neste trabalho, bem como correlações com a mesma forma, porém considerando valores médios para as propriedades das cargas usadas, os quais foram agrupados com os parâmetros originais das correlações de Kataria e colaboradores (2004).

Foram determinadas correlações apenas para o gasóleo leve, correspondente ao LGO, gasóleo pesado, correspondente ao VGO e para o rendimento do resíduo, correspondente ao VR. As correlações para gás e nafta não puderam ser determinadas devido as suas pequenas concentrações e também à grande imprecisão de suas medidas.

As correlações adotadas estão apresentadas nas equações (121) a (123). Os valores dos parâmetros estão apresentados na Tabela 4.8.

$$Res = 100 \left(\frac{As}{Sa} \right)^a \exp \left(-b \left(1 + \frac{nC_5}{CCR} \right) SI \right) \quad (121)$$

$$GOP = c(SI)^d \left(\frac{nC_5}{S + CCR} \right)^e \quad (122)$$

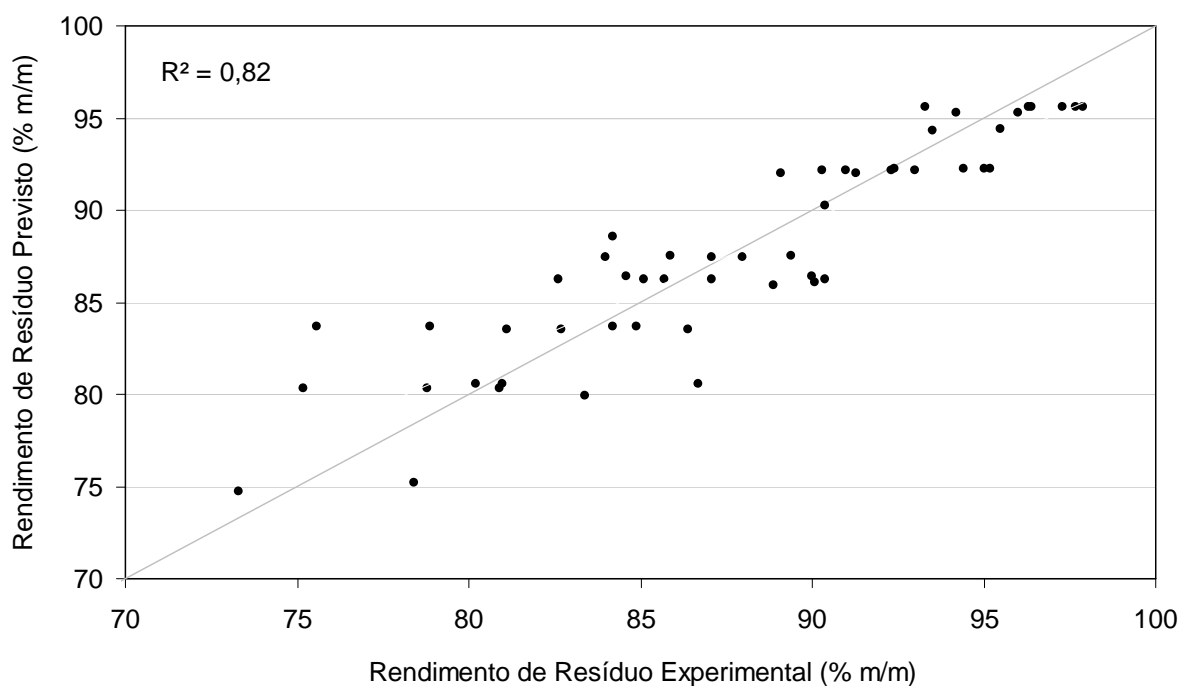
$$GOL = f(SI)^g \left(\frac{Sa}{NA} \right)^h \quad (123)$$

Pode-se observar que alguns parâmetros apresentaram intervalos de confiança muito grandes e não foram estatisticamente significativos, como é o caso dos parâmetros c , e e f .

Tabela 4.8 – Valores dos parâmetros das equações das correlações

Parâmetro	Valor	Varição
<i>a</i>	-0,019	$\pm 9,4 \times 10^{-3}$
<i>b</i>	0,002	$\pm 1,2 \times 10^{-4}$
<i>c</i>	0,317	$\pm 6,4 \times 10^{-1}$
<i>d</i>	0,748	$\pm 1,1 \times 10^{-1}$
<i>e</i>	-0,215	$\pm 2,2 \times 10^0$
<i>f</i>	0,036	$\pm 4,3 \times 10^{-2}$
<i>g</i>	0,865	$\pm 1,2 \times 10^{-1}$
<i>h</i>	-0,647	$\pm 3,9 \times 10^{-1}$

As Figuras 4.25 a 4.27 apresentam a qualidade das correlações. Observa-se uma dispersão significativa para o rendimento do resíduo e rendimentos de GOL e GOP.

**Figura 4.25** – Rendimento de resíduo previsto *versus* experimental

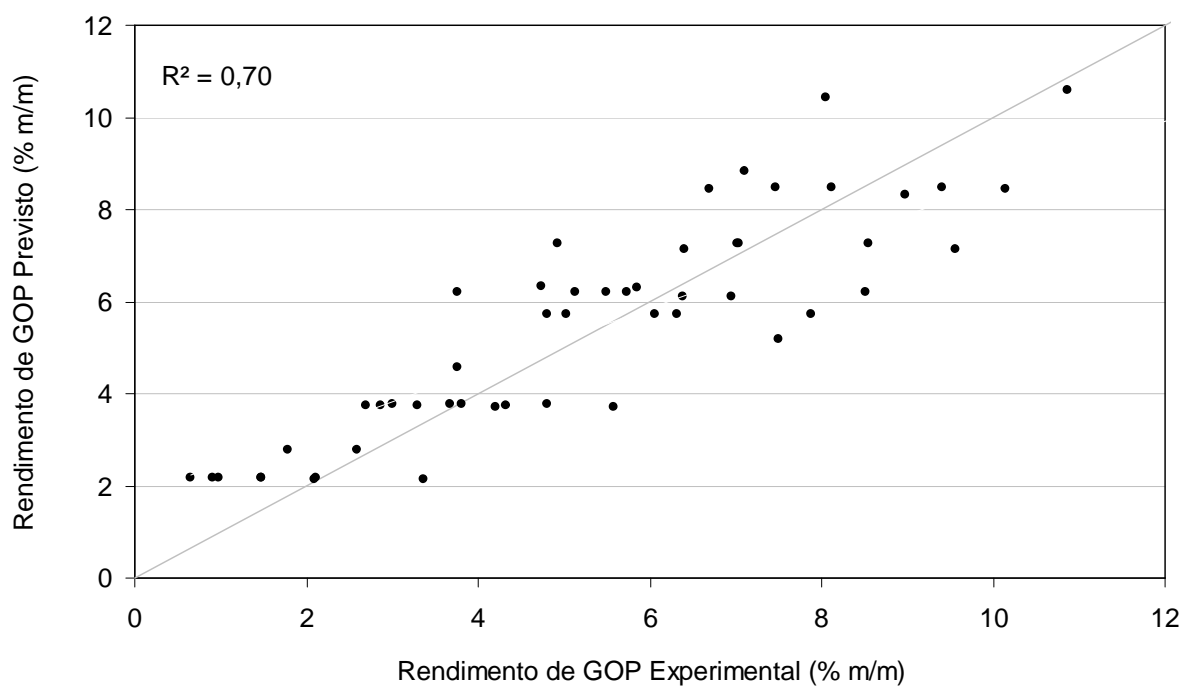


Figura 4.26 – Rendimento de GOP previsto *versus* experimental

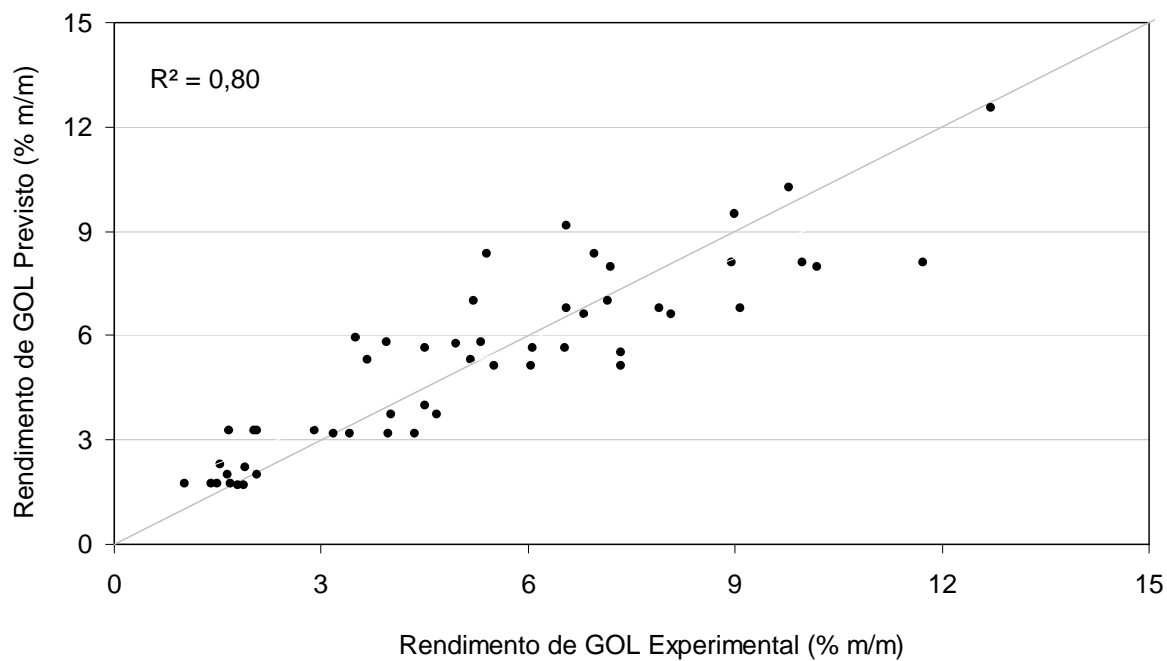


Figura 4.27 – Rendimento de GOL previsto *versus* experimental

Estas correlações não apresentaram bons resultados para nenhum dos três casos, o que deve estar associado ao fato de as propriedades utilizadas para a caracterização das cargas não terem sido exatamente as mesmas empregadas por

Kataria e colaboradores (2004), pois alguns dados não estavam disponíveis, como foi o caso do teor de asfaltenos determinado pelo método de insolúveis em n-pentano, que foi substituído pelo teor de asfaltenos determinado pelo método de insolúveis em n-heptano, e o teor de naftênicos aromáticos, que fora substituído pelo teor de aromáticos.

Outro fator relevante nestas correlações foi a ausência da pressão no índice de severidade utilizado, como será apresentado adiante. A inclusão da pressão no índice de severidade foi essencial para a obtenção de correlações mais precisas.

Em virtude do exposto, os parâmetros das correlações foram novamente estimados a partir de simplificações das equações de Kataria e colaboradores (2004), através da substituição das propriedades da carga por seus valores médios. Assim as equações (124), (125) e (126) foram propostas e ajustadas aos dados experimentais.

$$VR = 100a' \exp(-b' SI) \quad (124)$$

$$VGO = c'(SI)^{d'} \quad (125)$$

$$LGO = e'(SI)^{f'} \quad (126)$$

Os parâmetros das equações (124), (125) e (126) estão apresentados na Tabela 4.9. Neste caso, os parâmetros obtidos foram estatisticamente significativos.

Tabela 4.9 – Valores dos parâmetros das correlações simplificadas

Parâmetro	Valor	Varição
a'	0,991	$\pm 6,3 \times 10^{-3}$
b'	0,003	$\pm 1,6 \times 10^{-4}$
c'	0,384	$\pm 1,5 \times 10^{-1}$
d'	0,749	$\pm 1,1 \times 10^{-1}$
e'	0,217	$\pm 1,0 \times 10^{-1}$
f'	0,890	$\pm 1,2 \times 10^{-1}$

As Figuras 4.28 a 4.30 apresentam a qualidade das correlações simplificadas para o rendimento dos *lumps*. Apesar dos parâmetros dessas correlações serem significativos, foram observadas dispersões semelhantes às obtidas com as

correlações que consideravam as propriedades das cargas indicando a necessidade de um aperfeiçoamento.

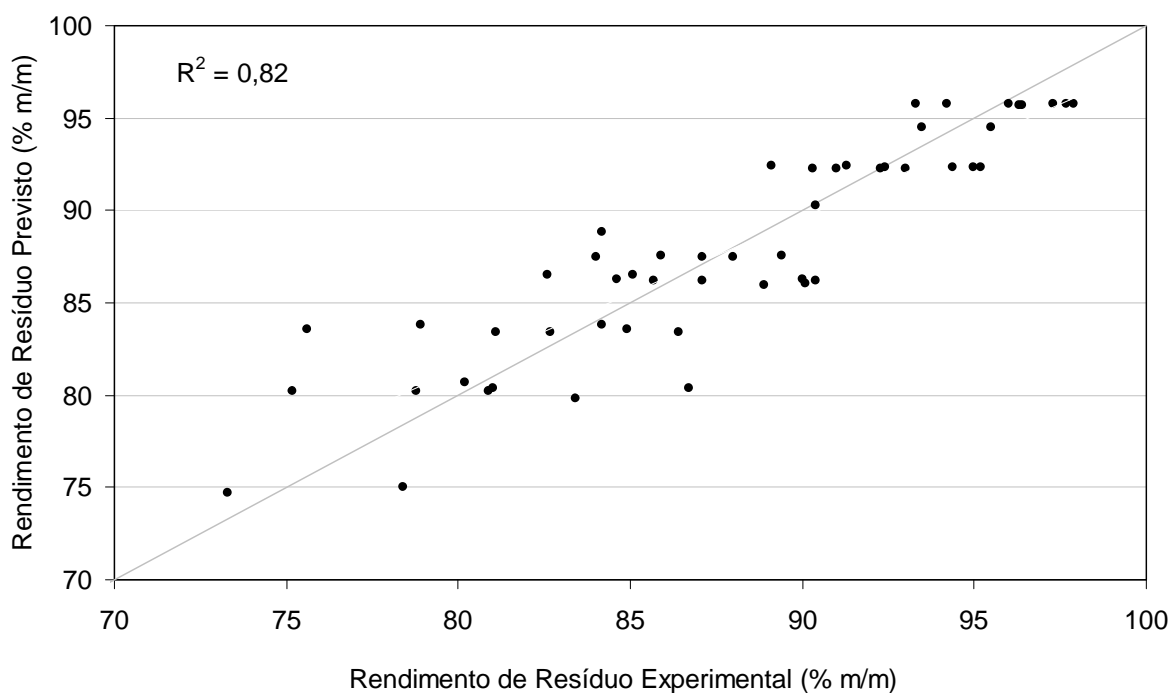


Figura 4.28 – Rendimento de resíduo previsto *versus* experimental

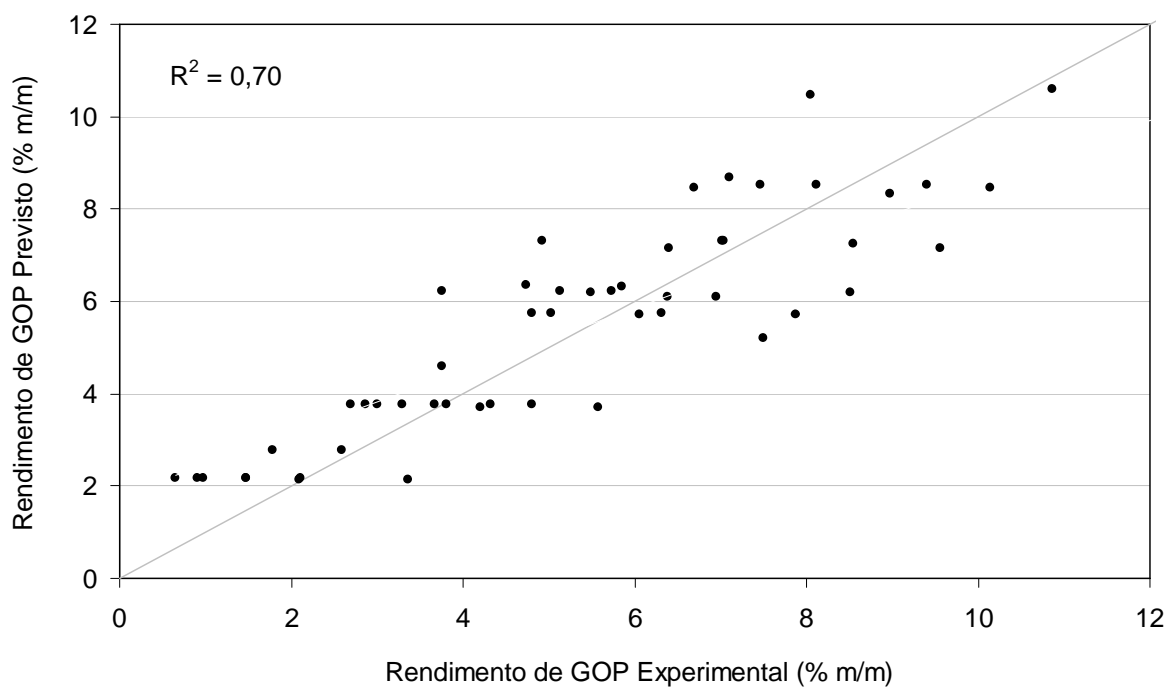


Figura 4.29 – Rendimento de GOP previsto *versus* experimental

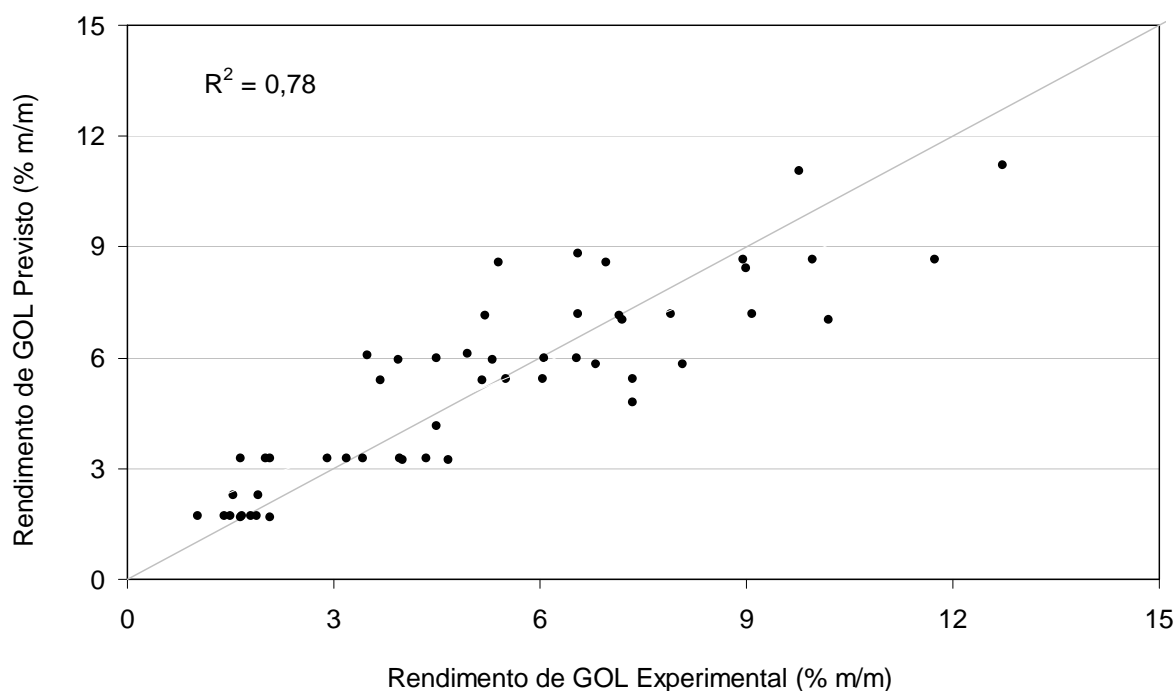


Figura 4.30 – Rendimento de GOL previsto *versus* experimental

Ao se analisar o índice de severidade empregado, pode-se notar que a pressão não está presente, embora alguns autores preferam deixar a pressão implícita no termo de tempo de residência, sem prejuízo para a correlação dos dados experimentais. Uma outra abordagem que se poderia aplicar é aquela apresentada por Takatsuka, Kajiyama e Hashimoto (1989), que utiliza a temperatura atmosférica equivalente, sendo o par temperatura-pressão de reação substituído pela temperatura na qual, sob pressão atmosférica, a mesma fração de hidrocarbonetos esteja vaporizada. No entanto, simulações computacionais realizadas com o programa PETROX (simulador de processos químicos e de refino de petróleo da PETROBRAS) mostraram que as cargas utilizadas nos experimentos não vaporizam nas faixas de temperatura e pressão avaliadas.

Embora não se possa utilizar o mesmo índice de severidade apresentado por Van Camp e colaboradores (1985), por não se tratar de craqueamento térmico em reatores, o fator que introduz o efeito da pressão no índice de severidade pode servir como base para o desenvolvimento das correlações entre severidade e conversão e rendimento. Com a pressão variando entre 446 kPa e 1825 kPa, adotou-se como pressão de referência (p_{ref}) a pressão média de 1136 kPa e um novo fator foi

introduzido nas correlações entre a severidade do processo e a conversão de carga e o rendimento dos produtos, conforme apresentado na equação (127):

$$SI_{\text{mod}} = \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right)^{g'} t \exp \left[\frac{-110}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{753} \right) \right] \quad (127)$$

onde SI_{mod} é o índice de severidade modificado com a inclusão do fator de pressão.

Com base neste índice de severidade modificado, foram obtidas correlações para os rendimento dos *lumps*. Os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Valores dos parâmetros das correlações modificadas

Parâmetro	Valor	Varição
a'	0,989	$\pm 6,3 \times 10^{-3}$
b'	0,004	$\pm 1,8 \times 10^{-4}$
c'	0,444	$\pm 1,6 \times 10^{-1}$
d'	0,737	$\pm 9,6 \times 10^{-2}$
e'	0,263	$\pm 1,0 \times 10^{-1}$
f'	0,871	$\pm 1,0 \times 10^{-1}$
g'	0,280	$\pm 3,8 \times 10^{-2}$

Todos os parâmetros estimados apresentaram significância estatística e com intervalos de confiança bem menores que os das correlações apresentadas anteriormente.

Nas Figuras 4.31 a 4.33 são apresentados os valores previstos pelas correlações *versus* os valores experimentais para o rendimento do resíduo, rendimento de GOP e rendimento de GOL. Pode-se observar que a qualidade do ajuste aumentou significativamente em relação às outras correlações, o que pode ser verificado pelo coeficiente de correlação. Isso indica que foi a inclusão da pressão no índice de severidade melhorou a qualidade do ajuste. Embora a pressão esteja relacionada com o tempo de residência, sua influência não havia sido considerada de forma explícita nas correlações anteriores.

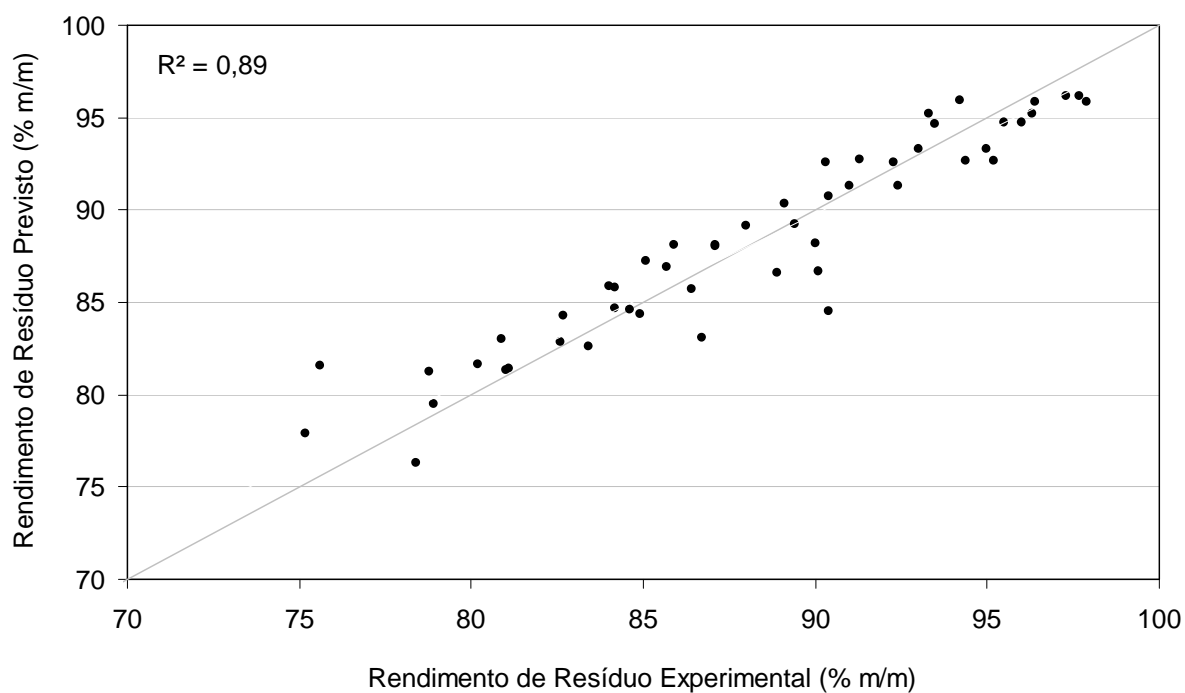


Figura 4.31 – Conversão de resíduo previsto *versus* experimental

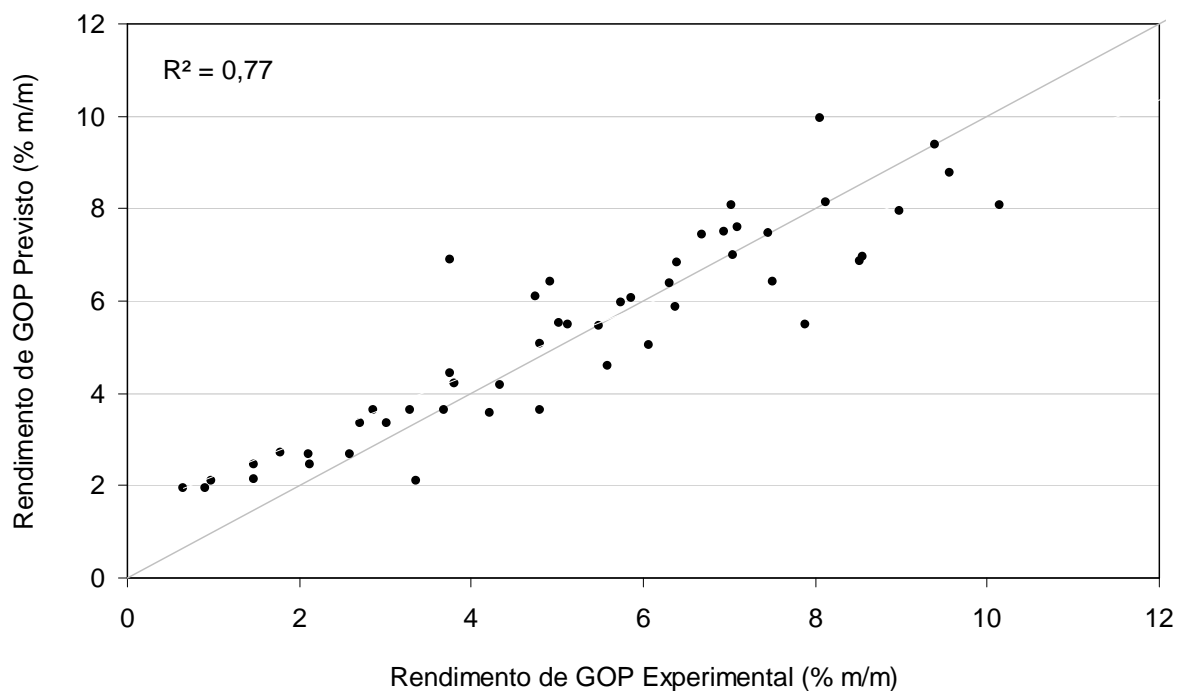


Figura 4.32 – Rendimento de GOP previsto *versus* experimental

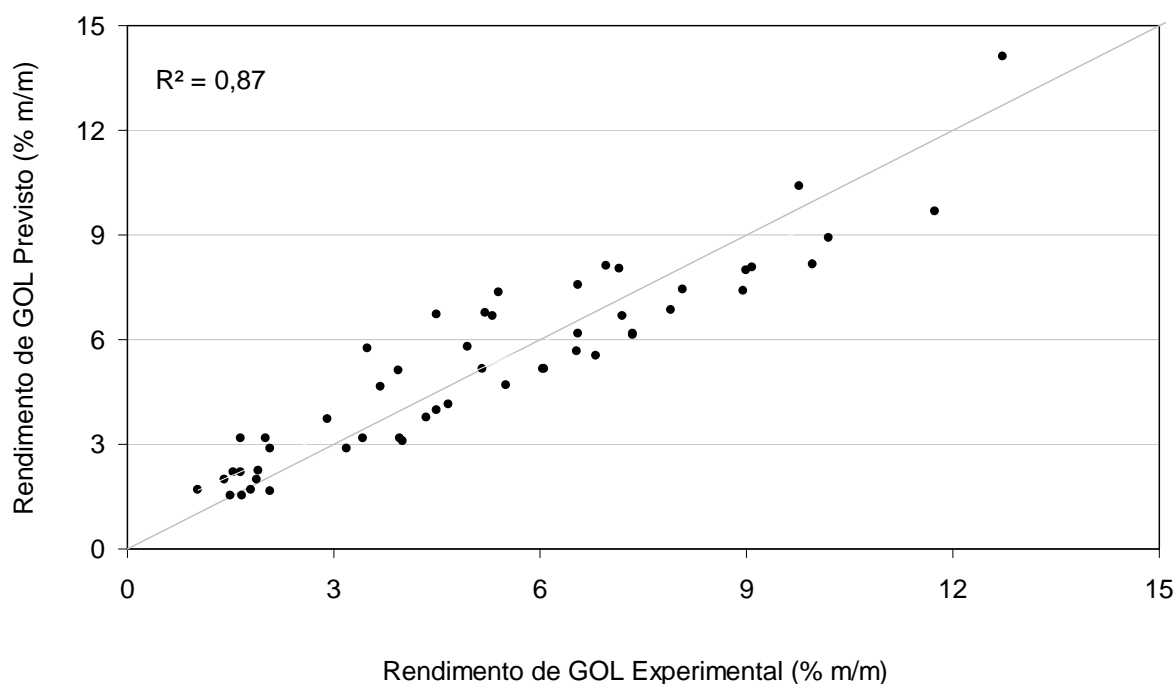


Figura 4.33 – Rendimento de GOL previsto *versus* experimental

Ressalta-se que a qualidade do ajuste em relação ao rendimento de resíduo foi superior às observadas para os rendimentos de GOL e GOP. Isso pode ser explicado pelo fato da severidade influenciar diretamente a conversão da carga. Já no caso dos rendimentos dos *lumps* GOL e GOP é possível que reações em série destes *lumps*, não consideradas, prejudiquem a qualidade do ajuste conforme apresentado por Xiao colaboradores (2002), que atribuíram a imprecisão dos parâmetros às reações secundárias.

As correlações mais adequadas para relacionar o rendimento de resíduo, GOL e GOP com o índice de severidade estão apresentadas nas expressões (128), (129) e (130).

$$Res = 99,0 \exp(-0,0038(SI_{\text{mod}})) \quad (128)$$

$$GOP = 0,4(SI_{\text{mod}})^{0,73} \quad (129)$$

$$GOL = 0,3(SI_{\text{mod}})^{0,9} \quad (130)$$

Embora estas correlações tenham apresentado um ajuste melhor que as

anteriores, observando-se o coeficiente de correlação, elas não consideraram as propriedades da carga, de modo que são específicas para a carga estudada. Um aumento na precisão dos dados relativos ao rendimento das frações mais leves, gás e nafta, poderia justificar a tentativa de desenvolver correlações para o rendimento destes dois *lumps*.

Dispondo de resultados experimentais de diferentes cargas seria possível também desenvolver correlações para a determinação da energia de ativação das mesmas reações de craqueamento térmico.

Outra melhoria no desenvolvimento destas correlações seria trazida pelo cálculo do tempo de residência através de procedimentos mais complexos, como, por exemplo, o desenvolvido por Sugaya (1994).

No entanto, o fator de pressão deve ser levado em consideração quando os testes de craqueamento térmico forem realizados a diferentes pressões, como no caso deste trabalho. Este fator não foi verificado nos trabalhos da literatura, em parte, porque todos os trabalhos citados realizaram testes em apenas uma pressão. Desta forma, as correlações destes trabalhos também ficariam limitadas às pressões em que foram realizados os testes, não sendo prudente fazer extrapolações para outros níveis de pressão.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Este trabalho realizou a modelagem cinética do craqueamento térmico de frações residuais de petróleo, mais especificamente de resíduo de vácuo de petróleo Marlim, a partir de dados experimentais obtidos em planta piloto. Os efeitos da temperatura, pressão e vazão de carga foram avaliados na conversão de resíduo e na distribuição dos produtos agrupados em quatro *lumps*, gás, nafta, gasóleo leve (GOL) e gasóleo pesado (GOP). Conforme esperado o aumento da temperatura e a diminuição da vazão de alimentação resultaram no aumento da conversão do resíduo. O aumento da pressão provocou um aumento da conversão de resíduo devido ao aumento da fração de hidrocarbonetos em fase líquida, proporcionando assim um maior tempo de residência.

Os perfis dos rendimentos de GOL e GOP em função da conversão do resíduo foram lineares. No entanto, a soma dos rendimentos de gás e nafta apresentou um baixo coeficiente de determinação. Esse resultado foi atribuído às dificuldades experimentais relacionadas à quantificação de gás e nafta na unidade piloto.

Dois modelos reacionais envolvendo taxas reacionais de primeira ordem foram avaliados. O primeiro considerou cinco reações de formação de produtos, sendo quatro de conversão do resíduo em derivados mais leves e uma de formação de GOL a partir de GOP. O segundo modelo considerou apenas as quatro reações em paralelo, desprezando a reação em série de conversão do GOP. Somente no segundo modelo todos os parâmetros cinéticos estimados apresentaram significância estatística em quase todas as condições experimentais. A qualidade do ajuste do modelo foi melhor para os dados experimentais a 446 e 618 kPa.

O aumento da pressão dificultou ainda mais quantificação de gás e nafta formados. Além disso, o aumento do tempo de residência provavelmente facilitou a ocorrência de reações em série, tais como a transformação de GOP a GOL e de

GOL a nafta, o que representa uma limitação do modelo cinético de quatro reações paralelas.

As reações de formação de gás e nafta apresentaram as menores velocidades específicas e as maiores energias de ativação.

As energias de ativação para a formação do GOL e GOP apresentam valores próximos aos reportados na literatura (100 a 280 kJ/mol)

A energia de ativação da reação global de conversão de resíduos em produtos se situa próximo do limite inferior da faixa de valores apresentados na literatura, o que está relacionado à composição da carga empregada neste trabalho.

Embora não tenha sido possível obter parâmetros cinéticos significativos para o modelo reacional que contemplava a reação em série sabe-se que ela ocorre e afeta diretamente a distribuição dos produtos.

O número reduzido de *lumps* contribuiu para a simplificação do modelo e do estudo. Embora o modelo cinético obtido seja simples quando comparado aos reportados na literatura, vale a pena ressaltar que a maioria desses trabalhos não apresentou uma análise estatística dos resultados de estimação de parâmetros, de modo que é difícil avaliar a confiabilidade dos valores reportados.

Foram ajustadas correlações para a previsão de conversão de resíduo e rendimento de produtos em função do índice severidade modificado. Esta modificação consistiu na inclusão da variável pressão, o que resultou em correlações que produziram um bom ajuste dos dados experimentais. É importante mencionar que os trabalhos existentes na literatura não avaliaram o efeito da pressão em suas correlações.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar os efeitos das propriedades das cargas na conversão e distribuição de seus produtos.

Desenvolver um modelo cinético empregando cargas com propriedades distintas.

Aprimorar a quantificação do gás na unidade piloto.

Realizar a separação da nafta na planta piloto e analisá-la separadamente.

Quantificar a formação de coque na conversão de resíduo, pois esta informação contribuiria para a compreensão do mecanismo reacional e possibilitaria a determinação do tempo de campanha de uma fornalha em função da severidade do processo.

Empregar um maior número *lumps* para descrever um modelo reacional mais complexo, envolvendo reações em série.

Desenvolver metodologias para o cálculo do tempo de residência mais complexas, considerando o escoamento bifásico e a conversão ao longo da serpentina da fornalha o que permitiria quantificações mais precisas para serem usadas na modelagem cinética.

Desenvolver correlações para a conversão de resíduo e os rendimentos dos produtos em função da severidade do processo, considerando uma ampla faixa de propriedades de carga.

REFERÊNCIAS

- AL-SOUFI, H. H.; SAVAYA, Z. F.; MOHAMMED, H. K.; AL-AZAWI, I. A. **Thermal Conversion (visbreaking) of Heavy Iraqi Residue**. Fuel. v. 67, p. 1714-1715, dez. 1988.
- ALVAREZ, E.; MARROQUÍN, G.; TREJO, F.; CENTENO, G.; ANCHEYTA, J.; DÍAZ, J. A. I. **Pyrolysis Kinetics of Atmospheric Residue and its SARA Fractions**. Fuel. vol. 90, p. 3602-3607, dez. 2011.
- BENITO, A. M.; MARTÍNEZ, M. T.; FERNÁNDEZ, I.; MIRANDA, J. L. **Visbreaking of an Asphaltenic Coal Residue**. Fuel. v. 74, p. 922-927, jun. 1995.
- BILLAUD, F.; BERTHELIN, M.; FREUND, E. **Thermal Cracking of Vacuum Distillates**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. v.10, p. 139-151, nov. 1986.
- BOZZANO, G.; DENTE, M. **A Mechanistic Approach to Delayed Coking Modelling**. European Symposium on Computer Aided Process Engineering – 15. Primeira Edição, p. 529-534, jul. 2005.
- BOZZANO, G.; DENTE, M.; SUGAYA, M.; MCGREAVY, C. **The Characterization of Residual Hydrocarbon Fractions with Model Compounds Retaining the Essential Information**. 216THACS National Meeting – Boston, 1998.
- BP Statistical Review of World Energy**, Jun 2012. Disponível em: <<http://www.bp.com/statisticalreview>>. Acesso em 16 nov. 2012.
- CALDAS, J. N. **Estudo Experimental e Modelagem Termodinâmica da Floculação dos Asfaltenos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 202 f. 1997.
- CASTELLANOS, J.; CANO, J. L.; ROSAL, R.; BRIONES, V.; M. MANCILLA, R. L. **Kinetic Model Predicts Visbreaker Yields**. Oil & Gas Journal. v. 89, p. 76-82, mar. 1991.
- CONESA, J. A.; FONT, R. **Kinetic Severity Function as a Test for Kinetic Analysis. Application to Polyethylene Pyrolysis**. Energy and Fuels. v. 13, p. 678-685, mai. 1999.
- DAVIS, H. G.; FARREL, T. J. **Relative and Absolute Rates of Decomposition of Light Paraffins under Practical Operating Conditions**. Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development. v. 12, p. 171-181, abr. 1973.
- DEL BIANCO, A.; PANARITI, N.; ANELLI, M.; BELTRAME, P.; L. CARNITI, P. **Thermal Cracking of Petroleum Residues**. Fuel. v. 72, p. 75-80, jan. 1993.
- DEMIRBAS, A. **Physical and Chemical Characterizations of Asphaltenes from Defferent Sources**. Petroleum Science and Technology. v. 20, p. 485-495, mar. 2002.

DENTE, M.; BOZZANO, G.; FARAVELLI, T.; MARONGIU, A.; PIERUCCI, S.; RANZI, E. **Kinetic Modelling of Pyrolysis Processes in Gas and Condensed Phase.** *Advances in Chemical Engineering*. vol. 32, p. 51-166, jul. 2007.

DI CARLO, S.; JANIS, B. **Composition and Visbreakability of Petroleum Residues.** *Chemical Engineering Science*. vol. 47, p. 2695-2700, jun. 1992.

DOUDA, J.; LLANOS, M. E.; ALVAREZ, R.; FRANCO, C. L.; FUENTE, J. A. M. **Pyrolysis Applied to the Study of a Maya Asphaltene.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. vol. 71, p. 601-612, jun. 2004.

EBRAHIMI, S.; MOGHADDAS, J. S.; AGHJEH, M. K. R. **Study on Thermal Cracking Behavior of Petroleum Residue.** *Fuel*. v. 87, p. 1623-1627, jul. 2008

ELLIS, P.J.; PAUL, C.A. **Tutorial: Delayed Coking Fundamentals.** AICHE 2000 Spring National Meeting. New Orleans, LA, mar. 1998.

FEINTUCH, H.M.; NEGIN, K. M. **FW Delayed-Coking Process.** In: Meyers, R. A. (Ed.) **Handbook of Petroleum Refining Processes.** New York: McGraw-Hill; 2004, p. 12.33-12.89.

FURIMSKY, E. **Catalysts for Upgrading Heavy Petroleum Feeds.** *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 169, 2007. 387 f.

GAREEV, R. G. **Visbreaking: Theory and Practice.** *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. vol. 41, p. 329-226, set. 2005.

GRAY, M. R. **Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils.** Marcel Dekker Inc., New York, abr. 1994. 348 f.

GRAY, R. M. **Consistency of Asphaltene Chemical Structures with Pyrolysis and Coking Behavior.** *Energy & Fuels*. v. 17, p. 1566-1569, nov. 2003.

GRAY, R. M.; MCCAFFREY, W. C. **Role of Chain Reactions and Olefin Formation in Cracking, Hydroconversion, and Coking of Petroleum and Bitumen Fractions.** *Energy & Fuels*. v.16, p. 756-766, mai. 2002.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. **Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources.** *Energy & Fuels*. v. 14, p. 677-684, mai. 2000.

HUNTER, K. C.; EAST, A. L. L. **Properties of C-C Bonds in n-Alkanes: Relevance to Cracking Mechanisms.** *Journal of Physical Chemistry*. v. 106, p. 1346-1356, fev. 2002

JAKOB, R. R. **Coke Quality and How to Make It.** *Hydrocarbon Processing*. v.50, n.9. p. 132-136, set. 1971

JIA, N.; MOORE, R. G.; MEHTA, S. A.; URSENBACH, M. G. **Kinetic Modeling of Thermal Cracking Reactions.** *Fuel*. vol. 88, p.1376-1382, ago. 2009.

JOSHI, J. B.; PANDIT, A. B.; KATARIA, K. L.; KULKARNI, R. P.; SAWARKAR, A. N.; TANDON, D.; RAM, Y.; KUMAR, M. M. **Petroleum Residue Upgradation via Visbreaking: A Review**. Industrial and Engineering Chemistry Research. v. 47, p. 8960-8988, dez. 2008.

KATARIA, K. L.; KULKARNI, R. P.; PANDIT, A. B.; JOSHI, J. B.; KUMAR, M. **Kinetic Studies of Low Severity Visbreaking**. Industrial and Engineering Chemical Research. v. 43, p. 1373-1387, mar. 2004.

KOSSIAKOF, A.; RICE, F. O. **Thermal Decomposition of Hydrocarbons, Resonance Stabilization and Isomerization of Free Radicals**. Journal of American Chemical Society. v.65, p. 590-595, abr. 1943.

KRISHNA, R.; KUCHHAL, Y. K.; SARNA, G. S.; SINGH, I. D. **Visbreaking Studies on Aghajari Long Residue**. Fuel. v. 67, p. 379-383, mar. 1988.

KUMAR, P.; KUNZRU, D. **Modeling of Naphtha pyrolysis**. Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development. v. 24, p. 774-782, jul. 1985.

LHOR, B.; SCHWAB, W. **Improvements in Cracking Technology and Furnace Design**. Thermal Hydrocarbon Chemistry. 1a ed. Cap. 9. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY editor. Washington DC: **June 1st, 1979**, p. 153-174

MATEUS, F. A. D. **Desenvolvimento de Modelo Computacional para Craqueamento Térmico**. 2008. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, SP, 2008.

MATEUS, F. A.; D. GUALDRÓN, J. A. C. **Mathematical Model for Refinery Furnaces Simulation**. CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro. vol. 4, p. 89-100, jun. 2010.

MCMILLEN, D. F.; GOLDEN, D. M. **Hydrocarbon Bond Dissociation Energies**. Annual Review of Physical Chemistry. v. 33, p. 493-532. out. 1982.

NEGIN, K. M.; VAN TINE, F. M. **FW/UOP Visbreaking Process**. In: Meyers, R. A. (Ed.) **Handbook of Petroleum Refining Processes**. New York: McGraw-Hill; 2004, p. 12.91 – 12.102.

NORONHA, F. B.; PINTO, J. C.; MONTEIRO, J. L.; LOBÃO, M. W.; SANTOS, T. J. **ESTIMA: Um pacote computacional para estimação de parâmetros de projeto de experimentos**. 1993. Relatório Técnico - PEQ/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 1993.

PHILLIPS, G.; LIU, F. **Advances in Resid Upgradation Technologies Offer Refiners Cost-Effective Options for Zero Fuel Oil Production**. Proceedings of European Refining Technology Conference, Paris, nov. 2002. 31 p.

POUTSMA, M. L. **Free Radical Thermolysis and Hydrogenolysis of Model Hydrocarbons Relevant to Processing of Coal**. Energy & Fuels. v. 4, p. 113-131,

mar./abr. 1990.

PREDEL, H. **Petroleum Coke**. In: **Petroleum Technology**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc; 2007, p. 205-222.

RADKE, M.; WILLSCH, H.; WELTE D. H. **Preparative Hydrocarbon Group Type Determination by Automated Medium Pressure Liquid Chromatography**. Analytical Chemistry. vol. 52, p. 406-411, mar. 1980.

RADMANESH, R.; CHAN, E.; GRAY, M. R. **Modeling of Mass Transfer and Thermal Cracking during the Coking of Athabasca Residues**. Chemical Engineering Science. v.63, p.1683-1691, mar. 2008.

RAHMANI, S.; McCAFFREY, W.; GRAY, M. R. **Kinetics of Solvents Interactions with Asphaltenes during Coke Formation**. Energy & Fuels. v. 16, p. 148-154, jan. 2002.

RICE, F. O. **The Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals**. Chemical Reviews. v. 17, p. 53-63, ago. 1935.

RICE, F. O.; VANDERSLICE, T. A. **The Relative Activation Energies of Removal of Primary, Secondary and Tertiary Hydrogen Atoms by Methyl Radicals**. Journal of American Chemical Society. v. 80, p. 291-293, jan. 1958.

ROBINSON, P. R. **Practical Advances in Petroleum Processing Petroleum**. ROBINSON, P. R.; HSU, C. S. editors. New York: Springer; 2006

SAWARKAR, A. N.; PANDIT, A. B.; SAMANT, S. D.; JOSHI, J. B. **Petroleum Residue Upgradation via Dekayed Coking: A Review**. The Canadian Journal of Chemical Engineering. v.85, p. 1-24, fev. 2007

SCHUCKER, R. C. **Thermogravimetric Determination of the Coking Kinetics of Arab Heavy Vacuum Residuum**. Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development. v. 22, p. 615-619, out. 1983.

SCHWAAB, M.; BISCAIA JUNIOR, E. C.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. **Nonlinear Parameter Estimation through Particle Swarm Optimization**. Chemical Engineering Science. vol. 63, p. 1542-1552, mar. 2008.

SHU, W. R.; ROSS, L. L. **Cracking Severity Index in Pyrolysis of Petroleum Fractions**. Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development. v. 21, p. 371-377, jul. 1982.

SINGH, J.; KUMAR, M. M.; SAXENA, A. K.; KUMAR, S. **Studies on Thermal Cracking Behavior of Residual Feedstocks in a Batch Reactor**. Chemical Engineering Science. vol. 59, p. 4505 – 4515, nov. 2004.

SINGH, J.; KUMAR, M. M.; SAXENA, A. K.; KUMAR, S. **Reaction Pathways and Product Yields in Mild Thermal Cracking of Vacuum Residues: A Multi-Lump Kinetic Model**. Chemical Engineering Journal. vol. 108, p. 239 – 248, abr. 2005.

SOARES, G. M. G. BORGES, A. M. **Estudo do Craqueamento Térmico do RV Marlim em Fornalha: Conversão, Seletividade e Cracking por Passe.** Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES/PDAB/HPE, Dezembro, 2010. Relatório interno.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Physics of Coking.** Korean Journal of Chemical Engineering. v.15, p. 1-8, jan. 1998.

SPEIGHT, J. G. **Petroleum Refinery Process.** In: **Petroleum Technology.** New Jersey: John Wiley & Sons, Inc; 2007, p. 291-333.

SUGAYA, M. F. **Cinética e Modelagem do Craqueamento Térmico de Frações Residuais de Petróleo.** 1994. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, SP, 1994.

TAKATSUKA, T.; KAJIYAMA, R.; HASHIMOTO, H. **A Practical Model of Thermal Cracking of Residual Oil.** Journal of Chemical Engineering of Japan. vol. 22, p. 304-310, mai. 1989.

VAN CAMP, C. E.; VAN DAMME, P. S.; WILLEMS, P. J.; CLYMANS, P. J.; FROMENT, G. F. **Severity in the Pyrolysis of Petroleum Fractions. Fundamentals and Industrial Application.** Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development. v. 24, p. 561-570, jul. 1985.

VAN GEEM, K. M.; REYNIERS, M. F.; MARIN, G. B. **Two Severity Indices for Scale-up of Steam Cracking Coils.** Industrial and Engineering Chemistry Research. v. 44, p. 3402-3411, mai. 2005.

VARFOLOMEEV, D. F. STEKHUN, A. I. FEDOTOV, V.E. **Effect of Pressure on Coke Yield in Delayed Coking.** Chemistry and Technology of Fuels and Oils. v.18, p. 621-624, dez. 1982.

VOGE, H. H.; GOOD, G. M. **Thermal Cracking of Higher Paraffins.** Journal of American Chemical Society. v. 71, p. 593-597, fev. 1949.

WANG, J.; ANTHONY, E. J. **A Study of Thermal-Cracking Behavior of Asphaltenes.** Chemical Engineering Science. v.58, p. 157-162, jan. 2003.

WIEHE, I. A. **A Phase-Separation Kinetic Model for Coke Formation.** Industrial and Engineering Chemistry Research. v.32, p. 2447-2454, nov. 1993.

WOINSKY, S. G. **Kinetics of Thermal Cracking of High Molecular Weight Normal Paraffins.** Industrial and Engineering Chemical Process and Development. v. 7, p. 529-538, out. 1968.

XIAO, J.; WANG, L.; CHEN, Q.; WANG, D. **Modeling for Product Distribution in Thermal Conversion of Heavy Oil.** Petroleum Science and Technology. v. 20, p. 605-612, mar. 2002.

YAN, T. Y. **Characterization of Visbreaker Feeds.** Fuel. vol. 69, p. 1062 – 1064, ago. 1990.

YANG, J.; CHEN, D.; SHEN, G.; XIAO, J.; YANG, C. **Narrow Fraction Model with Secondary Cracking for Low-Severity Thermal Cracking of Heavy Oil.** Energy Fuels. vol. 26, p. 3626 – 3633, mai. 2012.

YASAR, M.; TRAUTH, D. M.; KLEIN, M. T. **Asphaltene and Resid Pyrolysis. 2. The Effect of Reaction Environment on Pathways and Selectivities.** Energy and Fuels. v. 15, p. 504-509, mai. 2001.

YASAR, M.; CERCI, F. E.; GULENSOY, H. **Effect of Asphaltenes on Pyrolysis Kinetics of Saturates.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. vol. 56, p. 219-228, nov. 2000.

YUE, C.; WATKINSON, A. P.; LUCAS, J. P.; CHUNG, K. H. **Incipient Coke Formation During Heating of Heavy Hydrocarbons.** Fuel. v. 83, p. 1651-1658, ago. 2004.