



UFPG - UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CCT - CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE
CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO 1,2-DICLOROETANO**

TALLES CAIO LINHARES DE OLIVEIRA

CAMPINA GRANDE - PB
Setembro/2014

TALLES CAIO LINHARES DE OLIVEIRA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE
CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO 1,2-DICLOROETANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

Área de Concentração: Modelagem e Simulação

CAMPINA GRANDE - PB

Setembro/2014

TALLES CAIO LINHARES DE OLIVEIRA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE
CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO 1,2-DICLOROETANO**

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves - UAEQ/CCT/UFCG
Orientador

Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão de Araújo- UAEQ/CCT/UFCG
Examinador Interno

Dr. Júlio Inácio Holanda Tavares Neto - BRASKEM
Examinador Externo

Prof. Dr. Antônio Tavernard Pereira Neto - UAEQ/CCT/UFCG
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

A meus pais por todo o apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, a Deus, pela força e coragem durante toda esta longa caminhada.

Ao *Prof. Dr. Jailson* pelo apoio e orientação prestada na realização deste trabalho.

Ao *Prof. Dr. Tavernard* pelos ensinamentos de grande relevância para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de pesquisa durante a realização deste trabalho.

Aos professores do PPGEQ-UFCG pelos ensinamentos concedidos nesta jornada.

OLIVEIRA, Talles Caio Linhares de. **Modelagem e simulação de um reator de craqueamento térmico do 1,2-Dicloroetano**. Campina Grande: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2014. Dissertação (Mestrado).

RESUMO

O monômero cloreto de vinila (MVC), matéria prima usada para a obtenção do policloreto de vinila (PVC), é produzido comercialmente em larga escala através da decomposição térmica do 1,2-dicloroetano (EDC) em um reator tubular inserido em um forno industrial. O PVC possui aplicações que vão desde produtos médico-hospitalares e embalagens para alimentos até peças de alta tecnologia como as usadas em equipamentos espaciais. O principal problema enfrentado na operação é a formação de uma camada de coque no interior do reator que limita o tempo de operação. O presente trabalho consiste no desenvolvimento de modelos matemáticos para a previsão do comportamento de um reator de craqueamento térmico de EDC. Um total de três modelos foram formulados, o primeiro modelo serviu para estruturação do algoritmo e para a análise geral da metodologia usada. No segundo modelo uma cinética reacional mais complexa envolvendo composto estáveis e radicais foi implementada, a deposição de coque foi considerada o que possibilitou estimar o seu impacto no tempo de produção e nas variáveis do processo como: pressão, temperatura e conversão. O último modelo foi desenvolvido utilizando técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD) e forneceu as distribuições na direção radial e ao longo do reator para as variáveis do processo. Os resultados obtidos de todos os modelos estão em concordância com dados industriais disponíveis. Os modelos I e II podem ser usados para realização de testes no processo sem a necessidade de utilização de unidade piloto e como ponto de partida para a otimização nos fornos de craqueamento, enquanto o modelo em CFD pode contribuir para estudo de melhorias de projeto deste tipo de reator.

Palavras-chave: Craqueamento Térmico, CFD, 1,2-Dicloroetano, Modelagem.

OLIVEIRA, Talles Caio Linhares de. **Modelagem e simulação de um reator de craqueamento térmico do 1,2-Dicloroetano**. Campina Grande: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2014. Dissertação (Mestrado).

ABSTRACT

The vinyl chloride monomer (MVC) raw material used to obtain the polyvinyl chloride (PVC), is commercially produced on a large scale by thermal decomposition of 1,2-dichloroethane (EDC) inserted into a tubular reactor in an oven industrial. PVC has applications ranging from medical products and food containers to high-tech parts like those used in space equipment. The main problem faced in the operation is the formation of a layer of coke inside the reactor which limits the time of operation. The present work is the development of mathematical models for predicting the behavior of reactor thermal cracking of EDC. A total of three models were formulated, the first model was used to structure the algorithm and the overall analysis of the methodology used. In the second model a more complex reaction kinetics involving radicals and stable compound was implemented, coke deposition was found which allowed to estimate their impact on production time and the process variables such as pressure, temperature and conversion. The last model was developed using computational fluid dynamics (CFD) and provided the distributions in the radial direction and along the reactor for the process variables. The results of all the models are in agreement with industrial data available. Models I and II can be used for testing the process without the need of using pilot unit and as a starting point to optimize the cracking furnaces while the CFD model study can contribute to improvements in the design of this type reactor.

Keywords: Thermal Cracking, CFD, 1,2-Dichloroethane, Modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Zonas forno de pirólise.....	2
Figura 2 Vista interna do forno.....	2
Figura 3 Consumo mundial do cloreto de vinila no ano de 2011.....	6
Figura 4 Placa infinita e linhas de cilindro..	15
Figura 5 Esquema do processo de transmissão de calor no reator (b) Parte diferencial do reator.....	18
Figura 6 Esquema reacional do craqueamento do EDC.....	19
Figura 7 Geometria do reator.....	20
Figura 8 Diagrama de blocos dos modelos I e II.....	25
Figura 9 Diagrama de blocos do modelo III.....	26
Figura 10 Vazão molar de EDC e MVC ao longo do reator..	27
Figura 11 Conversão ao longo do reator.	28
Figura 12 Temperatura do gás de processo ao longo do reator.....	28
Figura 13 Temperatura da superfície externa ao longo do reator.....	29
Figura 14 Conversão de EDC em função do comprimento em $t = 0$ h.....	29
Figura 15 Conversão em função da temperatura para $t = 0$ h.....	30
Figura 16 Temperatura do gás em função do comprimento do reator $t = 0$ h..	30
Figura 17 Temperatura na superfície externa ao longo do reator $t = 0$ h..	31
Figura 18 Pressão ao longo do reator para $t = 0$ h.....	31
Figura 19 Fluxo molar dos principais subprodutos..	32
Figura 20 Taxa de formação de coque ao longo do reator..	32
Figura 21 Redução do diâmetro do reator para diferentes tempos de operação.....	33
Figura 22 Queda de pressão no reator ao longo do tempo de operação.	33
Figura 23 Perfil de Temperatura da superfície externa.	34
Figura 24 Temperatura da superfície na saída do reator ao longo do tempo.....	34
Figura 25 Redução do diâmetro na saída do reator em função do tempo	35
Figura 26 Fluxo de calor ao longo do reator em diferentes tempos de operação.....	35
Figura 27 Tempo de residência para diferentes tempos de operação.	36
Figura 28 Fluxo molar da saída dos principais componentes em função do tempo de operação.....	36
Figura 29 Conversão de EDC em função do tempo de operação.....	37
Figura 30 Seletividade em função do tempo de operação.....	37
Figura 31 Malha da entrada do reator.....	38
Figura 32 Malha da secção reta da tubulação.....	38
Figura 33 Malha das curvas do reator de craqueamento..	39
Figura 34 Malha da saída do reator de craqueamento de EDC.....	39
Figura 35 Resíduo de momento e massa em função do número de interações..	40
Figura 36 Resíduo de transferência de calor em função do número de interações..	40
Figura 37 Resíduo de turbulência em função do número de interações.....	41
Figura 38 Resíduo de fração mássica em função do número de interações..	41
Figura 39 Fração mássica de EDC ao longo do reator..	42
Figura 40 Fração mássica de MVC ao longo do reator..	42
Figura 41 Fração mássica de HCl ao longo do reator.....	43
Figura 42 Queda de pressão ao longo do reator..	43
Figura 43 Perfil de Temperatura ao longo do reator..	44
Figura 44 Perfil de temperatura na saída do reator.....	44
Figura 45 Perfil de temperatura na saída do reator.....	45
Figura 46 Localização dos planos na geometria.....	45

Figura 47 Perfil de fração mássica de EDC na secção transversal em diferentes planos ao longo do reator.....	47
Figura 48 Perfil de temperatura na secção transversal em diferentes planos ao longo do reator.....	48
Figura 49 Perfil de temperatura na secção transversal em diferentes planos ao longo do reator.....	49
Figura 50 Temperatura do gás de processo ao longo do reator.....	50
Figura 51 Fração mássica de EDC ao longo do reator..	51
Figura 52 Velocidade do gás ao longo do reator.....	51
Figura 53 Queda de pressão ao longo do reator..	52
Figura 54 Linhas radiais na saída do reator.....	52
Figura 55 Perfil radial de temperatura.....	53
Figura 56 Perfil de fração mássica de EDC na direção radial.....	53
Figura 57 Perfil de velocidade na direção radial.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados Industriais	13
Tabela 2	Especificações técnicas do servidor.....	24
Tabela 3	Dados industriais de temperatura do gás... ..	60
Tabela 4	Dados indústrias de temperatura de superfície do reator.....	60
Tabela 5	Dados indústrias de pressão.....	60
Tabela 6	Parâmetros cinéticos utilizados para os modelos I e II.....	60
Tabela 7	Compostos e espécies radicais do modelo reacional.	61
Tabela 8	Cinética reacional e dados cinéticos.....	62
Tabela 9	Capacidade caloríficas dos componentes.. ..	63
Tabela 10	Entalpia de formação dos componentes	64
Tabela 11	Viscosidade dos principais componentes.....	64
Tabela 12	Condutividade Térmica dos principais componentes	64

LISTA DE SIGLAS

CFD – *Computational Fluid Dynamics*
EADs – Equações algébricos-diferenciais
EDOs – Equações diferenciais ordinária
UFMG – Universidade Federal de Campina Grande
LARCA– Laboratório de Referência em Controle e Automação
PPGEQ – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química
GSQ – Grupo de Sistema Químicos
MVC – Monômero cloreto de vinila
PVC – Policloreto de vinila
EDC – 1,2-dicloroetano
CEI – comissão dos estados independentes
1-D – Unidimensional
3-D – Tridimensional
NC – Número de componentes
NR – Número de reações
PFR – Plug Flow Reactor

NOMECLATURA

Letras Latinas

A_i	Fator pré-exponencial. (s^{-1})
A_p	Área da parede da firebox. (m^2)
A_s	Área da superfície do reator. (m^2)
C_i	Concentração molar. (mol/m^3)
$C_{\varepsilon 1}$	Constante do modelo k- ε padrão.
$C_{\varepsilon 2}$	Constante do modelo k- ε padrão.
C_μ	Constante do modelo k- ε padrão.
C_i	Concentração molar. (mol/m^3)
C_{pi}	Capacidade calorífica a pressão constante. (kJ/kgK)
D_r	Diâmetro externo do reator. (m)
Di	Diâmetro interno do reator. (m)
E_a	Energia de ativação. ($kJ/kmol$)
F_{ps}	Fator de forma.
Fr	Fator de Fricção. (m^{-1})
F_i	Vazão molar. (mol/s)
G	Fluxo mássico. (kg/m^2s)
h_i	Coefficiente convectivo interno do reator. (W/m^2K)
h_r	Coefficiente de transferência de calor por radiação. (W/m^2K)
h	Entalpia. (m^2/s^2)
H_f	Entalpia de formação. (kJ/mol)
k	Energia cinética turbulenta por unidade de massa. (m^2/s^2)
K	Condutividade térmica. (W/mK)
K_j	Constante de velocidade da reação. (1° ordem [s^{-1}] e 2° ordem [$kmol/m^3s^{-1}$])
L	Comprimento do reator. (m)
\dot{m}	Vazão mássica. (kg/s)
M_m	Massa molecular média. ($kg/kmol$)
n_{ij}	Ordem da reação. (-)
Nu_D	Número de Nusselt.
P	Pressão. (N/m^2)

P_k	Taxa de produção de cisalhamento turbulenta. (Kg/ms^3)
Pr	Número de Prandtl. (-)
r_j	taxa de reação por unidade de volume. ($\text{mol/m}^3\text{s}$)
R	Constante ideal dos gases. (J/mol K)
R_b	Raio de Curvatura. (m)
Re	Número de Reynolds. (-)
Re_D	Número de Reynolds para tubos.
S	Distância entre tubos. (m)
S_E	Fonte de energia. (Kg/ms^3)
S_M	Fonte de momento. ($\text{Kg/m}^2\text{s}^2$)
t	Tempo. (s)
T	Temperatura. (K)
T_p	Temperatura da parede da firebox. (K)
T_s	Temperatura da superfície externa do reator. (K)
U	Vetor velocidade. (m/s)

Letras Gregas

ΔH_{fi}	Entalpia de formação. (kJ/kmol)
ΔH_j	Entalpia de reação. (kJ/kmol)
ϵ	Emissividade. (-)
ε	Taxa de dissipação turbulenta. (m^2/s^3)
δ	Espessura da parede de Coque. (m)
δ	Matrix identidade. (-)
λ_a	Condutividade térmica da parede do reator. (W/mK)
λ_c	Condutividade térmica do Coque. (W/mK)
Λ	Ângulo de curvatura. ($^\circ$)
μ	Viscosidade dinâmica. (kg/ms)
μ_{eff}	Viscosidade efetiva. (kg/ms)
μ_t	Viscosidade turbulenta. (Kg/ms)
ξ	Fator de curvatura. (-)
ρ_c	Densidade do Coque. (Kg/m^3)
σ	Constante de Stefan-Boltzmann. ($\text{W/m}^2\text{K}^4$)

σ_ε	Constante do modelo k- ε padrão.
τ	Vetor tensão.
Ω	Área da secção transversal do reator. (m^2)

Letras Especiais

∇	Operador nabla. (-)
$\frac{\partial}{\partial t}$	Derivada parcial em relação ao tempo. (-)
\otimes	Operador diádico. (-)
$()^T$	Transposição de matrix

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Descrição do Processo	1
1.2 Economia e Produção	6
1.2 Justificativa	7
1.4 Objetivos.....	7
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	8
3 MODELAGEM.....	12
3.1. Propriedades Físicas.....	12
3.1.1. Capacidade Calorífica	12
3.1.2. Condutividade Térmica.....	12
3.1.3. Entalpia de formação.....	12
3.1.4. Viscosidade dinâmica.....	12
3.2. Dados industriais.....	13
3.3. Modelo I.....	14
3.4. Modelo II	16
3.5. Modelo III.....	19
3.5.1. Equações de conservação	20
3.5.2. Modelo de turbulência	22
3.6. Matérias e método.....	24
3.7. Metodologia de resolução dos modelos	24
4. RESULTADOS.....	27
4.1. Modelo I	27
4.2. Modelo II.....	29
4.3. Modelo III.....	38

4.3.1 Malha.....	38
4.3.2 Análise de convergência do modelo.....	39
4.3.3 Resultados obtidos.....	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
APÊNDICE I.....	59
ANEXO I.....	60

1. INTRODUÇÃO

O craqueamento térmico ou pirólise é um processo que provoca a quebra de moléculas por aquecimento a altas temperaturas, sendo amplamente utilizado na indústria petroquímica.

O monômero cloreto de vinila (C_2H_3Cl) é a matéria prima de base muito importante para a fabricação de PVC utilizado para uma grande variedade de finalidades na indústria de terceira geração, a formação deste polímero é conseguida principalmente através do processo de pirólise de 1,2-dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$).

O MVC é produzido comercialmente em larga escala através da decomposição térmica do EDC em fornos de pirólise. Estes fornos operam com uma conversão de EDC na faixa de 50-60%, com tempos de residência de 10-30s, temperaturas na fase gasosa em torno de 500 °C, com pressões de operação entre 10-20 atm.

O surgimento de coque deve-se a formação subprodutos (acetileno, cloropreno butadieno e outros) sendo o principal problema enfrentado no craqueamento do EDC, causando a redução do tempo de campanha da fornalha.

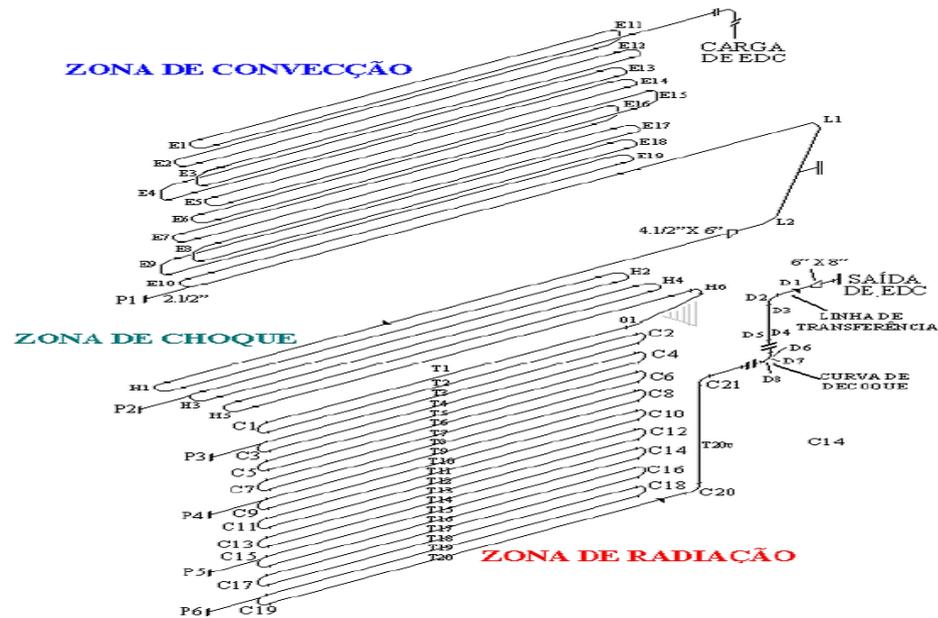
1.1 Descrição do Processo

O MVC é produzido a partir do craqueamento térmico da molécula de 1,2 dicloroetano, sendo que durante este processo endotérmico, a molécula de MVC é formada pela remoção de um átomo de hidrogênio e outro de cloro da molécula de EDC, que posteriormente se combinam para produzir também uma molécula de ácido clorídrico.

Além destes produtos, também ocorre à formação de subprodutos tais como cloropreno, benzeno e substâncias orgânicas.

A fornalha em estudo é formada por três zonas como mostrado pela Figura 1: a zona de convecção onde o EDC líquido é alimentado com temperatura de 100°C e pressão de 22,3 atm onde é aquecido pelos gases efluentes dos queimadores, a zona de choque onde ocorre a vaporização da carga e a última etapa onde o EDC gasoso passa então para a zona de radiação (reator) onde a reação de craqueamento ocorre.

Figura 1 – Zonas do forno de pirólise.



Fonte: Cortesia Braskem.

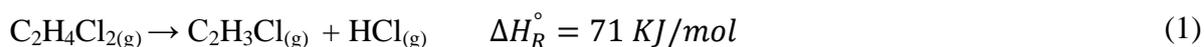
Um forno de pirólise de EDC como ilustrado pela Figura 2 consiste de uma grande fornalha isolada, revestida com tijolos refratários e com queimadores montados nas paredes laterais para conseguir a temperatura de operação desejada. As chamas dos queimadores incidem nas paredes aquecendo o reator, devido à alta temperatura alcançada o principal mecanismo de transmissão de calor é a radiação. O fluxo de EDC passa através de tubos de aço inoxidável inseridos no interior da fornalha onde ocorre as reações produzindo MVC, HCl e subprodutos.

Figura 2 – Vista interna do forno



Fonte: Cortesia Braskem.

A reação global que descreve este processo é dada por:



O produto gasoso das fornalhas de pirólise é resfriado, condensado e, então, enviado para as colunas de purificação de MVC, onde ocorre a recuperação de EDC e HCl. Este sistema de purificação é composto por três torres convencionais de recuperação a de HCl, de MVC e EDC, o qual é projetado para retirar e estocar uma porção de HCl purificado, na forma de líquido anidro sendo usado para produção de EDC.

A corrente de fundo da coluna de HCl contendo MVC, EDC e pesados, é alimentada à segunda coluna (coluna de MVC). Sua corrente de fundo, constituída principalmente de EDC não reagido, em algumas tecnologias é quimicamente tratada para auxiliar na subsequente separação dos subprodutos. Este EDC é então purificado na terceira torre e reciclado para as fornalhas. A corrente de topo da coluna contendo MVC com elevada pureza é continuamente analisada por um cromatógrafo em linha, e pode ser direcionado para as esferas de armazenamento de MVC, após tratamento cáustico, para eliminar o HCl residual. Das esferas, o MVC é enviado para a planta produtora de PVC.

A presença de impurezas na alimentação pode ter uma forte influência na conversão de EDC, uma vez que podem atuar como promotores ou inibidores de craqueamento. Além disso, estas substâncias podem promover o fenômeno de deposição de coque, que aumenta os custos de produção e limita a continuidade operacional da unidade.

As condições operacionais são determinadas pela tecnologia do licenciador e pela configuração da planta. Por exemplo, pressões mais altas de craqueamento favorecem uma redução no tamanho da fornalha devido a uma melhoria na troca térmica e auxilia também na separação entre o ácido clorídrico e o MVC (Ferreira, 1999).

Existem duas tecnologias distintas para o craqueamento do EDC, fornos de carga líquida e fornos de carga vaporizada. A primeira consiste em alimentar o EDC na serpentina do forno, sob a forma de líquido, onde ele será aquecido, vaporizado e finalmente craqueado como mostrado anteriormente. Na segunda, o EDC é pré-aquecido e vaporizado em equipamento externo e só então é alimentado ao reator de pirólise. Comparando os fornos de carga líquida e vaporizada, o uso da tecnologia com vaporizador externo apresenta duas vantagens: operação a menor pressão e reduzida deposição de coque no interior das serpentinas. Seja vaporizado fora ou dentro das serpentinas, o EDC é aquecido até a

temperatura reacional desejada no interior dos tubos da fornalha, onde ele se decompõe formando MVC e HCl.

As condições de projeto e de operação do equipamento promovem ótima distribuição de fluxo de calor proporcionando uma alta conversão do EDC. Além disto, existe uma grande preocupação quando ao aumento da eficiência energética que é evidenciada pela inserção de um gerador de vapor que recupera o calor dos gases reacionais ou o ar de combustão pode ser pré-aquecido para reduzir o consumo de gás combustível.

Como há reações em paralelo na corrente efluente da fornalha de craqueamento, deve-se realizar um resfriamento rápido, na tentativa de se manter o coque numa taxa de formação mínima. Portanto, os gases reacionais são rapidamente resfriados e parcialmente condensados pelo contato direto com EDC frio em uma torre de quench. Dependendo da tecnologia, o efluente quente pode primeiro ser resfriado por um trocador de calor com EDC líquido frio que alimenta a fornalha antes de entrar na torre quench. Esse arranjo proporciona uma economia de energia através da diminuição da quantidade de combustível necessária para aquecer a fornalha de craqueamento ou vapor necessário para vaporizar a alimentação (quando da utilização de carga vaporizada pela fornalha). Na planta da Braskem o efluente vai diretamente para a torre de quench e depois passa por um trocador de calor.

Através da vaporização do EDC fora da fornalha, reduz-se substancialmente a taxa de formação de coque nos seus tubos, conseqüentemente ocorre o aumento no tempo de campanha. Contudo, a parada para limpeza do reator quando atingido um determinado tempo de operação é inevitável.

A cinética reacional envolve centenas de reações com radicais livres. Mas, apenas um número limitado delas são responsáveis pela maior parte do fluxo molar do sistema, as reações secundárias são as de maior interesse, pois causam a maioria dos problemas nos reatores industriais. Apesar de menos de 1% de massa do EDC ser perdida devido à formação de subproduto nas reações, a pequena fração de subprodutos provoca deficiências graves no próprio processo de pirólise, bem como em processos a jusante (Borsa et al., 2001).

O coque é um dos subprodutos que causa maior preocupação no processo, ele deposita-se internamente ao longo das serpentinas do reator, provocando três principais ineficiências no processo: A primeira é que a camada de coque depositado sobre as paredes do tubo diminui o coeficiente de transferência de calor, o que requer uma temperatura mais elevada na fornalha para manter a conversão do EDC no nível desejado, A segunda é que a camada de coque diminui lentamente a área da secção transversal dos tubos e provoca um

aumento na queda de pressão e finalmente as partículas de coque arrastadas no gás precisam ser removidas da corrente de líquido, após o passo de arrefecimento do gás para evitar entupimento e outros problemas nas operações unitárias à jusante.

A experiência mostra que paradas regulares com duração de vários dias são inevitáveis entre 1 a 2 anos de operação para limpeza do reator.

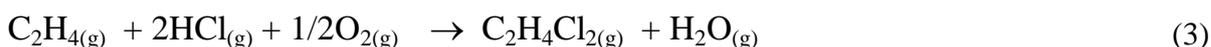
A utilização de maiores temperaturas de craqueamento fornece uma maior conversão do EDC, mas também resulta em menor seletividade ao MVC, uma vez que alguns dos subprodutos gerados durante o craqueamento agem como inibidores na sequência de radicais livres do mecanismo da reação. Assim sendo, o craqueamento nestas condições nos fornece aumentos na conversão progressivamente menores e problemas maiores com o coqueamento da serpentina e purificação dos produtos obtidos.

Atualmente, a pirólise do 1,2-dicloroetano é um dos processos mais populares para a síntese do cloreto de vinila, a produção do EDC é realizada por duas rotas principais: cloração direta e oxicloração.

Na cloração direta o eteno na fase gasosa reage com cloro líquido ou gasoso, no processo com cloro líquido sob condições de temperatura entre 50-70°C e uma faixa de pressão de 4 a 5 atm. A reação de obtenção via cloração direta é dada por:



Na oxicloração do eteno reage com ácido clorídrico em presença de oxigênio proveniente do ar ou puro na faixa de temperatura 225-240 °C e sob pressão 7-10 atm. A equação química de oxicloração é mostrada a seguir:



O MVC também pode ser obtido através da adição de vapor de acetileno (C_2H_2) com HCl anidro sobre um catalisador de cloreto de mercúrio (HgCl_2) suportado em carvão ativado. Esta tecnologia é altamente poluente devido à utilização de mercúrio, a reação de obtenção via acetileno é descrita por:

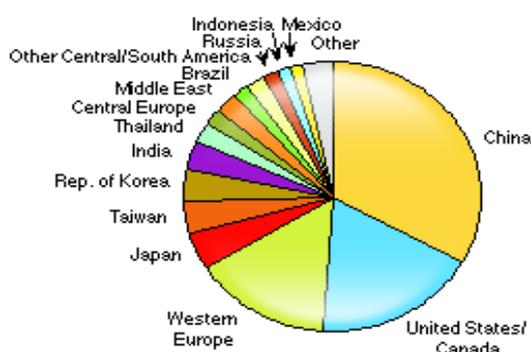


1.2 Economia e Produção

A cadeia de vinil (EDC/MVC/PVC) representa uma parte importante da indústria petroquímica. O PVC tem a vantagem de ser utilizado em diversos processos de fabricação com grande flexibilidade, tanto que é utilizado para a fabricação de muitos produtos, incluindo tubos e conexões, fios e cabos, janelas, portas, pisos, garrafas e produtos médico-hospitalares, perucas, telhas e paredes.

As petroquímicas de produção de MVC estão entre as vinte maiores em termos de produção mundial. A indústria de vinis e o MVC, como parte da cadeia, têm uma história de mudança. Alguns tipos de processos industriais foram abandonados e outros consolidados, com o surgimento de novas empresas ao longo das décadas, a tecnologia de fabricação foi melhorada do ponto de vista de segurança, meio ambiente, qualidade e escala de produção. O cloreto de vinila produzido diretamente através do acetileno é um processo muito utilizado na China um dos maiores países consumidores. A China é um grande fabricante, porém os Estados Unidos continuam sendo o maior devido ao baixo custo das matérias primas como cloro e etileno, e também pela redução dos preços do gás natural nos EUA e na região do Canadá, através do uso do gás de xisto, proporcionando aos EUA uma posição privilegiada como um dos produtores com menor custo de produção no mundo.

Figura 3 – Consumo mundial do cloreto de vinila no ano de 2011.



Fonte: <http://www.ihs.com/>

O consumo de MVC permanecerá 99% dependente do desempenho da demanda de PVC, o que deverá aumentar globalmente cerca de 4,5% ao ano entre 2010-2016. O aumento do consumo de MVC em regiões em desenvolvimento, como o Oriente Médio, China e nos países membros da comissão dos estados independentes (CEI) formada por: Arménia, Azerbaijão, Bielorrússia, Geórgia, Casaquistão, Quirguistão, Moldávia, Rússia, Tajiquistão,

Ucrânia e Uzbequistão será consideravelmente maior do que em economias tradicionalmente desenvolvidas, como Europa Ocidental, América do Norte e Japão.

Na China, a expansão da produção utilizando a tecnologia à base de acetileno teve um aumento de quase 20% ao ano durante o período 2005-2010, mas é provável que desacelere para cerca de 7% ao ano nos próximos seis anos. O país planeja aumentar a produção de MVC em 8% por ano para suprir a demanda crescente por PVC, mas continuará a importar quantidades consideráveis de MVC e PVC.

1.2 Justificativa

A simulação do processo de craqueamento de EDC é de fundamental importância na realização de testes visando alteração de parâmetros e na sua otimização sendo essa tarefa inviável de ser realizada na planta e de elevado custo de realização em escala piloto, outro fator importante é de se entender o impacto da formação de coque no processo que reduz o tempo de operação e causa diversos efeitos indesejados.

1.4 Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é realizar a modelagem e simulação do reator de craqueamento térmico do EDC. Dentro deste contexto, este trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Encontrar na literatura mecanismo cinético para o craqueamento térmico do EDC que englobe também a formação de coque.
- Desenvolver um modelo unidimensional que prevê os impactos causados pela formação de coque nas variáveis do processo utilizando o software Matlab[®].
- Modelagem e simulação do reator em CFD utilizando o software Ansys CFX[®].
- Validar o modelo com dados industriais.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Sundaram e Froment (1979) incluíram a cinética de deposição de coque no modelo do craqueamento térmico do propano. O trabalho contém uma parte experimental e uma parte teórica de elaboração do modelo com deposição de coque. A deposição de coque altera tanto o diâmetro interno do tubo quanto a transferência de calor. Para levar isto em consideração são necessários os valores locais de deposição de coque, que são dependentes do tempo. Utilizou-se equações de taxa de deposição de coque, acopladas às equações de balanço de massa, energia e quantidade de movimento do sistema, com a equação de deposição de coque sendo considerada dependente do tempo. O diâmetro do tubo era atualizado periodicamente, devido à espessura de coque depositado e através da resolução do modelo passo a passo foi possível obter o perfil da espessura do coque ao longo do reator em qualquer instante de tempo.

Dente et al. (1979) utilizaram um modelo de pirólise chamado SPYRO para simular o craqueamento térmico de olefinas e aromáticos, neste trabalho é dada atenção especial à modelagem de uma cinética complexa envolvendo radicais e a solução matemática das equações de balanço material envolvidas. Neste trabalho realiza-se a comparação do modelo proposto com uma cinética reacional reduzida do craqueamento térmico de etano/propano. SPYRO mostrou-se ser um programa capaz de prever o desempenho de um reator de craqueamento auxiliando assim na escolha do tipo de controle da fornalha, no planejamento e otimização da produção e no design das serpentinas.

Plehiers et al. (1990) realizaram simulações do craqueamento do etano usando uma abordagem rigorosa, em que os modelos do reator e da firebox (câmara de combustão) são acoplados, proporcionando uma compreensão detalhada do seu comportamento e do tempo de campanha.

Ranzi et al. (1992) apresentaram os resultados da simulação da pirólise de 1,2 dicloroetano com o esquema cinético acoplado a um modelo de forno. O modelo foi utilizado como um ponto de partida para o estudo de diferentes sistemas de reação, tanto em termos de criação de novos reatores de pirólise do EDC e para a avaliação do efeito de eventuais aditivos.

Incavo (1996) desenvolveu um dispositivo acoplado com um cromatógrafo gasoso para mensurar a concentração de produtos e subprodutos do craqueamento do EDC em um micro-reator, o aparelho apresentou resultados satisfatórios para mudanças no rendimento dos

produtos provocada pela adição de inicializadores (CCl_4 , Cl_2 , C_2Cl_6) na alimentação, resultados obtidos mostraram a influência dos parâmetros de conversão como a temperatura de craqueamento e o tempo de residência na formação dos produtos.

Borsa (1999) em seu trabalho realizou um estudo para compreender o mecanismo de formação do coque, e a relação entre as impurezas contidas no 1,2-dicloroetano alimentado à fornalha e a formação de coque, bem como a formação de outros subprodutos, utilizando um reator tubular de quartzo. Também foram analisados os efeitos dos metais, pureza da alimentação e temperatura sobre a composição e a quantidade de coque depositada. Verificou-se que os metais aumentam a conversão do 1,2-dicloroetano, bem como a formação de coque, sendo formados dois tipos de coque:

- Coque duro: formado na zona quente do reator.
- Coque frágil: formado na saída da fornalha.

Na sua pesquisa avaliou-se a influência do cloro na conversão da reação de craqueamento do EDC, obtendo uma conversão de 60% do EDC a 380 °C pelo uso de 0,3 % em peso de Cl_2 na carga da fornalha, reduzindo a quantidade total de coque formado, porém aumentando a formação de outros subprodutos. Com a temperatura de 480 °C obteve uma conversão de 28 % do EDC e uma grande quantidade de coque. Além disto, observou-se uma correlação linear entre a formação de cloropreno e a formação de coque total. Constatou-se que o aumento da temperatura e da concentração de CCl_4 aumentam a formação de coque duro, enquanto que o FeCl_2 aumenta a formação de coque frágil. Um modelo cinético envolvendo 71 espécies moleculares, 64 espécies radicais e 818 reações foi proposto.

Byung-Seok Choi et al. (2001) usaram um esquema cinético envolvendo 108 reações reversíveis e 47 espécies, com o objetivo de simular os efeitos da adição de CCl_4 no craqueamento de EDC, concluindo-se que a adição de pequenas quantidades de CCl_4 aumenta consideravelmente a conversão de EDC.

Ki Yong Lee (2002) realizou em seu trabalho simulações numéricas da pirólise do EDC, um modelo cinético envolvendo 44 espécies e 260 reações foi implementado com o objetivo de entender melhor o processo de produção do MVC. As concentrações de EDC, MVC e HCl previsto por este mecanismo estão em boa concordância com resultados deduzido a partir de experimentos de laboratório e em escala comercial. O mecanismo encontrado pode prever com precisão a conversão de EDC e a produção de subprodutos, variando os

intervalos de temperatura de pirólise, tempo de residência e pressão, variáveis estas que tem impacto direto sobre a pirólise.

Lan et al. (2004) apresentou um modelo matemático fornalha-reator em CFD sendo desenvolvido para simular os complexos fenômenos de dinâmica dos fluidos no forno de craqueamento térmico. Os resultados obtidos apontam uma alta distribuição não uniforme dos gases de combustão, concentração e temperatura na fornalha, causando distribuições irregulares de temperatura na superfície do reator e de fluxo de calor nos tubos do reator. O modelo fornece mais informações da fluidodinâmica e comportamento das reações em uma fornalha de craqueamento térmico, servindo de orientação para o projeto e melhoria de fornos.

Habibi et al. (2007) realizou simulação numérica 3-D da zona de radiação de um forno industrial de craqueamento de hidrocarbonetos em CFD visando comparar os impactos causados pelos diferentes modelos de radiação: Rosseland, DOM e P-1. O modelo de Rosseland apresentou resultados distantes do esperado e os modelos DOM e P-1 mostraram-se serem bem similares em relação a: temperatura no interior do forno, a temperatura da parede, fluxo de calor e temperatura interna do tubo.

Schirmeister et al. (2009) realizaram estudo do impacto da pureza da alimentação e das condições de craqueamento na produção de MVC levando em consideração os custos de produção, em seus resultados foi constatado que uma corrente de entrada com composição mássica menor que 99,5% de EDC causa um aumento significativo nos custos de produção sendo observado para planta em estudo que valores de conversão acima de 60% causam um aumento nos custos e na formação de subprodutos.

Gao et al. (2009) estudaram os efeitos do perfil de temperatura do reator e da razão de vapor na alimentação para o craqueamento de nafta. O software HYSYS[®] foi usado para simular o reator e um esquema cinético envolvendo apenas reações moleculares foi utilizado. Uma otimização em estado estacionário foi realizada obtendo-se o perfil ótimo para temperatura e a quantidade ótima para a razão alimentação/vapor.

Berreni e Wang (2011) desenvolveram um modelo unidimensional de um reator de craqueamento de propano no qual o acúmulo de coque na parede interna do reator foi integrado ao modelo. O impacto causado pela formação de coque no perfil de temperatura do gás e na temperatura externa da superfície do reator juntamente com o rendimento do produto são analisados. Uma otimização dinâmica é realizada obtendo um aumento no lucro operacional de 13%.

Ramírez (2012) em seu trabalho de mestrado realizou a modelagem 1-D de um reator de craqueamento de hidrocarbonetos leves. A formação de coque é analisada para diferentes cargas: etano puro e uma mistura equimolar de etano e propano, de acordo com resultados obtidos a um aumento de 30% na redução do diâmetro quando utiliza-se a alimentação etano/propano em relação ao etano puro.

Li et al (2012) realizou simulações de um reator unidimensional utilizando o método de Lobo-Evans e utilizou técnicas de CFD para simular a zona de radiação do forno. O modelo 1-D foi usado para realizar a análise e otimização da temperatura da saída do reator e alocação de gás combustível, os resultados mostraram que a temperatura de saída deve ser mantida em 483 °C e o fator de alocação α (razão entre o fluxo de gás combustível na última linha de queimadores mais próximo da base e o fluxo total) devem ser mantido em um valor de 0.365 a fim de manter um elevado rendimento do processo. A simulação em CFD obteve os perfis de velocidade, temperatura e distribuição de concentração na fornalha e do reator.

Li et al (2013) realizaram a modelagem e simulação de um forno de pirólise de EDC, dois importantes aspectos foram analisados a adição de CCl_4 como promotor do craqueamento e a alocação do fluxo de gás combustível na câmara de combustão com o objetivo de entender os seus benefícios no processo de craqueamento. As principais conclusões do seu trabalho foram:

- I. A adição de CCl_4 causa um aumento significativo na conversão de EDC, mas aumenta a formação de coque diminuindo a eficiência da fornalha e encurtando o tempo de operação. A adição de CCl_4 mostra benefícios econômicos para concentrações de 100 ppm em peso.
- II. Em conclusão, a alocação de gás combustível tem uma influência crítica sobre: a transferência de calor, índices de desempenho do craqueamento, e o ciclo de operação. Aumentar a quantidade de gás combustível na parte inferior do forno pode efetivamente melhorar a eficiência de transferência de calor no reator, mas reduz a seletividade aumentando a deposição de coque que por sua vez ocasiona a redução do tempo de operação. Os resultados mostraram que o fator de alocação de gás combustível ideal deve ser mantido com um valor de 0,36 para garantir um longo tempo de campanha e uma alta média de conversão.

3 MODELAGEM

No presente trabalho foram desenvolvidos três modelos, o primeiro e o segundo são modelos unidimensionais e o terceiro consiste de um modelo tridimensional desenvolvido utilizando técnicas de fluidodinâmica computacional.

3.1. Propriedades Físicas

As propriedades físicas dos componentes moleculares e radicais usadas no presente trabalho foram obtidas dos trabalhos de Yaws (1999) e Borsa (2009), respectivamente.

3.1.1. Capacidade Calorífica

$$C_{pi} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (5)$$

3.1.2. Condutividade Térmica

$$K_i = A + BT + CT^2 \quad (6)$$

3.1.3. Entalpia de formação

$$H_{fi} = A + BT + CT^2 \quad (7)$$

3.1.4. Viscosidade dinâmica

$$\mu_i = A + BT + CT^2 \quad (8)$$

Sendo A, B, C e D constantes das correlações apresentadas.

3.2. Dados industriais

Os dados industriais mostrados na Tabela 1 de uma planta de produção MVC da Braskem foram utilizados na modelagem do reator.

Tabela 1 - Dados Industriais

Parâmetro/variável	Valor
Vazão de entrada	8,567 [kg/s]
Pressão de entrada	20,32 [atm]
Pressão de saída	18,7 [atm]
Temperatura de entrada	250 [°C]
Temperatura de saída	498 [°C]
Comprimento do tubo	348,45 [m]
Raio das Curvas	0,178 [m]
Diâmetro do reator	0,15 [m]

Fonte: Braskem S.A.

3.3. Modelo I

No desenvolvimento do modelo I foram feitas as seguintes considerações:

- I. Gradientes radiais desprezíveis.
- II. Só existe gás no interior do PFR com comportamento ideal.
- III. Desconsiderada a queda de pressão ao longo do reator.
- IV. Sem formação de coque.
- V. Apenas a reação principal de craqueamento de EDC é considerada.
- VI. A parede do reator é considerada delgada, sendo assim a transferência de calor devido à condução pode ser desprezada.
- VII. Regime permanente.

O modelo I consiste das equações de balanço de massa e energia descritas pelas Equações 9 e 10, respectivamente, em regime permanente para um reator PFR mais uma terceira equação resultado de uma balanço de energia na superfície do reator proporcionando encontrar a temperatura da superfície externa T_s descrita pela Equação 11.

$$\frac{dF_i}{dz} = \sum_{j=1}^{NR} n_{ij} r_j \pi (Di)^2 / 4 \quad (9)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{NC} F_i C_{pi}} \left(Q \pi (Di) + \frac{\pi (Di)^2}{4} \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_{rj}) r_j \right) \quad (10)$$

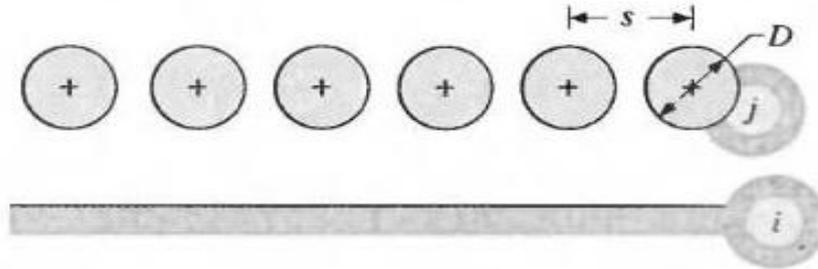
$$F_{ps} A_p \sigma (T_p^4 - T_s^4) - h_i A_s (T_s - T) = 0 \quad (11)$$

O fator de forma definido como a fração de radiação que deixa as paredes laterais da firebox (câmara que aquece externamente o reator) e intercepta a superfície externa do reator é calculado a partir de uma correlação de placa infinita e linha de cilindros de acordo com a Equação 12 (Incropera, 2007).

$$F_{ps} = 1 - \left[1 - \left(\frac{D}{s} \right)^2 \right]^{1/2} + \left(\frac{D}{s} \right) \tan^{-1} \left[\left(\frac{s^2 - D^2}{D^2} \right)^{1/2} \right] \quad (12)$$

A Figura 4 ilustra a configuração da geometria usada na Equação 12.

Figura 4 – Placa infinita e linhas de cilindro.



Fonte: Incropera, 2007.

O coeficiente convectivo interno h_i foi estimado a partir da correlação para escoamento turbulento em tubos circulares usando a Equação 13 de Dittus-boelter (Incropera, 2007).

$$Nu_D = 0,023 Re_D^{4/5} Pr^{0,4} \quad (13)$$

A Equação 13 é válida nas seguintes faixas de condições para o número de Prandtl, Reynolds e comprimento adimensional, respectivamente, como mostrados abaixo:

$$\left[\begin{array}{l} 0,7 \leq Pr \leq 160 \\ Re_D \geq 10000 \\ \frac{L}{D} \geq 10 \end{array} \right] \quad (15)$$

Onde os números adimensionais de Prandtl e Reynolds são descritos pelas Equações 14 e 15, respectivamente.

$$Pr = \frac{C_p \mu}{K} \quad (14)$$

$$Re_D = \frac{4\dot{m}}{\pi D \mu} \quad (15)$$

O número de Nusselt para tubo circular é dado de acordo com a Equação 16.

$$\text{Nu}_D = \frac{h_i D}{K} \quad (16)$$

O esquema cinético usado neste modelo foi considerando apenas a reação principal irreversível de 1º ordem de craqueamento de EDC em MVC e HCl, como descrito por Panjanpornpon et al. (2012).

3.4. Modelo II

No desenvolvimento do modelo II foram feitas as seguintes considerações:

- I. Gradientes radiais desprezíveis.
- II. Só existe gás no interior do PFR com comportamento ideal.
- III. Regime permanente.
- IV. Estado pseudo-estacionário em relação à deposição de coque.
- V. Todo o coque formado deposita-se ao longo do reator.

Neste modelo é levada em consideração a formação de coque no reator, houve a necessidade de um ajuste nas equações que descrevem o processo para levar em consideração o depósito de coque dentro do reator introduzindo uma nova variável no sistema a espessura da camada de coque (δ) baseado no modelo apresentado no trabalho de Berreni et al. (2011).

$$\frac{dF_i}{dz} = \sum_{j=1}^{NR} n_{ij} r_j \pi (D_i - 2\delta)^2 / 4 \quad (17)$$

As taxas das reações são calculadas de acordo a Equação (18), com as constantes de velocidade determinadas de acordo com a lei de Arrhenius.

$$r_j = A_j e^{-E_{aj}/RT} C_i^n \quad (18)$$

Sendo a taxa de formação de coque muito lenta, uma condição de estado pseudo-estacionário pode ser assumido, conseqüentemente apenas a espessura de coque pode ser considerada dependente do tempo sendo calculada de acordo com a Equação 19.

$$\delta = \frac{r_c \Delta t}{\rho_c} \quad (19)$$

O balanço de energia no estado estacionário para um reator tubular é dado pela Equação 20.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{NC} F_i C_{pi}} \left(Q\pi(Di - 2\delta) + \frac{\pi(Di - 2\delta)^2}{4} \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j) r_j \right) \quad (20)$$

As resistências térmicas da fase gasosa, da espessura do coque, da espessura do tubo e entre a parede externa do tubo e a parede interna da fornalha, respectivamente R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , são dadas pela Tabela 2 (Incropera *et al.*, 2007).

Tabela 2 – Resistências térmicas

R_1	R_2	R_3	R_4
$\frac{1}{(Di - 2\delta)h_i\pi L}$	$\frac{\ln(Di/Di - 2\delta)}{2\lambda_c\pi L}$	$\frac{\ln(Dr/Di)}{2\lambda_a\pi L}$	$\frac{1}{h_r\pi D_r L}$

Com o coeficiente de transferência de calor por radiação h_r dado pela Equação 21 (Incropera *et al.*, 2007).

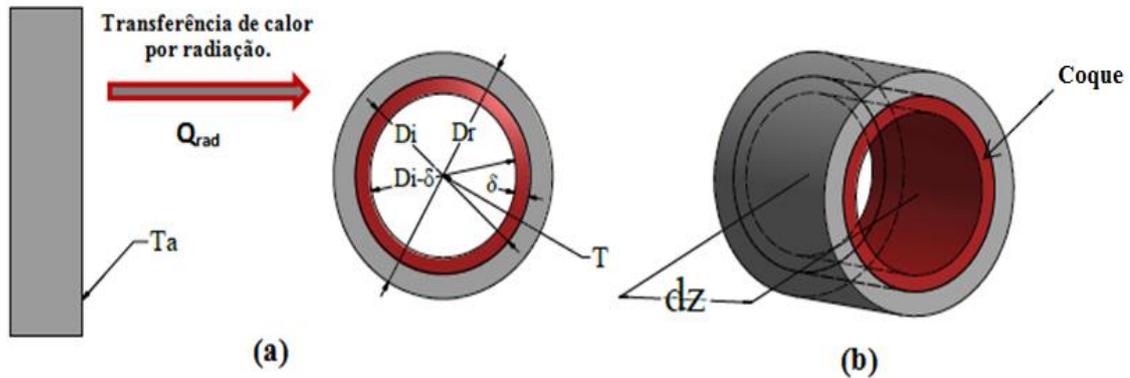
$$h_r = \epsilon F_{ps} \sigma (T_s + T_p)(T_s^2 + T_p^2) \quad (21)$$

A transferência de calor total pode ser escrita de acordo com a Equação 22.

$$Q = \frac{T_a - T}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4} \quad (22)$$

A configuração da geometria do modelo é ilustrada na Figura 5.

Figura 5 – (a) Esquema do processo de transmissão de calor no reator. (b) Parte diferencial do reator.



O balanço de momento proposto por Froment *et al.* (1979) é dado pela Equação 23.

$$\frac{dP}{dz} = \frac{\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{M_m} \right) + \frac{1}{M_m} \left(\frac{1}{T} \frac{dT}{dz} + Fr \right)}{\frac{1}{M_m P} - \frac{P}{G^2 RT}} \quad (23)$$

O fator de fricção (Fr) é calculado pela Equação 24. Para a seção reta o coeficiente da curva (ξ) é nulo, e para a seção curva é calculado de acordo com a Equação 25.

$$Fr = \frac{0.092 Re^{-0.2}}{D_i - 2\delta} + \frac{\xi}{\pi R_b} \quad (24)$$

$$\xi = \left(0.7 + \frac{0.35 \wedge}{90^\circ} \right) \left(0.051 + 0.19 \frac{D_i - 2\delta}{R_b} \right) \quad (25)$$

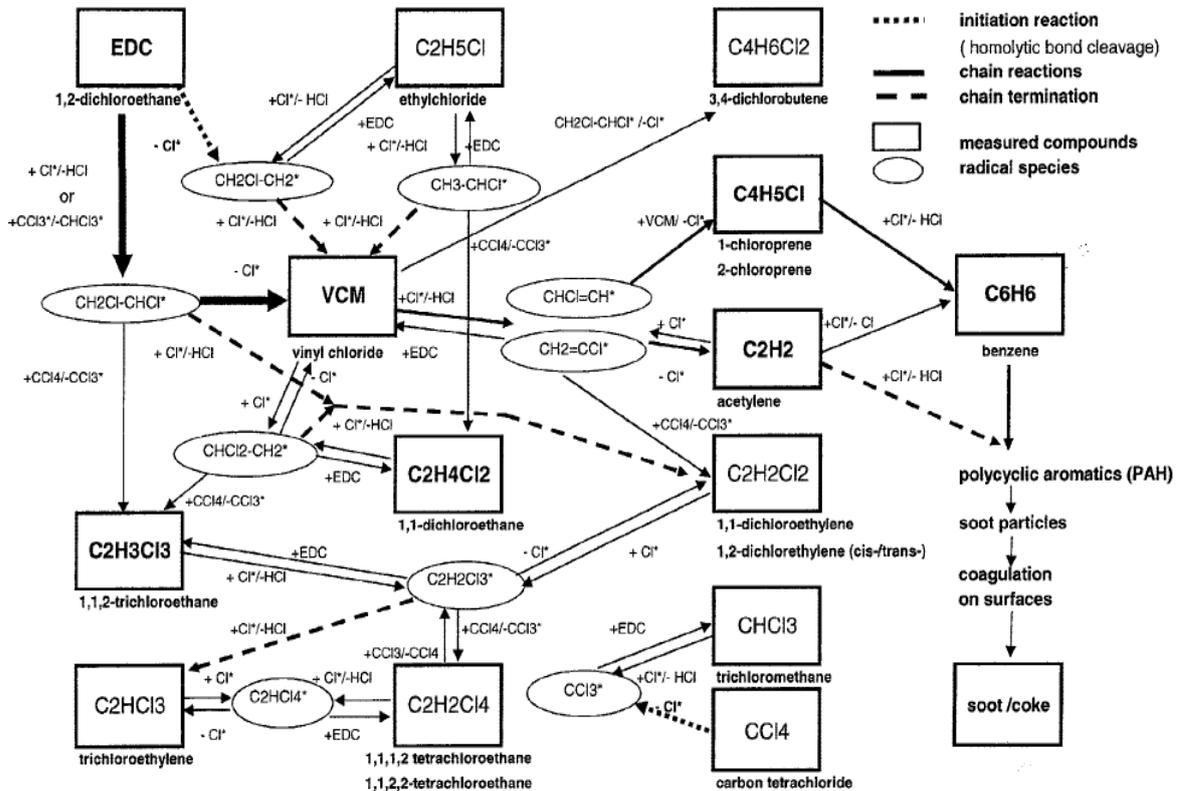
Uma equação de balanço de energia na superfície do reator como descrita pela Equação (11) é usada para o cálculo da temperatura da superfície.

Um esquema reacional envolvendo 31 reações e 24 espécies sendo 16 moleculares e 8 radicais proposto por Schirmeister *et al.* (2009) foi implementado. A formação de coque na cinética reacional é atribuída à formação de acetileno (C_2H_2) sendo esse um dos principais precursores como mostrado por Mochida *et al.* (1996).

A Tabela 3 mostra os 16 componentes estáveis (nº: 1-16) e os 8 espécies radicais (nº: 17-24). As 32 reações e os dados cinéticos são mostrados na Tabela 3.

A Figura 6 mostra o esquema reacional do craqueamento do EDC utilizado para o modelo II.

Figura 6 – Esquema reacional do craqueamento do EDC.



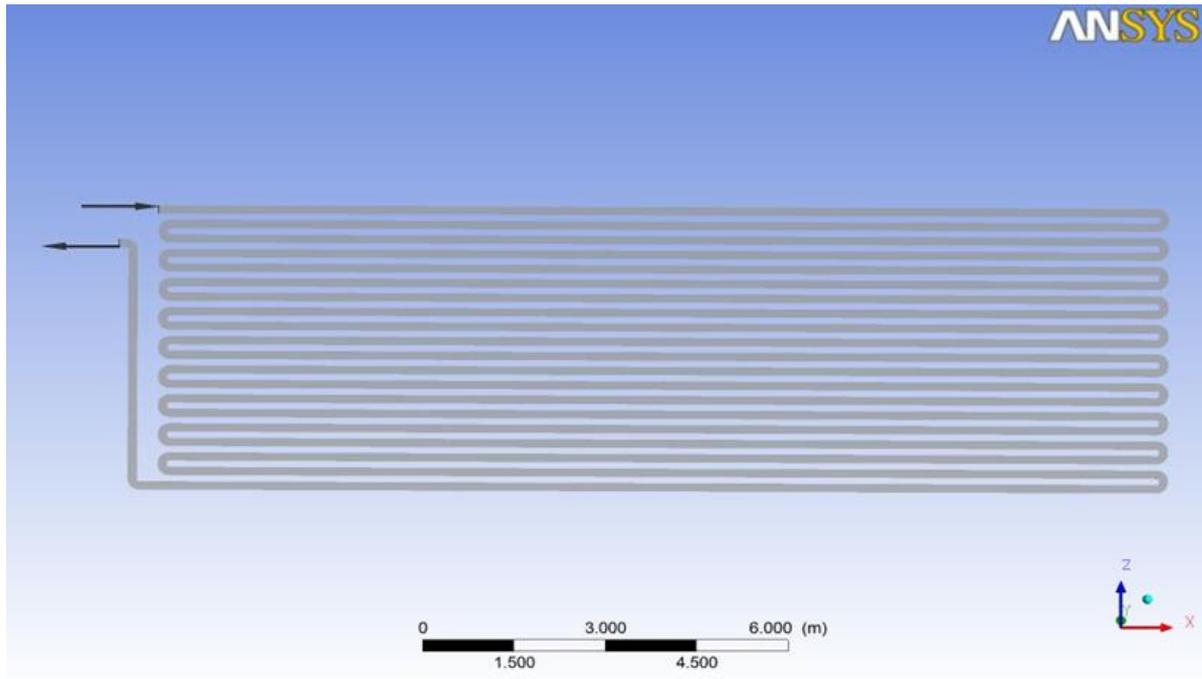
Fonte: Schirmeister, 2009.

3.5. Modelo III

O modelo III consiste em uma modelagem 3-D em CFD do reator de craqueamento, no presente trabalho o pacote computacional usado foi ANSYS CFX[®] 13.

Na modelagem as dimensões do reator foram mantidas em escala industrial. A simulação foi realizada em regime permanente, o esquema reacional do modelo I usando apenas a reação principal de craqueamento do EDC foi utilizado. A geometria do reator é mostrada na Figura 7.

Figura 7 – Geometria do reator.



Para efetuar a simulação das variáveis de interesse do problema, são utilizados modelos matemáticos que representam os princípios de conservação de massa, quantidade de movimento e energia juntamente a essas equações de balanço, é usado também um modelo de turbulência.

3.5.1. Equações de conservação

A modelagem matemática está baseada em modelos teóricos descritos a partir das leis de conservação de massa, movimento e energia e suas relações. As equações de conservação formam, portanto, a base da maioria dos modelos matemáticos estudados.

As equações de Navier-Stokes descrevem o escoamento de fluidos compressíveis e incompressíveis, turbulentos e laminares. Contudo a depender do tipo de fluido e da complexidade do escoamento, a resolução das equações matemáticas torna-se de difícil solução.

As equações de conservação representam a expressão matemática de princípios físicos conhecidos, como:

a) Conservação de massa, também chamada de equação da continuidade, o qual o primeiro termo representa a variação da massa específica do fluido, enquanto que o segundo termo representa a taxa da variação de massa por unidade de volume.

b) Conservação de movimento, conforme a segunda lei de Newton, estabelece que a variação do movimento no tempo é igual à resultante das forças que atuam sobre o fluido em um sistema específico.

c) Conservação de energia, conforme a primeira lei da termodinâmica rege que a variação da energia é igual à soma do fluxo de calor transferido para o fluido com o trabalho realizado sobre o fluido.

As equações mostradas a seguir são utilizadas:

I. Equação da continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U) = 0 \quad (26)$$

II. Equação de momento

$$\frac{\partial(\rho U)}{\partial t} \nabla \cdot (\rho U \otimes U) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau + S_M \quad (27)$$

Onde o vetor de tensão é relatado com uma taxa de deformação dada pela seguinte equação:

$$\tau = \mu \left(\nabla U + (\nabla U)^T - \frac{2}{3} \delta \nabla \cdot U \right) \quad (28)$$

III. Conservação da energia

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U h) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \tau : \nabla U + S_E \quad (29)$$

O termo $\tau : \nabla U$ é a dissipação viscosa sendo sempre positiva.

3.5.2. Modelo de turbulência

O modelo de turbulência escolhido neste trabalho foi o k- ϵ padrão (Jones and Launder, 1972), que é o modelo mais usado na indústria, oferecendo uma boa relação entre o custo computacional da simulação e sua exatidão.

O modelo k- ϵ padrão é um modelo semi-empírico baseado nas equações do modelo de transporte para a energia cinética turbulenta (k) e sua taxa de dissipação (ϵ). A equação do modelo de transporte para k é derivada da equação exata de Navier-Stokes, enquanto a equação de modelo de transporte para ϵ foi obtida usando raciocínio físico e sustenta pouca semelhança com a outra matematicamente exata.

Na dedução do modelo k- ϵ supõe-se que o escoamento é completamente turbulento e que os efeitos da viscosidade molecular são desprezíveis. Assim, o modelo k- ϵ padrão só é válido para escoamentos completamente turbulentos.

O modelo k- ϵ introduz duas novas variáveis no sistema de equações, alterando a equação de balanço de momento como mostrado na Equação 30.

$$\frac{\partial(\rho U_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho U_i U_j) = -\frac{\partial(p')}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu_{eff} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \right] + S_M \quad (30)$$

Onde U é o vetor velocidade, S_M é a soma das forças de corpo, μ_{eff} é a viscosidade efetiva para a turbulência, e p' é a pressão modificada expressa pela Equação (31).

$$p' = p + \frac{2}{3} \rho k + \frac{2}{3} \mu_{eff} \frac{\partial U_k}{\partial x_k} \quad (31)$$

O modelo k – ϵ é baseado no modelo de dissipação viscosa, sendo assim:

$$\mu_{eff} = \mu + \mu_t \quad (32)$$

Onde μ_t é a viscosidade turbulenta, o modelo assume que a viscosidade turbulenta esta relacionada com a energia cinética turbulenta e dissipativa pela seguinte relação:

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (33)$$

Sendo C_μ constante e igual a 0,09.

O valor de k e ε é encontrado diretamente através das equações diferenciais para a energia cinética turbulenta e para a taxa de dissipação viscosa turbulenta como mostrados pelas equações 34 e 35, respectivamente.

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho U_j k) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + P_k - \rho \varepsilon + P_{kb} \quad (34)$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho U_j \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon 1} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon + C_{\varepsilon 1} P_{\varepsilon b}) \quad (35)$$

Onde $C_{\varepsilon 1}, C_{\varepsilon 2}, \sigma_\varepsilon$ são constantes e os seus respectivos valores são: 1,44; 1,92 e 1,3.

P_{kb} e $P_{\varepsilon b}$ representa a influência das forças de flutuação. O termo P_k é a produção turbulenta devido às forças viscosas, descrito na Equação 36.

$$P_k = \mu_t \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \frac{\partial U_k}{\partial x_k} \left(3\mu_t \frac{\partial U_k}{\partial x_k} + \rho k \right) \quad (36)$$

As seguintes equações foram usadas no modelo:

$$r_i = KC_{EDC} \quad (37)$$

$$\varphi = r_i H_r \quad (38)$$

$$h_r = \varepsilon F_{ps} \sigma (T_s + T_p) (T_s^2 + T_p^2) \quad (39)$$

A Equação 36 representa a taxa de geração dos produtos MVC e HCl a constante cinética K é calculado utilizando a lei de Arrhenius. O termo de consumo de energia devido à reação de craqueamento ser endotérmica é dado pela Equação 38 inserido como termo fonte no CFX-Pre[®], o coeficiente de transferência de calor por radiação h_r é avaliado como condição de contorno na superfície do reator.

3.6. Matérias e método

As simulações foram realizadas em servidores Dell PowerEdge R420 com as especificações técnicas mostradas na Tabela 5.

Tabela 2 – Especificações técnicas do servidor

Processador	Intel® Xeon® E5-2400 8 núcleos
Memória RAM	16GB
Armazenamento	SATA 3,5" de 500GB
Sistema Operacional	Windows Server 2008

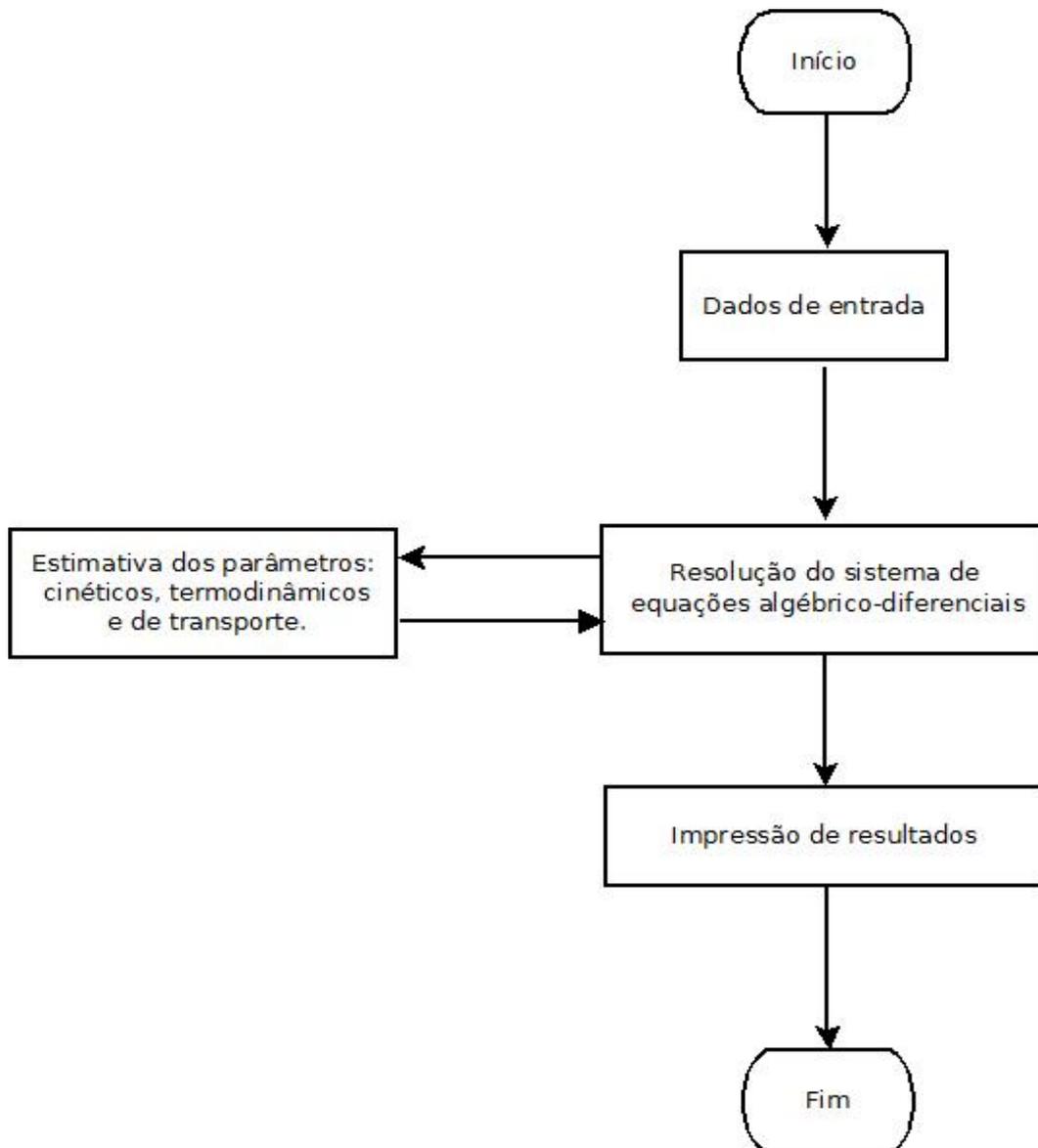
Nos modelos unidimensionais os balanços de massa, energia e momento como observado são descritos usando um sistema de equações algébrico-diferenciais (EADs). O modelo 1 consiste de quatro equações diferenciais e uma equação algébrica, sendo o modelo 2 mais rígido possuindo 26 EDOs e 3 equações algébricas.

Na resolução do sistema de equações algébrico-diferenciais do modelo foi utilizado o solucionador *ODE15s* disponível no software Matlab[®] que tem como base fórmulas de diferenciação numérica.

3.7. Metodologia de resolução dos modelos

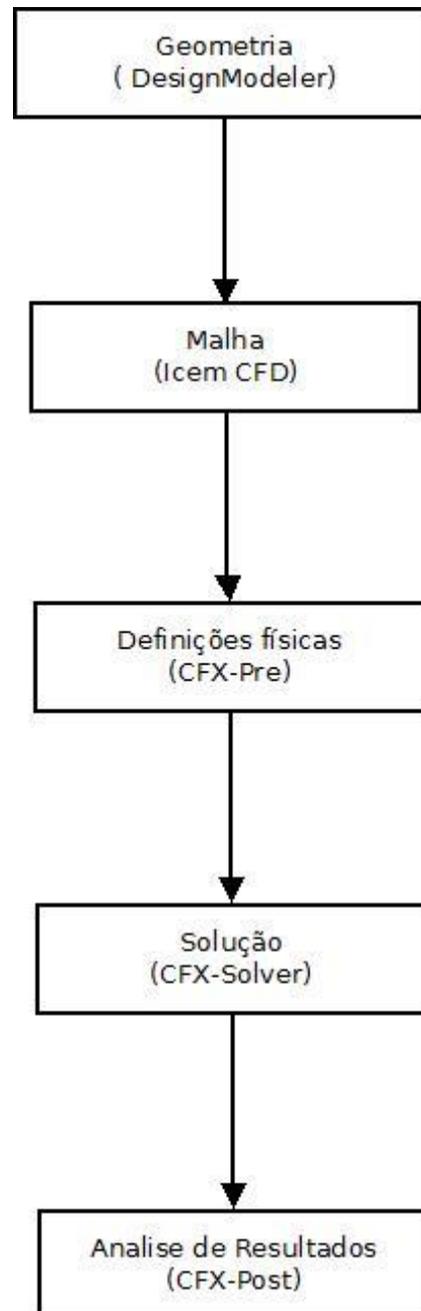
A Figura 8 apresenta de forma simplificada esquemática a lógica utilizada para a resolução dos modelos I e II. As propriedades físicas dos gases são recalculadas em cada passo de integração, dado que a temperatura varia ao longo do reator.

Figura 8 – Diagrama de blocos dos modelos I e II.



A Figura 9 ilustra a metodologia usada na modelagem do reator para o modelo III.

Figura 9 – Diagrama de blocos do modelo III.



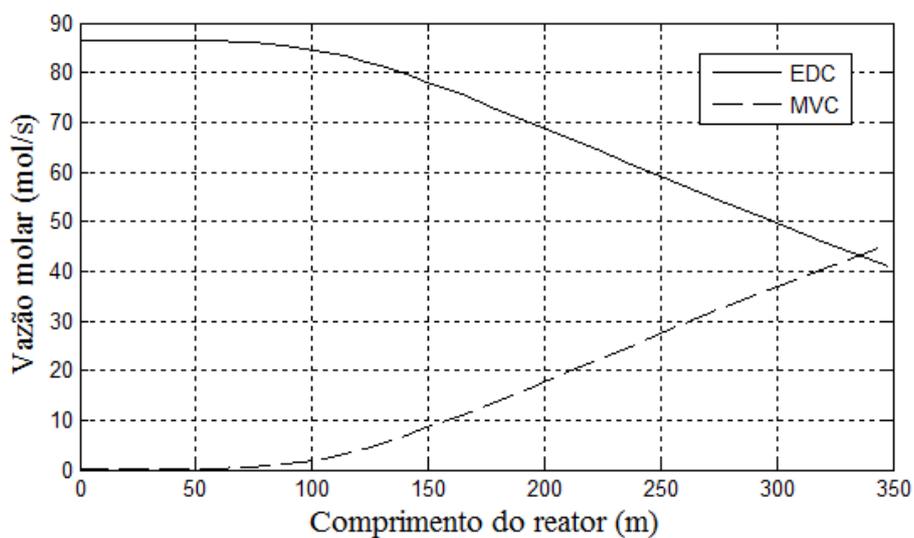
4. RESULTADOS

Os resultados obtidos pelos modelos I, II e III são mostrados nesta seção.

4.1. Modelo I

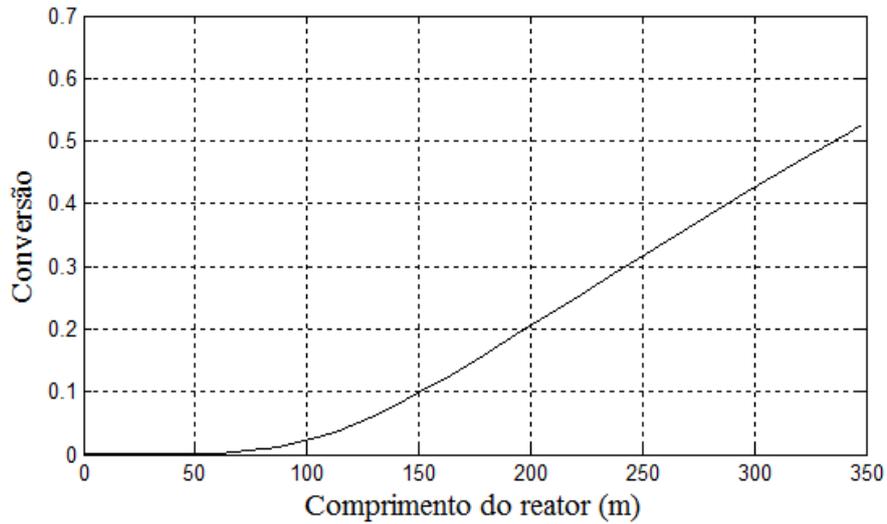
As vazões molares do EDC e MVC são ilustradas na Figura 10, como esperado a vazão de EDC diminui ao longo do reator enquanto a vazão de MVC aumenta. O período de vazão constante indica que o fluido está sendo aquecido até atingir a temperatura necessária para iniciar a pirólise de EDC.

Figura 10 – Vazão molar de EDC e MVC ao longo do reator.



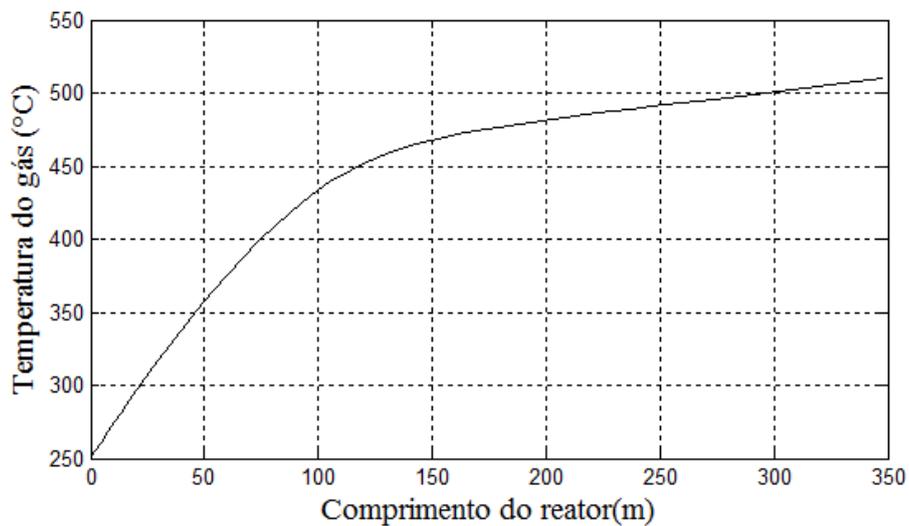
A conversão de 1,2 dicloroetano ao longo do reator é ilustrada pela Figura 11. Uma conversão em torno de 51% é alcançada ao final do reator.

Figura 11 – Conversão ao longo do reator.



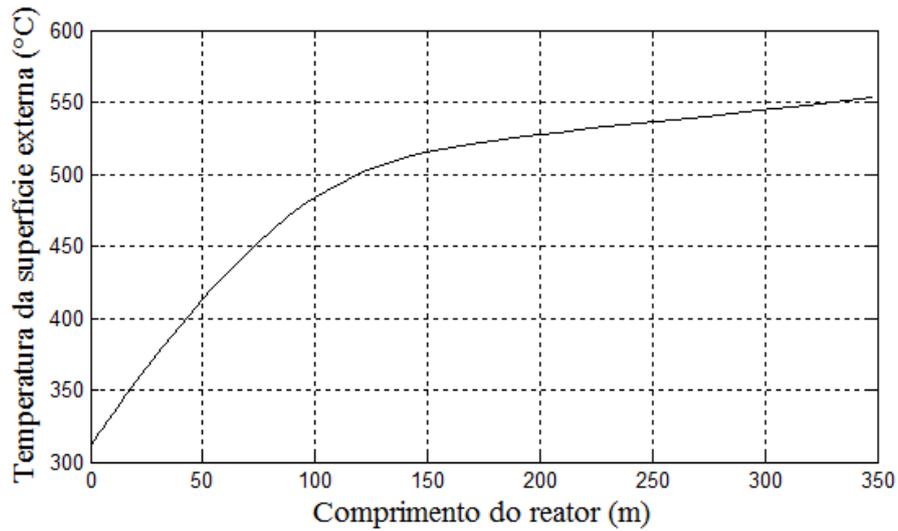
O perfil da temperatura do gás foi obtido como mostrado na Figura 12, aproximadamente nos primeiros 100 m de reator ocorre apenas o aquecimento do EDC como pode ser observado pelo aumento linear da temperatura, logo após a reação de craqueamento iniciar observa-se que o aumento de temperatura se tornar menos acentuado, esse fato ocorre porque a maior parte do calor é usado para o craqueamento.

Figura 12 – Temperatura do gás de processo ao longo do reator.



O perfil de temperatura skin é mostrado na Figura 13, esta variável é monitorada em planta e usada como critério de parada devido à limitação do ponto de fusão do material de construção do reator.

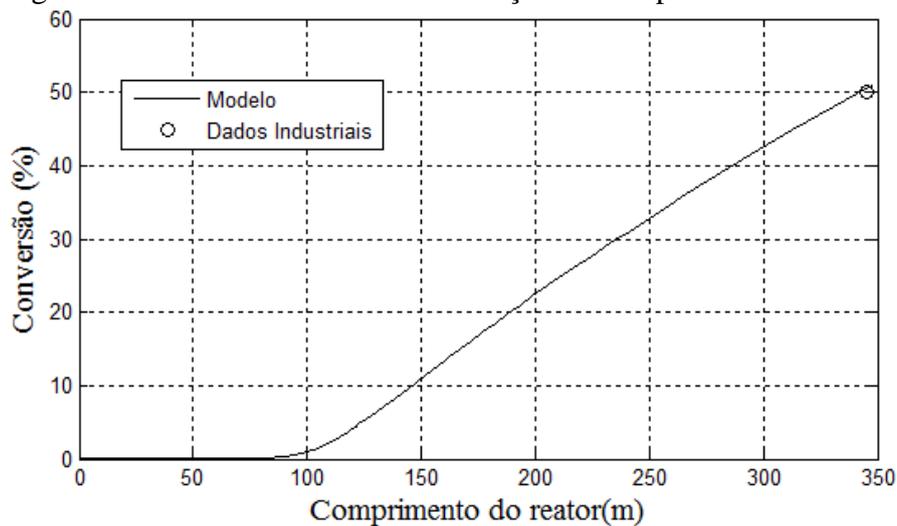
Figura 13 – Temperatura da superfície externa ao longo do reator.



4.2. Modelo II

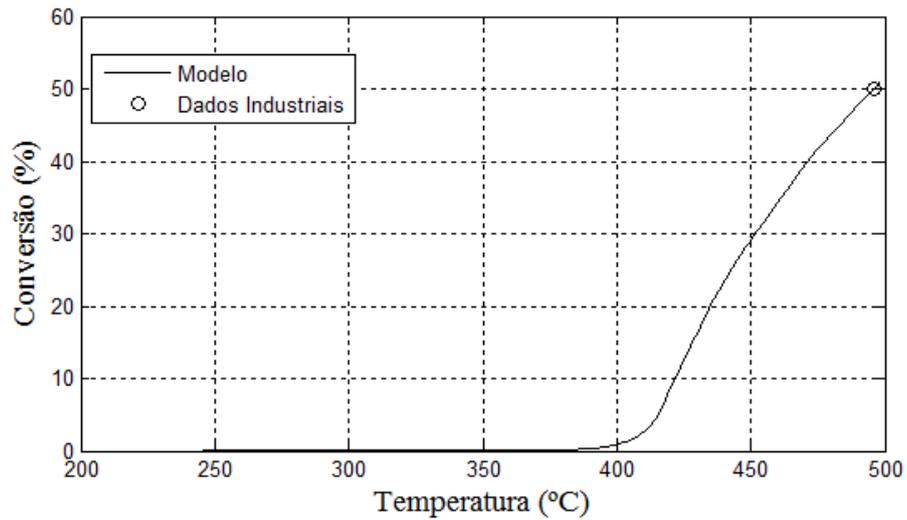
A Figura 14 mostra a conversão em função da posição para o modelo II no início da operação ($t = 0$ h) onde observar-se que o craqueamento do EDC inicia-se depois se comparado com o da Figura 8 do modelo I.

Figura 14 – Conversão de EDC em função do comprimento em $t = 0$ h.



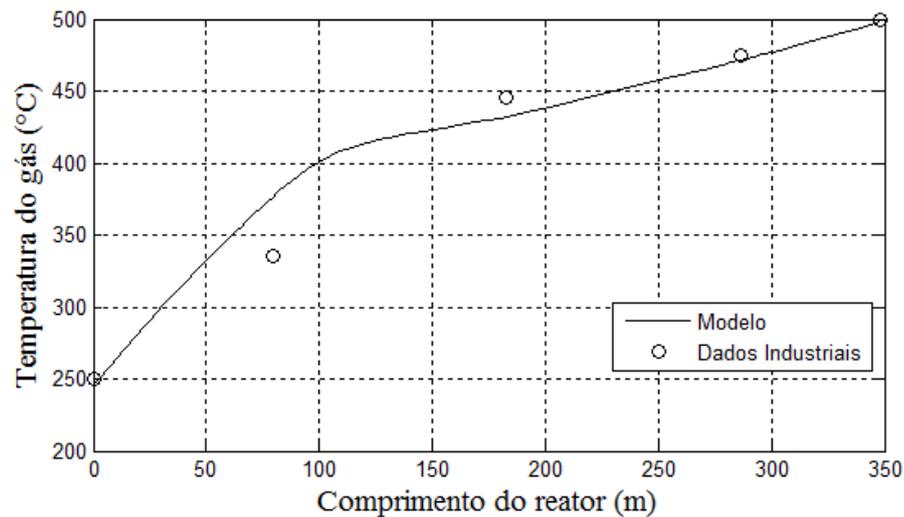
O EDC entra no reator a uma temperatura de 250 °C e a reação de craqueamento inicia-se a uma temperatura aproximada de 390 °C como pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 – Conversão em função da temperatura para $t = 0$ h.



O perfil para a temperatura do gás mostrou-se está em concordância com os dados industriais, apresentando divergência em dois pontos pela Figura 16.

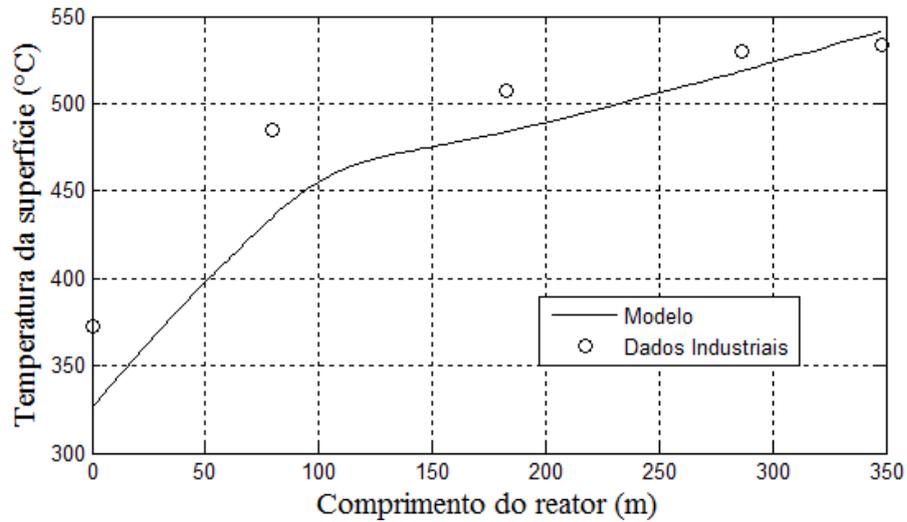
Figura 16 – Temperatura do gás de processo em função do comprimento do reator $t = 0$ h.



O perfil de temperatura da superfície obtido pelo modelo apresentaram valores divergentes com relação aos dados industriais, porém com o mesmo comportamento como observado na Figura 17.

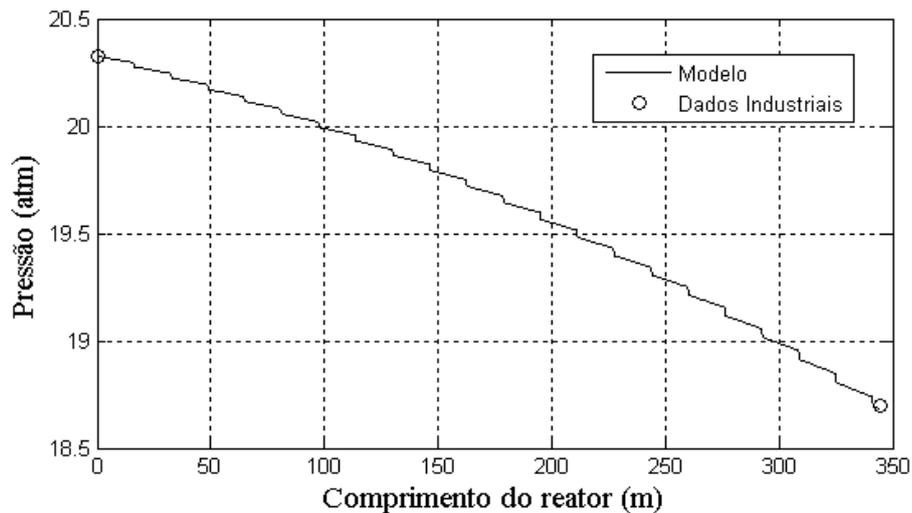
Foi realizado um ajuste no modelo cinético, inserindo o fator 1,07 nas energias de ativação das reações 1 e 2 da Tabela 3 com o objetivo de se obter um melhor ajuste dos perfis de temperatura.

Figura 17 – Temperatura na superfície externa ao longo do reator $t = 0$ h.



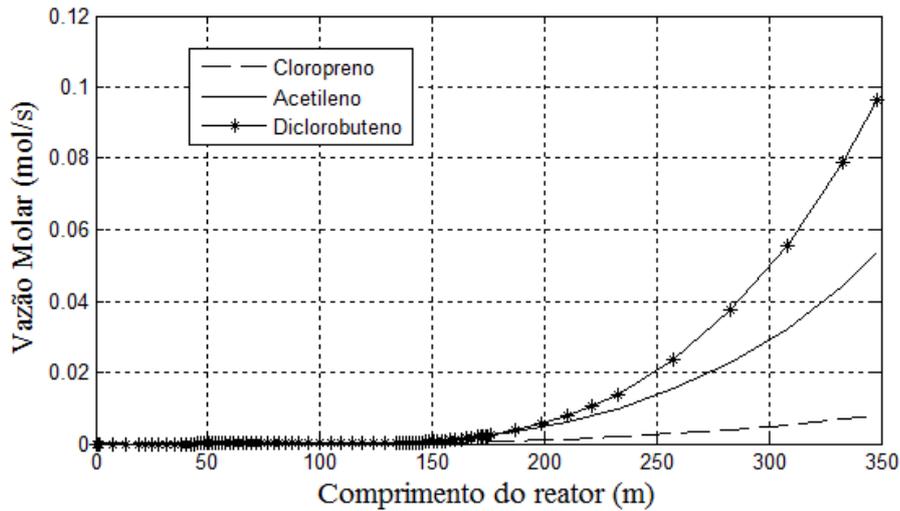
A queda de pressão ao longo do reator apresentada na Figura 18 deve-se a percas de cargas distribuídas que ocorre devido ao atrito das partículas de gases entre si e com a parede do reator e a percas de cargas localizadas devido às mudanças de direções consequências das diversas curvas presentes no reator, cada degrau corresponde a uma curva em formato U.

Figura 18 – Pressão ao longo do reator para $t = 0$ h.



A formação de produtos indesejados é um grande problema enfrentado na pirólise de EDC, a Figura 19 mostra os fluxos molares dos principais produtos secundários, dentre eles o acetileno que é o precursor de coque para a cinética utilizada nesse modelo.

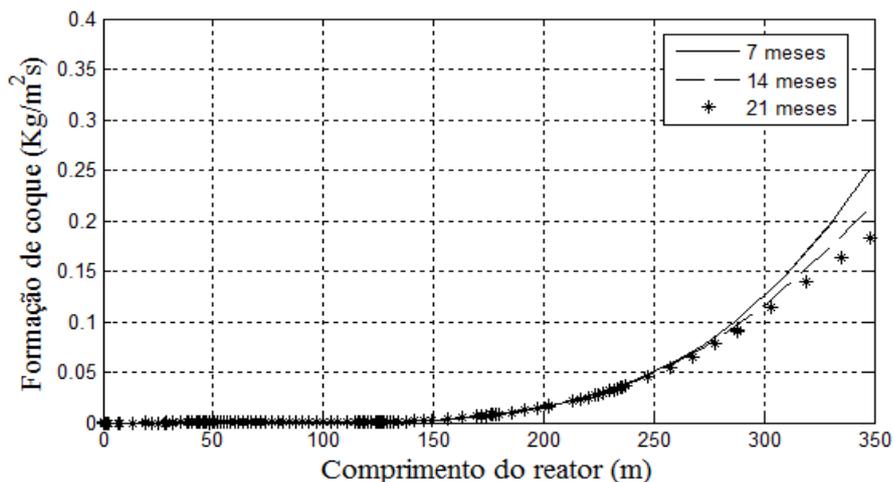
Figura 19 – Fluxo molar dos principais subprodutos.



O coque como relatado é o principal problema enfrentando na operação de fornos de craqueamento, a taxa de formação ao longo do reator para diferentes períodos é mostrada na Figura 19. A redução na taxa de formação de coque ocorre devido a uma diminuição na formação de seu precursor o acetileno (C_2H_2), investigações realizadas por Mochida et al. (1996) verificaram uma forte correlação do C_2H_2 com o surgimento de coque na pirólise de EDC.

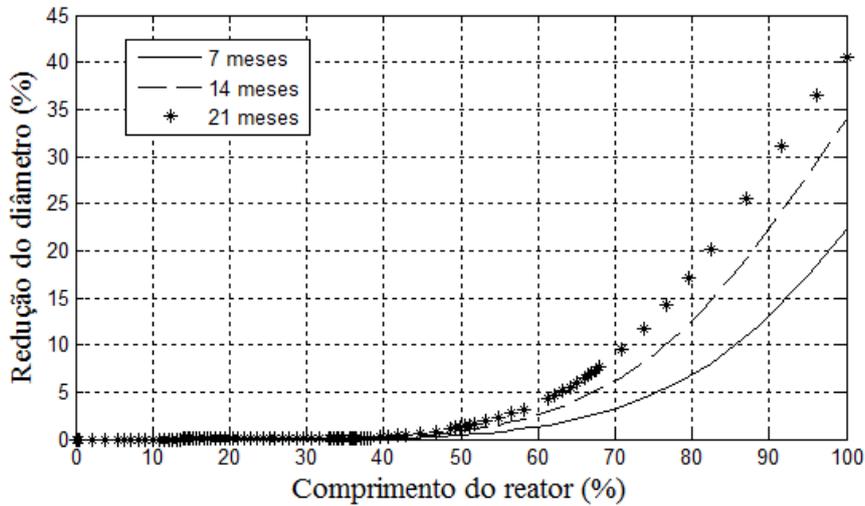
A reação que produz coque requer temperaturas mais elevadas para iniciar, assim a formação de coque inicia-se de forma efetiva na posição $Z = 150$ m como ilustrado pela Figura 20. A taxa de formação de coque é reduzida ao longo do tempo devido a uma menor taxa de formação de acetileno, consequência da diminuição da conversão ao longo do tempo.

Figura 20 – Taxa de formação de coque ao longo do reator.



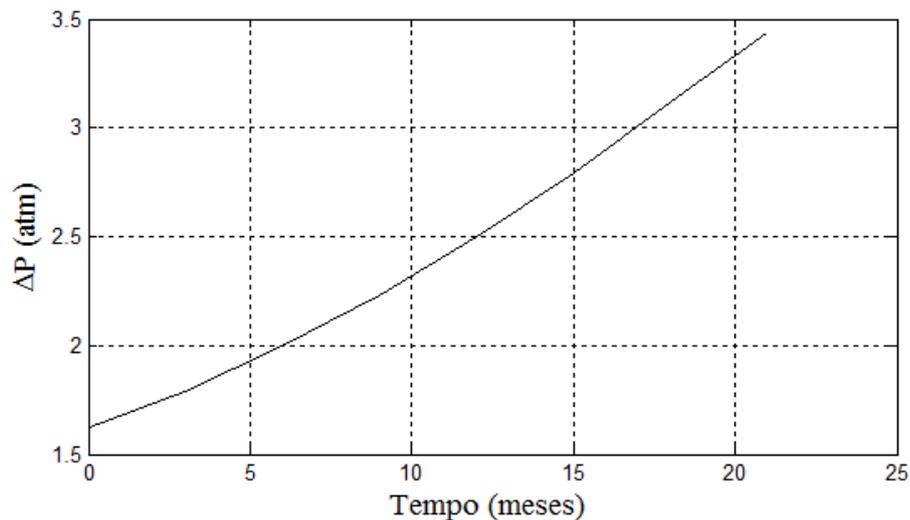
A Figura 21 mostra o impacto causado pela formação de coque no diâmetro do reator, a redução do diâmetro ocorre de maneira não-uniforme, sendo mais acentuada nas últimas partes do reator, o coque acumula-se ao longo do tempo alcançando uma redução de 40% no diâmetro do reator em 21 meses.

Figura 21 – Redução do diâmetro do reator para diferentes tempos de operação.

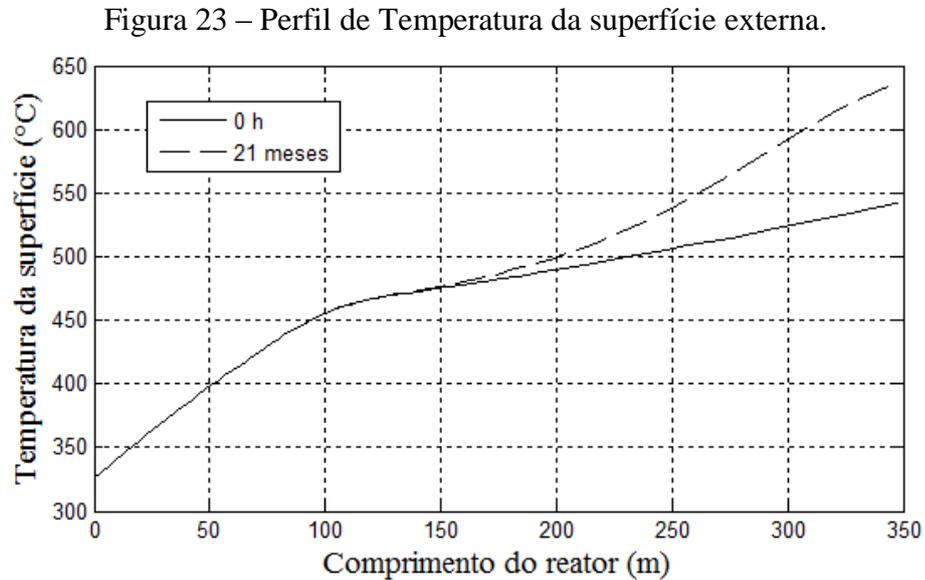


A Figura 22 ilustra o aumento da queda de pressão do reator com o tempo, isso ocorre devido a uma redução no diâmetro interno do tubo ocasionado pelo acúmulo de coque. Essa queda de pressão é usada como um dos critérios para determina o tempo de campanha. Na planta a pressão na entrada é aumentada ao longo do tempo para manter a pressão de saída requerida.

Figura 22 – Queda de pressão no reator ao longo do tempo de operação.

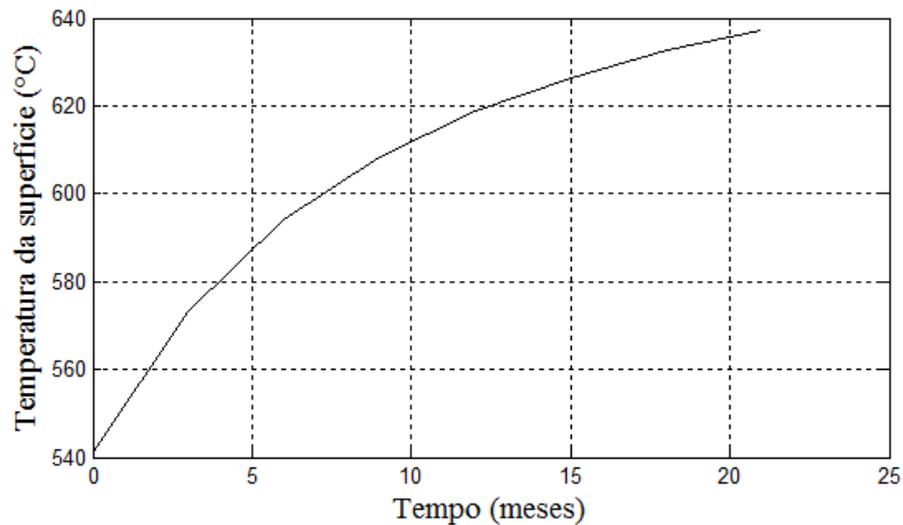


Devido à baixa transferência de calor da camada de coque, a resistência térmica aumenta com o aumento da espessura da camada de coque, fazendo com que a temperatura da superfície externa eleve-se com o tempo. A Figura 23 mostra os perfis de temperatura externa no início e no final da operação.



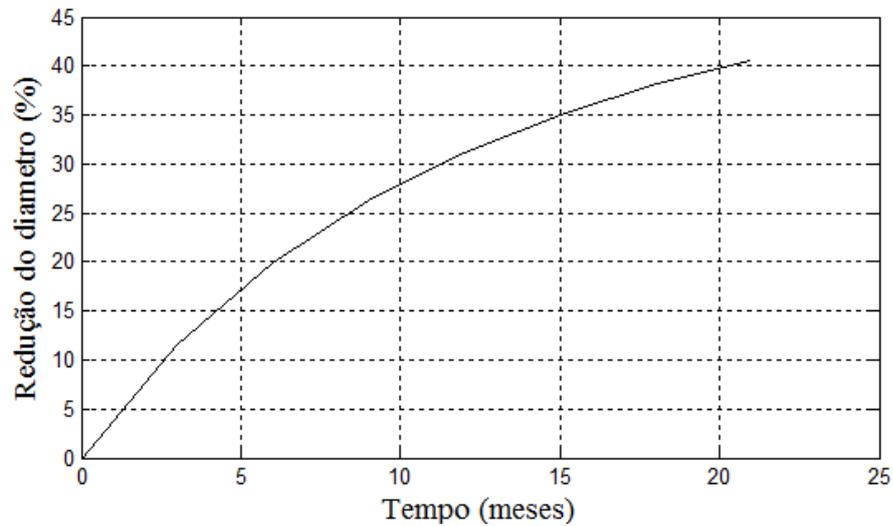
A evolução da temperatura máxima na superfície e da redução do diâmetro do reator localizada na saída do reator são mostrados pelas Figuras 24 e 25, respectivamente. A temperatura skin máxima admitida na planta é em torno de 650 °C sendo alcançada em 21 meses com uma espessura local de coque depositada (δ) de 6 cm.

Figura 24 – Temperatura da superfície na saída do reator ao longo do tempo.



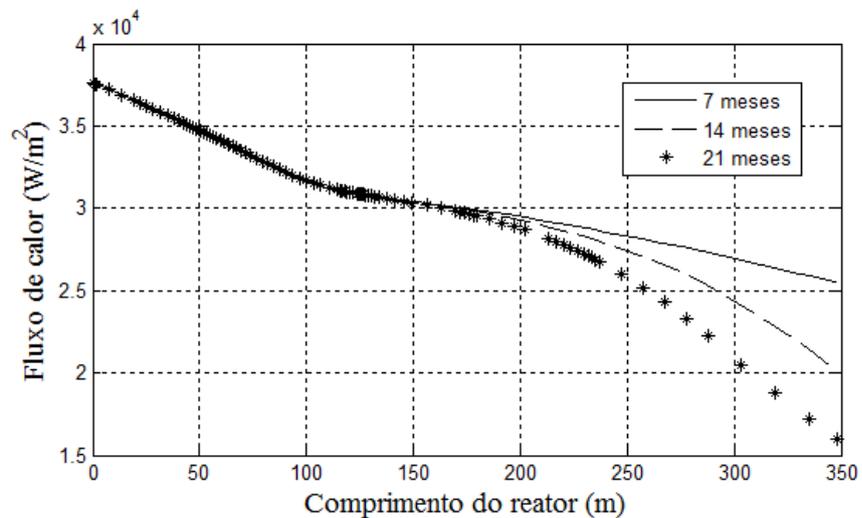
A redução do diâmetro do reator avaliado na saída do reator ao longo do tempo é mostrada pela Figura 25.

Figura 25 – Redução do diâmetro na saída do reator em função do tempo.



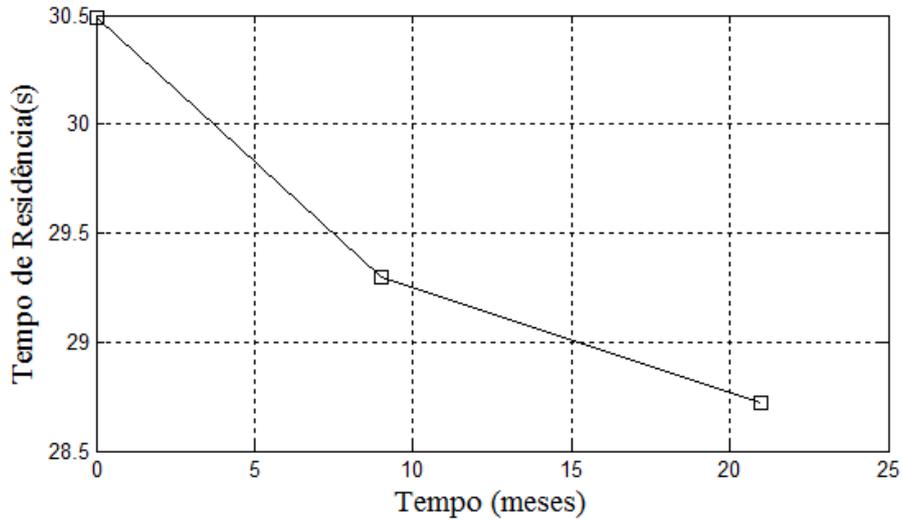
A redução do gradiente de temperatura entre os tubos e as paredes laterais do forno causado pela elevação da temperatura superficial do reator com o tempo resulta na diminuição do fluxo de calor na última parte do reator como ilustrado pela Figura 26.

Figura 26 – Fluxo de calor ao longo do reator em diferentes tempos de operação.



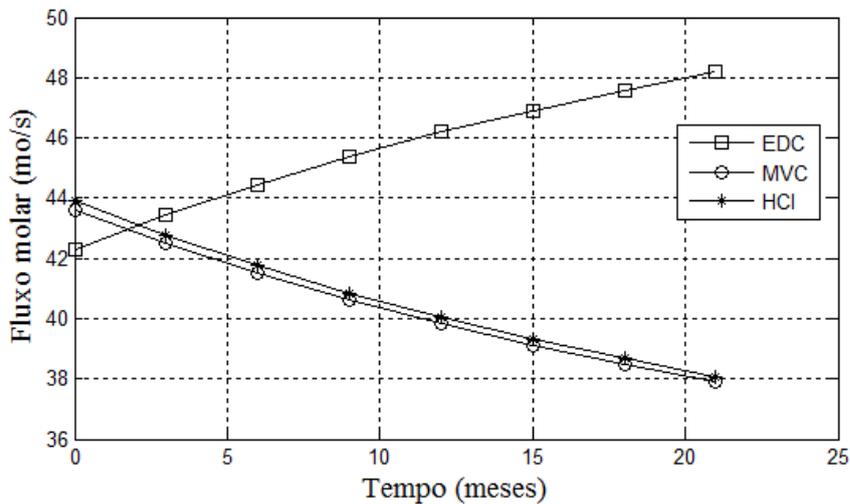
Ao longo do tempo de operação o reator tem-se seu volume reduzido devido à redução do diâmetro acarretando na diminuição do tempo de residência como ilustrado pela Figura 27.

Figura 27 – Tempo de residência para diferentes tempos de operação.



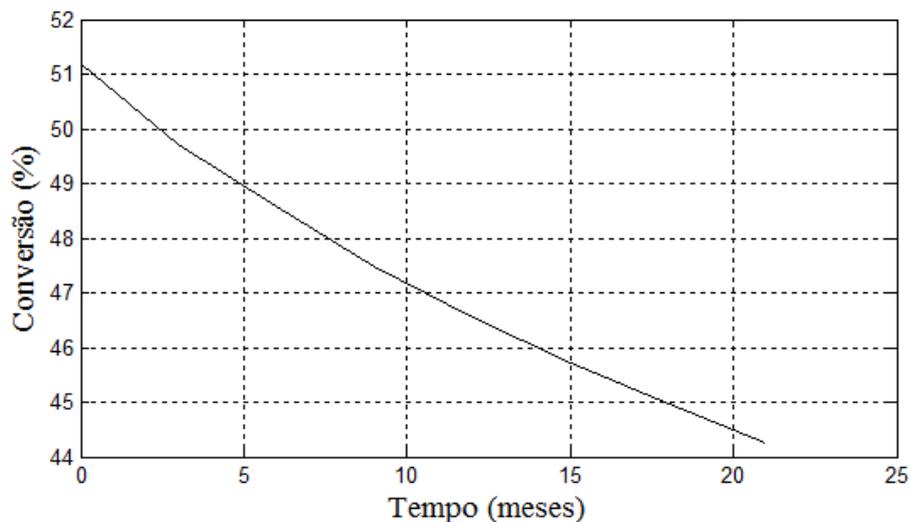
A Figura 28 mostra os fluxos molares dos principais componentes na saída do reator, o fluxo molar de EDC aumenta de 42,30 mol/s no início da operação para 48,18 mol/s ao final da operação, ao contrario dos fluxos molares de MVC e HCl que diminuem de 43,61 mol/s e 43,91 mol /s no início do processo para 37,90 mol/s e 38,08 mol/s ao final da operação, respectivamente.

Figura 28 – Fluxo molar da saída dos principais componentes em função do tempo de operação.



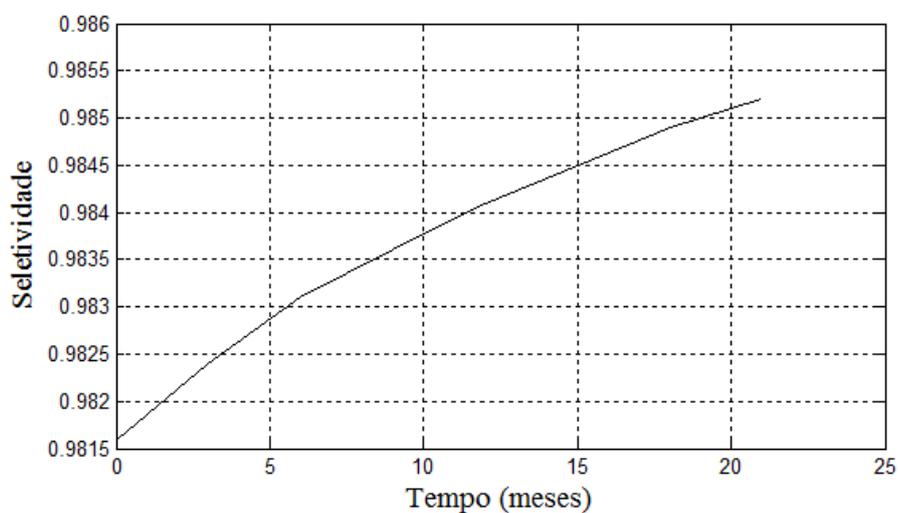
Devido à redução do tempo de residência o EDC tem menos tempo para reagir no interior do reator resultando em uma diminuição na conversão de 51% no início do processo para 44% no final da operação como pode ser observado na Figura 29.

Figura 29 – Conversão de EDC em função do tempo de operação.



Ao contrário da conversão observa-se um leve aumento da seletividade no craqueamento de EDC do início ao final da operação, indicando que uma quantidade menor de subprodutos é formada ao longo do tempo como mostrado na Figura 30.

Figura 30 – Seletividade em função do tempo de operação.



4.3. Modelo III

4.3.1 Malha

A malha estruturada do reator foi construída no software Icem 13.0 possuindo 1036408 elementos hexaédricos, as Figuras 31 a 34 mostram detalhes da malha. As regiões de entrada, curvas e saída do reator foram refinadas para captar melhor os detalhes do escoamento, enquanto que nos trechos retos do reator optou-se por elementos de malha de tamanhos maiores para viabilizar a simulação.

Figura 31 – Malha da entrada do reator.

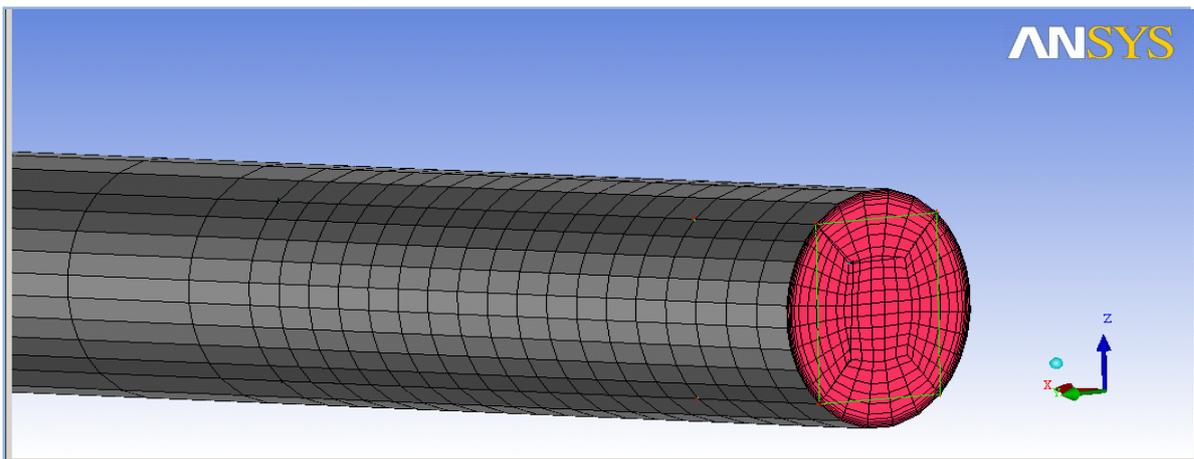


Figura 32 – Malha da secção reta da tubulação.

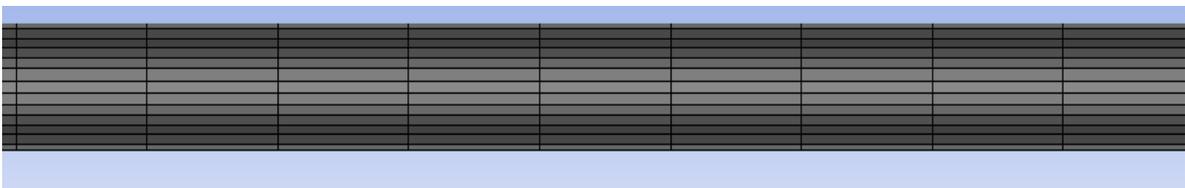


Figura 33 – Malha das curvas do reator de craqueamento.

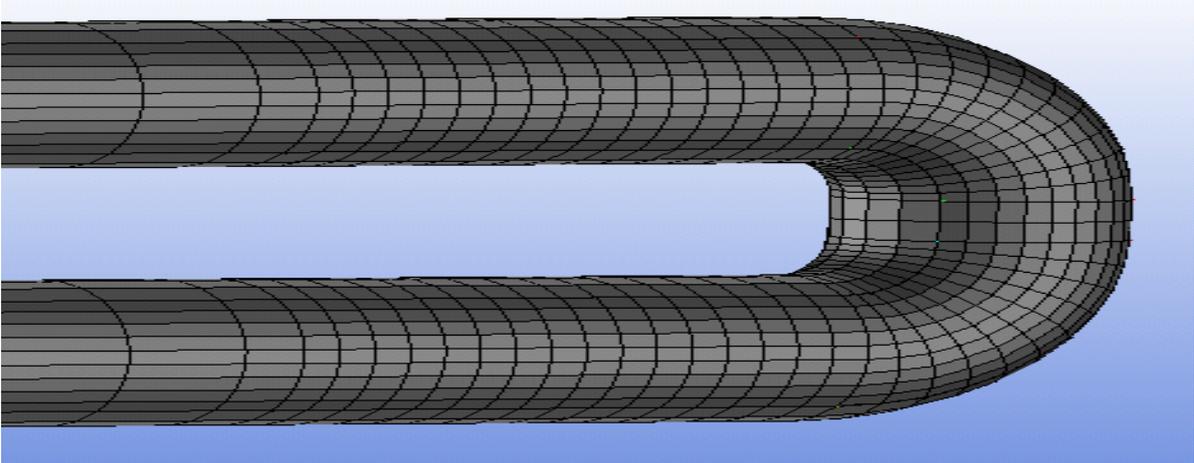
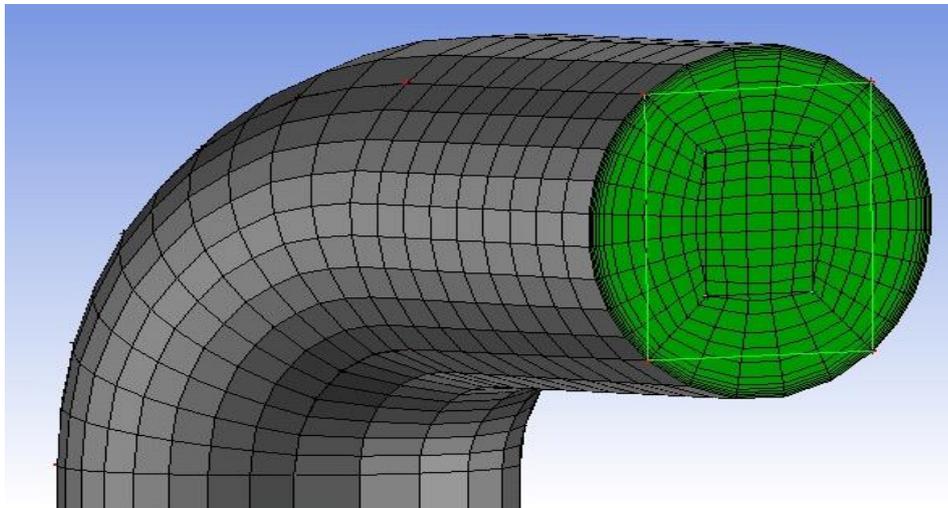


Figura 34 – Malha da saída do reator de craqueamento de EDC.



4.3.2 Análise de convergência do modelo

As Figuras 35 a 38 mostram os resíduos de convergência RMS “*Root mean square*” para as variáveis: massa e momento, transferência de calor, turbulência e fração mássica, respectivamente.

O número máximo de 700 interações foi estipulado a fim de se atingir um resíduo RMS com valor de 10^{-4} .

Figura 35 – Resíduo de momento e massa em função do número de interações.

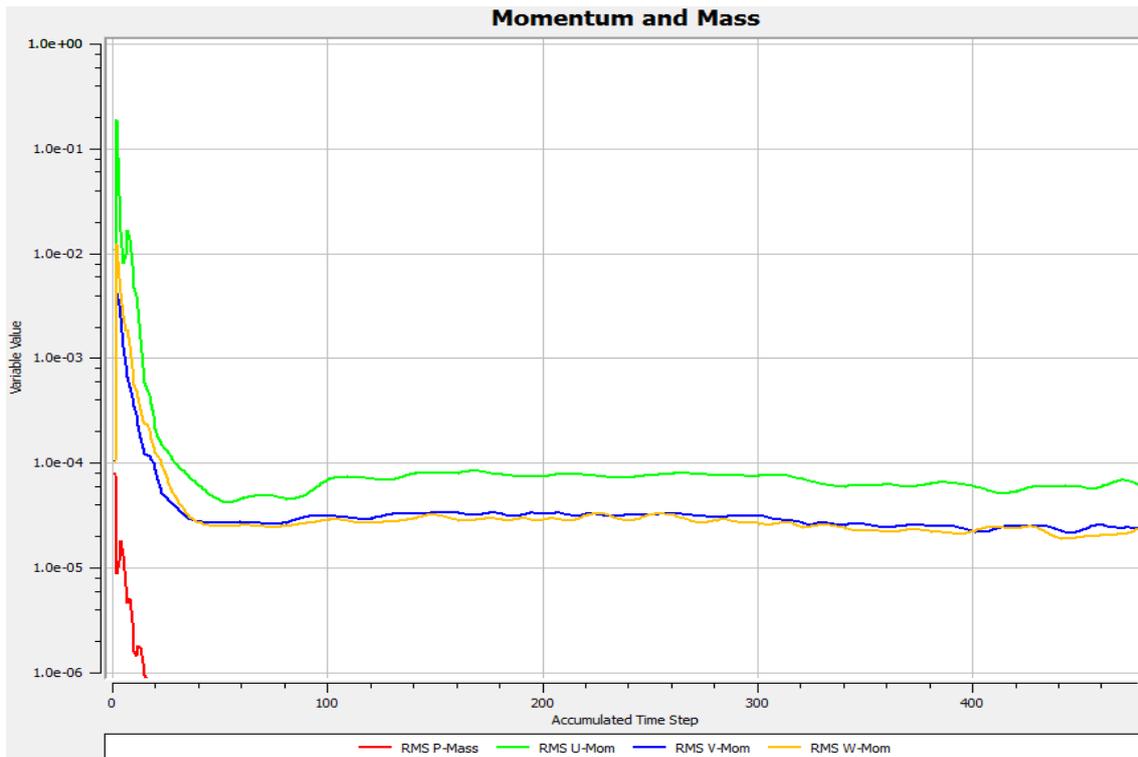


Figura 36 – Resíduo de transferência de calor em função do número de interações.

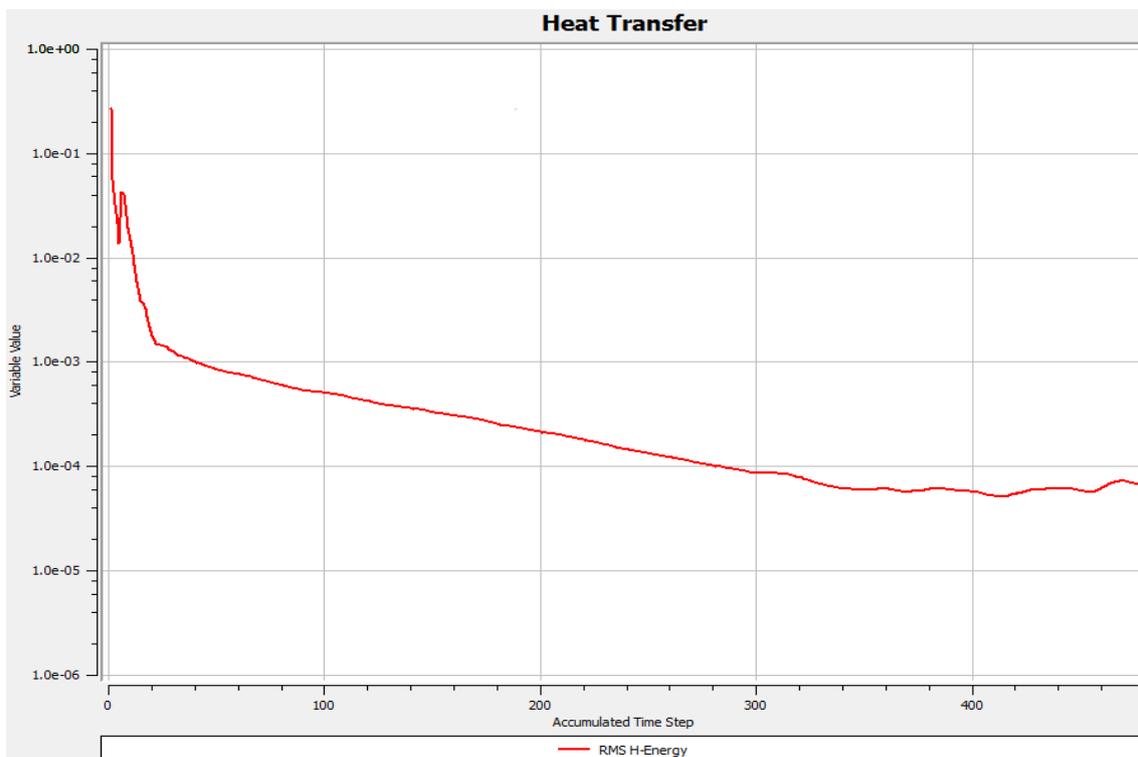


Figura 37 – Resíduo de turbulência em função do número de interações.

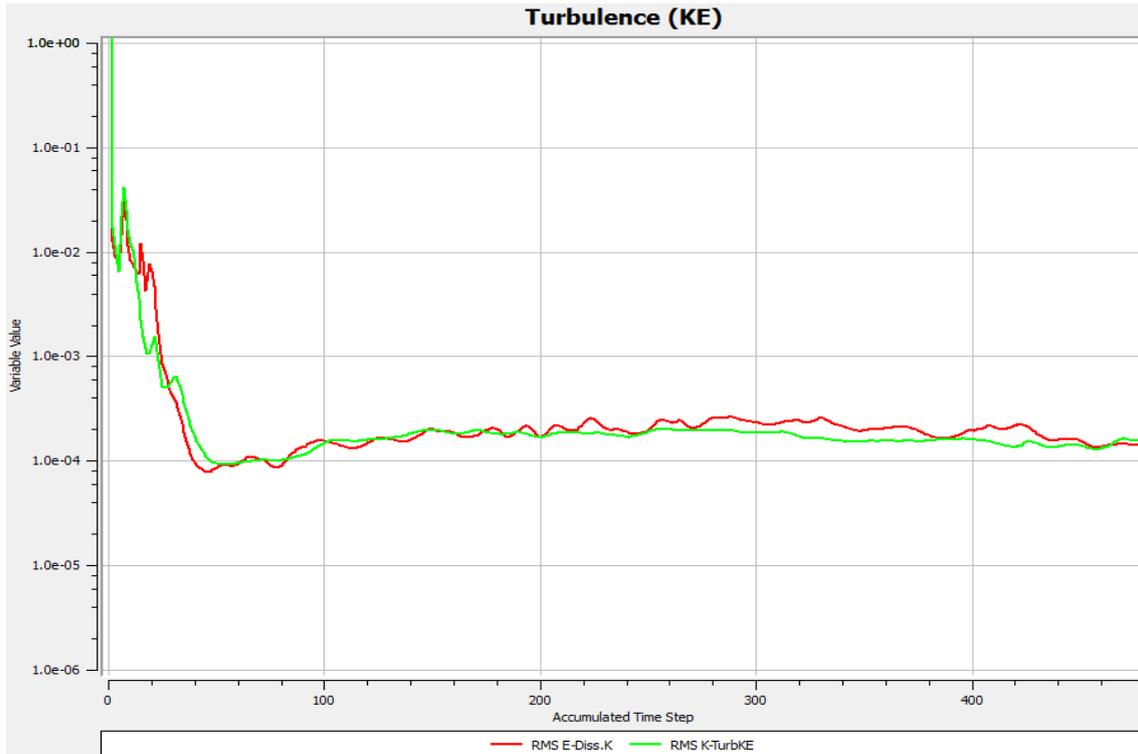
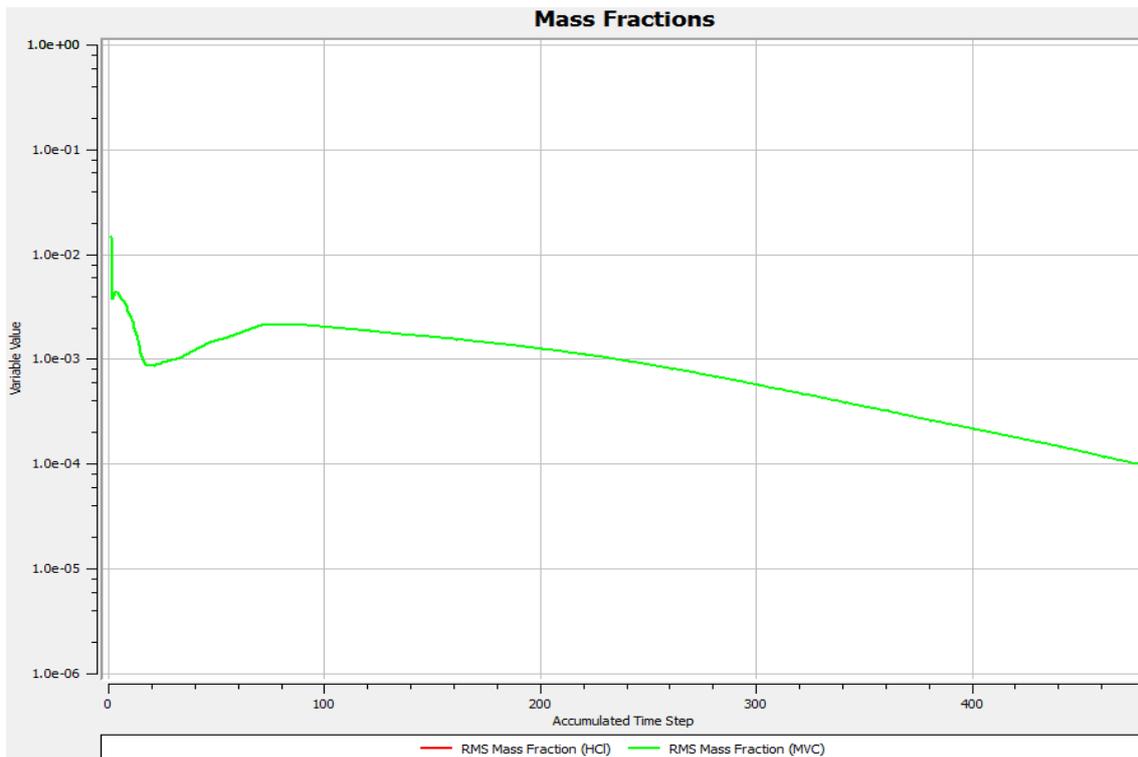


Figura 38 – Resíduo de fração mássica em função do número de interações.



4.3.3 Resultados obtidos

Os perfis de fração mássica para o EDC, MVC e HCl, analisados por um plano que intercepta o centro do reator, são ilustrados nas Figuras 39 a 41. Como mostrado nos modelos unidimensionais, nos primeiros metros o gás de processo é apenas aquecido, sendo o craqueamento de EDC ocorre de maneira efetiva passada esse trecho inicial.

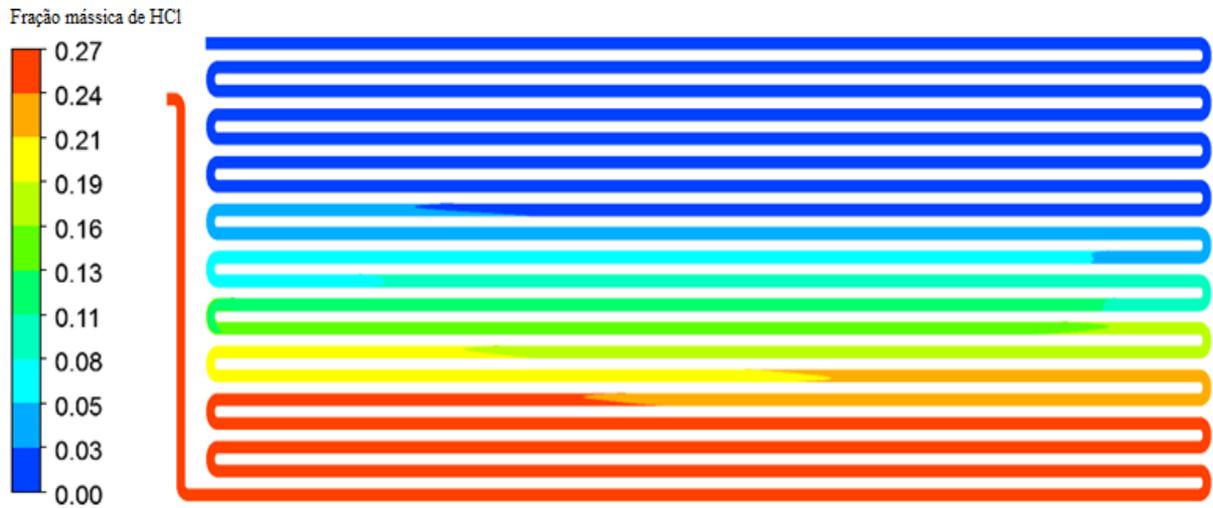
Figura 39 – Fração mássica de EDC ao longo do reator.



Figura 40 – Fração mássica de MVC ao longo do reator.



Figura 41 – Fração mássica de HCl ao longo do reator.



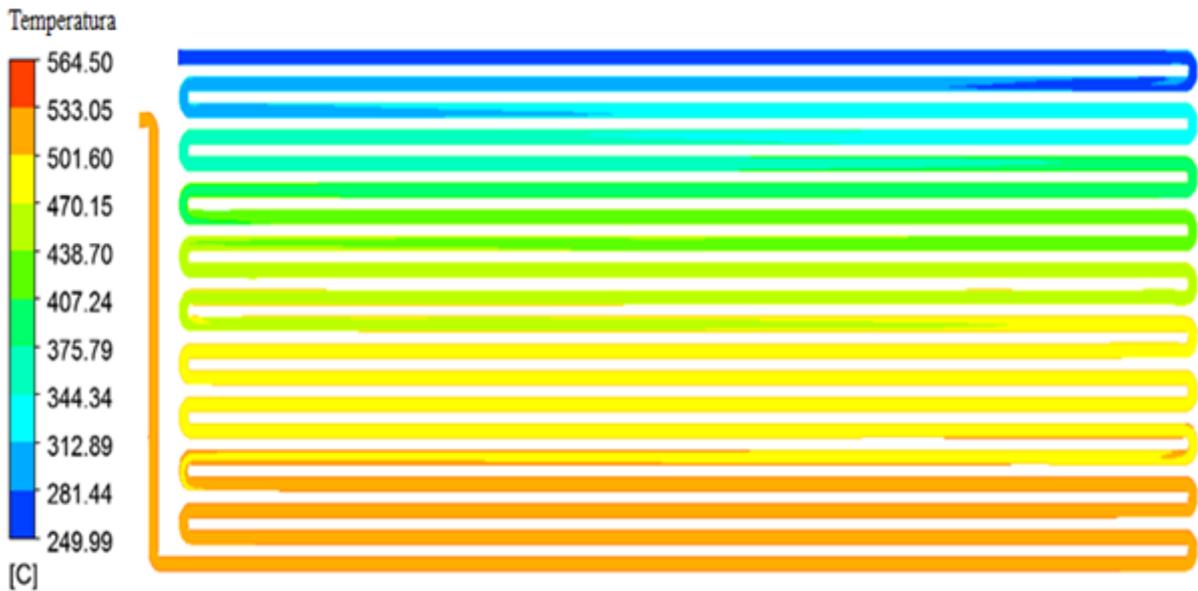
A Figura 42 ilustra a variação de pressão ao longo do reator causada pela perda de carga distribuídas (trecho de tubulação reta) e localizadas (curvas em U). Os resultados estão de acordo com os dados industriais fornecidos pela Tabela 1.

Figura 42 – Pressão ao longo do reator.



A temperatura do gás, sendo uma variável medida na planta é mostrada na Figura 43, estando os resultados obtidos em concordância com o modelo 1 (Figura 11).

Figura 43 – Perfil de Temperatura ao longo do reator.



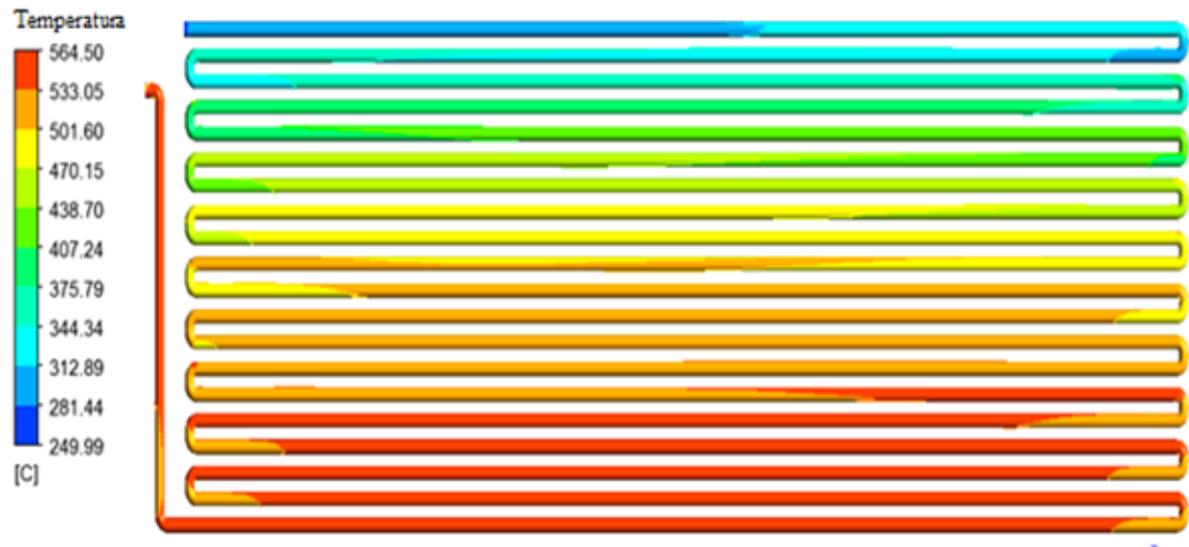
A Figura 44 ilustra detalhes do perfil de temperatura na saída do reator estando compreendido no intervalo entre 533 a 564 °C.

Figura 44 – Perfil de temperatura na saída do reator.



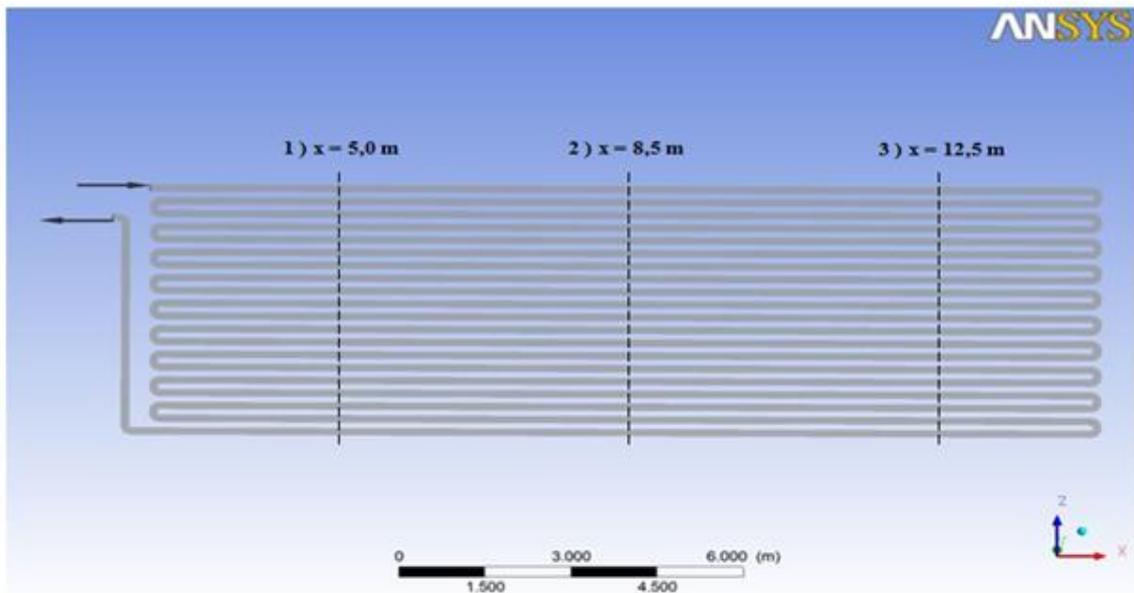
A Figura 45 mostra a temperatura da superfície ao longo do reator, pode-se perceber o comportamento irregular da temperatura com trechos de temperatura mais elevadas alternando com de faixa de temperatura menores.

Figura 45 – Perfil de temperatura na superfície do reator.



Com o objetivo de investigar o comportamento das variáveis na direção radial, sendo apenas os gradientes na direção axial foram considerados nos modelos I e II, três planos ao longo do reator foram traçados para realização do estudo como ilustrado na Figura 46.

Figura 46 – Localização dos planos na geometria.



Os perfis de temperatura e fração mássica de EDC na secção transversal são mostrados pelas Figuras 47 e 48 respectivamente.

Na Figura 47 pode-se observar uma pequena diminuição da fração mássica de EDC na direção radial nos primeiros tubos devido ao fluido não ter atingido a temperatura necessária para iniciar o craqueamento, na medida em que o gás avança ao longo da serpentina o craqueamento inicia de maneira efetiva. Diminuição mais acentuadas da fração mássica de EDC são inicialmente observadas na 8ª secção transversal do plano 1 ($x = 5,0$ m), iniciando a contagem na parte superior da Figura 47.

O comportamento radial da temperatura do reator para os diferentes planos analisados ilustra o aquecimento não uniforme nas secções transversais ao longo do reator, como esperado temperaturas mais elevadas perto da parede com temperaturas menores, próximo ao centro do tubo, como pode ser observado em alguns trechos da Figura 48.

A distribuição da velocidade na direção radial é ilustrada na Figura 49, pode-se verificar o aumento da velocidade à medida que o fluido avança isso ocorre devido ao aumento da temperatura e da ocorrência da reação de craqueamento que causam uma expansão da mistura gasosa ao longo do reator.

Figura 47 – Perfil de fração mássica de EDC na secção transversal em diferentes planos ao longo do reator.

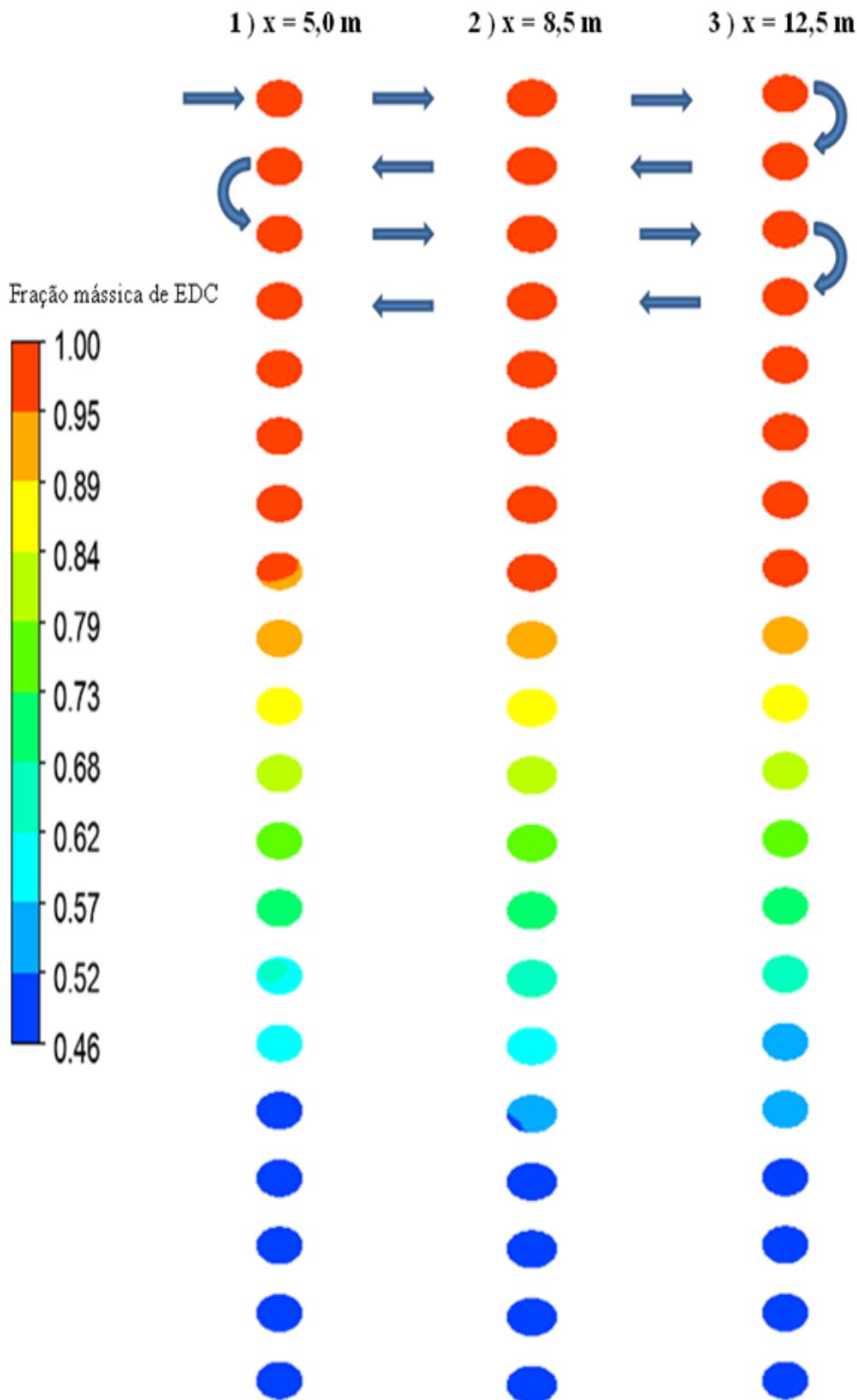


Figura 48 – Perfil de temperatura na secção transversal em diferentes planos ao longo do reator.

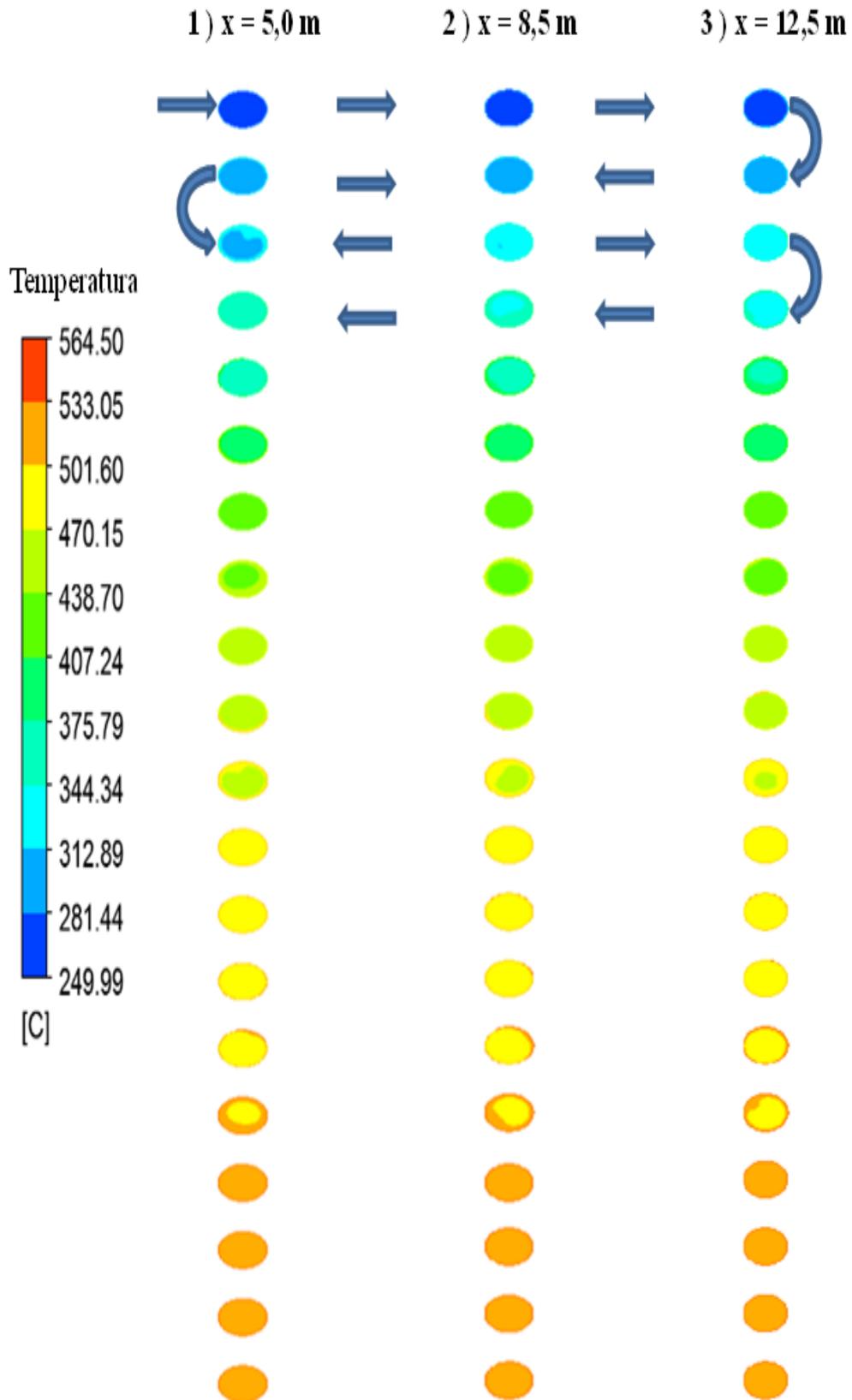
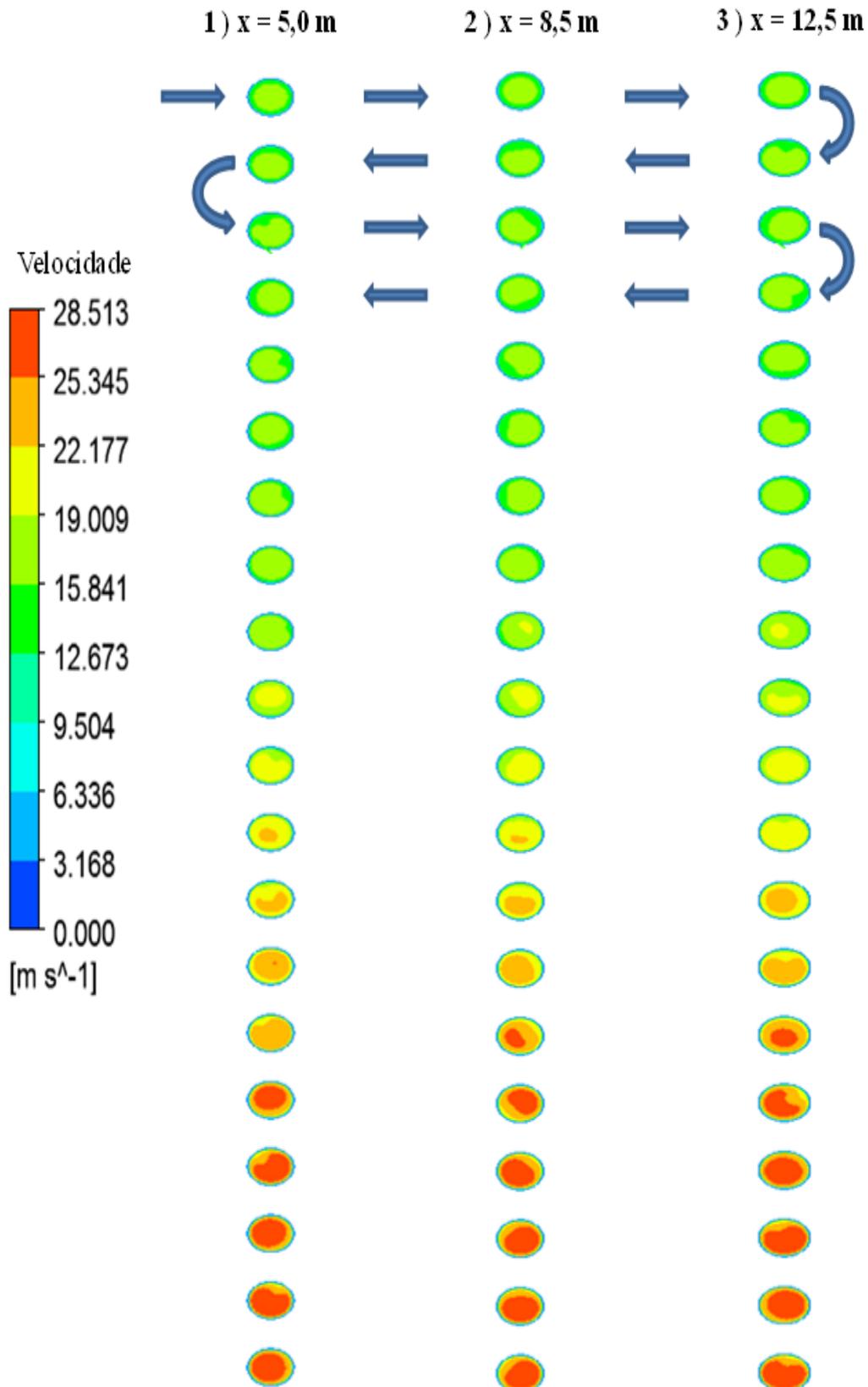


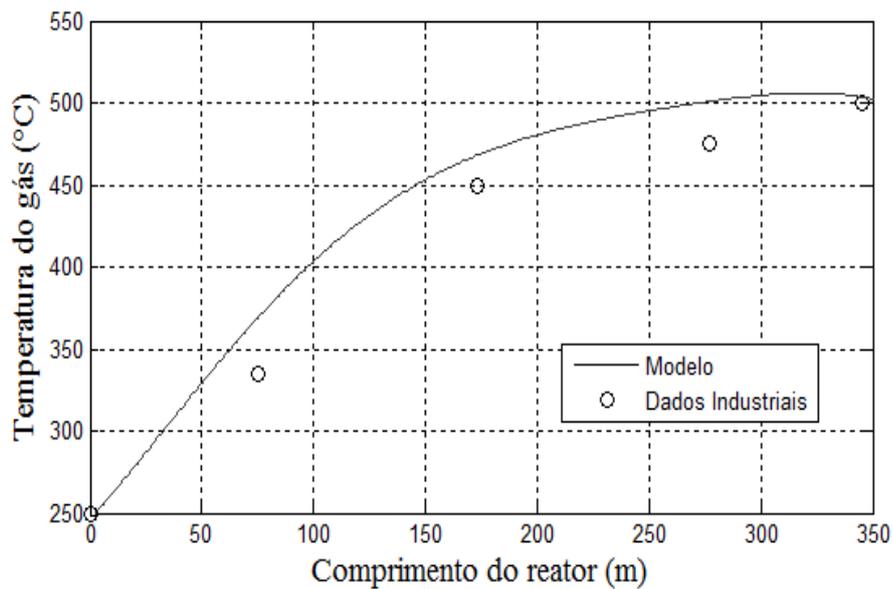
Figura 49 – Perfil de velocidade na secção transversal em diferentes planos ao longo do reator.



Com o objetivo de obter uma melhor visualização dos resultados, possibilitando também uma melhor comparação com os dados industriais disponíveis, gráficos de linha das principais variáveis ao longo do reator são ilustradas nas Figuras 50 a 52.

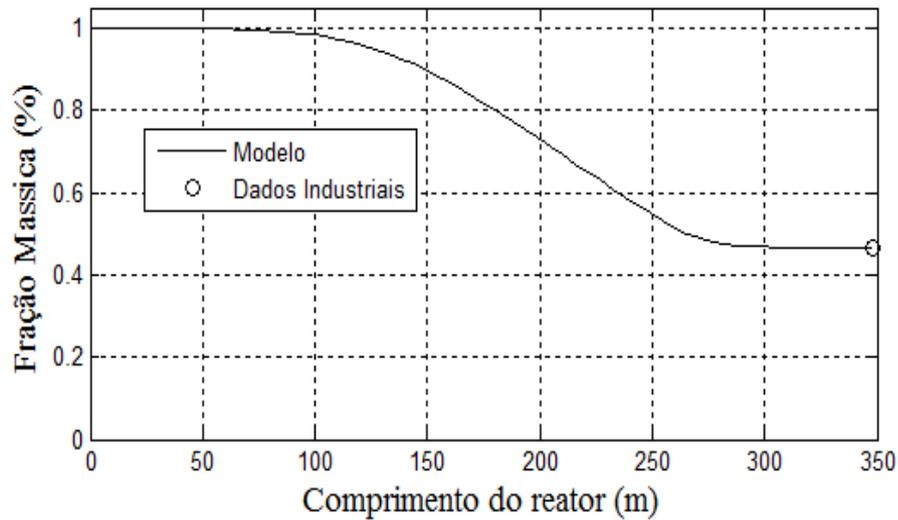
Na Figura 50 pode-se verificar que o perfil de temperatura do gás teve uma aderência satisfatória em relação aos dados industriais, com temperatura na saída do reator muito próxima dos dados industriais fornecidos.

Figura 50 – Temperatura do gás de processo ao longo do reator.



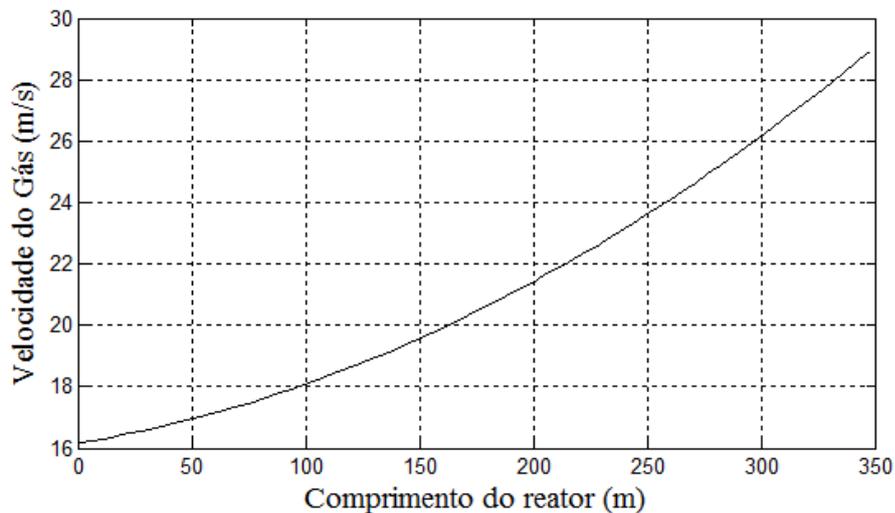
A Figura 51 fornece uma informação mais quantitativa do comportamento da fração mássica de EDC ao longo do reator, nos últimos metros do reator observa-se um período onde a diminuição da fração mássica quase não varia, esse fato ocorre devido à temperatura alcançar um equilíbrio e a redução da concentração de EDC no meio reacional.

Figura 51 – Fração mássica de EDC ao longo do reator.



Na primeira parte do reator a velocidade é acelerada porque o volume do gás se expande com o aumento da temperatura, como a reação de craqueamento é uma reação de decomposição à medida que a pirólise do EDC inicia-se ocorre um aumento fluxo molar total, acarretando em um aumento ainda maior na velocidade do gás em relação ao período de aquecimento como mostrado na Figura 52.

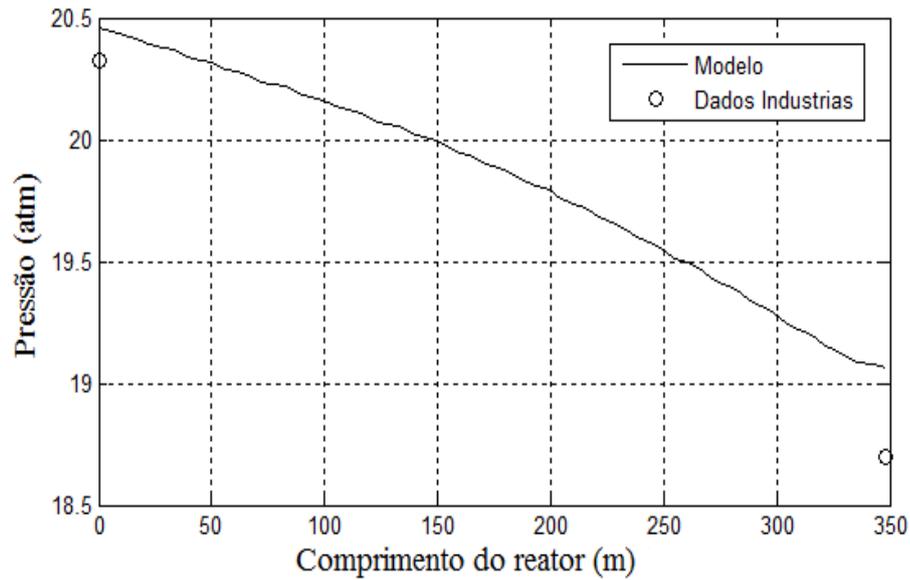
Figura 52 – Velocidade do gás ao longo do reator.



A pressão ao longo do reator é mostrada na Figura 53, como observado perfil similar ao mostrado na Figura 17 foi obtido, com queda de pressão mais acentuada nas curvas. A

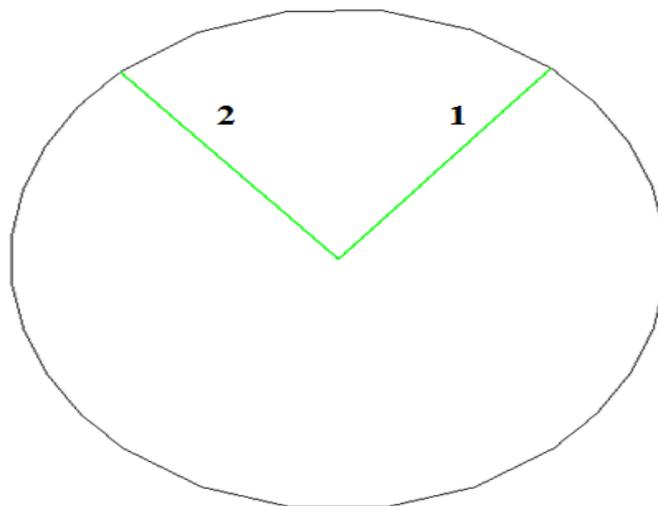
divergência de valores entre os dados industriais e o modelo é mínima sendo seu erro relativo percentual de 0,69 % e 1,9 % para as pressões de saída e entrada, respectivamente.

Figura 53 – Queda de pressão ao longo do reator.



Os perfis radiais na saída do reator foram analisados de maneira quantitativa, para isso duas linhas radiais foram criadas como ilustrada na Figura 54.

Figura 54 – Linhas Radiais na saída do reator.



As Figuras 55 a 57 ilustram o comportamento radial da temperatura, fração mássica, pressão e velocidade, respectivamente, avaliadas na saída do reator tomando como origem o centro do tubo ($r = 0$). Diferenças de temperaturas entre o centro do tubo e a parede foram de $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as linhas 1 e 2, respectivamente, como mostrado na Figura 55 indicando uma diferença acentuada quando comparada com o perfil radial da fração mássica de EDC que mostrou uma variação mínima como mostrado na Figura 56.

Figura 55 – Perfil radial de temperatura.

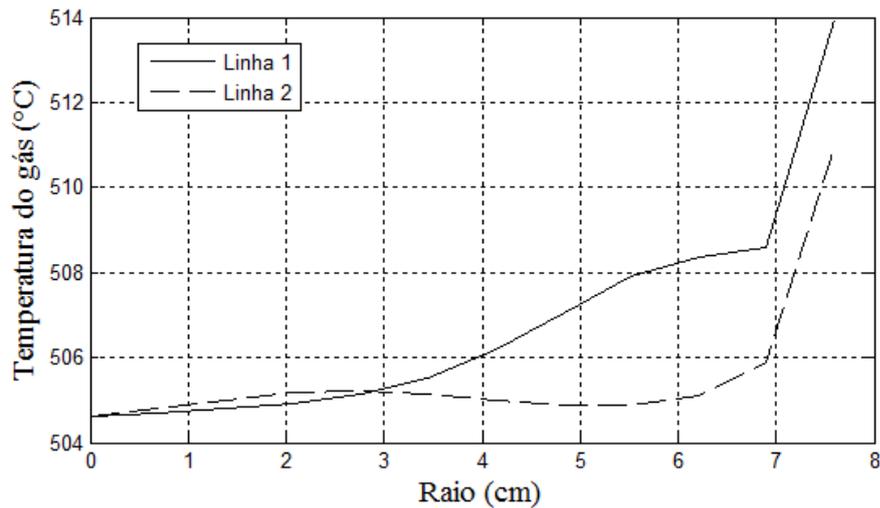
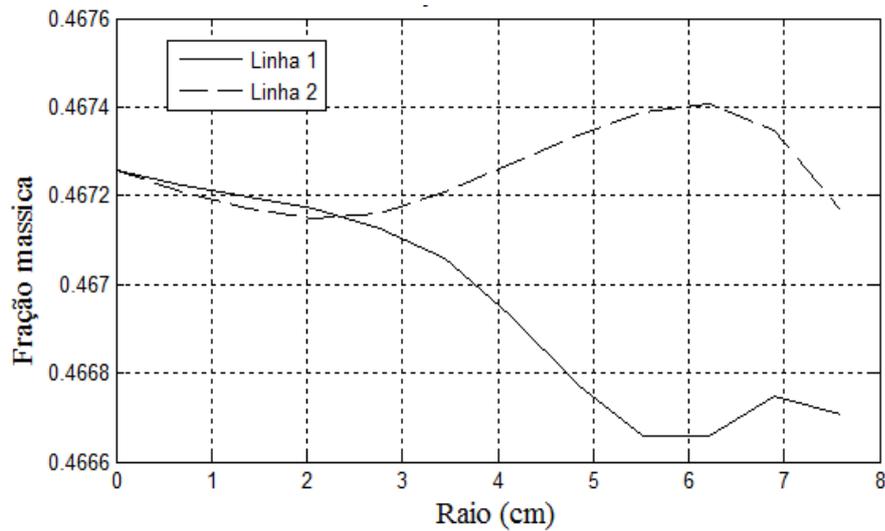
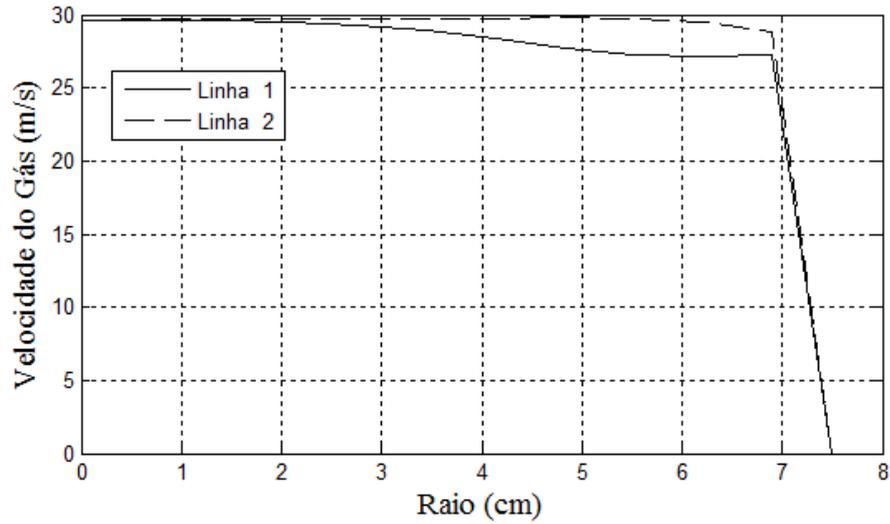


Figura 56 – Perfil de fração mássica de EDC na direção radial.



A Figura 57 ilustra a distribuição de velocidade na direção radial, devido ao escoamento possui elevado números de Reynolds ($Re = 3,618010^6$) o perfil de velocidade radial é uniforme estando em concordância com os perfis previstos pela lei de potência para escoamento turbulento em tubos lisos circulares como descrito em Bird et al. (2002).

Figura 57 – Perfil de velocidade na direção radial.



CONCLUSÃO

Neste presente trabalho a modelagem e simulação de um reator de craqueamento térmico de EDC foi realizada com êxito obtendo resultados satisfatórios quando comparado com alguns dados industriais disponíveis.

O modelo I foi de fundamental importância para a estruturação do algoritmo servindo como base para a formulação dos modelos II e III.

O modelo II forneceu uma excelente estimativa do impacto da formação de coque nas variáveis de processo. O tempo de campanha alcançado pelo modelo coincide com o tempo médio de campanha do forno em estudo. A cinética reacional utilizada proposta por Schirmeister et al. (2009) mostrou-se adequada, possibilitando estimar a formação dos principais subprodutos dentre eles o de maior interesse o coque .

O modelo III desenvolvido utilizando técnicas de CFD sendo de fundamental importância, pois possibilitou a análise do comportamento das variáveis em estudo na direção radial. Distribuições radiais de concentração de EDC analisadas em diferentes pontos do reator apresentaram um comportamento mais uniforme do que a velocidade e temperatura.

As variáveis radiais analisadas em gráficos de linha na saída do reator mostraram que apenas a temperatura apresentou variação significativa na direção radial. A velocidade radial na saída do reator possui comportamento idêntico ao perfil da lei de potência que oferece resultados altamente precisos para escoamento turbulento em tubos.

A simulação do reator em CFD em escala industrial fornece mais informações sobre a dinâmica dos fluidos assim como o comportamento reacional do forno, servindo de orientação para a concepção e melhoria do projeto de fornos de craqueamento térmico de EDC.

Os modelos desenvolvidos nesse trabalho servem como ponto de partida para estudo de otimização de fornos industriais de craqueamento térmico, possibilitando também simular mudanças no processo sem a necessidade de realização de experimentos em escala de laboratório ou piloto, reduzindo assim os custos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Incluir a modelagem da câmara de combustão nos modelo II e III, a fim de se estudar o impacto dos gases de combustão no processo de craqueamento de EDC.
- Inserir uma cinética reacional que englobe a formação de subprodutos dentre eles o coque no modelo em CFD com a finalidade de se estudar as suas taxas de formação.
- Realizar a modelagem dinâmica do reator utilizando como ponto de partida os modelos desenvolvidos nesse trabalho.
- Avaliar o impacto de aditivos como o CCl_4 afim de aumentar a conversão de EDC.
- Estimar uma relação entre a taxa de deposição de coque e sua taxa de formação.
- Investigar a influência de outros precursores como cloropreno na cinética de formação de coque.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANSYS, Inc. ANSYS CFX-Solver Theory Guide, 2009.

Berreni, M.; Wang, M. Modelling and dynamic optimization of thermal cracking of propane for ethylene manufacturing. *Computers & Chemical Engineering*, vol. 35, p. 2876-2885, 2011.

Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N. *Transport Phenomena*. 2 ed. John Wiley & Sons. 2002.

Borsa, A. G. Industrial Plant/Laboratory Investigation and Computer Modeling of 1,2-Dichloroethane Pyrolysis. Ph.D. Dissertation, Colorado School of Mines, Golden, CO, 1999.

Borsa, A. G.; Herring, A. M.; McKinnon, J. T.; McCornick, R. L.; Ko, H.G. Coke and Byproduct Formation during 1,2 Dichloroethane Pyrolysis in a Laboratory Tubular Reactor. *Industrial Engineering Chemistry Research*; vol. 40, p. 2428-2436, 2001.

Choi, B. K.; Oh, S.; Kim, W.; Yi, J. Simulation of the Effect of CCl₄ on the Ethylene Dichloride Pyrolysis Process. *Industrial Engineering Chemistry Research*; vol. 40, p. 4040-4049, 2001.

Dente, M. E.; Ranzi, E.M.; Goossens, A. G. Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO). *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 3, p.61-75, 1979.

Ferreira, H. S. Modelagem e simulação do craqueamento térmico do 1,2- dicloroetano Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, 1999.

Froment, G.F.; Bischoff, K.B.; *Chemical Reactor Analysis and Design*, New York, Wiley, 1979.

Habibi, A.; Merci, B.; Heynderickx, G.J. Impact of radiation models in CFD simulations of steam cracking furnaces. *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 31 p. 1389–1406, 2007.

Hernandez, Y. R. A. A model for the prediction of olefin production and coke deposition during thermal cracking of light hydrocarbons, Dissertação (mestrado em engenharia Química), Universidade Nacional de Colombia, 2012.

Howlett, K. E. The Pyrolysis of 1:2-Dichloroethane, *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 48, p.25-34, 1952.

IHS Chemical, Economia e Produção de MVC. disponível em: <http://www.ihs.com> acessado em: 19 de fev. 2014

Incropera, F. P., Dewitt, D. P., Bergman, T. L., Lavine, A. S. *Introduction to Heat Transfer*, 5th Edition, John Wiley & Sons, 2007.

Jones, W. P., and B. E. Launder, "The Prediction of Laminarization with a Two-Equation Model of Turbulence," *A M J*, **15**, 301 (1972).

Lee, K. Y. Numerical simulations of the pyrolysis of 1, 2 dichloroethane. *KSME International Journal*, Vol. 16, p. 102-108, 2002.

Li, C. ;Hu, G. ;Zhong,W. ;He,W.;Du, Wenli; Qian, F.; Coke Deposition Influence Based on a Run Length Simulation of a 1,2-Dichloroethane Cracker. *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 52 (49), 17501-17516, 2013.

Li, C. ;Hu, G. ;Zhong,W. ;Hui, C.; Qian,F.; Comprehensive Simulation and Optimization of an Ethylene Dichloride Cracker Based on the One-Dimensional Lobo–Evans Method and Computational Fluid Dynamics. *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 52 (49), 17501-17516, 2012.

Mochida, I.; Tsunawaki, T.; Sotowa, C.; Korai,Y.; Higuchi, K. Coke produced in the comercial pyrolysis of Ethylene Dichloride into Vinyl Chloride. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 35, n. 10, p. 3803 – 3807, 1996.

Panjanornpon, C.; Limpanachaipornkul, P.; Charinpanitkul, T. 2012. Control of coupled PDEs–ODEs using input–output linearization: Application to a cracking furnace. *Chemical Engineering Science*, v.75, p. 144–151.

Plehiens, P. M.; Geert, C.R.; Froment, G. F. Simulation of the Run Length of an Ethane Cracking Furnace. *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol.29, p. 636-641, 1990.

Ranzi, E.; Dente, M.; Rovaglio, M.; Faravelli, T.; Karra, S. B. Pyrolysis and Chlorination of Small Hydrocarbons, *Chemical Engineering Communication*, Vol. 117, p. 17-39. 1992.

Schirmeister, R.; Kahsnitz, J.; Trager, M. Influence of EDC Cracking Severity on the Marginal Costs of Vinyl Chloride Production. *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol.48, p. 2801–2809, 2009.

Smith, J. M.; Van Ness H. C.; Abbott , M. M. *Introdução à termodinâmica da Engenharia*, 7ª Edição, p. 74 -76, 2007.

Sundaram, K. M.; Froment, G. F. Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane. *Chemical Engineering Science*, Vol.34, p. 635–644, 1979.

Xingying, L.; Chunming, X.; Jinsen, G.; Hongmei, Z. A New Mathematical Simulation Approach for Thermal Cracking Furnace Studies. *Petroleum Science*, Vol.2, 2004.

Oliveira Junior, J. M. Modelagem e simulação de fornos de craqueamento de 1,2-dicloroetano: Determinação da conversão. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Campina Grande. 2008.

APÊNDICE I

Publicações

- ❖ OLIVEIRA ,T. C. L. ; ALVES , J. J. N. ; NETO, A. T. P. **Modelagem e Simulação de um Reator de Craqueamento de 1,2-Dicloroetano.** XX Congresso Nacional de Engenharia Química (COBEQ), 2014.

- ❖ OLIVEIRA ,T. C. L. ; NETO, A. T. P.; ALVES , J. J. N. ; OLIVEIRA JR., J.M. **Impacto da Formação de Coque na Produção do Monômero Cloreto de Vinila.** XXXV Ibero Latin American Congress on Computational Methods in Engineering (CILAMCE), 2014.

ANEXO I

Tabela 3 – Dados industriais de temperatura do gás.

Posição na zona de radiação (m)	Temperatura (°C)
0	245
79	335
182	450
286	475
348	495

Fonte: Oliveira Junior (2008).

Tabela 4 – Dados industriais de temperatura da superfície do reator.

Posição na zona de radiação (m)	Temperatura (°C)
0	372,50
79	485,0
182	507,50
286	530,00
348	533,750

Fonte: Oliveira Junior (2008).

Tabela 5 – Dados industriais de pressão.

Posição na zona de radiação (m)	Pressão (atm)
0	20,32
348	18,7

Fonte: Oliveira Junior (2008).

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos utilizados para os modelos I e II.

Parâmetros	Valores
K	$1,1510^7 \text{ s}^{-1}$
E_a	120750 J/mol

Fonte: Panjanpornpon et al.,2012.

Tabela 7 – Compostos e espécies radicais do modelo reacional.

Número	Composto	Abreviação
1	1,2-dicloroetano	EDC
2	Monocloreto de Vinila	VCM
3	Ácido clorídrico	HCl
4	Triclorometano	CHCl ₃
5	Tetracloroeto de carbono	CCl ₄
6	Cloreto de etila (C ₂ H ₅ Cl)	EC
7	1,1-dicloroetano (C ₂ H ₄ Cl ₂)	1,1
8	1,1,2-tricloroetano	1,1,2
9	1,1,1,2-/1,1,2,2- tetracloroetano	1,1,1,2
10	1,1-/cis-/trans-dicloroeteno (C ₂ H ₂ Cl ₂)	Di
11	Tricloroetileno (C ₂ HCl ₃)	Tri
12	1-/2-cloropreno (C ₄ H ₅ Cl)	CP
13	Acetileno (C ₂ H ₂)	C ₂ H ₂
14	Benzeno (C ₆ H ₆)	C ₆ H ₆
15	3,4- diclorobuteno	C ₄ H ₆ Cl ₂
16	Coque	C
17	Cl•	R1
18	CH ₂ Cl-CH ₂ •/CH ₃ -CHCl•	R2
19	CH ₂ Cl-CHCl•	R3
20	CHCl ₂ -CH ₂ •	R4
21	CH ₂ Cl-CH•/CH ₂ -CCl•	R5
22	CH ₂ Cl-CCl ₂ •/CHCl ₂ -CHCl•	R6
23	CHCl ₂ -CCl ₂ •/CHCl ₃ -CHCl•	R7
24	CCl ₃ •	R8

Fonte: Schirmeister, 2009.

Tabela 8 – Cinética reacional e dados cinéticos.

Número	Reações	Fator de frequência [(cm ³ /mol) ⁿ⁻¹ s ⁻¹]	n	Energia de ativação E _a (kJ/mol)
1	EDC → R1 + R2	5,9x10 ¹⁵	1	342
2	CCl ₄ → R1 + R8	2,2x10 ¹²	1	230
3	EDC + R1 → HCl + R3	1,3x10 ¹³	2	7
4	EDC + R5 → VCM + R3	1,2x10 ¹³	2	34
5	EDC + R2 → EC + R3	1,0x10 ¹²	2	42
6	EDC + R4 → 1,1 + R3	5,0x10 ¹¹	2	45
7	EDC + R6 → 1,1,2 + R3	2,0x10 ¹¹	2	48
8	EDC + R7 → 1,1,1,2 + R3	1,0x10 ¹¹	2	56
9	EDC + R8 → CHCl ₃ + R3	1,0x10 ¹²	2	63
10	VCM + R1 → R4	9,1x10 ¹⁰	2	0
11	VCM + R1 → HCl + R5	1,2x10 ¹⁴	2	56
12	VCM + R5 → CP + R1	5,0x10 ¹¹	2	31
13	VCM + R4 → C ₄ H ₆ Cl ₂ + R1	2,0x10 ¹⁰	2	30
14	VCM + R2 → EC + R5	3,0x10 ¹¹	2	61
15	R3 → VCM + R1	2,1x10 ¹²	1	84
16	R5 → C ₂ H ₂ + R1	5,0x10 ¹⁴	1	90
17	R6 → Di + R1	2,0x10 ¹³	1	70
18	R7 → Tri + R1	2,5x10 ¹³	1	70
19	EC + R1 → HCl + R2	1,7x10 ¹³	2	4
20	1,1 + R1 → HCl + R4	1,2x10 ¹³	2	6
21	1,1,2 + R1 → HCl + R6	1,7x10 ¹³	2	15
22	1,1,1,2 + R1 → HCl + R7	1,7x10 ¹³	2	17
23	CHCl ₃ + R1 → HCl + R8	1,6x10 ¹³	2	14
24	CCl ₄ + R5 → Di + R8	5,0x10 ¹¹	2	33
25	CCl ₄ + R4 → 1,1,2 + R8	1,0x10 ¹²	2	33
26	CCl ₄ + R6 → 1,1,1,2 + R8	5,0x10 ¹¹	2	33
27	R2 + R1 → VCM + HCl	1,0x10 ¹³	2	13
28	R3 + R1 → Di + HCl	1,0x10 ¹³	2	12
29	R6 + R8 → Di + CCl ₄	1,0x10 ¹³	2	13
30	2C ₂ H ₂ + R5 → C ₆ H ₆ + R1	1,0x10 ¹⁴	2	20
31	C ₂ H ₂ + 2 R1 → 2C + 2 HCl	1,6x10 ¹⁴	2	70

Fonte: Schirmeister, 2009.

Tabela 9 – Capacidades caloríficas dos componentes

Composto	A	B	C
EDC	37,275	$1,4410^{-1}$	$1,0410^{-5}$
VCM	17,193	$1,4610^{-1}$	$-6,4310^{-5}$
HCl	29,244	$-1,2610^{-3}$	$1,1210^{-6}$
CHCl_3	22,487	$-1,9810^{-1}$	$-2,1710^{-3}$
CCl_4	19,816	$3,3310^{-1}$	$-5,0510^{-3}$
EC	35,946	$5,2310^{-2}$	$-2,0310^{-4}$
1,1	17,438	$2,1910^{-1}$	$-2,0110^{-3}$
1,1,2	28,881	$2,4910^{-1}$	$-1,7610^{-3}$
1,1,1,2	23,827	$3,5910^{-1}$	$-3,9110^{-4}$
Di	17,438	$1,5010^{-1}$	$-2,1010^{-4}$
Tri	40,879	$1,6210^{-1}$	$-1,03910^{-1}$
CP	20,268	$3,1410^{-1}$	$-2,4210^{-4}$
C_2H_2	19,360	$1,1510^{-1}$	$-1,2410^{-4}$
C_6H_6	-31,368	$4,7510^{-1}$	$-8,5210^{-4}$
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$	50,561	$2,2810^{-1}$	$-4,3410^{-5}$
C	7,0784	$2,2810^{-1}$	$-7,7810^{-6}$
R1	5,1355	$7,010^{-4}$	$-5,010^{-7}$
R2	6,7	$3,1210^{-2}$	$-1,010^{-5}$
R3	10,439	$2,9110^{-2}$	$-1,010^{-5}$
R4	9,0143	$3,3810^{-4}$	$-1,010^{-5}$
R5	10,150	$1,5710^{-2}$	$5,010^{-6}$
R6	13,721	$2,9510^{-2}$	$-1,010^{-5}$
R7	13	$2,9410^{-2}$	$-1,010^{-5}$
R8	12,559	$1,1810^{-2}$	$-5,010^{-6}$

Obs.: Composto moleculares (J/molK) e Compostos radicais (cal/molK)

Tabela 10 – Entalpia de formação dos componentes

Composto	H _f
EDC	-32,33*
VCM	4,67*
HCl	-22,06*
CHCl ₃	-24,6*
CCl ₄	-22,89*
EC	-111,71**
1,1	-129,91**
1,1,2	-138,49**
1,1,1,2	-151,06**
Di	-0,84**
Tri	-0,98*
CP	73,01**
C ₂ H ₂	54,35*
C ₆ H ₆	19,79*
C ₄ H ₆ Cl ₂	-64,40**
C	0*
R1	28,99*
R2	22,235*
R3	13,15*
R4	19,44*
R5	63,11*
R6	12,84*
R7	12,84*
R8	19**

* H_f (kJ/mol) e ** H_f (kcal/mol)

Tabela 11 – Viscosidade dos principais componentes

Composto	A	B	C
EDC	1,0210 ⁻⁴	3,1810 ⁻⁵	4,1910 ⁻⁹
VCM	-6,0710 ⁻⁴	3,910 ⁻⁵	-8,4010 ⁻⁹
HCl	-9,11810 ⁻⁴	5,5510 ⁻⁵	1,1210 ⁻⁸

Obs.: μ (cP)

Tabela 12 – Condutividade Térmica dos principais componentes

Composto	A	B	C
EDC	6,8210 ⁻³	4,0010 ⁻⁵	3,1910 ⁻⁸
VCM	-7,6410 ⁻³	5,8410 ⁻⁵	2,4010 ⁻⁸
HCl	-1,1910 ⁻³	4,4810 ⁻⁵	2,110 ⁻⁸

Obs.: K (W/mK)