

# MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE CRAQUEAMENTO DE 1,2-DICLOROETANO.

T. C. L. de OLIVEIRA<sup>1</sup>, J. J. N. ALVES<sup>1</sup> e A. T. P. NETO<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Pós-Graduação em Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: tallescaio@hotmail.com

**RESUMO** – O monômero cloreto de vinila, matéria prima usada para a obtenção do policloreto de vinila, é produzido comercialmente em larga escala através da decomposição térmica do 1,2-dicloroetano em um reator tubular inserido em um forno industrial. Este trabalho consiste no desenvolvimento de um modelo pseudo-estacionário unidimensional acoplado a um esquema reacional simplificado envolvendo espécies moleculares e radicais. O principal problema enfrentado na operação é a formação de uma camada de coque no interior do reator que limita o tempo de operação do forno. O modelo possibilita estimar o tempo de produção e o comportamento das variáveis do processo como: pressão, temperatura, conversão e taxa de formação de coque. Os resultados obtidos estão em concordância com dados industriais disponíveis. O presente trabalho possibilita a realização de testes no processo sem a necessidade de utilização de unidade piloto.

## 1. INTRODUÇÃO

O monômero cloreto de vinila (MVC) é a matéria prima base para a fabricação de policloreto de vinila utilizado para uma grande variedade de finalidades na indústria. O MVC é produzido comercialmente em larga escala através da decomposição térmica do 1,2-dicloroetano (EDC) em fornos de pirólise.

De acordo com Borsa (1999) os 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 e pressões de operação entre 10-20 atm.

Um forno de pirólise de EDC como ilustrado pela Figura 1 consiste de uma grande fornalha isolada revestida com tijolos refratários e com queimadores montados nas paredes laterais para conseguir a temperatura de operação desejada.

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.

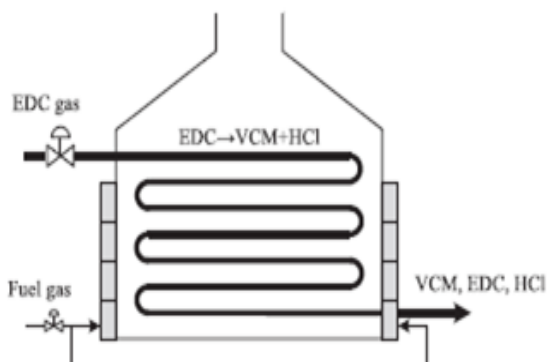


Figura 1- Processo de pirólise.  
Fonte: Panjanpornpon *et al.*, 2012.



Figura 2 - Vista interna do forno.

A reação global que descreve este processo é dada por:



No entanto, a cinética da reação descrita acima envolve centenas de reações envolvendo radicais livres, mas apenas um número limitado delas são responsáveis pela maior parte do fluxo molar do sistema, as reações secundárias são a de maior interesse, pois causam a maioria dos problemas nos reatores industriais.

O principal problema na operação do forno é a formação de uma camada de coque sobre a parede interna do tubo acarretando em uma diminuição do fluxo de calor para o meio reacional e também em um aumento da queda de pressão ao longo do reator.

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

### 3. MODELO MATEMÁTICO

No desenvolvimento do modelo foram feitas as seguintes considerações:

- Gradiente radial desprezível.
- Comportamento de gás ideal.
- Sem efeitos na região de entrada hidrodinâmica e térmica.
- Estado pseudo-estacionário em relação à deposição de coque.

### 3.1. Balanço Material

O balanço material em estado estacionário, para um componente  $i$ , pode ser escrito de acordo a Equação 2.

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

A espessura do coque é determinada como mostrado na Equação 3.

$$\delta = \frac{r_c \Delta t}{\rho_c} \quad (3)$$

### 3.2. Balanço de Energia

O balanço de energia no estado estacionário para um reator tubular é dado pela Equação 4.

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

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 1 (Incropera *et al.*, 2007).

Tabela 1 – Resistências térmicas

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

A taxa transferência de calor total segundo Incropera *et al.*, (2007) é dada pela Equação 5. A configuração da geometria do modelo é ilustrada na Figura 3.

$$Q = \frac{T_a - T}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4} \quad (5)$$

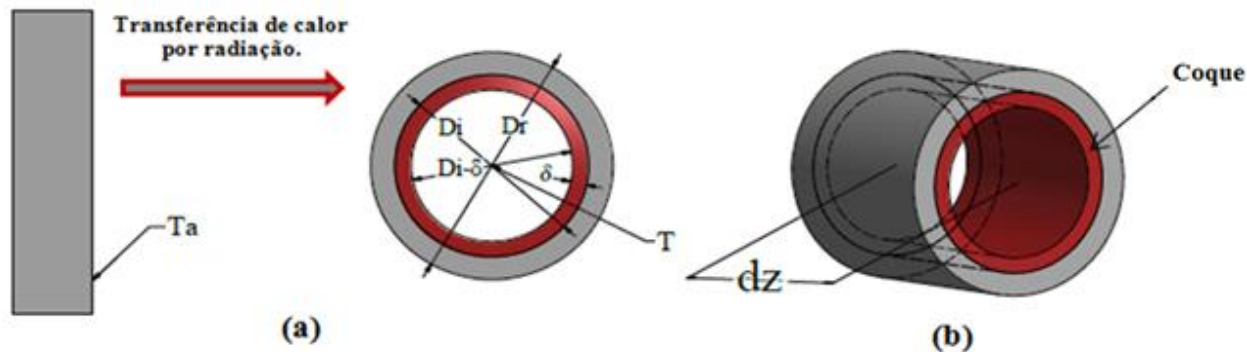


Figura 3 – (a) Esquema do processo de transmissão de calor no reator. (b) Parte diferencial do reator.

### 3.3. Balanço de Momento

O balanço de momento proposto por Froment *et al.* (1979) é dado pela Equação 6.

$$\frac{dP}{dz} = \frac{\frac{d}{dz}\left(\frac{1}{M_m}\right) + \frac{1}{M_m}\left(\frac{1}{T}\frac{dT}{dz} + Fr\right)}{\frac{1}{M_m P} - \frac{P}{G^2 RT}} \quad (6)$$

### 3.4. Esquema Reacional

Um esquema reacional envolvendo 31 reações e 24 espécies sendo 16 moleculares e 8 radicais proposto por Schirmeister *et al.* (2009) foi implementado. No modelo reacional é assumido que o acetileno ( $C_2H_2$ ) é único precursor de coque.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil de conversão é mostrado na Figura 4, uma conversão de 50% é alcançada na saída do reator estando em concordância com o dado industrial disponível.

O acúmulo de coque com o tempo de operação do forno reduz o tempo de residência e, consequentemente, a conversão como ilustrado na Figura 5.

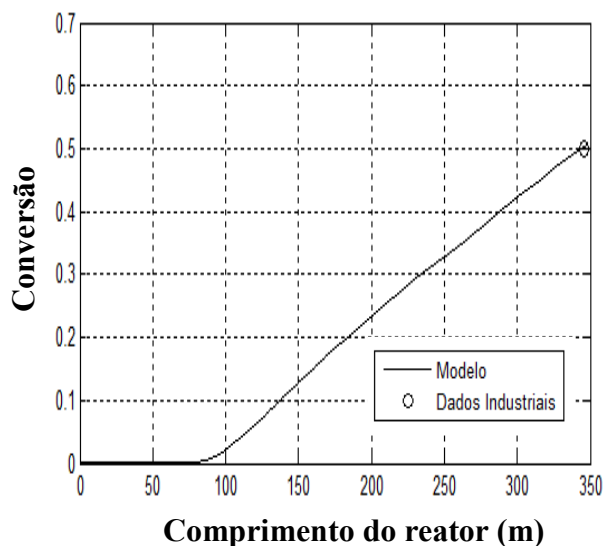


Figura 4 – Conversão ao longo do reator no instante  $t = 0$  h.

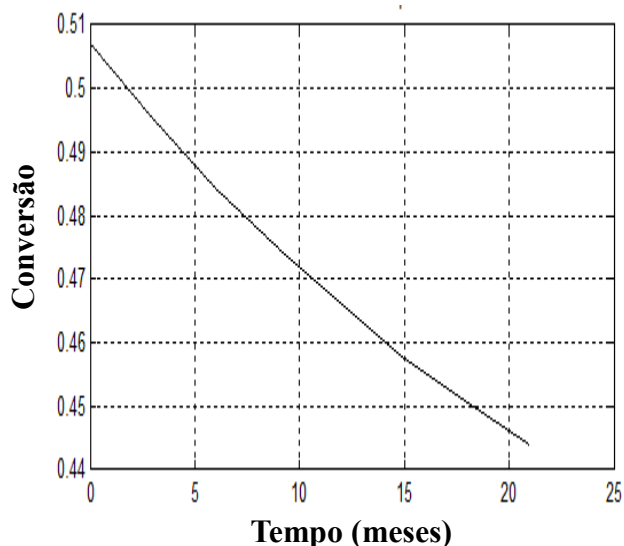


Figura 5 – Conversão ao longo do tempo de operação.

As Figuras 6 e 7 ilustram os perfis da temperatura do gás e da superfície do reator, respectivamente. Observa-se que o gás é aquecido rapidamente nos primeiros 100 metros do reator onde não ocorrem reações de craqueamento. A partir deste ponto a temperatura aumenta lentamente porque a maior parte do calor é utilizado no craqueamento térmico de EDC.

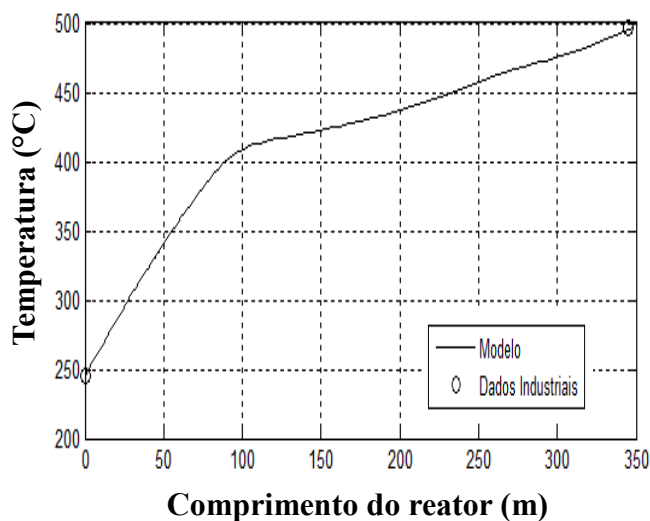


Figura 6 – Perfil de temperatura do gás no instante  $t = 0$  h.

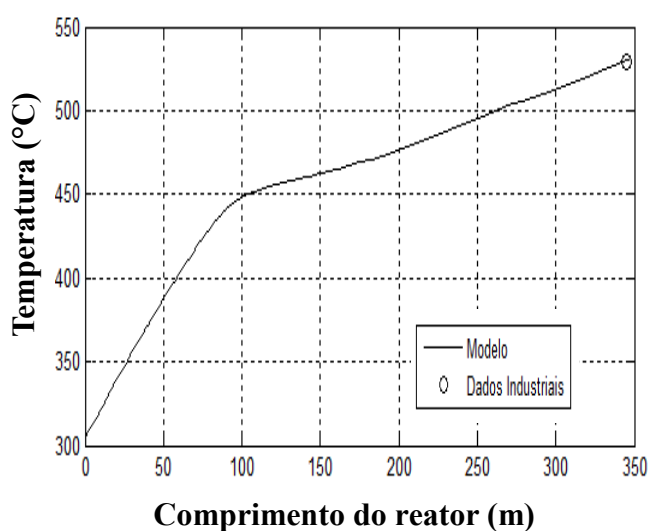


Figura 7 – Perfil de temperatura na superfície no instante  $t = 0$  h.

O perfil de pressão ao longo do reator é mostrado na Figura 8. Cada degrau corresponde a uma curva em formato U do reator onde a perda de carga é mais acentuada. O acúmulo de coque causa um aumento na queda de pressão como pode ser observado pela Figura 9.

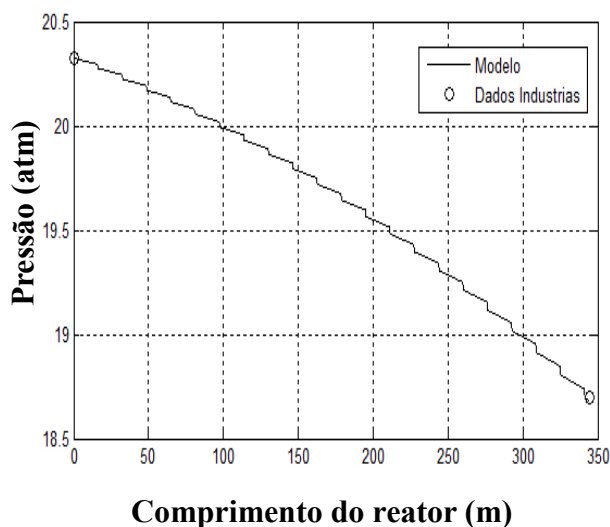


Figura 5 – Perfil de temperatura do processo no instante  $t = 0$ .

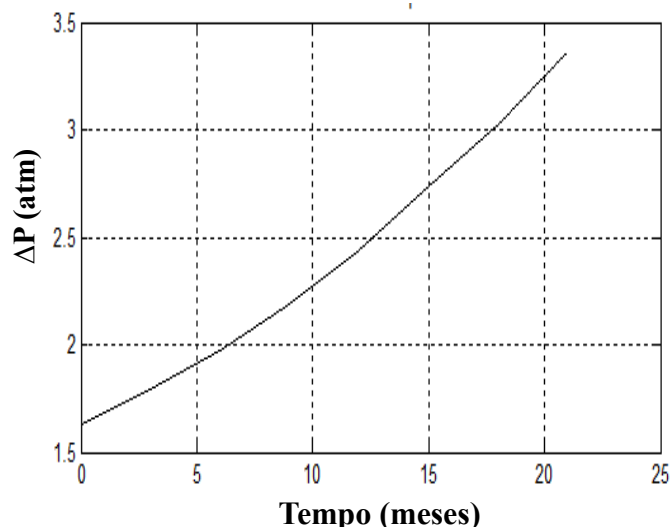


Figura 6 – Perfil de temperatura ao longo do tempo.

A Figura 10 ilustra o impacto que a formação de coque causa no diâmetro do reator, afetando a transferência de calor como mostrado na Figura 11 e, conseqüentemente, as condições de operação.

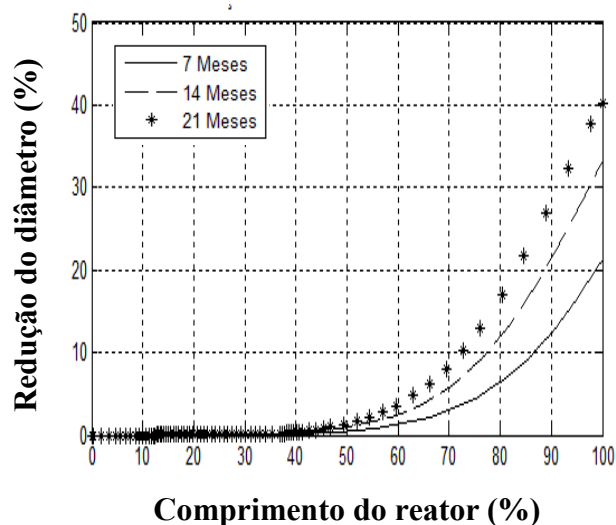


Figura 10 – Perfil de redução do diâmetro para diferentes tempos de operação.

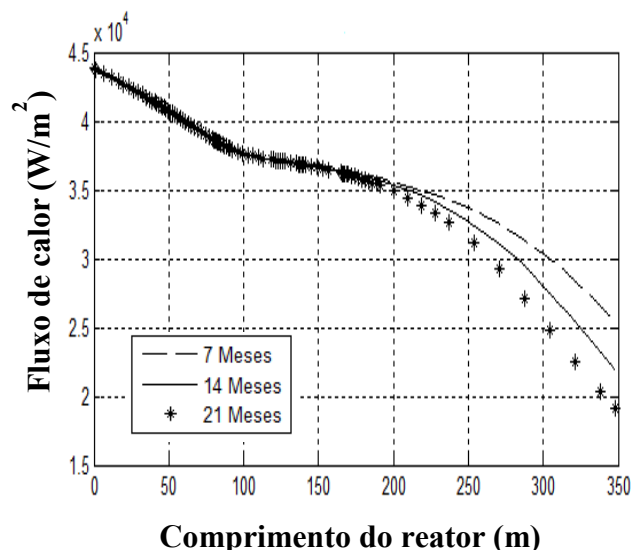


Figura 11 – Perfil de fluxo de calor para diferentes tempos de operação.

A Figura 12 mostra a evolução da temperatura máxima da superfície externa do reator com o tempo de operação. Esse efeito ocorre devido ao aumento da resistência térmica causada pelo acúmulo de coque. A formação de coque inicia-se de forma significativa na metade do reator como mostrada na Figura 13, sendo reduzida ao longo do tempo devido a uma menor taxa de formação de acetileno, o precursor de coque.

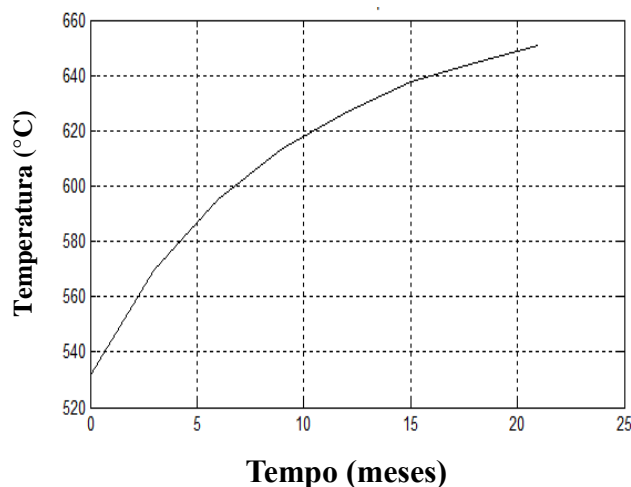


Figura 12 – Temperatura máxima superfície externa em função do tempo.

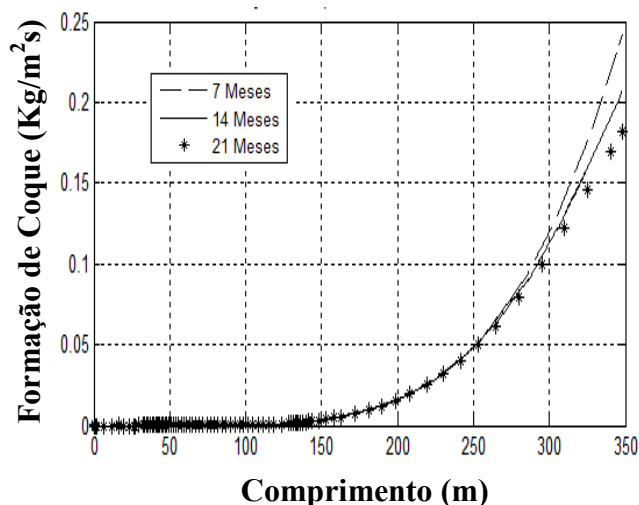


Figura 13 – Perfil de formação de coque para diferentes tempos de operação.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho a modelagem e a simulação de craqueamento térmico de EDC em um reator tubular foi implementado com êxito no Matlab®. Os efeitos indesejados acarretados pela formação de coque foram previstos via simulação, proporcionando um melhor entendimento do seu impacto nas variáveis do processo e consequentemente uma boa estimativa do tempo de operação.

O modelo pode ser utilizado para otimizar o processo de pirólise de EDC para diversas condições de alimentação ou de operação, como também pode ser usado como referência para mudanças das variáveis operacionais visando prolongar o tempo de produção do forno.

## 6. NOMENCLATURA

- $D_r$  Diâmetro externo do reator. (m)
- $D_i$  Diâmetro interno do reator. (m)
- $C_{pi}$  Capacidade Calorífica. (J/molK)
- $F_i$  Vazão molar. (mol/s)
- $Fr$  Fator fricção. (m<sup>-1</sup>)
- $G$  Fluxo mássico. (kg/m<sup>2</sup>s)

$h_i$	Coeficiente interno de transferência de calor por convecção. (W/m <sup>2</sup> K)
$h_r$	Coeficiente de transferência de calor por radiação. (W/m <sup>2</sup> K)
L	Comprimento do reator. (m)
$M_m$	Massa molecular média. (kg/kmol)
NC	Número de componentes. (-)
NR	Número de reações. (-)
P	Pressão. (atm)
Q	Taxa de transferência de calor. (W)
$r_c$	Taxa de formação de coque. (mol/m <sup>3</sup> s)
$r_j$	Taxa de reação. (mol/m <sup>3</sup> s)
R	Constante dos gases ideais. (J/molK)
$R_b$	Raio de curvatura. (m)
t	Tempo. (s)
$T_a$	Temperatura da parede do Forno. (K)
T	Temperatura interna do Reator. (K)
Z	Coordenada do comprimento do reator. (m)
$\lambda_a$	Condutividade da parede do reator. (W/mK)
$\lambda_c$	Condutividade do coque. (W/mK)
$\rho_c$	Densidade do coque. (Kg/m <sup>3</sup> )
$\delta$	Espessura da parede de coque. (m)
$\Delta H_j$	Entalpia de reação. (J/mol)
$\gamma_{ij}$	Coeficiente estequiométrico. (-)

## 7. REFERÊNCIAS

Schirmeister, R.; Kahsnitz, J.; Trager, M. Influence of EDC Cracking Severity on the Marginal Costs of Vinyl Chloride Production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 48, p. 2801–2809, 2009.

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

Incropera, F. P., Dewitt, D. P., Bergman, T. L., Lavine, A. S. *Fundamentos de transferência de calor e massa*, 6ª Edição, LTC, 2007.

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

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.