



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Aprimoramento de um Modelo para a Simulação Dinâmica de um Forno de Craqueamento de Etano

Autor: Iuri Michel

Orientador: Prof. Dr. André R. Muniz

Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares

Porto Alegre, dezembro de 2015

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Fundamentos Teóricos	2
2.1.1 Breve Descrição de uma Planta de Olefinas	2
2.1.2 Breve Descrição do Funcionamento de um Forno de Pirólise	3
2.2 Pirólise de Etano	4
2.3 Mecanismos de Formação de Coque	6
2.3.1 Coque Catalítico	7
2.3.2 Coque Pirolítico	9
2.3.3 Coque por Condensação	11
2.4 Modelos de Fornos de Pirólise	12
3 Materiais e Métodos	13
3.1 Resumo do modelo	13
3.1.1 Software Utilizado para Modelagem	13
3.1.2 Equações de conservação para o reator	13
3.1.3 Modelo cinético adotado para formação dos principais produtos	15
3.1.4 Modelos para formação de coque pirolítico	16
3.2 Aprimoramento do Modelo	18
3.2.1 Simplificações e generalizações do código	19
3.2.2 Condição Escolhida para Realização dos testes	19
3.2.3 Teste de convergência da solução com o número de elementos de discretização	20
3.2.4 Teste do modelo originalmente proposto com formação de coque aplicando novo número de elementos	20
3.2.5 Correção da taxa cinética utilizando a temperatura em que a interface sólido-gás é encontrada	21
3.2.6 Implementação de diferentes modelos cinéticos para formação e coque disponíveis na literatura	22
3.2.7 Análise da variação da temperatura da parede considerando a taxa de transferência de calor ao longo do tubo constante	22
4 Resultados	22
4.1 Teste do Número de Elementos necessário para obtenção da convergência da solução	23
4.2 Resultados do modelo para a correção da temperatura em que ocorre a formação de coque	25

4.3	Implementação para Diferentes Taxas Cinéticas de Formação de Coque	27
4.4	Análise da sensibilidade do modelo frente a imprecisão da massa específica de coque	29
4.5	Condução de testes mantendo a taxa de calor ao longo da serpentina fixa variando a temperatura da parede	30
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	33
	Referências	34

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus pela vida, pela coragem, pelas conquistas tanto pessoais como profissionais assim como por ter colocado em meu caminho pessoas especiais, que não mediram esforços em me apoiar durante toda essa etapa da minha vida.

Agradeço a minha família, em especial meus pais Ivanete, Ruy e meu irmão Igor por todo amor, sempre acreditando em mim, providenciando desde cedo uma educação de qualidade e sempre me incentivando a seguir em frente.

À minha namorada, Rochele, pelo companheirismo, cumplicidade e carinho em todos os momentos! Muito Obrigado!

Aos professores por todo conhecimento transmitido, dedicação, paciência e amizade. Em especial aos professores André e Rafael que me apoiaram durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos engenheiros e integrantes da Braskem, por todo conhecimento passado, pelo exemplo de profissionais e pela oportunidade de desenvolver um tema tão importante e desafiador como esse.

Aos meus amigos por compartilharem toda a trajetória, com conselhos, suporte e companheirismo por todos esses anos. Um forte abraço!

Resumo

A pirólise de etano é um importante processo na indústria petroquímica que ocorre por meio da passagem de uma mistura de etano e vapor através de uma serpentina (reator), localizada no interior de um forno a gás, com o objetivo de produzir eteno e outras olefinas leves. Reações secundárias indesejáveis ocorrem durante a pirólise e levam a formação de coque (carbono solidificado) sobre a superfície interna do reator. O mesmo causa um aumento na perda de carga e redução na transferência de calor e por isso deve ser retirado periodicamente, sendo este o indicativo do fim de uma campanha do reator. O processo de remoção do coque é uma atividade muito custosa para uma planta industrial e, por essa razão, um modelo que seja útil para prever o perfil de coque formado nos tubos em função das condições de operação é essencial para otimizar gastos da indústria. Desta forma, buscou-se neste trabalho aprimorar um modelo de um forno de etano previamente desenvolvido com a finalidade de melhorar sua capacidade preditiva e eficiência, implementando novas equações de taxa cinética para a formação de coque. Além disso, foram feitas análises para verificar a influência da imprecisão de dados como a massa específica do coque, considerando uma faixa de possíveis valores encontrados na literatura. Utilizou-se o simulador de processos EMSO para realizar os testes. Os resultados obtidos apontaram que é possível melhorar a resposta de parâmetros como a espessura de coque formada e a perda de carga obtida se comparado com dados da literatura e dados típicos de uma planta industrial.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Fluxograma simplificado de uma planta de olefinas. (Fonte: www.gasandoil.com)	2
Figura 2.2: Diagrama simplificado de um forno de pirólise genérico. (fonte: Soledar L., 2015).....	4
Figura 3.1: Segmento do reator para visualização da modelagem do mesmo.....	13
Figura 3.2: Exemplo de modificações realizadas para generalizar o código.....	19
Figura 3.3: Diferentes camadas da tubulação. (BERRENI e WANG, 2011).....	21
Figura 4.1: Estudo do número de elementos avaliando a pressão ao longo do reator.....	23
Figura 4.2: Estudo de convergência analisando a temperatura do gás de processo.	24
Figura 4.3: Estudo de convergência avaliando a fração molar de etano.....	24
Figura 4.4: Perfil de temperatura do reator, onde T_{cq} é a temperatura da interface, T_w da parede e T do gás.....	26
Figura 4.5: O gráfico a) mostra a taxa de formação de coque ao longo do comprimento para a condição 1, e o gráfico b) para a condição 2.	26
Figura 4.7: O gráfico a) Taxa de formação de coque ao longo do comprimento utilizando a cinética de Froment para diferentes tempos ao longo da campanha, gráfico b) Taxa de formação utilizando a cinética de Yancheshmeh.	27
Figura 4.8: Espessura de coque formada. (PLEHIERS e FROMENT, 1987)	27
Figura 4.9: O gráfico a) mostra a queda de pressão ao longo do comprimento utilizando a cinética de Froment, e o gráfico b) Queda de pressão utilizando a cinética de Yancheshmeh.	28
Figura 4.10: Queda de pressão ao longo do comprimento do reator (PLEHIERS e FROMENT, 1987)	28
Figura 4.11: Pressão no último elemento do reator ao longo do tempo	29
Figura 4.12: Perfil de temperatura do gás ao longo do comprimento do reator: a) Cinéticas implementadas no trabalho, b) Obtido por Plehiers (PLEHIERS e FROMENT, 1987);.....	29
Figura 4.13: a) Variação da espessura de coque formado ao longo do comprimento da serpentina para possíveis valores de massa específica; b) Variação da pressão ao longo do comprimento da serpentina para possíveis valores de massa específica.....	30
Figura 4.14: Variação de taxa de troca térmica ao longo do comprimento do reator com a TMT fixada	31
Figura 4.15: Variação da temperatura no último elemento do reator mantendo a taxa de troca térmica constante	32

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Reações para craqueamento molecular de Etano (RANJAN et al., 2012).....	5
Tabela 2.2: Valores dos parâmetros para a formação de coque catalítico (MOHAMADALIZADEH et al., 2008)	8
Tabela 2.3: Parâmetros cinéticos para formação de coque através de radicais livres (extraído de REYNIERS et al., 1994).....	10
Tabela 3.1: Reações e suas respectivas equações da taxa (SUNDARAM e FROMENT, 1977)	15
Tabela 3.2: Fator pré-exponencial e energia de ativação (SUNDARAM e FROMENT, 1977)	16
Tabela 3.3: Constante de equilíbrio das reações (SUNDARAM e FROMENT, 1977).....	16
Tabela 3.4: Fator pré-exponencial e energia de ativação do coque (CAI et al., 2002)	17
Tabela 3.5: Parâmetros estimados para a formação de coque (SUNDARAM e FROMENT, 1979).....	17
Tabela 3.6: Parâmetros cinéticos para o craqueamento de etano (YANCHESHMEH et al., 2013).....	18
Tabela 3.7: Condições Iniciais para as análises	20
Tabela 4.1: Diferença entre o último elemento de diferentes discretizações	25

Lista de Símbolos

X	Precursos de coque
S	Sítios ativos
C	Carbono que se difunde em direção ao cristal do met
C_{cp}	Índice de correção
CS	Carbono produzido na superfície do metal
k_1, k_1', k_2 e k_3	Constante cinética para formação de coque catalítico ($m^2 \cdot mol \cdot s^{-1}$)
e, f, g	Coefficientes estequiométricos formação de coque catalítico
E	Energia de ativação ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
z	Coordenada axial do reator, m
t	Tempo, s
A_c	Área transversal interna do tubo, m^2
A_{cc}	Área da casca cilíndrica, m^2
D	Diâmetro interno da tubulação, m
dt	Diâmetro interno do reator limpo, m
dte	Diâmetro Externo do reator, m
dtc	Diâmetro interno do reator coqueado, m
Espcoque(z)	Espessura da camada de coque, m
F_R	Fator de fricção
F_j	Vazão molar estimada do j-ésimo componente, $mol \cdot h^{-1}$ ou $kmol \cdot s^{-1}$
F_t	Vazão molar total, $mol \cdot h^{-1}$ ou $kmol \cdot s^{-1}$
$(-\Delta H)_i$	Calor da reação i (>0 para exo. e <0 para reações endo.), $kJ \cdot mol^{-1}$
H_j	Entalpia de formação do componente j, $kJ \cdot kmol^{-1}$
K	Coefficiente de transferência de calor, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
K_c	Constante de equilíbrio em unidades de concentração $mol \cdot L^{-1}$
L	Comprimento efetivo dos tubos, m
M_j	Massa molecular do componente j, $kg \cdot kmol^{-1}$
N	Número total de componentes

P_t	Pressão total, atm, bar ou Mpa
q	Fluxo de calor, $\text{kJ.m}^{-2}\text{s}^{-1}$
r_i	Taxa de reação para i-ésima reação, $\text{g.m}^{-2}\text{s}^{-1}$
r_c	Taxa de formação de coque $\text{g.m}^{-2}\text{s}^{-1}$, onde c é a concentração g.s^{-1}
r_{ci}	Taxa de formação de coque do componente i, $\text{g.m}^{-2}\text{s}^{-1}$
R	Constante do gases ideais, $\text{kcal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ou $\text{atm.L.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$
R_e	Número de Reynolds
R_b	Raio da curva
S_{ij}	Coefficiente estequiométrico do componente j na reação i
T	Temperatura do gás no processo em Kelvin
T_w	Temperatura de parede externa do tubo, K
t	Tempo, s
U	Coefficiente global de transferência de calor, $\text{kJ.m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{.L}^{-1}$
u	Velocidade do gás no processo, m.s^{-1}
u_i	Velocidade do gás do processo na direção i (i=z,r), m.s^{-1}
u_m	Velocidade média do gás no processo, m.s^{-1}

Símbolos Gregos

α_c	Fato de conversão ou cinético
α	Fator de forma
ξ_{calc}	Fator de Nekrasov
ρ_g	Densidade da mistura gasosa do processo, kg.m^{-3}
ρ	Massa específica/densidade, kg.m^{-3}
μ	Viscosidade dinâmica, cP

Lista de Abreviaturas e Siglas

COT	<i>Coil Outlet Temperature</i>
TLE	<i>Transfer line Exchanger</i>
TMT	<i>Tube metal temperature</i>
Ndisc	Número de elementos em que o reator é discretizado
NPass	Número de passes que o reator possui
Nvol	Número de elementos em que um passe é discretizado

1 Introdução

O craqueamento térmico de hidrocarbonetos para a produção de olefinas leves, como o eteno e propeno, é um dos processos mais importantes da indústria petroquímica. Eles são a fonte primária da produção de uma grande variedade de polímeros e fibras sintéticas. O processo, conduzido em um forno de pirólise, consiste em uma sequência de reações endotérmicas que ocorrem quando a matéria-prima gasosa (etano, propano) ou líquida (nafta, gás óleo) é alimentada em um reator tubular (uma serpentina) e aquecida na presença de vapor de água.

Atualmente, o craqueamento de etano tem sido discutido como alternativa para flexibilizar a dependência de matérias-primas líquidas como a nafta no mercado interno, tornando a indústria brasileira mais robusta a flutuações do mercado. Além disso, a conversão do etano a eteno é muito superior ao rendimento da nafta, podendo chegar a 80%, tornando-a uma matéria-prima bastante atrativa.

Por outro lado, o etano tem como subproduto de reação o coque, um material carbonáceo sólido que se deposita na superfície interna da serpentina. O aumento da espessura de coque depositado tem consequências que prejudicam o funcionamento do forno, dentre elas: (i) A redução do diâmetro interno dos tubos, aumentando assim a perda de carga ao longo do comprimento do reator e reduzindo, por sua vez, a seletividade em eteno devido ao aumento médio da pressão do reator; ii) Aumento da resistência a transferência de calor, sendo assim necessário um aumento na vazão de gás combustível para garantir que a temperatura do gás seja mantida nas condições adequadas; iii) Possíveis danos na serpentina devido a temperaturas excessivas e corrosão. Quando a temperatura ou pressão do reator atingem valores limites, o reator deve ser tirado de produção temporariamente e submetido ao chamado processo de descoque. Durante o procedimento, o coque é removido através da combustão controlada utilizando uma mistura de vapor e ar, levando-o de volta a condição de reator limpo. Esse processo é bastante custoso pois leva a planta de olefinas a reduzir a produção, além dos gastos com manutenção.

Uma planta que produz olefinas geralmente possui diversos fornos de pirólise. Dessa forma, um modelo matemático que descreva adequadamente o comportamento dinâmico do reator, e preveja precisamente a quantidade de coque formada e consequentemente o tempo necessário até o próximo descoque (chamado de *tempo de campanha*), seria de grande utilidade para otimização do processo. Uma previsão do tempo de campanha em função das condições de operação auxilia a gestão de controle da produção, diminuindo custos de operação e manutenção.

O presente trabalho terá como foco principal o aprimoramento de um modelo matemático de um forno de craqueamento de etano previamente desenvolvido (Soledar, 2015), visando melhorar sua capacidade preditiva, sua eficiência, e a implementação de novos modelos cinéticos para a formação de coque. O modelo foi desenvolvido utilizando o simulador dinâmico EMSO, e sua validação foi realizada através de dados industriais e da literatura.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Fundamentos Teóricos

2.1.1 Breve Descrição de uma Planta de Olefinas

O eteno e propeno, principais produtos da indústria petroquímica, são usualmente produzidos através da reação de pirólise (craqueamento) de matérias-primas, tais como hidrocarbonetos leves (etano e propano), nafta ou gás óleo. Após o craqueamento os gases são direcionados para a seção de fracionamento primário que tem como finalidade condensar o óleo pesado e a gasolina pesada, assim como, recuperar o vapor injetado nos fornos. Esta seção é de fundamental importância para a recuperação energética da planta, utilizando o calor das correntes de óleo, gasolina e água para aquecer diversas correntes da área de compressão e separação criogênica. A corrente gasosa que não foi condensada no fracionamento primário, segue para ser comprimida a fim de vencer a perda de carga imposta pelas colunas de destilação da área de fracionamento (purificação). Essa área também é responsável por condensar hidrocarbonetos líquidos leves e remover gases ácidos através de um tratamento químico com soda, e por fim promover uma completa secagem da corrente. A corrente gasosa, agora denominada gás seco, segue para a separação criogênica e purificação dos principais produtos da planta (eteno e propeno), até atingir a especificação desejada pelo cliente. A corrente de etano, oriunda da torre de separação de eteno e etano, é posteriormente enviada para fornos de reciclo que tem por finalidade craquear o etano para aumentar a produção de eteno (Soledar, 2015). A Figura 2.1 mostra o processo simplificado de uma planta petroquímica de olefinas.

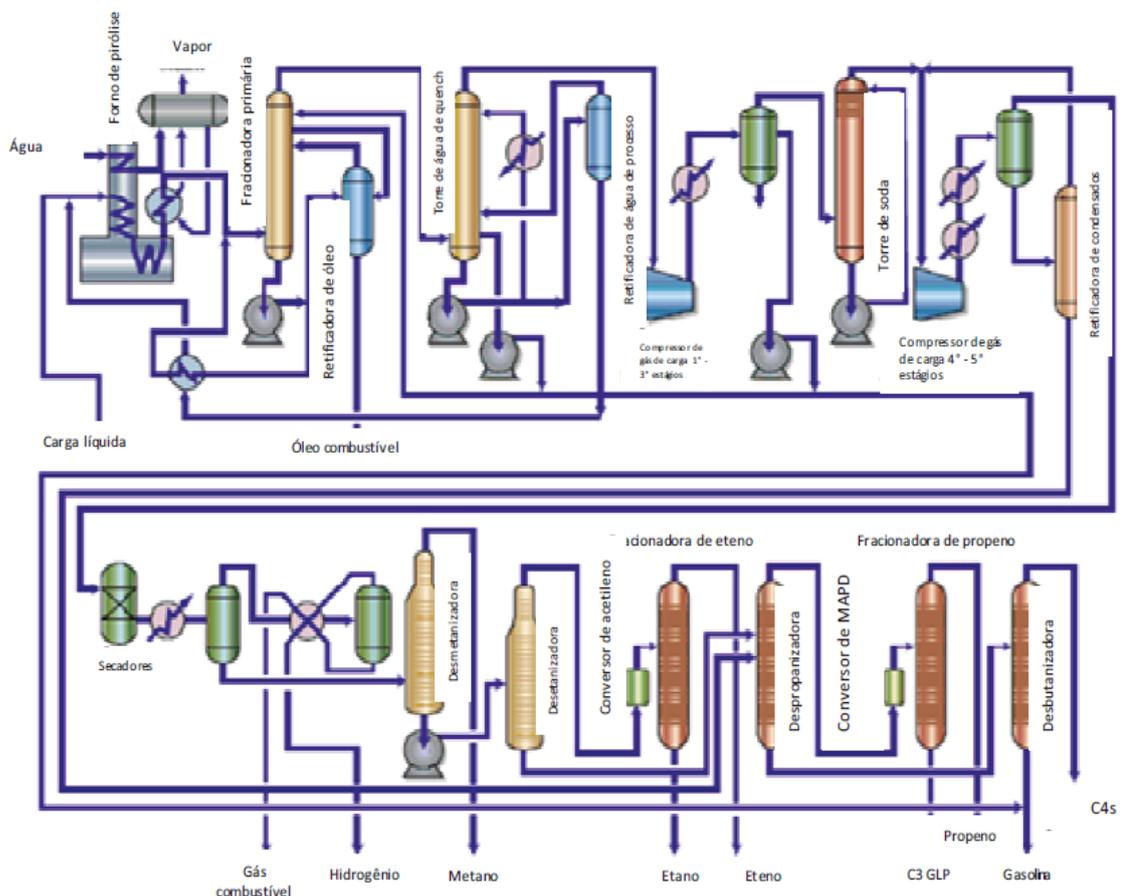


Figura 2.1: Fluxograma simplificado de uma planta de olefinas. (Fonte: www.gasandoil.com)

2.1.2 Breve Descrição do Funcionamento de um Forno de Pirólise

Em uma unidade de insumos básicos, o etano é craqueado nos chamados fornos de pirólise, fonte dos principais produtos da indústria petroquímica de 1ª geração, como o eteno e propeno. A carga então passa por um pré- aquecimento no NPH (pré-aquecedor de hidrocarbonetos), que é a primeira seção do topo da zona de radiação do forno. Vapor é superaquecido no DSH (aquecedor de vapor de diluição) e adicionado à matéria-prima a fim de reduzir a pressão parcial das moléculas aromáticas de alta massa molecular, reduzindo assim a influência das reações de condensação e colaborando para minimizar a formação de coque. Posteriormente, a corrente segue para o último superaquecimento nos tubos do HTC (superaquecedor da mistura de vapor de diluição e hidrocarbonetos). Em seguida a mistura entra nas serpentinas, ou seja, em reatores tubulares longos e dispostos verticalmente em uma câmara de combustão (zona de radiação) ampla e retangular onde ocorre a reação a temperaturas que variam de 800 - 1000°C.

O gás craqueado passa pelos TLE's (trocadores de calor localizados na saída da zona de radiação), que tem como principal objetivo interromper as reações secundárias de craqueamento e limitar a formação de coque. Além disso, os TLE's aproveitam o calor da corrente efluente, gerando vapor de alta pressão. Isso é feito utilizando água desmineralizada, que passa pelo pré-aquecimento no ECO (pré-aquecedor da água de caldeira) da convecção, sendo enviado para um vaso no topo do forno, chamado de tubulão. Esse vaso mantém um equilíbrio bifásico: a fase líquida a alta temperatura e pressão faz a troca térmica nos TLE's, onde é parcialmente vaporizada e retorna ao tubulão, a fase vapor, cujo excesso sai do topo do tubulão, passa pela seção HPSS (superaquecedor de vapor de super alta pressão) da convecção sendo este vapor enviado para consumo interno nas turbinas de grandes compressores do cracker. Figura 2.2 segue o diagrama simplificado de um forno de pirólise (Soledar, 2015).

Os fornos de pirólise operam em um período que pode variar de 10 a 90 dias, dependendo da matéria-prima e condições operacionais, as quais podem gerar quantidades variadas de coque junto à parede da serpentina.

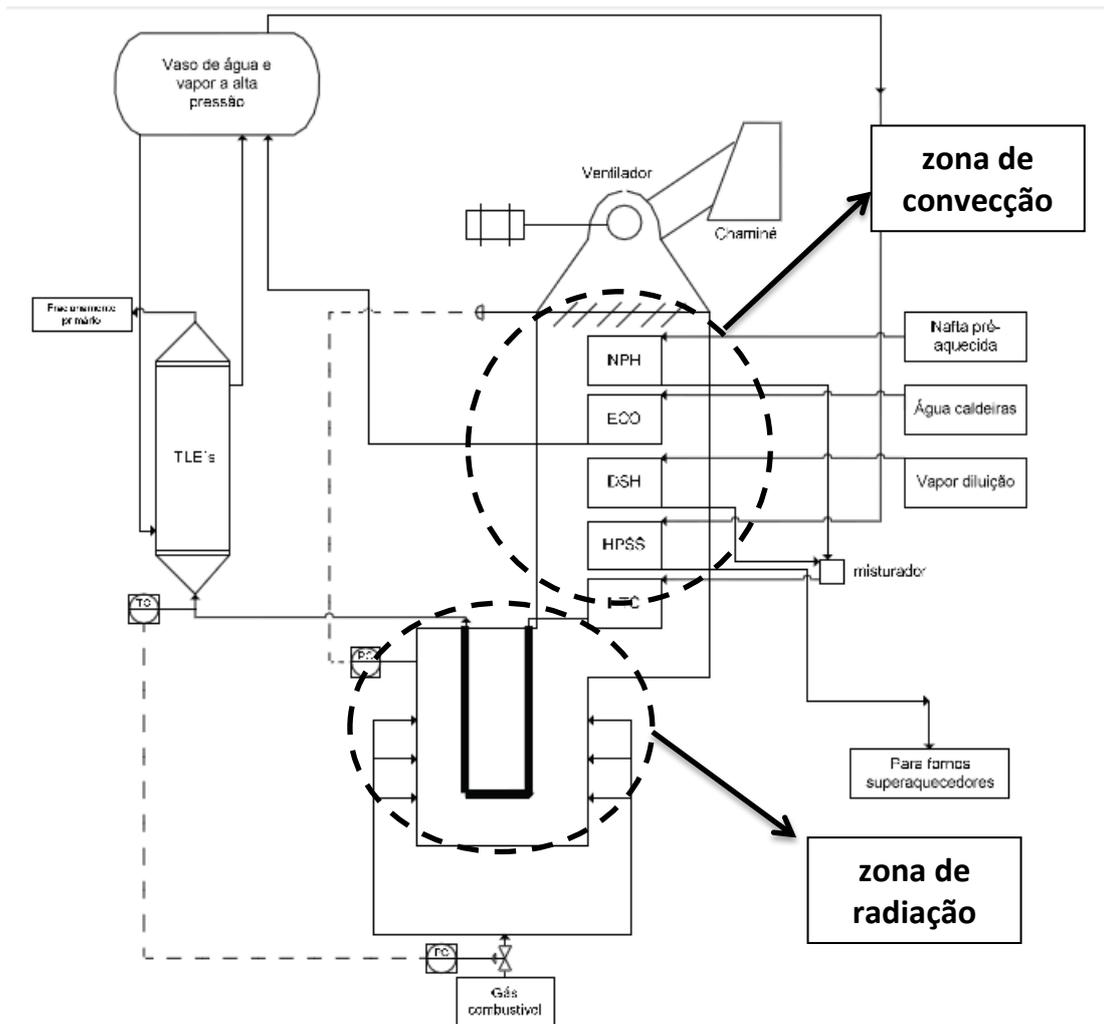


Figura 2.2: Diagrama simplificado de um forno de pirólise genérico. (fonte: Soledar L., 2015)

2.2 Pirólise de Etano

O craqueamento de etano ocorre na seção de radiação de um forno de pirólise, após a matéria-prima ter sido diluída com vapor e passado pelo pré-aquecimento na seção de convecção. Pequenas taxas de reação começam a ocorrer na zona de convecção, mas a temperatura ideal de craqueamento não é atingida até que a corrente gasosa chegue na zona radiante. Segundo Ranjan et al. (2012) a temperatura na seção de radiação de um forno de pirólise industrial geralmente cresce de 525°C a 1125°C. No entanto, os reagentes são expostos a elevadas temperaturas por um pequeno tempo de residência, para evitar a formação de coque. (RANJAN et al., 2012)

Muitos mecanismos de reação têm sido propostos para a simulação do craqueamento de etano desde a última metade do século XX. Está bem esclarecido que a maioria das reações ocorre através de mecanismos envolvendo radicais livres que seguem a seguinte ordem de passos: iniciação, propagação ou abstração de H₂, e terminação. Todavia esses mecanismos levam a sistemas de reações complexas que envolvem equações diferenciais, e por essa razão esquemas moleculares simplificados têm sido usados com maior frequência para propósitos de simulação. O mecanismo de reação utilizado por Sundaram e Froment (1977) é um dos mais adotados por pesquisadores da área devido a sua acurácia em relação ao modelo cinético, mesmo não levando em conta a formação de

componentes de elevado peso molecular. Os autores adotaram o mecanismo de radicais livres e conduziram estudos experimentais para determinar parâmetros cinéticos como o fator pré-exponencial K_0 , e as energias de ativação para as diversas reações. Os experimentos foram conduzidos em uma planta piloto sob condições próximas das utilizadas na indústria (SUNDARAM e FROMENT, 1977).

Recentemente, Ranjan et al. (2012) propuseram uma adição de 6 reações ao modelo de Sundaram e Froment (1977) e conseguiram obter melhores resultados. O esquema de reação proposto por Ranjan et al. (2012) é apresentado na Tabela 2.1. As reações de 1 a 5 são equivalentes ao modelo original de Sundaram e Froment (1977) enquanto as de 6 a 11 são reações que foram adicionadas por Ranjan et al. (2012).

Tabela 2.1: Reações para craqueamento molecular de Etano (RANJAN et al., 2012)

Número de Reações	Constante Pré-Exponencial [s^{-1} ou $^b[cm^3 mol^{-1} s^{-1}]$]	Energia de Ativação [$J mol^{-1}$]
1 $C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	$4,6 \cdot 10^{13}$	272838
2 $C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	$7,2 \cdot 10^{12}$	274178
3 $C_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6$	$1,0 \cdot 10^{15} b$	172632
4 $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow C_6H_6 + 2H_2$	$8,3 \cdot 10^{12} b$	144599
5 $C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	$5,8 \cdot 10^{10}$	214597
6 $C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	$2,5 \cdot 10^{16} b$	247107
7 $2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$	$7,3 \cdot 10^{12}$	268487
8 $2C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	$3,8 \cdot 10^{11}$	273006
9 $C_4H_{10} \leftrightarrow C_4H_8 + H_2$	$1,6 \cdot 10^{12}$	260914
10 $C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	$7,0 \cdot 10^{16} b$	252839
11 $C_3H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	$1,0 \cdot 10^{17} b$	251082

Mesmo tornando os cálculos mais simples por meio da utilização de reações como as mostradas na Tabela 2.1, estudos apontam que reações radicalares são muito significantes para predizer a quantidade de coque formada no reator. Dessa forma, há um incentivo para que a formação de coque seja modelada de forma mais detalhada utilizando de forma explícita equações que dependem de radicais livres. Existem mais de 2000 possíveis reações que podem ocorrer durante a pirólise de hidrocarbonetos, por isso é de suma importância determinar quais as reações são as que mais contribuem para a pirólise do etano. Com avanços no desenvolvimento de modelos cinéticos, assim como em técnicas experimentais e computacionais, foi possível aumentar a quantidade de dados cinéticos coletados nas reações e também resolver um conjunto complexo de equações associadas ao mecanismo de reação da pirólise (DENTE et al., 1979).

O conjunto de reações para a pirólise de etano proposto por Sundaram e Froment (1979), considerou 49 reações, que contabilizam 20 compostos, onde 11 são moleculares e 9 radicalares. No modelo proposto, qualquer composto mais pesado do que C_5H_{10} foi considerado uma única espécie C_5^+ , e radicais maiores que C_5H_{11} não foram considerados. Apesar de compostos aromáticos e naftênicos serem conhecidos como produtos da reação, essas espécies foram omitidas do modelo de Sundaram e Froment (1979), para permitir que o modelo se mantivesse simples e pela falta de dados cinéticos desses compostos. Muitos dos parâmetros cinéticos foram determinados a temperaturas e pressões baixas e, por essa razão, adaptações desses parâmetros se mostraram

necessárias para simulação da operação com pressões e temperaturas da planta industrial. No caso do modelo de Sudaram e Froment os parâmetros foram ajustados por meio de métodos de tentativa e erro com o objetivo de produzir previsões que estejam de acordo com dados industriais.

O modelo de Sudaram e Froment contabiliza apenas as principais reações que existem na literatura. Todavia, é possível encontrar outras publicações com uma quantidade bastante abrangente de reações e mecanismos cinéticos para as reações que envolvam o etano. Um dos modelos mais utilizados na indústria é o SPYRO, criado pela Technip S. A. (Spyro, 2005). Esse *software* é hoje empregado por grandes companhias como a NOVA chemicals e Braskem S.A., para a seleção de matéria-prima, estudos de operação, otimização em tempo real, controle de processos avançados e planejamento da produção. O simulador é baseado em uma série de reações que abrangem mais de 3000 reações envolvendo 128 espécies de hidrocarbonetos. Como o SPYRO é um produto comercial, o modelo cinético empregado para o craqueamento de etano não está publicado nem disponível para o usuário do modelo.

2.3 Mecanismos de Formação de Coque

A formação de coque na superfície da serpentina durante o craqueamento de hidrocarbonetos é um dos principais problemas para a produção de olefinas. Condições industriais de operação, tempo de residência, diluição, inibidores de coque, revestimento da serpentina e metalurgia dos tubos são sempre considerados nas tentativas de limitar a formação de coque. Todavia, o tempo gasto com o descoqueamento ainda representa uma das maiores perdas na produção de eteno (CAI et al., 2002). A formação de coque não afeta significativamente o balanço de massa da planta, nem a composição do produto. No entanto, os efeitos na transferência de calor e queda de pressão tem um grande impacto no tempo de campanha do reator, aumentando o consumo de energia por tonelada produzida e reduzindo o tempo de vida da serpentina. Dessa forma um mecanismo que prediga a quantidade de coque formada é fundamental para aumentar os ganhos da indústria (KOPINKE et al., 1988).

Os primeiros mecanismos de formação de coque desenvolvidos basearam-se em experimentos feitos a partir de métodos simples. Estes consistiam basicamente em pesar o reator em diferentes tempos da reação. Como resultado, estes métodos produziam apenas o cálculo médio do peso em um determinado intervalo de tempo. Por este motivo, não era possível prever o perfil de coque ao longo do comprimento do reator a partir dos mesmos (SUNDARAM e FROMENT, 1977). Além disso, por saber-se que o depósito de coque é geralmente maior na saída do reator, a média não pode ser considerada uma representação adequada do perfil ao longo do comprimento do reator. Outros autores também realizaram experimentos empíricos similares com vários tipos de matéria-prima e chegaram a expressões cinéticas semelhantes para a formação de coque baseados nos resultados dos dados experimentais (ALBRIGHT e MAREKT, 1988),(ZOU et al., 1993). Todavia, através da caracterização do coque sugere-se que há múltiplos mecanismos que não são considerados nas correlações empíricas que são significativos para a taxa de formação de coque.

Examinando camadas de coque produzidas durante o craqueamento de etano tanto em escala laboratorial como industrial, observou-se que a estrutura de coque varia de acordo com o crescimento do mesmo na superfície da serpentina. O coque formado junto à superfície do metal é áspero e poroso devido à formação de filamentos bem

espessos. Estes vão modificando-se para um sólido não-poroso a medida que avança para camada intermediária do coque. A camada superior, em contato com o fluido, volta a apresentar uma superfície porosa e áspera (ALBRIGHT e MAREKT, 1988).

Mecanismos que governam o processo de formação/deposição de coque através de condições para o craqueamento de hidrocarbonetos em fornos de pirólise têm sido estudados extensivamente. No entanto, há muitas controvérsias em relação ao mecanismo dominante que controla a reação de formação de coque. Isso deve-se principalmente as diferentes abordagens utilizadas por pesquisadores para realizar seus experimentos. Na literatura são três os principais mecanismos de formação de camadas de coque produzidos nas serpentinas da radiação, trocadores de calor (saída da radiação) e na linha de transferência (ALBRIGHT e MAREKT, 1988). São eles:

- **Mecanismo 1:** Formação de coque catalítico.
- **Mecanismo 2:** Formação de coque pirolítico.
- **Mecanismo 3:** Formação de coque por condensação.

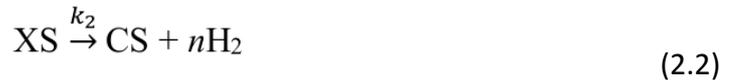
2.3.1 Coque Catalítico

A formação de coque catalítico esta associada com a reação de catálise heterogênea entre os hidrocarbonetos que estão sendo craqueados e os sítios ativos de Ferro e Níquel presentes na superfície da serpentina. Para um equipamento limpo, há uma grande variedade de sítios catalíticos que absorvem preferencialmente compostos parafínicos devido à existência de ligações π (ZOU et al., 1987). Esses sítios ativos aceleram as reações de coque principalmente em temperaturas inferiores, por volta de 500°C. A reação acontece através da atração de moléculas de hidrocarbonetos, presentes no gás reagente, para a superfície da serpentina onde elas são adsorvidas na estrutura cristalina do metal e reagem para produzir carbono. Os átomos de carbono por sua vez se difundem nos cristais e causam separação das partículas do metal, causando elevações na superfície. Com o aumento da deposição de carbono, filamentos de coque se formam, carregando partículas do metal com eles até sua ponta. Essas partículas se tornam novos sítios ativos que continuam o ciclo. O resultado é uma camada porosa de filamentos entrelaçados contendo de 1-2% em massa do metal. A taxa de coque catalítico decai rapidamente com o preenchimento da superfície do metal com coque (MOHAMADALIZADEH et al., 2008).

Certos compostos olefínicos têm sido observados por contribuir para a formação de coque catalítico. Como exemplo, na pirólise de propano, eteno (C_2H_4) e propeno (C_3H_6) foram descobertos como os principais precursores primários (ZOU et al., 1987). Resultados semelhantes também foram verificados por Albright e Marekt, (1988). Quando utiliza-se matéria-prima líquida, como a nafta, hidrocarbonetos aromáticos tornam-se fundamentais para a formação de coque (KOPINKE et al., 1988). Os compostos pesados de hidrocarbonetos aromáticos que atingem os sítios ativos com uma orientação apropriada para a ligação olefínica, são inseridos na crescente cadeia polimérica. Esse tipo de mecanismo de coqueamento tende a ter maiores taxas de reação nos estágios iniciais da pirólise.

Modelos cinéticos para a formação de coque catalítico foram investigados por Mohamadalizadeh et al. (2008) e comparado com dados experimentais realizados por

Kumar e Kunzru (1983). O coque observado no início do processo foi considerado como formado por mecanismos catalíticos. O quarto mecanismo apresentando por Mohamadalizadeh et al. (2008) foi o que apresentou o menor erro para os dados experimentais como segue:



Onde X representa o precursor de coque, S os sítios ativos, C o carbono que se difunde em direção ao cristal do metal e CS o carbono produzido na superfície do metal, que é considerado o coque catalítico. Os coeficientes estequiométricos e, f, g são utilizados para distinguir, respectivamente, entre os átomos de carbono que se difundem no metal, o carbono que permanece na superfície como coque e os sítios ativos que são liberados. Os valores para as constantes cinéticas k_1 , k_1' , k_2 e k_3 , assim como as energias de ativação e os valores e, f, g, são mostrados na Tabela 2.2:

Tabela 2.2: Valores dos parâmetros cinéticos para a formação de coque catalítico (MOHAMADALIZADEH et al., 2008)

Parâmetro	Valor	Unidade
k		
k_1	$2,14 \cdot 10^3$	$m^2 \cdot mol \cdot s^{-1}$
k_1'	$2,60 \cdot 10^{11}$	$m^2 \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
k_2	$6,26 \cdot 10^1$	s^{-1}
k_3	$4,91 \cdot 10^1$	s^{-1}
E		
E_1	$-1,16 \cdot 10^3$	$J \cdot mol^{-1}$
E_1'	$1,32 \cdot 10^4$	$J \cdot mol^{-1}$
E_2	$7,48 \cdot 10^{-3}$	$J \cdot mol^{-1}$
E_3	$7,34 \cdot 10^{-3}$	$J \cdot mol^{-1}$
e	0,107	
f	0,2	
g	0,182	

Apesar dos valores mostrados na tabela acima apresentarem bons resultados para a predição da formação de coque, algumas questões são levantadas sobre sua validade física: a energia de ativação E_1 tem um valor negativo, e as energias E_2 e E_3 são tão pequenas que suas respectivas reações independem da temperatura. Outro fato estranho é que a soma de e, f, g não é igual a 1, ao contrário do esperado.

2.3.2 Coque Pirolítico

A formação de coque pirolítico é responsável pela maior parte da deposição do mesmo em um reator de etano. O resultado disto é o espessamento dos filamentos já depositados, formados a partir do coque catalítico (ALBRIGHT e MAREKT, 1988). O coque pirolítico, que também é conhecido por coque radicalar, depende da presença de sítios ativos na superfície do coque catalítico para reagir. Esses sítios ativos são radicais que provêm de abstrações de átomos de hidrogênio da estrutura do coque catalítico, e reagem com precursores de coque seguindo uma sequência de desidrogenações e ciclizações para incorporar átomos de carbono do precursor (hidrocarboneto) para a camada de coque. O sítio ativo é regenerado após o carbono ter sido depositado. O número de átomos de carbono adicionados à camada de coque é igual ao número de átomos retirados do precursor. (REYNIERS et al., 1994)

A falta de informações confiáveis em relação a taxas de formação de coque para hidrocarbonetos individuais tem dificultado o desenvolvimento de modelos fundamentais para prever a quantidade de coque formada nos reatores (KOPINKE et al., 1993). Caso todas as possíveis reações radicalares fossem consideradas no modelo, haveria um número tão elevado de parâmetros cinéticos envolvidos que a estimativa dos mesmos seria imprecisa, se não impossível (MOHAMADALIZADEH et al., 2008). Dentre as espécies que poderiam ser consideradas precursores importantes estão: i) Olefinas, ii) Insaturados, iii) Aromáticos. Insaturados como o eteno são produtos da reação, por isso estão em grande quantidade no gás de processo. Eles são muito reativos e por isso bons candidatos para adição radicalar, sendo assim importantes precursores para formação de coque utilizando matérias-primas como nafta, etano e propano (REYNIERS et al., 1994) (KOPINKE et al., 1988). Aromáticos têm sido reportados como importantes precursores para a formação de coque quando se utiliza nafta como matéria-prima (KOPINKE et al., 1988).

A taxa de formação de coque a partir de radicais livres depende da concentração dos mesmos na superfície do coque. Os radicais livres são formados principalmente através da abstração de hidrogênio da superfície por radicais presentes na corrente de gás. Os radicais mais abundantes e reativos são $H\cdot$ e $CH_3\cdot$; os quais se transformam a partir das moléculas de H_2 e CH_4 após a abstração de Hidrogênio (REYNIERS et al., 1994). Dessa forma, Reyniers reportou que a concentração de radicais livres na superfície do coque pode ser aproximada pela concentração de H_2 e CH_4 no gás do processo fornecendo a seguinte taxa para formação de coque:

$$r_{ci} = [H_2][CH_4]k_iC_i \quad (2.4)$$

Onde K_i é a constante da taxa para um dado precursor e C_i é a concentração do mesmo. Precursores de coque são classificados em grupos de acordo com sua função característica. Precursores do mesmo grupo apresentam a mesma energia de ativação como mostrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Parâmetros cinéticos para formação de coque através de radicais livres (extraído de REYNIERS et al., 1994)

	k_i (kg coke·m ⁷ hr ⁻¹ mol ⁻³)	E_a (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)
Olefins	7.8589 x 10 ⁸	7.4164 x 10 ⁴
Butadiene	2.099 x 10 ¹²	1.2794 x 10 ⁵
Aromatics	4.1865 x 10 ⁸	2.9977 x 10 ⁴

Esses radicais sofrem reações termodinamicamente favoráveis na serpentina (reator) e no TLE (trocador de calor após serpentina), onde as temperaturas ainda estão elevadas. Esse mecanismo é observado, por exemplo, no craqueamento de etano, onde o coque é depositado preferencialmente na serpentina da radiação e no cone do TLE (HEYNDERICKX et al., 2006). No entanto, para correntes mais pesadas como a Nafta, esse mecanismo é considerado de segunda importância.

Sundaram e Froment (1979) estudaram o craqueamento térmico do propano utilizando um arranjo experimental via eletro-balança para determinar os parâmetros cinéticos da deposição de coque pirolítico. Os precursores utilizados pelos autores para calcular a taxa de formação de coque são: Eteno e Propeno.

Zou et al. (1993) propôs um modelo matemático para a pirólise de gás óleo e a deposição de coque. Esse mecanismo foi também utilizado por Yancheshmeh et al. (2012) na simulação de um forno de etano, para investigar os efeitos da utilização de dióxido de carbono ao invés de vapor na produção de eteno. Resultados mostraram que há algumas vantagens em utilizar o dióxido de carbono: i) Rendimento em eteno e hidrogênio aumentam consideravelmente; ii) O tempo de campanha do reator aumenta 2 vezes em comparação com a utilização de vapor; iii) A espessura de coque é consideravelmente menor do que em processos convencionais. Os precursores utilizados para calcular a taxa de formação de coque são: Eteno, Propeno e Butadieno.

Lahaye et. al. (1977) propôs um mecanismo de polimerização de componentes aromáticos para a formação de coque. O mecanismo parte de aromáticos simples, e através de seguidas desidrogenações e nucleações formam compostos aromáticos de múltiplos anéis com grande peso molecular até se transformarem em particulados de coque na fase gás. Todavia, esse mecanismo é considerado sem importância para temperaturas inferiores a 700°C.

Sabe-se que a taxa de formação de coque pirolítico decresce rapidamente com a redução da temperatura. Resultados por Albright e Marekt (1988) mostram que a máxima taxa de craqueamento em lâminas de quartzo decai substancialmente por um fator de 10 com a temperatura caindo de 950 a 850°C.

A matéria-prima também tem grande importância e influencia diretamente na formação de coque. Na maioria das vezes, a quantidade de componentes presentes na matéria prima que apresentam ponto de ebulição elevado, assim como com alto teor de aromáticos são de suma importância para a determinação da taxa de formação na radiação e TLE (KOPINKE et al., 1988).

2.3.3 Coque por Condensação

A formação de coque através da condensação ocorre preferencialmente a temperaturas inferiores, como as atingidas no TLE e Linha de Transferência. A redução de temperatura que acontece no TLE induz a formação de uma névoa de óleo pesado. Quando essa névoa entra em contato com a superfície do equipamento, algumas partículas condensam e aderem à superfície enquanto outras rebatem e permanecem na fase gás (ALBRIGHT e MAREKT, 1988). Aquelas que aderem são rapidamente convertidas em depósitos de carbono por reações de desidrogenações. Os compostos pesados presentes no gás também podem sofrer desidrogenações para formar partículas de coque antes que aconteça a deposição (LAHAYE et al., 1977). O fato de matérias-primas pesadas como a nafta apresentarem maiores tendências de formar coque do que as mais leves está diretamente associado com o mecanismo de condensação.

A presença de coque no TLE é associada majoritariamente com a condensação de produtos que apresentam altos pontos de ebulição. Sendo assim, eles condensam ao entrar em contato com a superfície do TLE, que está a temperaturas inferiores (PIERUCCI et al., 2005). Dessa forma, é provável que a formação de coque no TLE ocorra a uma taxa mais rápida do que na serpentina e frequentemente está a principal razão do término da campanha de um forno. No entanto, no caso de matérias-primas mais leves, como o etano, esse mecanismo é de menor relevância pois dificilmente componentes com alto ponto de ebulição serão encontrados no efluente.

Experimentos realizados por Kopinke et al. também mostram que o mecanismo de condensação é o principal responsável por ocasionar o depósito de coque no TLE (KOPINKE et al., 1993). Eles observaram que diferentemente do que ocorre na serpentina, sítios ativos do metal nem sempre são significativos na formação de coque nos tubos do TLE. Os principais caminhos de deposição são reações de condensação de componentes insaturados, seguido da posterior decomposição térmica e deposição nas paredes. Baseados em experimentos utilizando técnicas com traçadores de carbono, eles estabeleceram a seguinte ordem de tendência de formação de coque em condições observadas no TLE (500 – 200°C):

Metano < Etano < Benzeno, Eteno < Parafínicos < Monoolefinas (C_4^+), naftalenos mono- e dicíclicos < Etilbenzeno, Xilenos < Naftalenos < Acetilenos, Ciclopentadienos e naftalenos tricíclicos < Metil-Naftalenos, Antracenos < Metil- Antracenos;

A posição dos depósitos de coque no TLE através desse mecanismo pode variar de acordo com a matéria-prima. No caso do etano, a deposição se estende apenas nos primeiros 30 a 60 cm dos tubos. Por outro lado, no caso da nafta em condição de alta severidade, o depósito acontece majoritariamente na saída do TLE. Tipicamente, a taxa de inscrustração é bastante rápida no início da campanha. Com o aumento da espessura de coque, a temperatura de saída do TLE aumenta, menos compostos pesados condensam e a taxa de formação decai até que uma temperatura de equilíbrio se alcance. Nessa temperatura, a taxa se torna baixa e estável (KOPINKE et al., 1993).

A natureza do coque derivado de condensações apresenta uma superfície lisa e dura e em muitas vezes uma estrutura de multicamadas. Lahaye et al. (1977) descobriu que a solidificação química ainda é um processo lento mesmo a temperaturas de 800-1030°C. A solidificação de compostos pesados na fase gás ocorre significativamente à temperaturas acima de 1100°C. Todavia, nas condições do TLE, a condensação acontece na superfície

dos tubos formando um líquido fino antes de se solidificar e se transformar em coque (LAHAYE et al., 1977).

2.4 Modelos de Fornos de Pirólise

Poder prever o comportamento de fornos de pirólise durante sua operação é de extrema utilidade uma vez que permite a determinação das condições ótimas do processo de acordo com a composição da matéria-prima e condições iniciais de operação. Nesse contexto, diversos modelos foram propostos na literatura a fim de prever o comportamento de fornos de etano. (ALBRIGHT e MAREKT, 1988; SUNDARAM e FROMENT, 1979 ; KOPINKE et al., 1988; PLEHIERS et al., 1990; REYNIERS et al., 1994; HEYNDERICKX et al., 2006; Yancheshmeh et al. 2012; Ranjan et al. 2012)

Estes modelos têm como base equações conservativas tais como, balanços de massa, energia e quantidade de movimento e equações constitutivas tais como os modelos cinéticos abordados na seção 2.3. Através das respostas destes modelos é possível prever os perfis de pressão, temperatura, composição da corrente ao longo do comprimento do reator e a sua variação em relação ao tempo. Um modelo útil é capaz de prever esses perfis com acurácia e assim determinar o tempo de campanha do reator.

3 Materiais e Métodos

3.1 Resumo do modelo

Para o desenvolvimento deste trabalho, optou-se por tomar como ponto de partida o modelo matemático desenvolvido por Léa Soledar em sua dissertação de mestrado (Soledar, 2015) para um forno de etano. O objetivo deste é prever o tempo de campanha de um forno de craqueamento levando em consideração variáveis importantes para a indústria como: alteração da composição da matéria-prima, pressão e temperatura de entrada no reator, vazão, dentre outras. A validação do modelo foi feita a partir da comparação com dados provenientes da unidade industrial, além de dados obtidos na literatura. Neste capítulo será abordada uma breve descrição do modelo.

3.1.1 Software Utilizado para Modelagem

Para implementação do modelo utilizou-se o software EMSO (do inglês Ambiente de Modelagem, Simulação e Otimização). Ele é um simulador genérico de processos de caráter acadêmico/privado utilizado gratuitamente para instituições de ensino e pesquisa. (SOARES e SECCHI, 2003)

3.1.2 Equações de conservação para o reator

De forma a tornar possível o estudo de um modelo matemático para o forno, foram feitas algumas aproximações. Primeiramente a serpentina foi considerada como tendo o mesmo comportamento de um reator de fluxo pistonado (PFR). Em seguida, a difusão radial do reator foi desconsiderada por dois motivos: a alta velocidade que o gás atinge e a relação entre o comprimento do tubo e o diâmetro ser da ordem de 600-800 (PLEHIERS e FROMENT, 1991). Essa simplificação torna o modelo unidimensional (1-D), com variáveis dependentes apenas da direção do fluxo (z), como pode ser observado na Figura 3.1.

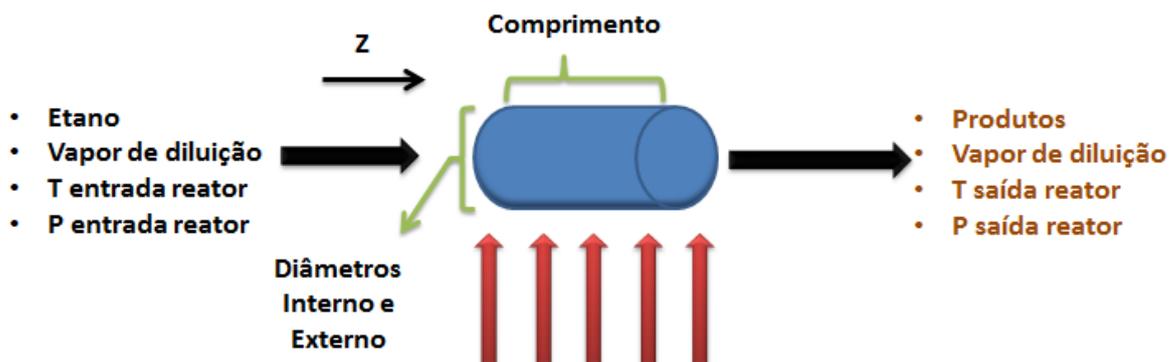


Figura 3.1: Segmento do reator para visualização da modelagem do mesmo.

Para modelar o reator no estado estacionário são necessárias as seguintes equações de conservação da massa, energia e quantidade de movimento:

Balço de Massa (continuidade):

$$\frac{dF_j}{dz} = -\frac{\pi d_t^2}{4} R_j = -\frac{\pi d_t^2}{4} \sum_i s_{ij} r_i \quad (3.1)$$

Onde s_{ij} representa o coeficiente estequiométrico para o j -ésimo componente na i -ésima reação; d_t é o diâmetro do tubo; r é produto da reação.

Balço de Energia:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{\sum_{j=1}^N F_j C_{pj}} [U \pi d_t (T_w - T) + \frac{\pi d_t^2}{4} \sum_i r_i (-\Delta H)_i] \quad (3.2)$$

Balço de Quantidade de Movimento:

$$-\frac{dp_t}{dz} = 2\alpha_c \frac{F_r}{d_t} \rho_g u^2 + \alpha_c \rho_g u \frac{du}{dz} \quad (3.3)$$

Para o cálculo do fator de fricção (utilizado para determinar a perda de carga), existem diferentes equações relacionadas a geometrias específicas. As equações mais comuns encontradas na literatura em reatores de múltiplos passes são:

- i. Trechos retos da tubulação: Fator de fricção de Fanning (F_r)

$$F_r = 0,046 R_e^{-0,2} \quad (3.4)$$

- i. Curvas: Fator de fricção de Fanning somado a um fator de perda correspondente às curvas, calculado por:

$$F_r = 0,046 R_e^{-0,2} + C_{cp} * \xi_{calc} \quad (3.5)$$

O índice C_{cp} é uma constante obtida a partir de tabelas encontradas no CIBSE Guide (Koch,2007). O fator ξ_{calc} pode ser calculado de duas formas: (i) Com base no valor referência do CIBSE guide; (ii) Com base na equação de Nekrasov (SUNDARAM e FROMENT, 1980).

Entretanto, devido à natureza do processo a ser estudado, é necessário desenvolver um modelo em estado transiente, de modo a avaliar a dependência das variáveis ao longo da direção axial (z) do reator e em função do tempo. Desta forma, o reator é discretizado na direção z , sendo divididos em N_v volumes iguais. As equações de conservação são então escritas para cada volume do domínio, gerando N_v equações e N_v variáveis para cada uma delas. As derivadas na direção espacial presentes nas equações foram aproximadas por diferenças finitas à esquerda (*upwind*), enquanto as derivadas em relação ao tempo para as variáveis discretizadas são mantidas, resultando assim em um sistema de equações diferenciais ordinárias, cuja solução fornece os valores das variáveis em cada volume em função do tempo. Esta metodologia é comumente chamada de *método das linhas*, usado para resolver sistemas obtidos em modelos de parâmetros distribuídos em estado transiente. As equações de conservação de massa, momentum e energia resultantes são mostradas a seguir.

$$\frac{dM_j(z)}{dt} = y_j(z)F(z) - y_j(z+1)F(z+1) + A(z)\Delta z \sum s_{ij} r_i(z) \quad (3.6)$$

$$\frac{p(z+1)-p(z)}{\Delta z} = -\alpha_c \rho(z) u(z) \left(\frac{2F_r(z)}{d_t(z)} u(z) + \frac{u(z+1)-u(z)}{\Delta z} \right) \quad (3.7)$$

$$\frac{dE(z)}{dt} = -h(z)F(z) - h(z+1)F(z+1) + A(z)\Delta z \sum H_i r_i(z) + q(z) \quad (3.8)$$

Estas equações foram implementadas no software EMSO, sendo que os dados termodinâmicos utilizados seguem o modelo de Peng Robinson e provêm do pacote termodinâmico VRTherm (VRTech, 2014).

Em todas as equações de conservação, z varia de 1 até um número de elementos igual ao produto entre o número de passes do reator (N) e o número de elementos em que cada passe é discretizado (M). No final de cada passe é calculada uma perda de carga extra resultante da existência da curva. Isto deve ser feito pois as curvas correspondem aos pontos de maior desvio com relação a direção do fluxo e os modelos encontrados na literatura possuem uma simplificação: consideram que o comprimento equivalente do reator é igual a soma dos trechos retos.

3.1.3 Modelo cinético adotado para formação dos principais produtos

Na literatura, existem diversos modelos cinéticos propostos para a formação dos produtos (eteno, propeno, butadieno) a partir das matérias-primas (etano). Para este trabalho utilizou-se o mecanismo de reação e as constantes cinéticas apresentados por Sudandaram e Froment (1977), que considera 5 reações como é mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Reações e suas respectivas equações da taxa (SUNDARAM e FROMENT, 1977)

Reações	Equações das taxas
i. $C_2H_6 \xrightleftharpoons{k_1} C_2H_4 + H_2$	$r_1 = k_1 \left[\frac{F_1}{F_t} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_2 F_3}{F_t^2 K_{C_1}} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$
ii. $2C_2H_6 \xrightarrow{k_2} C_3H_8 + CH_4$	$r_2 = k_2 \left[\frac{F_1}{F_t} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$
iii. $C_3H_6 \xrightleftharpoons{k_3} C_2H_2 + CH_4$	$r_3 = k_3 \left[\frac{F_5}{F_t} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_7 F_4}{F_t^2 K_{C_3}} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$
iv. $C_2H_2 + C_2H_4 \xrightarrow{k_4} C_4H_6$	$r_4 = k_4 \left[\frac{F_7 F_2}{F_t^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$
v. $C_2H_6 + C_2H_4 \xrightarrow{k_5} C_3H_6 + CH_4$	$r_5 = k_5 \left[\frac{F_1 F_2}{F_t^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$

Na Tabela 3.1 a notação é dada da seguinte maneira: $F_1=F_{C_2H_6}$, $F_2=F_{C_2H_4}$, $F_3=F_{H_2}$, $F_4=F_{CH_4}$, $F_5=F_{C_3H_6}$, $F_6=F_{C_3H_8}$, $F_7=F_{C_2H_2}$, $F_8=F_{C_4H_6}$, F_t = soma das taxas de fluxo dos reagentes, produtos e vapor, K_{C_1} e K_{C_2} são as constantes de equilíbrio baseadas na concentração.

O Fator pré-exponencial e energia de ativação estão explicitados na Tabela 3.2. As constantes de equilíbrio estão na Tabela 3.3.

Tabela 3.2: Fator pré-exponencial e energia de ativação (SUNDARAM e FROMENT, 1977)

Coeficiente da reação	A (1/s)	E (kcal/mol)
k_1	$4,652 \times 10^{13}$	65,2
k_2	$3,850 \times 10^{11}$	65,25
k_3	$9,814 \times 10^8$	36,92
k_4	$1,0216 \times 10^{12}$ (*)	41,26
k_5	$7,083 \times 10^{13}$ (*)	60,43

(*) 1/mol.s

Tabela 3.3: Constante de equilíbrio das reações (SUNDARAM e FROMENT, 1977)

	775 °C	800 °C	825 °C
K_{C_1} (mol/L)	8895×10^{-3}	1276×10^{-2}	1800×10^{-2}
K_{C_3} (mol/L)	9847×10^{-3}	1375×10^{-2}	1890×10^{-2}

3.1.4 Modelos para formação de coque pirolítico

A equação que descreve as reações de formação de coque pirolítico em função do tempo e posição no reator é dado por :

$$\frac{dc}{dt} = r_c = \sum r_{c,i} \quad (3.9)$$

Onde r_c é a taxa de formação de coque e c é a concentração local no reator.

Para o cálculo da espessura do coque formada em um dado volume discreto do reator a equação diferencial é escrita da seguinte maneira:

$$\frac{d}{dt}(\text{Espcoque}(z)) = \frac{r_c(z)}{\rho_c A_{cc}(z)} \quad (3.10)$$

onde ρ_c é a massa específica do coque e $A_{cc}(z)$ é a área da casca cilíndrica de coque onde ocorre a reação e é calculada através da seguinte fórmula:

$$A_{cc}(z) = \pi dtc(z)L \quad (3.11)$$

onde d_{tc} é o diâmetro interno reduzido pela formação de coque e é obtido através da relação abaixo:

$$d_{tc}(z) = dt(z) - 2 \text{Espcoque}(z) \quad (3.12)$$

Para o modelo original, a formação de coque foi implementada utilizando os dados de taxa de formação apresentados por Tesner (1984). Estes serviram como base para diversos estudos como: Cai et al. (2002), Glasier e Pacey, (2000). Na Tabela 3.4 são apresentados os parâmetros cinéticos dos precursores de coque considerados no modelo.

Tabela 3.4: Fator pré-exponencial e energia de ativação do coque (CAI et al., 2002)

Precursor	Temperatura (°C)	A (g/cm ² .s.Pa)	E (J/mol)
Acetileno	550-1100	1,7x10 ⁻⁶	1,38x10 ⁵
Metano	650-1300	8,0x10 ⁻³	2,72x10 ⁵
Etano	610-700	4,9x10 ⁻³	2,68x10 ⁵
Propano	560-610	4,6x10 ⁻³	2,64x10 ⁵
Eteno	500-700	7,6x10 ⁻⁷	1,55x10 ⁵
Propeno	550-650	4,0x10 ⁻⁷	1,51x10 ⁵
Butadieno	475-600	7,5x10 ⁻⁷	1,42x10 ⁵

Para obter novos resultados utilizou-se os parâmetros cinéticos propostos Sundaram e Froment (1979). As equações da taxa utilizadas para a formação de coque podem ser vistas abaixo:

$$r_c = k_5 C_3 H_6 \quad (3.13)$$

$$r_c = k_6 C_2 H_4 \quad (3.14)$$

E os parâmetros cinéticos na Tabela 3.5:

Tabela 3.5: Parâmetros estimados para a formação de coque (SUNDARAM e FROMENT, 1979)

Coefficiente da taxa	Fator de Frequência [(g coque .l)/(mol.m2.s)]	Energia de Ativação (Kcal/mol)
K ₅	9,74 x 10 ¹⁷	64,71
K ₆	4,38 x 10 ¹²	90,46

Zou et al. propôs um modelo matemático para a pirólise de gás óleo e a deposição de coque (ZOU et al., 1993). Esse mecanismo foi também utilizado por Yancheshmeh et al. (2012) na simulação de um forno de etano, para investigar os efeitos da utilização de dióxido de carbono ao invés de vapor na produção de eteno. As equações das taxas de formação de coque utilizadas pelos autores foram implementadas no modelo a fim de obter novos resultados e podem ser vistas abaixo:

$$r_{17} = k_{17} \left[\left(\frac{F_{C_2H_2} P_t}{F_t RT} \right)^{1,34} \right] \quad (3.15)$$

$$r_{18} = k_{18} \left[\left(\frac{F_{C_3H_6} P_t}{F_t RT} \right)^{1,34} \right] \quad (3.16)$$

$$r_{19} = k_{19} \left[\left(\frac{F_{C_4H_6} P_t}{F_t RT} \right)^{1,37} \right] \quad (3.17)$$

Cujos parâmetros cinéticos estão na Tabela 3.6: .

Tabela 3.6: Parâmetros cinéticos para o craqueamento de etano (YANCHESHMEH et al., 2013)

Coeficiente da taxa	Fator de Frequência [s ⁻¹ ou l/(mol.s)]	Energia de Ativação (J/mol)
K ₁₇	5x10 ¹⁴	2,24x10 ⁵
K ₁₈	2,77x10 ⁰⁹	1,16x10 ⁵
K ₁₉	5,61x10 ¹⁸	2,74x10 ⁵

3.2 Aprimoramento do Modelo

O objetivo deste trabalho é aprimorar o modelo original proposto para o reator de craqueamento de etano discutido na seção anterior. Para isto, foram implementadas modificações de forma a analisar a capacidade preditiva do modelo em relação a espessura de coque formada e a perda de carga ao longo da serpentina, permitindo estimativas mais confiáveis do tempo de campanha do reator frente as condições de processo.

O procedimento de análise e estudo de caso seguiu de acordo com as seguintes etapas:

- i. Aprimoramento do modelo através de simplificações e generalizações do código visando a utilização de um número de volumes de discretização variável;
- ii. Escolha de um conjunto de condições de operação para o estudo de caso do modelo;
- iii. Condução de testes da influência do número de elementos utilizados na discretização do modelo na solução do sistema, desconsiderando a formação de coque;
- iv. Condução de testes do modelo empregando um número de elementos de discretização adequado, considerando a formação de coque;
- v. Modificação da temperatura em que foi calculada a taxa de formação de coque junto à superfície interna do reator, conforme o procedimento sugerido na literatura (BERRENI e WANG, 2011);
- vi. Implementação de novos modelos cinéticos disponíveis na literatura (SUNDARAM e FROMENT, 1979), (YANCHESHMEH et al., 2013) para formação de coque, com a finalidade de melhorar a predição da espessura da camada de coque formada e ter uma estimativa das possíveis variações na predição do tempo de campanha frente aos diversos modelos disponíveis;
- vii. Análise da sensibilidade na predição do tempo de campanha frente à imprecisão na estimativa da massa específica do coque, considerando intervalos de possíveis valores encontrados na literatura.

- viii. Condução de testes para analisar a variação da temperatura da parede ao longo do reator prescrevendo-se a taxa de transferência de calor ao longo do tubo.

3.2.1 Simplificações e generalizações do código

Quanto mais simples e genérico um modelo matemático é, menor é a chance de erro ao realizar modificações que afetem variáveis no processo. No modelo em análise, o número de elementos em que o reator é discretizado afeta diretamente todas as variáveis do sistema, tais como: pressão, temperatura, composição e taxa de formação que dependem diretamente da direção de escoamento z . Por essa razão, é fundamental que ao modificar o número de elementos de discretização, todo o código se adeque automaticamente a nova situação. A Figura 3.2 apresenta algumas das modificações realizadas a fim de tornar o modelo genérico.

```

Reac.Ndisc = 6*15;
Ndisc = 6*15;
Reac.NPass = 6;
NPass = 6;
Reac.Nvol = 15;
Nvol = 15;
    
```

➔

```

Reac.NPass = 6;
NPass = Reac.NPass;
Reac.Nvol = 15;
Nvol = Reac.Nvol;
Reac.Ndisc = Reac.NPass*Reac.Nvol;
Ndisc = Reac.Ndisc;
    
```

(Ndisc+1)

```

Tw(z)= 3.5*(((847+273.15)*'K' - (Reac.str(91).T) ));
    
```

Figura 3.2: Exemplo de modificações realizadas para generalizar o código

Tanto as definições quanto algumas equações do modelo foram readaptadas para permitir a fácil inclusão de variações nos números de elementos de discretização. A notação utilizada na Figura 3.2 é dada por:

Ndisc = Número de elementos em que o reator é discretizado;

NPass = número de passes que o reator possui;

Nvol = Número de elementos em que um passe é discretizado;

Com estas mudanças o modelo pode ser facilmente estendido a outros reatores de craqueamento, formado por serpentinas contendo diferentes números de passes, tal que a perda de carga localizada nas curvas possa ser facilmente avaliada sem a necessidade de adicionais mudanças no código.

A qualidade das soluções obtidas está diretamente relacionada ao número de elementos usado na discretização, como será mostrado mais adiante (Seção 3.2.3).

3.2.2 Condição Escolhida para Realização dos testes

Para realização das modificações no modelo e análises com outros modelos cinéticos para formação de coque, foram utilizadas condições iniciais específicas e pré-determinadas, baseadas em condições aproximadas típicas de uma planta industrial. A descrição das condições iniciais estão apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Condições Iniciais para as análises

Condições Iniciais	
Fw (Kg/h)	1828,75
Ti (K)	916,15
P (atm)	2,3
Fração Molar Corrente de Entrada	
Metano	0
Etano	0,65
Eteno	0,1
Acetileno	0
Propano	0
Propeno	0
1,3-butadieno	0
Hidrogênio	0
Água	0,25

3.2.3 Teste de convergência da solução com o número de elementos de discretização

A precisão da solução obtida para o modelo depende da quantidade de elementos em que o reator é discretizado. Para um dado modelo com discretização das variáveis e equações na direção espacial, na medida em que o tamanho dos elementos discretos tende a zero, e conseqüentemente, a quantidade de nós tende a infinito, a solução obtida converge para a solução exata do problema. Ou seja, quanto menor for o tamanho e maior for o número de elementos em uma determinada malha, mais precisos serão os resultados da análise. Entretanto, quanto maior o número de elementos, maior o custo computacional necessário, portanto, deve-se buscar um número de elementos adequado visando o equilíbrio entre precisão da solução e custo computacional, ou seja, buscar obter a menor malha tal que a solução seja da mesma qualidade que uma malha mais refinada.

A primeira análise teve como objetivo definir o número mínimo de elementos necessários para se ter uma solução independente da malha, desprezando a formação de coque. Obtiveram-se soluções contendo diferentes números de elementos: 48, 54, 60, 72, 90, 96, 108, 120 e 132.

O número de mínimo de elementos foi definido a partir dos resultados observados para o parâmetro de maior sensibilidade. O critério estabelecido foi o seguinte: a diferença entre o valor da variável no último elemento do reator, comparando a solução obtida por dois subsequentes números de elementos, deve ser da ordem de 10^{-3} , selecionando-se assim o número menor de elementos entre os dois comparados.

3.2.4 Teste do modelo originalmente proposto com formação de coque aplicando novo número de elementos

Nessa etapa, testes foram realizados para analisar a resposta do modelo desenvolvido por Soledar (2015) empregando um número de elementos mais adequado à obtenção de

soluções independente da malha. Nestes, foram observados principalmente, como a espessura de coque e, conseqüentemente, a perda de carga variam ao longo do comprimento do reator.

3.2.5 Correção da taxa cinética utilizando a temperatura em que a interface sólido-gás é encontrada

Observou-se que, no modelo em questão, utilizou-se uma simplificação para a taxa cinética de formação de coque. A temperatura do reator foi somada a um valor constante para avaliação da constante cinética, visando aproximar a temperatura do gás para a temperatura da interface sólido-líquido, local onde efetivamente ocorre a reação de deposição de coque. Todavia essa aproximação pode ser facilmente evitada, pois a temperatura da interface pode ser calculada utilizando a relação entre a taxa de transferência de calor e as resistências térmicas relevantes ao processo de transferência entre o gás e a superfície externa do tubo (exposta a radiação). A Figura 3.3 apresenta uma visão em corte da tubulação contendo a camada de coque formado, assim como as diferentes temperaturas ao longo da direção radial.

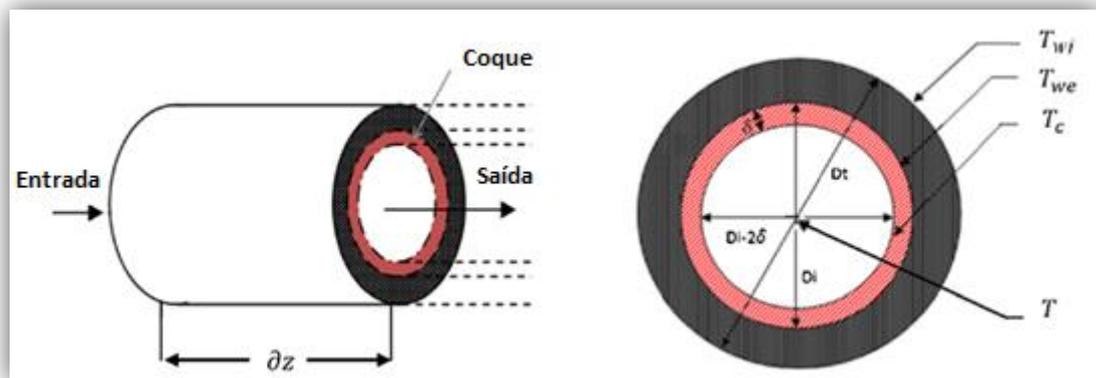


Figura 3.3: Diferentes camadas da tubulação. (BERRENI e WANG, 2011)

A temperatura da interface sólido-gás T_c pode ser calculada através da seguinte equação:

$$Q(z) = \frac{T_c - T}{R_1(z)} \quad (3.18)$$

Onde $Q(z)$ é a taxa de transferência de calor local e $R_1(z)$ é a resistência térmica do gás que é obtida pela equação:

$$R_1(z) = \frac{1}{h(z)A(z)} \quad (3.19)$$

$A(z)$ é a área interna da camada de coque ao longo do reator e $h(z)$ o coeficiente de transferência convectiva local do gás, apresentados, respectivamente, abaixo:

$$A(z) = \pi dt c(z)L \quad (3.20)$$

$$h(z) = \frac{0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} K}{dtc} \quad (3.21)$$

onde L é o comprimento total do reator, Re é o número de Reynolds, Pr é o número de Prandtl e K é a condutividade térmica do fluido. A temperatura externa do tubo (T_{wi}

conforme Figura 3.3) é especificada ao longo do tubo, sendo a taxa de transferência calculada a partir desta e da temperatura da corrente gasosa no lado interno.

3.2.6 *Implementação de diferentes modelos cinéticos para formação e coque disponíveis na literatura*

Os resultados apresentados por Soledar (2015) mostraram que a espessura da camada de coque obtida apresentou valores inferiores a valores apresentados na literatura. Por outro lado, a perda de carga obtida mostrou-se coerente com o comportamento industrial do reator. A literatura disponibiliza uma variedade de modelos cinéticos para formação de coque em reatores de craqueamento térmico (SUNDARAM e FROMENT, 1979) (YANCHESHMEH et al., 2013), e seria interessante avaliar os tempos de campanha preditos para as mesma condições operacionais empregando estes diferentes modelos. Esperam-se melhores estimativas frente aos resultados originais obtidos (Soledar, 2015).

Com estes objetivos, foram implementados e testados novos modelos cinéticos para a formação de coque de forma a avaliar a predição do modelo para a espessura do mesmo, aumento na queda de pressão, e variação na temperatura de operação.

As equações cinéticas para a formação de coque pirolítico que serão utilizadas são apresentadas por:

- i. Sundaram e Froment (1979), utilizando Eteno e Propeno como precursores;
- ii. Yancheshmeh et al. (2013), utilizando Eteno, Propeno e 1,3 Butadieno como precursores;

3.2.7 *Análise da variação da temperatura da parede considerando a taxa de transferência de calor ao longo do tubo constante*

Sabe-se que o aumento da deposição de coque na serpentina leva a redução da troca térmica. Como consequência é necessário aumentar o consumo do gás combustível para que a temperatura de saída do reator (COT) na condição otimizada seja mantida. Com isso, a taxa de transferência térmica da câmara para o gás é mantida constante, levando a temperatura da parede (TMT) do tubo a aumentar gradativamente para compensar o aumento da resistência térmica, até atingir o limite da metalurgia do material (condição em que o forno deve ser retirado para descoque). Entretanto, conforme mencionado na seção 3.2.5, no código original prescreve-se a temperatura no lado externo (TMT) e a taxa de transferência local é então calculada. Esta alteração no código permite um estudo mais realista das condições de operação impostas nos reatores industriais.

Neste contexto, foi realizado um estudo, utilizando a cinética que apresentou os melhores resultados, para analisar a variação da TMT utilizando valores constantes de taxa de troca térmica, de modo a verificar o tempo de campanha aproximado para cada caso.

4 Resultados

O artigo base escolhido como referência para comparação dos resultados foi: *“Simulation of the run length of an ethane cracking furnace”* por Plehiers et al. (1990), onde um forno de craqueamento de etano é simulado de maneira bastante similar ao proposto nesse trabalho.

4.1 Teste do Número de Elementos necessário para obtenção da convergência da solução

A primeira etapa consistiu em realizar um estudo para avaliar o número mínimo de elementos no qual o reator deveria ser discretizado, tal que a solução obtida seja praticamente independente deste parâmetro, ou seja, determinar o número mínimo de elementos para obter uma solução precisa para o modelo discretizado. Para isso foram realizados testes para a operação dinâmica do reator sem levar em conta a formação de coque partindo de 48 até 132 elementos. Utilizaram-se diferentes variáveis, relacionadas às diferentes equações de conservação de modo a analisar a convergência da solução frente ao número de elementos. Para o balanço de quantidade de movimento utilizou-se a pressão total da mistura, para o balanço de energia a temperatura do gás, e para o balanço de massa a composição molar do etano, como pode ser visto, respectivamente, nas Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3.

Partindo de 96 elementos, variou-se o intervalo de 12 em 12. O número mínimo de elementos foi definido a partir dos resultados observados para o parâmetro de maior sensibilidade. Se a diferença absoluta entre o valor da variável no último elemento do reator entre dois intervalos consecutivos for da ordem de 10^{-3} , assume-se que a solução está convergida em relação ao número de elementos de discretização e utiliza-se este número de elementos (o menor comparando os dois subsequentes) para simulações subsequentes.

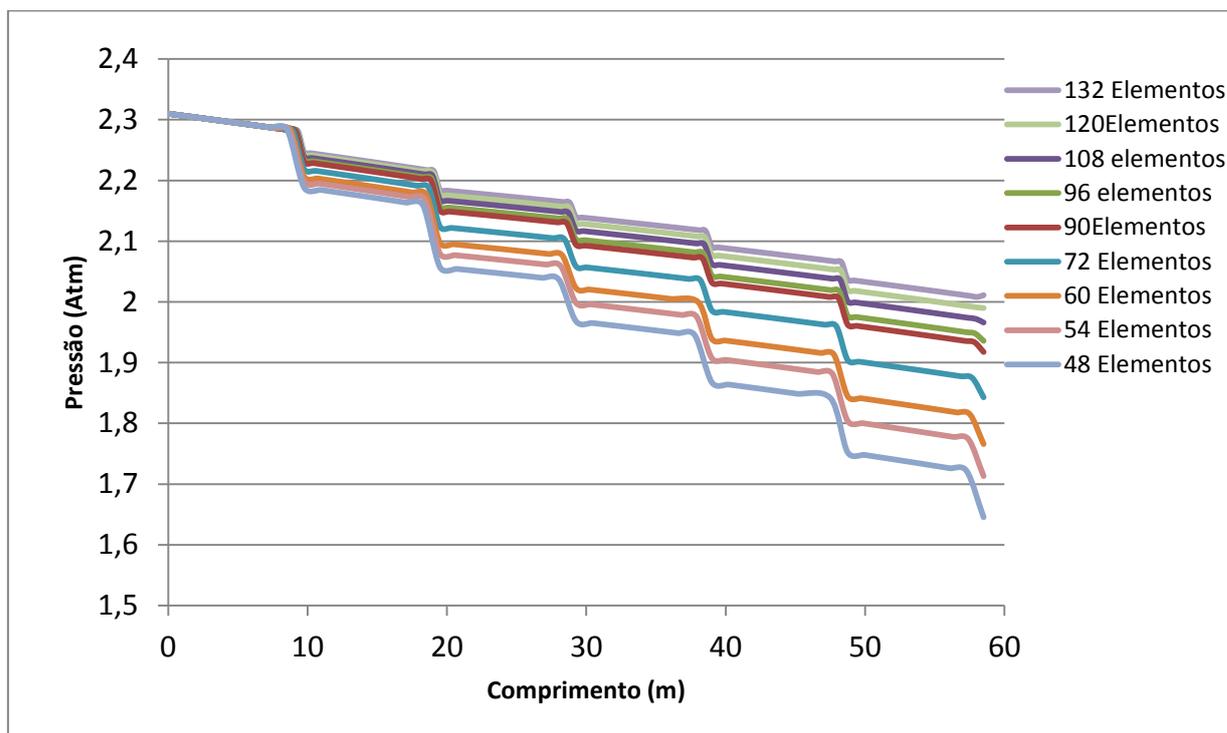


Figura 4.1: Estudo do número de elementos avaliando a pressão ao longo do reator.

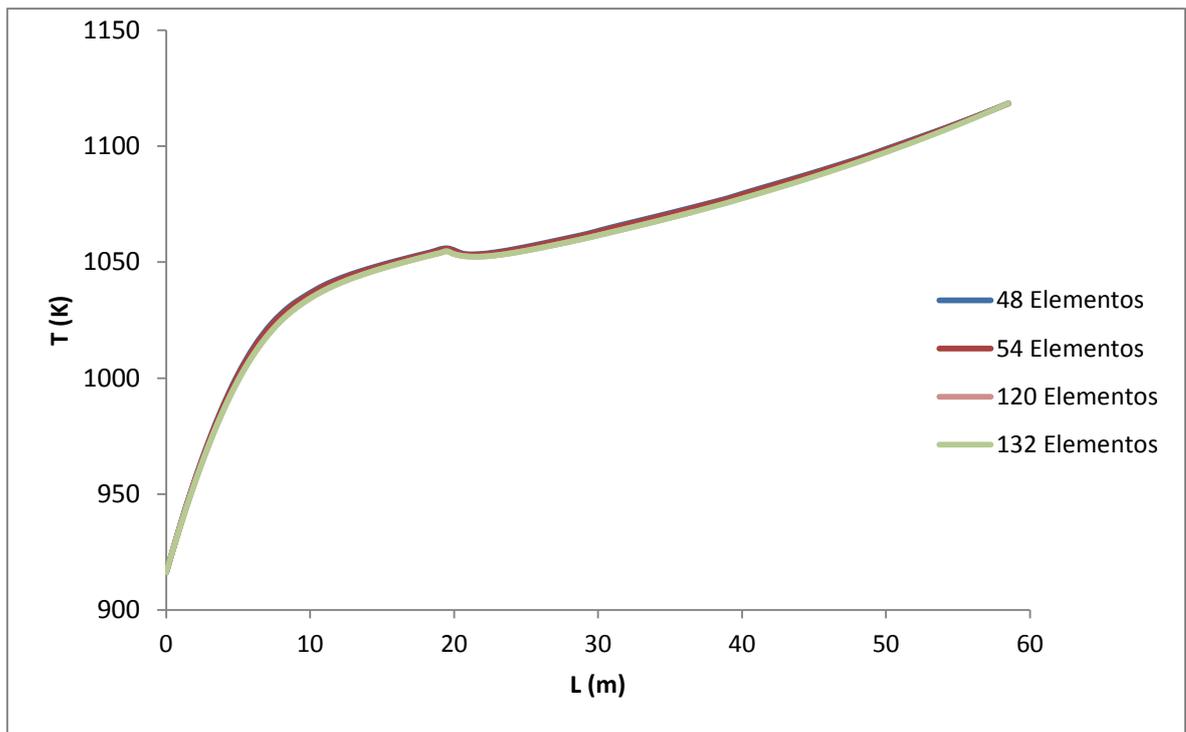


Figura 4.2: Estudo de convergência analisando a temperatura do gás de processo.

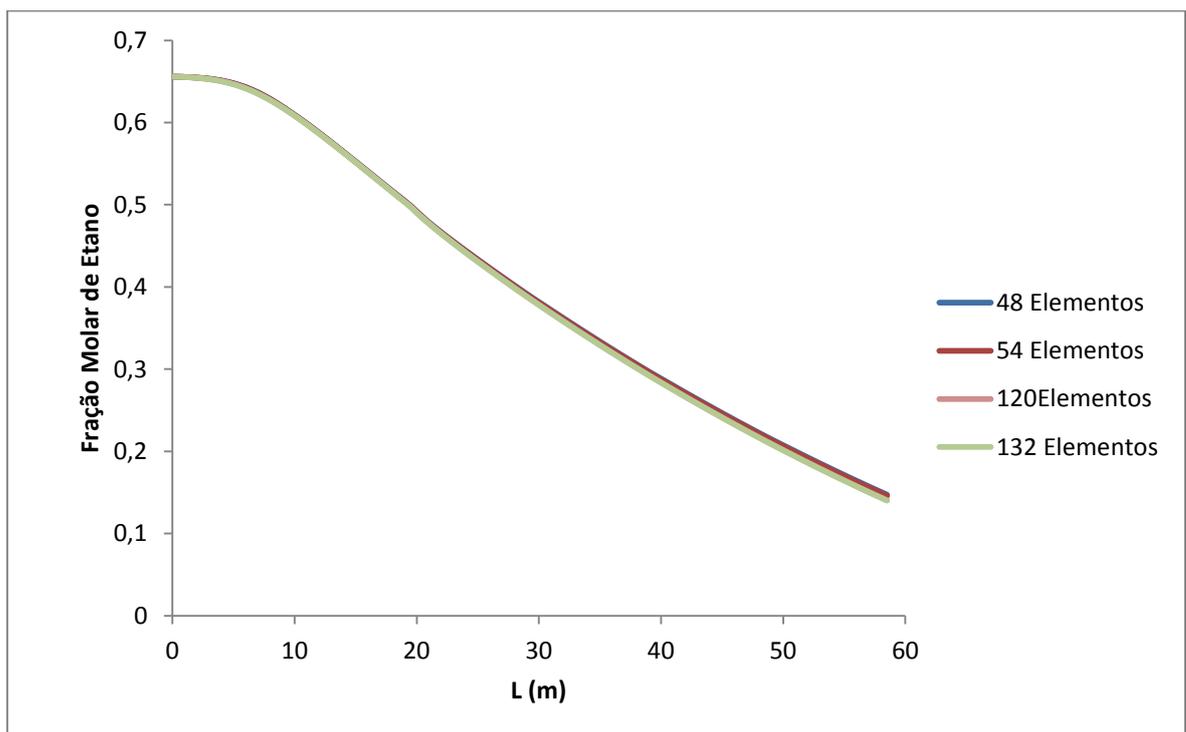


Figura 4.3: Estudo de convergência avaliando a fração molar de etano.

Pela análise das figuras é possível perceber que tanto a fração molar de etano quanto a temperatura do reator não variam significativamente com o número de elementos, entretanto o perfil de pressão se mostra bem sensível a este parâmetro. Por essa razão, definiu-se o número de elementos utilizados a partir da comparação entre a queda de pressão total no reator comparando soluções com um número de elementos crescente. Os resultados desta análise podem ser vistos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Diferença entre o último elemento de diferentes discretizações

Nº de elementos	Diferença de pressão entre discretizações consecutivas no último elemento do reator
96-108	1,31E-02
108-120	1,04E-02
120-132	8,41E-03

Como pode ser visto, para o intervalo 120-132 a diferença de pressão entre as discretizações atingiu a ordem de grandeza estipulada como critério (10^{-3}). Desta forma, o valor mínimo a ser aplicado nas simulações posteriores é de 120 elementos.

4.2 Resultados do modelo para a correção da temperatura em que ocorre a formação de coque

Conforme discutido na seção 3.2.5, para corrigir a temperatura em que a taxa de formação de coque é calculada, foi implementada a equação de transferência de calor no EMSO e gerada uma nova variável para a temperatura da interface sólido-líquido (T_{cq}). A partir disto, foram realizadas simulações para o modelo com 120 elementos em duas condições:

1. Avaliação da taxa de formação de coque utilizando a temperatura do gás + constante de 250K (conforme modelo original);
2. Avaliação da taxa de formação de coque utilizando a temperatura da interface sólido-líquido calculada a partir da equação da transferência de calor.

Os resultados observados para o perfil de temperatura no reator são apresentados na Figura 4.4. Nota-se que a temperatura utilizada no modelo original é muito superior à temperatura da interface sólido-líquida calculada. O impacto da correção pode ser visto na Figura 4.5, em que, para a condição 2 foi gerada aproximadamente uma espessura de 1,2 mm de coque em 48 dias de campanha enquanto para a condição 1 observou-se a formação de 2,5 mm. A queda de pressão máxima no caso 2 foi em torno de 0,33 atm, enquanto no caso 1 foi de 0,36 como pode ser visto na Figura 4.6. Essa correção torna o modelo mais coerente matematicamente, porém, os resultados obtidos distanciam-se ainda mais de resultados esperados na literatura (espessura em torno de 9mm) e de dados reais da planta (queda de pressão em torno de 1,3 atm). Por este motivo, serão apresentados na próxima etapa resultados obtidos a partir de testes para novas taxas de formação de coque a fim de aproximar o modelo em relação a dados da literatura e dados reais da planta.

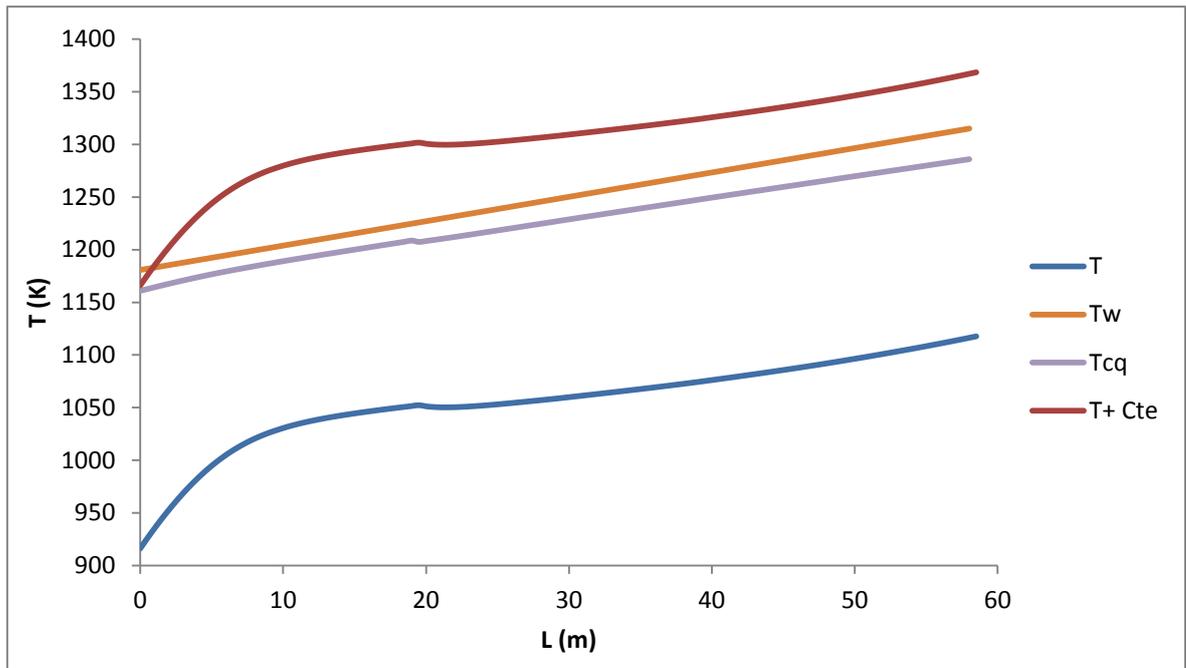


Figura 4.4: Perfil de temperatura do reator após 1152h, onde Tcq é a temperatura da interface, Tw da parede e T do gás.

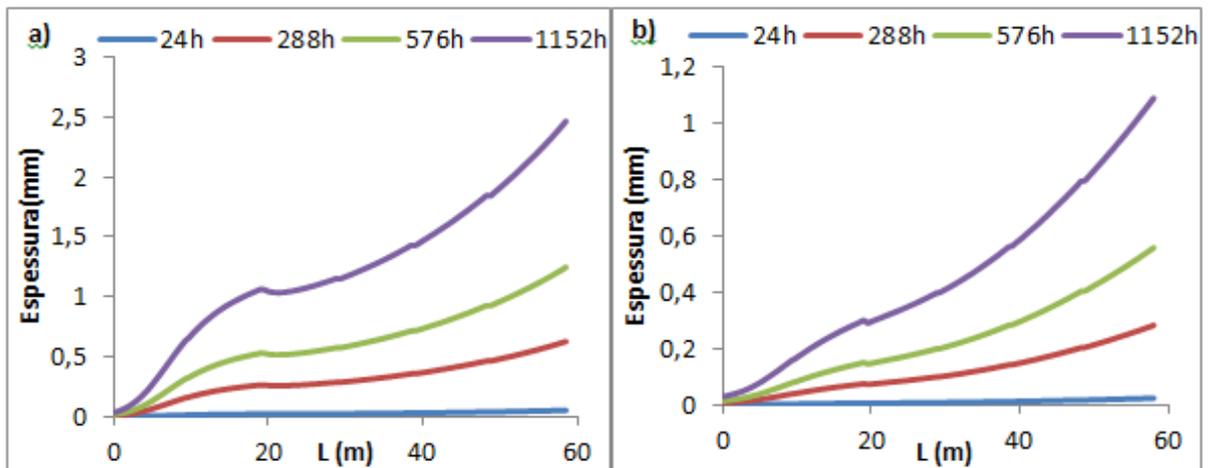


Figura 4.5: Espessura da camada de coque formado ao longo do reator para (a) a condição 1, e (b) para a condição 2.

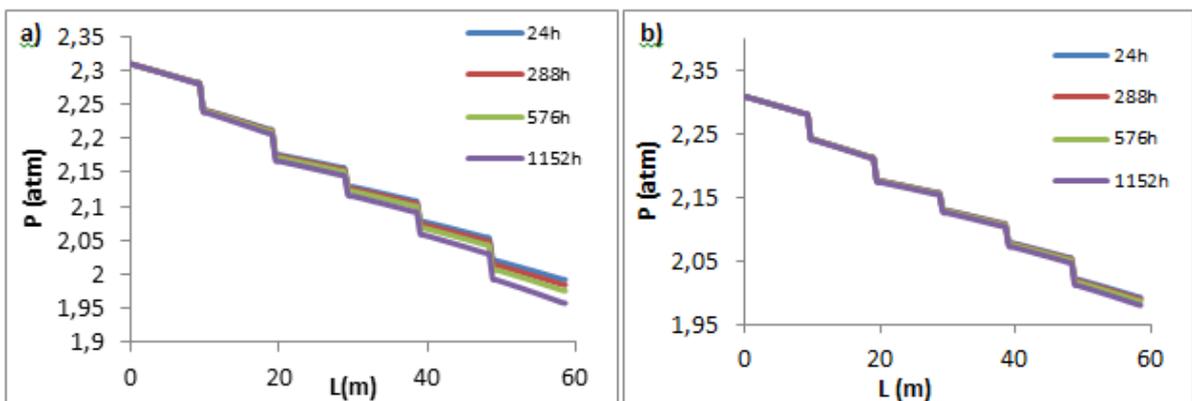


Figura 4.6: Queda de pressão ao longo do reator para (a) condição 1 e (b) condição 2.

4.3 Implementação para Diferentes Taxas Cinéticas de Formação de Coque

Nessa etapa foram implementadas as equações cinéticas apresentadas por Sundaram e Froment (1979) e Yancheshmeh e colaboradores (2013) com a finalidade de obter melhores resultados para a espessura de coque formada ao longo da serpentina. Espera-se que a espessura de coque formada fique em torno de 9 mm durante uma campanha do reator (48 dias) como observado por Plehiers et al. (1987), Figura 4.7: Figura 4.8.

Através da Figura 4.7 percebe-se que os resultados obtidos para a cinética de Sundaram e Froment apresentaram uma melhor resposta para a formação de coque ao longo da serpentina (14,24mm em 48 dias) quando comparado com o modelo original (1mm em 48 dias). Por outro lado, ao implementar a cinética de Yancheshmeh o modelo apresentou um erro de convergência no tempo de 146s. Isso pode ter ocorrido devido a cinética da reação ser tão rápida a ponto de formar uma quantidade elevada de coque nos primeiros passos da integração. Os dados obtidos no intervalo demonstram que a espessura de coque cresce de maneira muito rápida como pode ser observado na Figura 4.7.

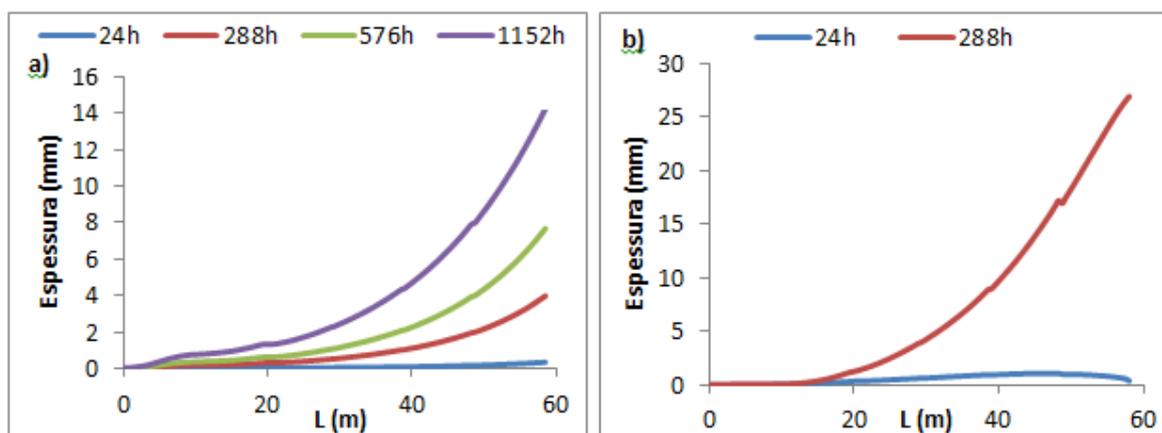


Figura 4.7: Espessura da camada de coque formado ao longo do reator para diferentes tempos ao longo da campanha, utilizando (a) a cinética de Sundaram e Froment (1979) e (b) a cinética de Yancheshmeh (2013).

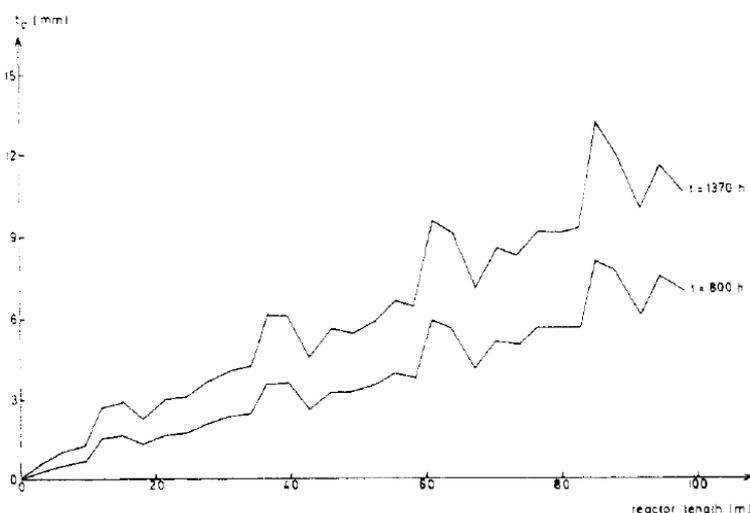


Figura 4.8: Espessura de coque formada (PLEHIERS et al., 1990).

Segundo Plehiers (1990) a queda de pressão ao longo da serpentina varia de 0,9 atm no instante inicial à 1,3 atm no final da campanha, Figura 4.10, que também esta de acordo com dados industriais. A Figura 4.9 apresenta a queda de pressão obtida pelo uso da cinética de Sundaram e Froment (1979) que variou de 0,3 atm no início da campanha à 0,6 atm no instante final. Essa diferença pode ser justificada pelo comprimento do reator utilizado por Plehiers ser de 100m enquanto o utilizado no presente trabalho é de 58m. A elevada queda de pressão observada para o modelo de Yancheshmeh esta relacionada à excessiva formação de coque nos instantes iniciais do modelo.

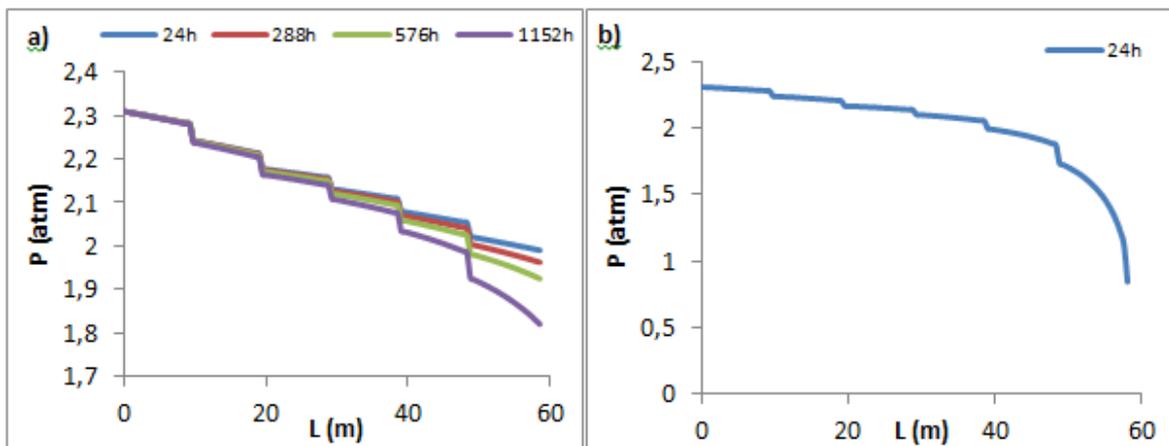


Figura 4.9: O gráfico a) mostra a queda de pressão ao longo do comprimento utilizando a cinética de Sundaram e Froment, e o gráfico b) Queda de pressão utilizando a cinética de Yancheshmeh.

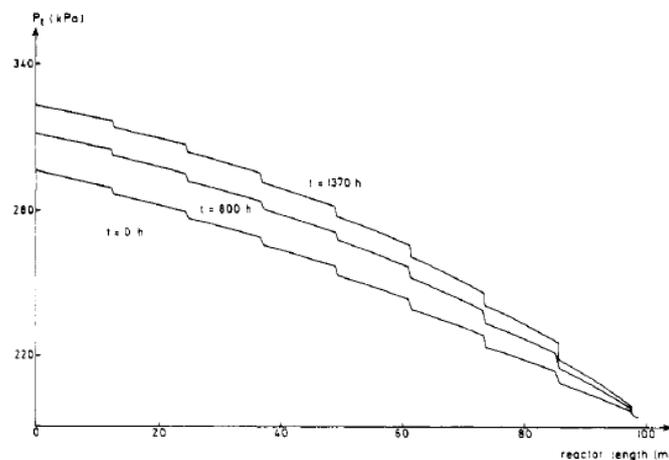


Figura 4.10: Queda de pressão ao longo do comprimento do reator (PLEHIERS et al., 1990)

Na Figura 4.11 é apresentada a queda de pressão no último elemento do reator ao longo do tempo da campanha, que deve decrescer devido ao aumento progressivo na camada de coque. Observa-se que os dados obtidos estão de acordo com a formação de coque para cada cinética.

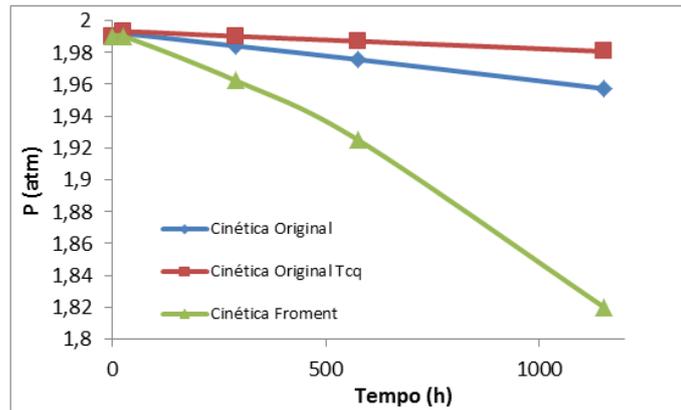


Figura 4.11: Pressão no último elemento do reator ao longo do tempo

Percebe-se uma grande discrepância nas previsões da espessura da camada de coque formada, mostrando certa incerteza quanto à aplicabilidade dos modelos cinéticos disponíveis na literatura. Um estudo experimental empregando as condições de processo mais próximas possíveis do reator industrial a ser estudado seria de fundamental importância para uma precisa previsão do tempo de campanha.

Através da Figura 4.12, gráfico a), observa-se os resultados para o perfil de temperatura do gás ao longo do reator para as diferentes cinéticas testadas. O modelo apresentou resultados que são bastante próximos a COT (temperatura no fim da serpentina) de um forno industrial. As temperaturas de saída previstas para cada modelo foram: Cinética Original – 1117,7K; Froment – 1110,6K; Yancheshmeh – 1103,5K. Plehiers et al. (1987) obteve a temperatura de 1115K na saída do reator, Figura 4.12, gráfico b), que é muito próxima as obtidas pela simulação.

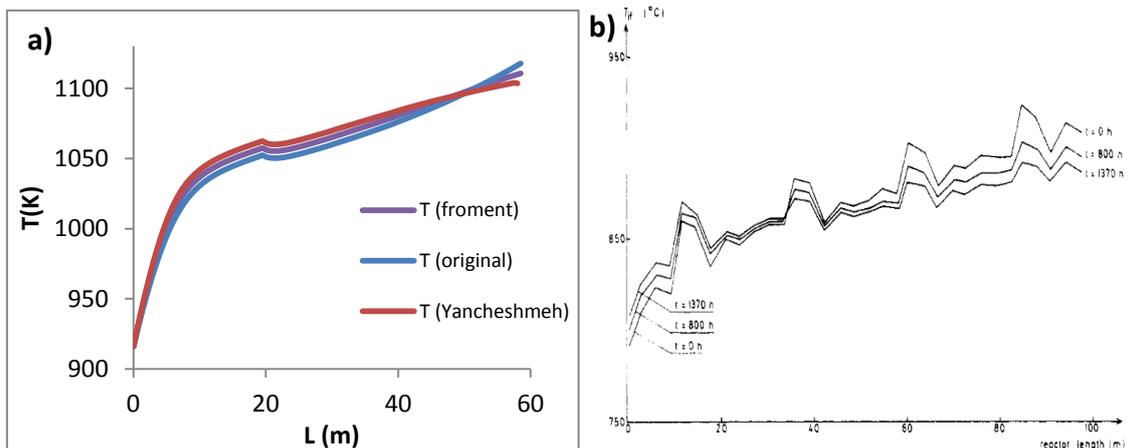


Figura 4.12: Perfil de temperatura do gás ao longo do comprimento do reator no tempo de 1152h: a) Cinéticas implementadas no trabalho, b) Obtido por Plehiers (PLEHIERS et al., 1990);

4.4 Análise da sensibilidade do modelo frente a imprecisão da massa específica de coque

Nas simulações realizadas anteriormente, a massa específica do coque foi mantida fixa em 1600 kg/m^3 . É importante ressaltar que de forma a prever a espessura da camada de coque ao longo do reator em função do tempo de campanha, além de um modelo cinético de formação de coque adequado, requer-se uma boa estimativa da

massa específica do mesmo, conforme equação (3.7). Imprecisões na medida da massa específica do coque podem gerar impactos nos resultados obtidos e, por isso foi feita uma análise de sensibilidade da espessura de coque formada frente a esta propriedade, considerando um intervalo de possíveis valores para a massa específica encontrados na literatura (de 800 a 1600 kg/m³). (REYNIERS et al., 1994)(GAO et al., 2009) (NIAEI et al., 2004)

Como pode ser visto na Figura 4.13, quanto menor é a massa específica do coque, maior é a espessura formada do mesmo e conseqüentemente maior é a perda de carga. Para 800 Kg/m³ a formação de coque na serpentina vai muito além dos dados apresentados na literatura (25mm para a simulação frente a 9 mm do previsto na literatura), no entanto, a perda de carga final da serpentina esta mais próxima a valores encontrados na planta (1,3 atm para a planta frente a 1,1 atm para a simulação). Estes resultados mostram a necessidade de se obter valores adequados para a massa específica do coque, e testes experimentais análogos aos mencionados na seção anterior (usando a matéria-prima e condições típicas de processo) seriam de grande valia para predições mais precisas do tempo de campanha.

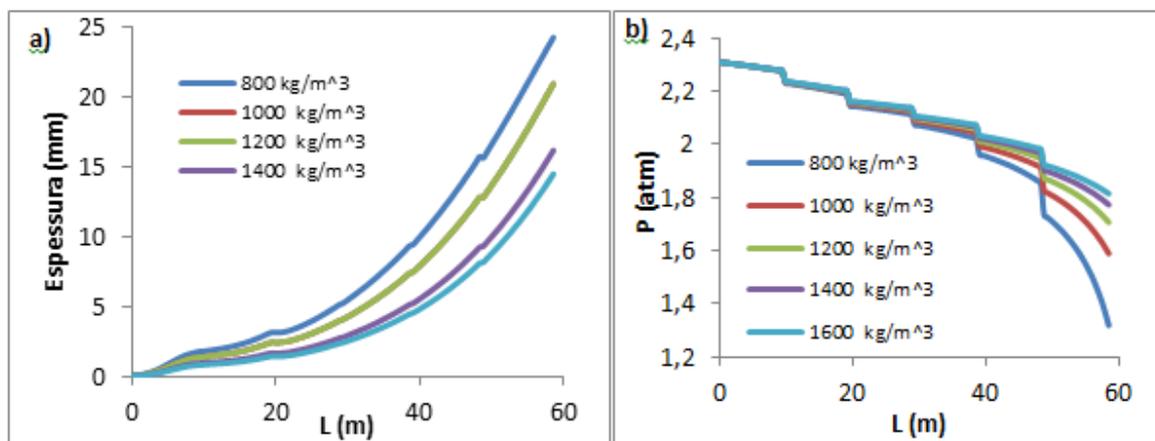


Figura 4.13: Variação da espessura de (a) coque formado e (b) pressão ao longo do comprimento da serpentina para diferentes valores de massa específica 1152h.

4.5 Condução de testes mantendo a taxa de calor ao longo da serpentina fixa variando a temperatura da parede

Conforme discutido na seção 3.2.7, buscou-se alterar o modelo de modo a fornecer a taxa de transferência de calor ao longo do reator e determinar-se o perfil de temperatura no lado externo do reator, juntamente com as demais temperaturas relevantes conforme ilustrado na figura 3.3. Esta é uma modificação importante no modelo visando a sua futura extensão e aplicabilidade prática. O trabalho de Soledar (2015) apresenta resultados de cálculos preliminares de fluidodinâmica computacional (CFD) associado ao processo de transferência de calor por radiação dentro do forno. Estes cálculos permitem se extrair a taxa de transferência de calor local, visto que esta não é uniforme ao longo do reator (partes das serpentinas mais próximas à base do forno e conseqüente à chama tendem a ser mais quentes).

Nesta primeira implementação, optou-se por manter os valores de taxa de troca térmica constantes ao longo do comprimento do reator de forma a avaliar o comportamento da temperatura da parede da serpentina. Para isto, foram utilizados

valores de taxa obtidos a partir da simulação com a TMT fixada ao longo da serpentina e variando a taxa de troca térmica (situação apresentada no modelo original). Escolheu-se o intervalo de valores analisando a faixa em que a troca térmica ficou por mais tempo constante durante uma campanha do reator, como pode ser visto na Figura 4.14.

Dessa forma, os valores de taxa que foram fixados foram: 11; 11,5; 12; 12,5 e 13 kW. Analisou-se a TMT no último elemento do reator pois é o local onde a temperatura atinge o valor máximo. A temperatura limite, que é o indicativo para que o forno seja retirado para descoque, é 1343K.

Os resultados apresentados na Figura 4.15, mostram que o forno só completaria uma campanha de 48 dias (1152h) se a taxa de troca térmica fosse mantida em 11 kW. Para valores superiores a 11kW, a temperatura final da parede do reator extrapolaria o limite estabelecido e o forno teria que ser retirado para descoque antes de completar 48 dias.

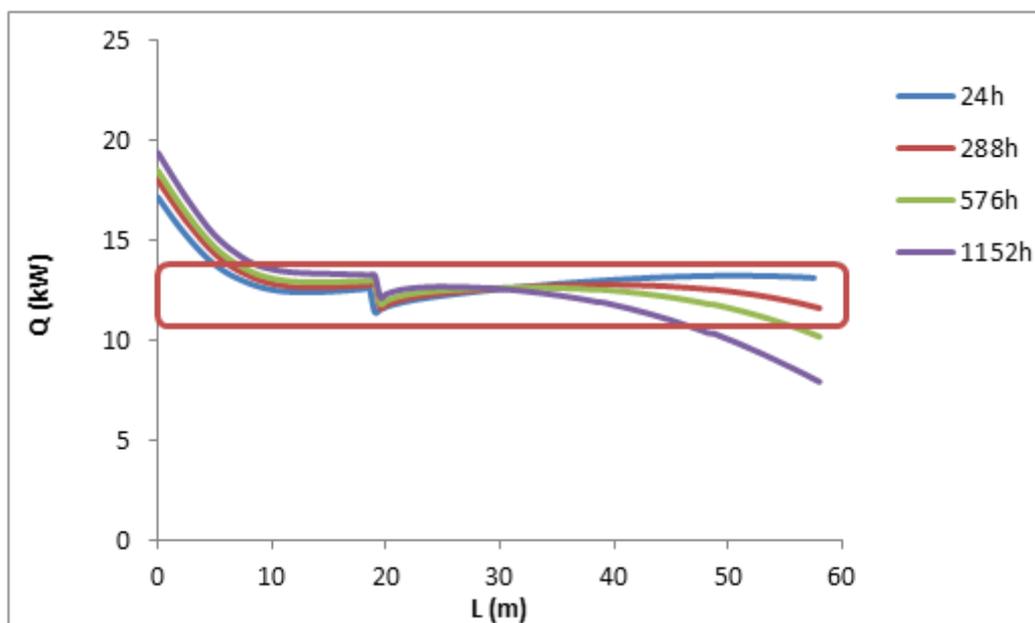


Figura 4.14: Variação de taxa de troca térmica ao longo do comprimento do reator com a TMT fixada. O retângulo mostra a faixa onde a taxa de transferência se manteve praticamente constante ao longo do tempo e coordenada espacial.

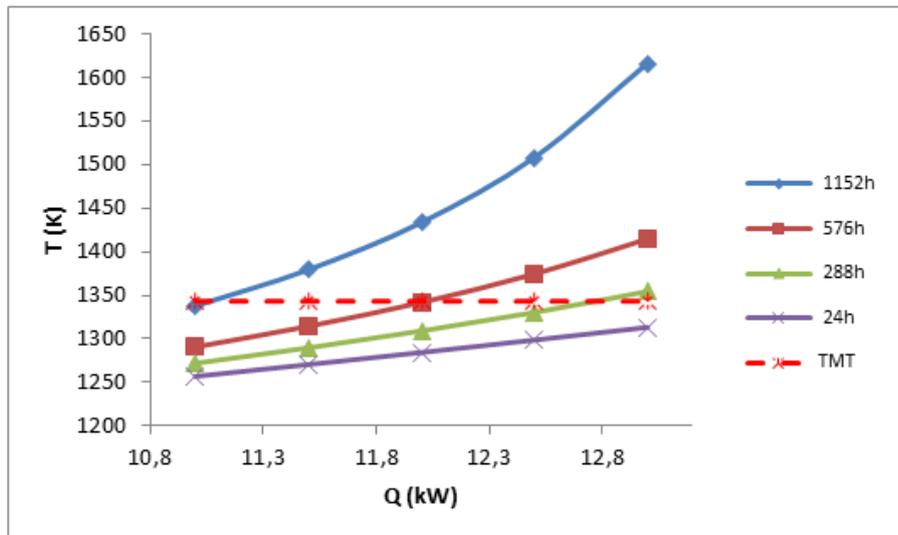


Figura 4.15: Variação da temperatura no último elemento do reator mantendo a taxa de troca térmica constante

Com esta modificação, a inclusão de distribuições de temperatura não-uniformes ao longo do reator no modelo do EMSO passa a ser uma tarefa trivial. A maior dificuldade será gerar este perfil de distribuição usando um modelo de fluidodinâmica computacional adequado.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram realizadas modificações em um modelo de um reator de craqueamento térmico de etano desenvolvido no simulador de processos EMSO, com a finalidade de corrigir desvios, torná-lo mais genérico frente a modificações na sua geometria e número de pontos discretos na solução numérica do problema, e especialmente melhorar a resposta em relação a taxa de formação de coque, parâmetro fundamental para predição do tempo de campanha do reator. Para isto, foi implementados diferentes modelos cinéticos para formação de coque encontrados na literatur.

A análise de convergência para o reator sem coque apontou que o número mínimo de elementos em que o reator deve ser discretizado é de 120 elementos. As cinéticas de craqueamento implementadas no modelo foram as utilizadas por Sundaram e Froment (1979) e Yancheshmeh et al. (2013). Em relação à espessura de coque formada, a cinética de Sundaram e Froment apresentou uma melhor concordância com dados da literatura (Plehiers et al.,1990). A perda de carga obtida mostrou-se mais próximas a dados industriais em relação ao modelo original. Enquanto a cinética utilizada por Yancheshmeh, mostrou-se muito rápida, levando o reator a uma perda de carga elevada nos primeiros instantes da campanha. Isto mostra a importância de se empregar um modelo preciso para a cinética de formação de coque, preferencialmente gerado usando as condições próximas às de operação do reator. Uma boa estimativa da densidade do coque formado também se mostrou de grande importância, visto à ampla faixa de valores encontrados na literatura.

As alterações desenvolvidas nesse trabalho mostram que é possível melhorar a resposta de parâmetros do reator buscando-se correlações que se adequem mais ao reator e as condições estabelecidas do processo. A busca do aprimoramento do modelo é essencial para correção de possíveis falhas, levando a um resultado cada vez mais próximo do obtido na indústria.

De forma a aprimorar o modelo, mais análises devem ser feitas. Entre elas, recomenda-se que sejam testadas outras correlações para o cálculo de perda de carga em trechos retos e também em curvas, verificando se há mudanças significativas na resposta do modelo e o generalizando para aplicações com diferentes geometrias de reatores tubulares. Também é importante que o modelo seja testado para outras matérias-primas, tais como propano, GLP e Nafta, aplicando modelos cinéticos de craqueamento térmico apropriados. Para que o modelo se torne cada vez mais assertivo é importante que sejam feitos estudos com diferentes condições iniciais típicas da planta, e avaliar variações no tempo de campanha. Como a câmara da radiação do forno foi modelada em fluidodinâmica computacional, utilizando o software Ansys-CFX (Soledar, 2015), é necessário que se desenvolva uma metodologia simples para a transferência dos resultados relativos à distribuição de fluxo de calor ao longo da serpentina obtidos no CFX para serem aplicados no EMSO na forma de curvas analíticas.

Este modelo, quando estiver completo, será uma poderosa ferramenta ao engenheiro de processos, podendo ser usado para estudos de otimização do processo, aumento de produção, sensibilidade à variações na carga, e especialmente, otimização do tempo de campanha, reduzindo significativamente custos envolvidos e aumentando a produtividade.

Referências

ALBRIGHT, L. F. e MAREKT, Mechanistic Model for formation of coke in Pyrolysis Units Producing Ethylene, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.27,. p. 755–759, 1988.

BERRENI, M.; WANG, M. Modelling and dynamic optimization of thermal cracking of propane for ethylene manufacturing. *Computers & Chemical Engineering*, v. 35, n. 12, p. 2876–2885, 2011.

CAI, H.; KRZYWICKI, A.; OBALLA, M. C. Coke formation in steam crackers for ethylene production. *Chemical Engineering and Processing*, v. 41, n. 3, p. 199–214, 2002.

DENTE, M.; RANZI, E.; GOOSSENS, A. G. Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO). *Computers & Chemical Engineering*, v. 3, n. 1-4, p. 61–75, 1979.

GAO, G.-Y. et al. Optimal operation of tubular reactors for naphtha cracking by numerical simulation. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 4, n. 6, p. 885–892, 2009.

GLASIER, G. F.; PACEY, P. D. Formation of pyrolytic carbon during the pyrolysis of ethane at high conversions. *Carbon*, v. 39, p. 15-23, 2001.

HEYNDERICKX, G. J.; SCHOOLS, E. M.; MARIN, G. B. Optimization of the decoking procedure of an ethane cracker with a steam/air mixture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 22, p. 7520–7529, 2006.

KOCH, P. CIBSE Guide, capter 4 - Flow of fluids in pipes and ducts. London: 2007, p.4.27-4.30.

KOPINKE, F. D.; ZIMMERMANN, G.; NOWAK, S. On the mechanism of coke formation in steam cracking—conclusions from results obtained by tracer experiments. *Carbon*, v. 26, n. 2, p. 117–124, 1988.

KOPINKE, F.-D.; BACH, G.; ZIMMERMANN, G. New results about the mechanism of TLE fouling in steam crackers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 27, n. 1, p. 45–55, 1993.

LAHAYE, J.; BADIE, P.; DUCRET, J. Mechanism of carbon formation during steamcracking of hydrocarbons. *Carbon*, v. 15, n. 2, p. 87–93, 1977.

MOHAMADALIZADEH, A.; TOWFIGHI, J.; KARIMZADEH, R. Modeling of catalytic coke formation in thermal cracking reactors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, n. 1, p. 134–139, 2008.

NIAEI, A et al. The combined simulation of heat transfer and pyrolysis reactions in industrial cracking furnaces. *Applied Thermal Engineering*, v. 24, n. 14-15, p. 2251–2265, 2004.

TECHNIP, Ethylene Simulation Software Manual, T SPYRO[®], August, 2005.

P. KUMAR e D. KUNZRU, Modellinf of Naphta Pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.*, 22, 552, 1983.

PIERUCCI, S. et al. A kinetic generator of hydrocarbon pyrolysis mechanisms. 38th European Symposium of the Working Party on Computer Aided Process Engineering, v. 20, n. A, p. 241–246, 2005.

PLEHIERS, P. M.; FROMENT, G. F. Cocracking and separate cracking of ethane and naphtha. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 11, p. 2204–2211, 1987.

PLEHIERS, P. M.; FROMENT, G. F. The Uno-Quattro coil: high severities for increased ethylene selectivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 6, p. 1081–1086, 1991.

PLEHIERS, P. M.; REYNIERS, G. C.; FROMENT, G. F. Simulation of the Run Length of an Ethane Cracking Furnace. , *Industrial & Engineering Chemistry Research*,v.29, p. 636–641, 1990.

RANJAN, P. et al. Modeling of Ethane Thermal Cracking Kinetics in a Pyrocracker. *Chemical Engineering & Technology*, n. 6, p. n/a–n/a, 2012.

REYNIERS, G. C. et al. Coke Formation in the Thermal Cracking of Hydrocarbons. 4. Modeling of Coke Formation in Naphtha Cracking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, n. 11, p. 2584–2590, 1994.

SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. EMSO: A new environment for modeling, simulation and optimization. *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 14, p. 947-952, 2003.

SOLEDAR, L. Desenvolvimento de modelo para a previsão do tempo de campanha de um forno de craqueamento de etano, *Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFRGS*, 2015.

SHOKROLLAHI YANCHESHMEH, M. S. et al. Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions. *Chemical Engineering Journal*, v. 215-216, p. 550–560, 2013.

SUNDARAM, K.; FROMENT, G. Two dimensional model for the simulation of tubular reactors for thermal cracking. *Chemical Engineering Science*, v. 35, p. 364–371, 1980.

SUNDARAM, K. M.; FROMENT, G. F. Modeling of thermal cracking kinetics--II : Cracking of iso-butane, of n-butane and of mixtures ethane--propane--n-butane. *Chemical Engineering Science*, v. 32, n. 6, p. 609–617, 1977.

SUNDARAM, K. M.; FROMENT, G. F. Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane. *Chemical Engineering Science*, v. 36, n. 5, p. 954, 1979a.

SUNDARAM, K. M.; FROMENT, G. F. a Comparison of Simulation Models Tubular Reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 34, n. 6, p. 117–124, 1979b.

TESNER, P. A. Kinetics of pyrocarbon formation. *Chemistry and Physics of Carbon*, v. 19, Ed. Walker Jr P.L, Thrower P. A., 1984.

ZOU, R. et al. Investigation of coke deposition during the pyrolysis of hydrocarbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 12, p. 2528–2532, 1987.

ZOU, R. J. et al. Study on A Kinetic-Model of Atmospheric Gas Oil Pyrolysis and Coke Deposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, n. 5, p. 843–847, 1993.