

JOSÉ MILTON DE OLIVEIRA JUNIOR



**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE FORNOS DE
CRAQUEAMENTO DE 1,2-DICLOROETANO:
DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO**

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

CAMPINA GRANDE

2008

José Milton de Oliveira Junior

Mestrando

José Jailson Nicácio Alves

Orientador

Luís Gonzaga Sales Vasconcelos

Coorientador

JOSÉ MILTON DE OLIVEIRA JUNIOR

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE FORNOS DE
CRAQUEAMENTO DE 1,2-DICLOROETANO:
DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO**

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

Área de Concentração: *Modelagem e Simulação*

Orientador: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

Co-orientador: Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos

CAMPINA GRANDE

2008

Oliveira Jr., José Milton de

Modelagem e simulação de fornos de craqueamento de 1,2-dicloroetano: determinação da conversão. Campina Grande, 2008. 87 p.

Dissertação – Universidade Federal de Campina Grande. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Coque 2. Craqueamento 3. 1,2 EDC 4. MVC. I. Universidade Federal de Campina Grande. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química II-t

Página reservada à ata de defesa e termo de aprovação que serão fornecidos pela secretaria após a defesa da dissertação e efetuadas as correções solicitadas.

À Gabriela e Ana, meus amores,
por suportarem a minha ausência
durante os momentos de estudo.

Agradecimentos

Ao Deus meu, pela vida e a possibilidade de empreender esse caminho evolutivo, por propiciar tantas oportunidades de estudos e por colocar em meu caminho pessoas amigas e preciosas.

A MINHA FAMÍLIA, especialmente à minha esposa e filha, aos meus pais e minhas irmãs que, mesmo estando a alguns quilômetros de distância, se mantiveram incansáveis em suas manifestações de apoio e carinho. Obrigado por tudo.

A BRASKEM, especialmente a Abelardo Azevedo Jr, por ter acreditado em mim e ter viabilizado a realização deste curso. Sem a sua participação, este momento não seria possível.

AO AMIGO e líder Renato Figueiredo, pela motivação, apoio e discussões de valor incalculável! Suas contribuições foram essenciais para a conclusão da minha dissertação.

AOS AMIGOS DA GRADUAÇÃO Tânia, Willyan, Ricardo, George e a meu “irmão” Vagner que mesmo seguindo caminhos diversos, sempre se fizeram presentes com lembranças e palavras de encorajamento.

AOS MEUS ORIENTADORES, um agradecimento carinhoso por todos os momentos de paciência, compreensão e competência.

A TODOS OS AMIGOS DA BRASKEM, especialmente a Jorge Moura, pela disposição em ajudar no que deles dependesse para a conclusão da pesquisa, embora, muitas vezes se encontrassem assoberbados pelo trabalho a realizar.

AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFCG, representado pela Prof. Dr. Romildo Brito, pelos momentos partilhados, sem esmorecimento e a todos os professores que fizeram parte desta caminhada.

Enfim, a todos aqueles que de uma maneira ou de outra contribuíram para que este percurso pudesse ser concluído.

Sumário

Agradecimentos	vii
Sumário	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos	xiv
Lista de Abreviaturas	xvii
Resumo	xix
Abstract	xxi
Capítulo 1	
Introdução	1
1.1. Introdução	1
1.2. Descrição do processo: Craqueamento de EDC em MVC (Monocloreto de Vinila)	1
1.3. Mercado e tecnologia	5
1.4. Proposta de Dissertação	6
Capítulo 2	
Revisão Bibliográfica	7
2.1. Revisão Bibliográfica	7
2.2. Conclusão	16
Capítulo 3	17
Metodologia	17
3.1. Hipóteses Simplificadoras	17

3.2. Modelo Existente	18
3.3. Modelo Proposto	21
3.4. Desenvolvimento do Modelo	24
3.5. Modelos Precusores	25
3.6. Dados de Planta	28
3.7. Conclusão	29
Capítulo 4	31
Resultados e Discussão	31
4.1. Modelo X Dados de projeto	31
4.2. Modelo Proposto X Planta	39
4.3. Conclusão	40
Capítulo 5	41
Conclusão	41
5.1. Conclusão	41
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	41
Referências Bibliográficas	43
Apêndice A	
Constantes	47
A.1. Constantes Cinéticas	47
Apêndice B	
Listagem do Programa	49
B.1. Programa Principal	49
B.2. Programa Secundário	53
B.3. Resultados obtidos com os dados de projeto	59

Lista de Figuras

Figura 1.1	Esquema do forno.....	3
Figura 3.1	Perfil forno 1.....	23
Figura 3.2	Perfil forno 2.....	23
Figura 3.3	Perfil forno 3.....	24
Figura 4.1	Perfil de concentração na zona de radiação.....	32
Figura 4.2	Perfil de temperatura de processo na zona de radiação.....	33
Figura 4.3	Perfil de pressão em toda a serpentina.....	34
Figura 4.4	Perfil completo de temperatura de processo.....	35
Figura 4.5	Perfil completo de pressão.....	35
Figura 4.6	Perfil completo de conversãora de processo.....	36
Figura 4.7	Perfil completo de temperatura superfície externa.....	37
Figura 4.8	Perfil de temperatura superfície externa medido.....	37
Figura 4.9	Avaliação preliminar 1 em excel.....	38
Figura 4.10	Avaliação preliminar 2 em excel.....	38

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Comparativo de conversões.....	22
Tabela 3.2	Comparativo de conversões.....	22
Tabela 4.1	Comparativo entre modelo e planta	39

Lista de Símbolos

A	Fator pré-exponencial (taxa de frequência)
A	Constante da equação do calor específico
B	Constante de ajuste
B	Constante da equação do calor específico ou constante que reflete a polimerização do MVC
C	Concentração [mol/l]
C	Constante da equação do calor específico
d	Constante da equação do calor específico
C_p	Calor específico [J/mol K] ou [kcal/kmol K]
D	Diâmetro interno da serpentina [m]
DF	fluxo molar [mol/s]
dV	volume do reator [m ³]
E	Energia de ativação [kJ/mol]
F	Fator de atrito de Fanning
k	Constante cinética [kmol/m ³]
k_{1f}	Velocidade de formação do MVC [s ⁻¹]
k_{2b}	Velocidade de formação do 1,2 EDC [m ³ /kmol s]
L	Comprimento da serpentina [m]
NR	Número de reagentes
r_i	Reator i
R	Constante universal dos gases [kJ/(mol*K)]
Rc	Taxa de formação de coque
Rj	Taxa de reação
T	Temperatura [K]
$T_{\text{superfície}}$	Temperatura da superfície da serpentina [K]

externa

V	Velocidade do fluido no interior da serpentina [m/s]
x	Conversão do 1,2 EDC [%]
ν_{ij}	Coefficiente estequiométrico do reagente i, no reator j
ρ	massa específica do fluido [kg/m ³]
Pforno	pressão de alimentação do forno; [kgf/cm ² g]
PHCl	pressão da corrente de HCl que alimenta a área 15 (purificação); [kgf/cm ² g]
Pmed TQ	pressão média das torres de quench; [kgf/cm ² g]
Taxa	taxa de coqueamento do forno; [(kgf/cm ²)/dia]
Tempo de campanha	número de dias em operação do forno
Vazão atual	vazão atual de alimentação do forno; [t/h]
Vazão da partida	vazão de alimentação do forno na partida; [t/h]
$\Delta P\#14$	diferença de pressão da área 14 (craqueamento); [kgf/cm ²]
$\Delta P\text{Forno}$	Diferencial de pressão do forno; [kgf/cm ²]
$\Delta P\text{Forno corrigido}$	Diferencial de pressão corrigida do forno; [kgf/cm ²]

Lista de Abreviaturas

1,2 EDC	<i>1,2 Dicloroetano</i>
HCl	<i>Ácido Clorídrico</i>
MVC	<i>Monocloreto de Vinila</i>
X	<i>Conversão do 1,2 EDC</i>

Resumo

O Monocloreto de Vinila (MVC) é produzido a partir do craqueamento térmico da molécula de 1,2 dicloroetano (1,2 EDC), sendo que durante este processo endotérmico, a molécula MVC é formada pela remoção de um átomo de hidrogênio e outro de cloro da molécula de 1,2 EDC, que posteriormente se combinam para produzir também uma molécula de ácido clorídrico. Além destes produtos, também ocorre a formação de diversos subprodutos tais como cloropreno, benzeno e substâncias orgânicas com baixo número de átomos de hidrogênio (coque). O coque, por sua vez, ao se depositar ao longo das serpentinas dos fornos de craqueamento é responsável pela: i) Elevação de pressão na carga deste equipamento, influenciada pelo acúmulo de coque e por outros parâmetros, tais como vazões de alimentação de EDC, conversão e, principalmente, temperatura, e/ou ii) Elevação pontual de temperatura, devido à diminuição da condutividade térmica dos tubos da serpentina, causado pelo crescimento da camada de coque. Esses dois parâmetros, intimamente relacionados, são cruciais na determinação da parada de operação dos fornos para a realização da operação de decoque, pois, o depósito de coque afeta a velocidade nos tubos (tempo de residência/conversão), afeta a transferência de calor (temperatura/conversão), entre outros. O efeito de cada agente isoladamente não é conhecido quantitativamente. Um dos caminhos para a aquisição deste conhecimento é a construção de um modelo do processo, confrontando-o com os resultados de uma fornalha industrial. O modelo desenvolvido nesta pesquisa tem como objetivo prever a conversão do 1,2 dicloroetano, proporcionando um melhor acompanhamento do equipamento. O mesmo foi ajustado a partir de dados de processo coletados em unidade industrial.

Palavras-Chave: Coque, Craqueamento, 1,2 EDC e MVC.

Abstract

Vinyl Chloride Monomer (MVC) is produced from the thermal cracking of the 1,2-Dichloroethane (1,2-EDC). The molecule of MVC is formed by the removal of an atom of Hydrogen and another of Chlorine from the molecule of 1,2-EDC, that subsequently combine to produce also a molecule of Hydrochloric acid. Beyond these products, also occurs the formation of diverse byproducts such as Chloroprene, Benzene and Organic substances with low Hydrogen atoms number (coke). The coke itself deposits into the coil furnace and it is responsible by the: i) Elevation of pressure in feed furnace, influenced by the accumulation of coke and by other parameters, such as feed of EDC, conversion and, mainly, temperature, or ii) punctual Elevation of temperature, due to the diminution of the thermal conductivity of the pipes. These two parameters, intimately related, are very crucial in the determination of the stop of operation of the ovens for the achievement of the operation of decoking, therefore the deposit of coke affects the speed in the pipes (time of residence/conversion), affects the transference of heat (temperature/conversion), among others. The effect of each agent isolated is not known quantitatively. One of the ways for the acquisition of this knowledge is the construction of a model of the trial, confronting it with the results of an industrial furnace. The model developed in this research has like objective foresees the conversion of the 1,2-EDC, providing a better accompaniment of the equipment. The even it was adjusted from facts of trial collected in industrial unit.

Keywords: Coke, Cracking, 1,2-EDC, MVC.

Capítulo 1

Introdução

1.1. Introdução

O craqueamento, a quebra de uma molécula de uma substância formando moléculas menores de outras substâncias, é um processo amplamente utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas.

Uma das formas usuais para realizar o craqueamento se dá através da utilização de fornos, que são reatores tubulares aquecidos por radiação e convecção provenientes da queima de combustível. No interior dos fornos existe uma serpentina, por onde passa o fluido a ser craqueado, obtendo-se, além do produto principal, uma diversidade de subprodutos que necessitam ser removidos do processo ou que podem se acumular no interior da serpentina do forno (coque) limitando o seu tempo de operação.

A formação de coque no interior das serpentinas é inerente ao processo de craqueamento de Hidrocarbonetos, que apresentam como característica principal a elevação da pressão interna e/ou a temperatura externa dos tubos, determinando o tempo de campanha destes equipamentos.

Ranzi *et al.* [RAN93] propuseram modelo para formação de coque no interior da serpentina. Além deste modelo, Ranzi *et al.* [RAN90] consideraram que a formação de coque ocorre preferencialmente no último trecho reto da serpentina, por outro lado, a empresa KTI no symposium de 1991 apresentou um modelo de formação de coque que é utilizado em seu software.

O trabalho realizado por Ranzi *et al.* [RAN93] servirá de base para o desenvolvimento deste trabalho, que difere quanto ao resultado, que neste caso será a formação de coque e não a composição de saída dos fornos.

1.2. Descrição do Processo: Craqueamento de EDC em MVC (monocloreto de vinila)

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

Além destes produtos, também ocorre a formação de subprodutos tais como cloropreno, benzeno e substâncias orgânicas com baixo número de átomos de Hidrogênio (coque).

O coque, por sua vez, ao se depositar ao longo das serpentinas dos fornos de craqueamento é responsável pela elevação de pressão na carga destes equipamentos ou pela elevação pontual de temperatura. Estes dois parâmetros são cruciais na determinação da parada de operação dos fornos para a realização da operação de decoque.

Um dos parâmetros para a parada de uma unidade industrial para decoque é o diferencial de pressão entre a entrada e a saída da serpentina. Esta perda de carga, além da agregação do coque nas paredes da serpentina do forno, também é afetada por outros parâmetros, tais como vazões de alimentação de EDC, conversão e temperatura, principalmente. Estas variáveis, no entanto, estão acopladas. Isto significa que o depósito de coque afeta a velocidade nos tubos (tempo de residência/conversão), afeta a transferência de calor (temperatura/conversão), entre outros.

O efeito da cada agente isoladamente não é conhecido quantitativamente. Um dos caminhos para a aquisição deste conhecimento é a construção de um modelo de processo, confrontando-o com os resultados de uma fornalha em operação.

A Braskem possui três plantas produtoras de PVC (policloreto de vinila), porém apenas duas delas agregam a produção do MVC (monocloreto de vinila). Como em todo processo de craqueamento, estas plantas param os seus fornos para a realização de limpeza (remoção de coque) e manutenção preventiva.

Neste trabalho, propõe-se modelar o forno (sem modelar o firebox), baseado na cinética da reação principal do craqueamento, que culminará com o modelo de conversão do forno (craqueamento) nas temperaturas medidas no interior da serpentina.

O modelo desenvolvido nesta pesquisa tem como objetivo prever a conversão do 1,2 EDC, determinando assim a conversão em um único forno de craqueamento do 1,2 EDC. O mesmo será ajustado a partir de dados de processo coletados em unidade industrial.

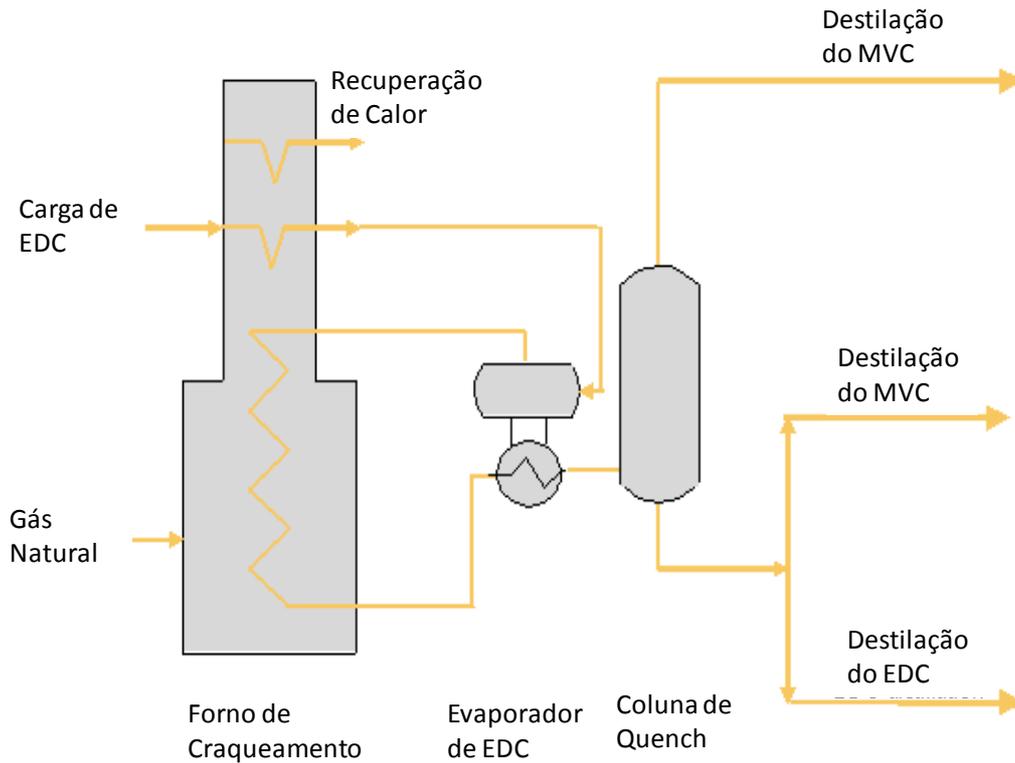
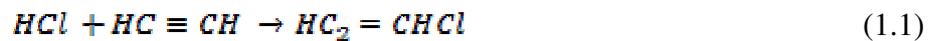


Figura 1.1: esquema simplificado de um forno de craqueamento

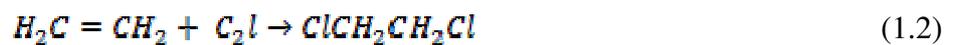
Fonte: site da Vinnolit (http://www.vinnolit.de/vinnolit.nsf/id/DE_VinTec_EDC_Cracking_Process)

Atualmente, a pirólise do 1,2 dicloroetano (EDC) é um dos processos mais populares para a síntese do Monocloreto de Vinila (MVC). Inicialmente, a sua produção foi baseada na adição de cloreto de Hidrogênio (HCl) ao Acetileno (C_2H_2).

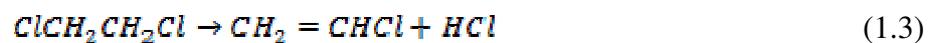


Após a descoberta do 1,2-dicloroetano (1,2 EDC), optou-se pelo seu craqueamento térmico para a obtenção do monocloreto de vinila, em detrimento ao processo via Acetileno, visto que a rota eteno era responsável por uma conversão superior à rota acetileno. A produção do EDC via eteno é realizada em duas etapas:

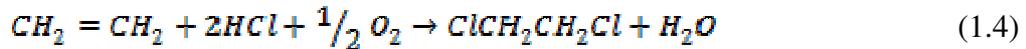
- Cloração direta do etileno:



- Craqueamento do EDC em MVC:



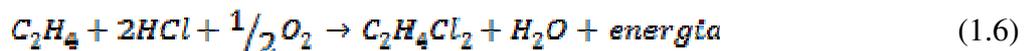
Posteriormente, com a descoberta do processo de oxicloração, pôde ser utilizado um processo mais balanceado e de alta seletividade para a produção de EDC a partir do etileno.



Como visto anteriormente, o EDC pode ser produzido tanto pelo processo de cloração quanto pelo de oxicloração. No processo de cloração, o etileno e o cloro reagem na fase líquida, produzindo EDC e liberando calor.



Já no processo de oxicloração, o etileno reage com o oxigênio e o ácido clorídrico, na fase gás, para formar o dicloroetano, também liberando calor.



A produção de monocloreto de vinila (MVC) se dá com o craqueamento do EDC, produzido por um dos processos anteriores, no interior de uma fornalha, com o fornecimento de calor, através da queima de gás combustível nos seus maçaricos.

A produção comercial de MVC é predominantemente oriunda da dehidrocloração térmica (craqueamento) do 1,2 EDC, pelo fato de a molécula de MVC ser mais estável que a molécula de EDC, no que tange ao processo de pirólise, que é um processo endotérmico ($\Delta H_r = 71$ kJ/mol de EDC consumido) ocorrendo em uma fase vapor homogênea e sendo constituído por reações de cadeias de radicais livres de primeira ordem.

Os fornos comerciais de EDC operam a uma pressão manométrica que varia de 1,4 a 3,0 MPa (15 a 31,5 kgf/cm²g) e a temperatura entre 475 e 550°C. A conversão de EDC por passe da serpentina é mantida entre 53 e 63%, com um tempo de residência variando de 2 a 30 segundos.

A seletividade de 99% para o MVC pode ser conseguida na reação de craqueamento. Sob estas condições, porém, se houver um aumento de conversão acima desta faixa de temperatura será obtida menor seletividade para o MVC e maior taxa de formação de coque, pois, com a elevação da temperatura, ocorre maior formação de subprodutos, devido ao favorecimento das reações paralelas.

Existem duas tecnologias distintas para o craqueamento do EDC, fornos de carga líquida e fornos de carga vaporizada. A primeira consiste em alimentar o EDC na serpentina do forno, sob a forma de líquido subresfriado, onde ele será aquecido, vaporizado e finalmente craqueado. Na segunda, o EDC é pré-aquecido e vaporizado em equipamento externo e só então é alimentado a um forno de pirólise. Comparando os fornos de carga líquida e vaporizada, verificamos que o último apresenta duas vantagens: operação a menor pressão e reduzida deposição de coque no interior das serpentinas. Seja vaporizado fora ou

dentro das serpentinas, o EDC é aquecido até a temperatura reacional desejada no interior dos tubos da fornalha, onde ele se decompõe formando MVC e HCl.

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

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

Através da vaporização do EDC fora da fornalha, reduz-se substancialmente a taxa de formação de sujeira (coque) nos seus tubos, conseqüentemente ocorre o aumento no tempo de operação entre os decoques. Contudo, todos os tubos dos fornos de pirólise do EDC tornam-se sujos com coque após um longo período de tempo (9 a 12 meses).

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

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

1.3. Mercado e tecnologia

O MVC começou a ser produzido em escala comercial, no início do século XX. A sua obtenção era por meio da reação entre o ácido clorídrico e o acetileno derivado do carboreto de Cálcio, sendo amplamente utilizado na produção de borracha sintética durante e após a II Guerra Mundial.

O EDC, matéria-prima para a produção do MVC, se tornou mais abundante no início dos anos 50, com o desenvolvimento da cloração direta para a produção do 1,2 dicloroetano, sendo desenvolvido em paralelo ao craqueamento do EDC para transformá-lo em MVC.

O baixo preço do etileno praticado nos EUA, devido ao abundante fornecimento de Gás Liquefeito do Petróleo (GLP), fez com que a tecnologia dominante fosse baseada em etileno. Como no continente europeu os preços dos derivados de petróleo não caíram na mesma proporção, a tecnologia predominante foi a baseada no acetileno.

O desempenho, incluindo a formação de subprodutos, e a eficiência do processo de craqueamento do Dicloroetano dependem do projeto da fornalha e de suas condições operacionais, ou seja, da tecnologia empregada. Dentre as detentoras da tecnologia para produção de MVC podemos destacar: OxyVinyls, Vinnolit, Dow, Inovyl B. V. (EVC), Vin Tec GmbH, Solvay, Monsanto, Mitsui Toatsu, Toyo Soda, Rhone-Poulenc e PPG.

1.4. Proposta de Dissertação

O principal objetivo deste trabalho é propor um modelo, ajustado a partir de dados de processos coletados em unidade industrial, para prever a conversão individual dos fornos de craqueamento do 1,2 EDC. Dentro deste contexto, este trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Reproduzir o comportamento estacionário do forno industrial em estudo, utilizando como ferramenta o software Matlab;
- Obter as conversões individuais dos fornos em estado estacionário e validar estes resultados a partir de dados da planta;

Este será o ponto de partida para um segundo trabalho, envolvendo a cinética de formação do coque função das impurezas presentes na carga.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Em 1993, Ranzi et al [RAN93] desenvolveram um programa para a simulação da pirólise do 1,2 EDC, o *EDC Crack*. Ele divide a região de radiação em 6 zonas verticais e se baseia em um esquema cinético detalhado, contemplando mais de 200 reações elementares, envolvendo cerca de 40 reações moleculares e espécies radicais. Uma excelente ferramenta para avaliação de fornos existentes bem como para o projeto de novos fornos.

Como variáveis de entrada, a simulação do processo de pirólise necessita da temperatura da região de convecção, do perfil completo do fluxo de calor (ambos preditos pelo programa) e, finalmente, pelas condições de saída ditadas pela deposição de coque nas serpentinas e na torre de *quench*.

Em seu modelo cinético, a capacidade calorífica é calculada pela equação:

$$C_p = a + b\left(\frac{T}{1000}\right) + c\left(\frac{T}{1000}\right)^2 + d\left(\frac{T}{1000}\right)^3 \quad (2.1)$$

Onde:

C_p : calor específico [kcal/kmol K]

a, b, c e d: constantes que dependem da substância química

T: temperatura [K]

Para o balanço de massa, ele assumiu condição de escoamento *plug flow*, a equação diferencial no estado estacionário é:

$$\frac{dF}{dV} = \left(\sum_{j=1}^{NR} \vartheta_{ij} r_i\right) = R_j \quad (2.2)$$

Onde,

dF: fluxo molar [mol/s]

dV: volume do reator [m³]

NR: número de reagentes

ϑ_{ij} : coeficiente estequiométrico do reagente i, no reator j

ri: reator i

Rj: taxa de reação

Como a solução deste conjunto de equações diferenciais ordinárias é complicada pelo aumento dos parâmetros cinéticos, foi assumida a variação contínua do estado estacionário, para superar as dificuldades sem perder a precisão.

Em seu trabalho, Ranzi et al. [RAN93], visava o estudo detalhado da mistura reagente no reator, portanto realizaram simplificações quanto ao fenômeno de transferência de calor no *firebox*.

A validação do modelo global em comparação com dados industriais incluiu a reatividade global do sistema; a performance típica do processo em termos de perda de pressão ao longo da serpentina, perfil de temperatura do processo e tubo; o efeito do fenômeno de sujeira e composição do produto.

A conversão obtida pelo modelo desenvolvido por Ranzi superava a conversão garantida pelo fabricante do forno. Ele concluiu que esta diferença era devido ao craqueamento adiabático ocorrido na linha de transferência que conecta a fornalha à torre de *quench*. Este craqueamento adiabático pode ter grande efeito (3 a 4 pontos percentuais de conversão adicional) no caso de grandes volumes nesta seção e considerável tempo de residência (aproximadamente 1 segundo).

Confirmou que o forte processo de sujeira afeta a performance das fornalhas de craqueamento. Como principais conseqüências, tem-se:

- Aumento da perda de carga ao longo da serpentina;
- Aumento da temperatura da superfície do tubo;
- Aumento da resistência térmica;
- Aumento do consumo de combustível.

Porém não contemplou um modelo preditivo de sujeira na análise do processo.

Em analogia com o fenômeno de sujeira (*fouling*) no processo de craqueamento vaporizado, o coqueamento começa, inicialmente, como um processo de polimerização catalítica em pontos ativos na superfície, mas sua atividade catalítica deteriora progressivamente. Deste modo, após poucos dias de operação, o processo catalítico torna-se menos importante, comparado às interações dos radicais com a produção do filme polimérico e o “velho” polímero é transformado gradualmente em um material cada vez mais dehidrogenizado (coque).

O modelo de coque, usando valores teóricos, é dado por:

$$r_{mol} = A_1 e^{\left(\frac{-E_1}{RT}\right)} C_{VC} \quad (2.3)$$

$$r_{rad} = B(C_{RVC1} + bC_{C2H3}) \quad (2.4)$$

Onde:

A: fator pré-exponencial

B: constante de ajuste

b: constante que reflete a polimerização do MVC

C: concentração mol/l

VC: MVC

RVC1: radical do cloreto de vinila

C₂H₃: radical do eteno

A taxa de coque da fornalha é algo que não pode ser medido diretamente. Apesar disso, ela pode ser deduzida e quantificada pelos seus efeitos diretos sobre a perda de pressão e temperatura da superfície da serpentina. Para efeito de cálculo, adotou-se valor médio da condutividade do coque depositado de 3 kcal/mh°C.

Barendregt et al. [BAN91] estabeleceram que a pirólise de hidrocarbonetos procede através de mecanismo de reação de radicais. Sua natureza é complexa e envolve uma descrição matemática difícil. Utilizou muitas aproximações e modelos de regressão simples em analogia aos verdadeiros mecanismos dos radicais.

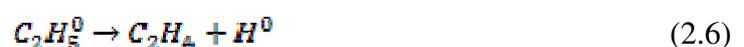
Naquele trabalho, defenderam que a composição da alimentação, o perfil de temperatura, o tempo de residência, a pressão parcial e o perfil de pressão total do hidrocarboneto, e a taxa de sujeira do coque (determinada pela temperatura do filme e composição do gás craqueado) estão inter-relacionados. Além disto, consideraram apenas um parâmetro para a parada do forno, a elevação de temperatura na parede externa da serpentina, que determina o tempo de campanha. Esta temperatura aumenta com o aumento da camada de coque.

O coqueamento foi atribuído à transferência de massa, resistência da camada limitante. Isto implicou que a taxa de coqueamento seria diretamente proporcional ao coeficiente de transferência de massa. Esta hipótese é suportada pelo fato de que a energia de ativação aparente da taxa de coqueamento diminui com o aumento da temperatura.

Observou que a aplicação de método de integração usual requer passos de integração extremamente pequenos. Além disso, simulou condições de sujeira para estudar o efeito sobre o craqueamento e a temperatura na parede do tubo.

Sundaram e Froment [SUN77] publicaram vários esquemas de reações moleculares para o craqueamento do etano e propano, que conduzem a conjuntos de equações diferenciais contendo um grande número de parâmetros cinéticos, os quais têm sido obtidos por meio do procedimento da tentativa e erro, até que os resultados da integração se associem aos do experimental. Aplicaram testes estatísticos para investigar a validade do modelo e dos parâmetros associados.

As bases para o desenvolvimento dos esquemas de reação são as distribuições dos produtos. No craqueamento do etano, os principais produtos são: etileno, hidrogênio e metano. Pequenas quantidades de propano, propileno, acetileno e butadieno também são encontradas e os passos de iniciação, propagação por radicais e terminação estão envolvidos no processo. A reação de radicais é usada como guia para a construção do modelo molecular, sendo o caminho principal escrito como:



Discriminação do modelo e estimativa de parâmetros

Apresentaram as equações cinéticas consideradas como elementares e assumidas como sendo reações de primeira ordem.

Os parâmetros da cinética das reações foram determinados pelo procedimento da tentativa e erro, porém o tempo de processamento aumenta drasticamente.

Ranzi et al [RAN90] propuseram uma modelagem mecanística de sistemas clorados contendo um esquema cinético com mais de 300 reações elementares (radicais) e 46 espécies radicais e moleculares. O esquema cinético pode ser aplicado para estudar sistemas de reações de cloração do etano e pirólise do EDC. Incorporou um modelo de coque *fouling* das serpentinas para determinar o tempo da campanha dos fornos.

Objetivava um modelo de simulação para aplicações de engenharia, para ser usado como base para projeto e avaliação da operação da fornalha, capaz de prever a performance das serpentinas em termos de rendimento, formação de coque e tempo de campanha como uma função da geometria do reator, composição da alimentação e condições de operação.

Dividiu o seu trabalho em três partes:

1. Identificação de todas as espécies químicas significantes envolvidas;
2. Criação de um modelo matemático do reator, incorporando todos os passos químicos e físicos;
3. Aplicação da ferramenta numérica adequada e métodos para resolver o sistema de equações diferenciais resultantes.

Realizou um cuidadoso ajuste nos parâmetros cinéticos para manter a consistência termodinâmica. Utilizou técnicas experimentais avançadas para obter bons dados que permitiram o desenvolvimento do esquema de reação. Mesmo assim, este ainda foi simplificado para evitar a inclusão de passos de reações elementares e espécies que não possuem significado no ponto de vista cinético.

A seguir, será visto um esquema cinético simplificado para um sistema reacional de hidrocarbonetos clorados (referente à pirólise do EDC). Nele, observa-se que o caminho para a formação de espécies pesadas sempre é através do MVC; e interações do acetileno para formar butadieno, vinilacetileno, benzeno, etc.

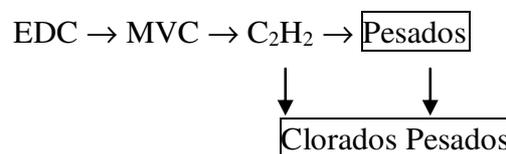


Figura 2.1: esquema simplificado de degradação do 1,2-EDC

Ranzi et al [RAN90] descreveram o reator matematicamente através das equações de conservação, representadas pelos balanços de massa de componente molecular e radical, balanço de energia para o lado do tubo e da fornalha e o balanço de momento (equações diferenciais e algébricas). A solução deste sistema de equações não lineares é dificultada por:

- Dados industriais (composição de entrada, pressão de saída e temperatura de entrada-saída ou conversão);
- Necessidade de uso de pequenos passos de integração para resolver o balanço de massa.

Em seu trabalho Ranzi et al [RAN90] admitiram que MVC, acetileno, cloropreno e componentes similares também são precursores do coque através de reações de adição direta na superfície e utilizaram três critérios para determinar o final da campanha, resultado da deposição de coque no forno:

1. Máxima perda de carga permitida;
2. Redução da conversão;
3. Máxima temperatura permitida pelo metal do tubo.

Como a capacidade global e a vida dos fornos são influenciadas pelas paradas periódicas, um bom modelo preditivo para o coqueamento precisa ser incluído no modelo global da pirólise do EDC. Isto permitirá análises de processo e alternativas de projeto, além de o modelo do reator poder ser usado para aplicações que variam do projeto de novas serpentinas e avaliação de condições ótimas de operação.

Devido a alta seletividade da principal reação de dehidrocloração, os fatores chaves para o processo da pirólise do EDC são:

- A obstrução das serpentinas de radiação;
- O efeito dos diferentes promotores;
- A conversão de espécies de pouco valor, ao nível de ppm, que depois se tornarão impurezas no MVC produzido.

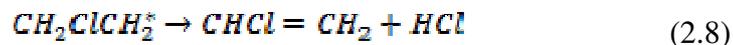
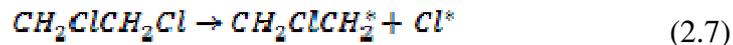
Analizou a performance da fornalha como função do seu tempo de campanha, assumindo fluxo constante de calor na seção de radiação. Após operação inicial em condições limpas, realizou simulações sucessivas utilizando um perfil de camada espessa de coque dentro da serpentina de radiação e considerou condição final de campanha com 20 milímetros de coque na última serpentina (correspondente a 9 meses de operação, sendo a campanha típica de 6 meses). A seletividade para o MVC apresenta um pequeno aumento devido à menor conversão do EDC e ao baixo tempo de residência causado pelo aumento da pressão.

Observou que a sujeira na serpentina tem um maior efeito sobre a temperatura do metal e sobre a perda de carga, enquanto que o aumento na temperatura depende da condutividade térmica do coque formado.

Sotowa et all [SOT95] estudaram o fenômeno do coqueamento na pirólise do EDC, considerando este o único problema do craqueamento do EDC em MVC, responsável pela redução da transferência de calor no reator e pela obstrução (plugging) do escoamento do gás, pelo aumento da pressão requerida.

Em seu experimento, a fornalha operou a 500 °C e sob altas pressões no craqueamento do EDC. As amostras de coque analisadas neste caso foram obtidas na saída da fornalha (B1) e no lado do casco do TLX (B4), notando muitas características diferentes do coque nestes dois pontos, indicando diferentes mecanismos de formação.

Ele acredita que o mecanismo de formação do MVC se dá através da reação em cadeia de radicais:



Embora a seletividade do MVC seja muito alta, ela pode ser promovida, por meio da pirólise, em acetileno ou dimerização do $\text{CH}_2\text{ClCH}_2^*$ em butadieno, através do dicloro butano. Tais hidrocarbonetos insaturados são oligomerizados em espécies aromáticas reativas para formar carbono pirolítico em temperaturas inferiores a 500 °C. Esta formação de coque se deve às altas reatividades dos hidrocarbonetos clorados.

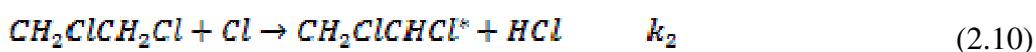
A dehidrocloração do MVC também pode tomar lugar em baixas temperaturas, de forma lenta, porém distinta, polimerizando, produzindo traços de PVC que permanecem na parede do TLX. Este PVC depositado é então dehidroclorado e condensado em substância encrustante (coque).

Mochida et al. [MOC96] avaliaram a produção de coque na pirólise comercial do EDC em MVC, sugerindo que uma malha de carbono se desenvolve durante a produção de MVC, mesmo em temperatura inferior a 200 – 300 °C. Não excluiu a possibilidade de que outras espécies reativas tais como cloropreno, encontradas no reciclo da alimentação, pode também contribuir para a formação de carbono pirolítico. Foi sugerido que a deposição do carbono pirolítico toma lugar em temperaturas inferiores a 500 °C, uma vez que espécies radicais são produzidas.

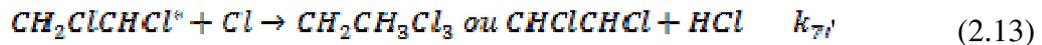
De acordo com Mochida et al. [MOC96] o segundo tipo de carbono é produzido em temperaturas inferiores a 200 – 300 °C. O precursor deste coque pode ser um produto da pirólise de alto ponto de ebulição formado em elevadas temperaturas no interior da fornalha, sendo subsequentemente polimerizados e carbonizados no TLX. Contudo, o carbono, produzido no EDC alimentado antes da fornalha, não pode vir com muitos produtos pesados por causa do destilado reciclado que é alimentado. Portanto, concluiu que muitos carbonos são produzidos por espécies reativas, as quais têm ponto de ebulição em torno de 300 °C.

A única natureza deste tipo de coqueamento num processo de escoamento contínuo é que muitos componentes de menor importância podem ser a causa do problema de obstrução. Baseado em um simples balanço de material, espécies reativas por volta de 80 ppm podem pluguear o TLX ou o reator facilmente dentro de 2 – 3 meses se todo ele for carbonizado numa área localizada. A eliminação destas espécies reativas ou o uso de um solvente poderoso para dissolver os carbonáceos precursores de coque pode ser capaz de reduzir a sua deposição.

Huybrechts et al. [HUY72] discutiram sobre as discrepâncias existentes entre os resultados experimentais e os valores do mecanismo usualmente proposto para a pirólise do 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, que a baixas temperaturas (cerca de 430 °C), é aceito o seguinte mecanismo:



Tendo como reação de terminação:



Ferreira et al. [FER98, FER97A e FER97B] estimaram o coeficiente global de troca térmica (U), usado na equação de conservação de energia, através da correlação de Pethukov e Kirilov. De acordo com este estudo, a temperatura de parede foi obtida através da interpolação dos dados industriais (as temperaturas de paredes registradas em pontos específicos da serpentina). Os valores de calor e taxa de reação foram calculados através de correlações e parâmetros cinéticos da literatura. Concluíram que conhecendo os valores de concentração, temperatura e pressão na entrada da serpentina se calculam os valores destas variáveis ao longo da mesma. Outra conclusão foi quanto ao perfil de pressão, o mesmo pode ser obtido com a integração da equação da quantidade de movimento.

Borsa [BOR99] realizou um estudo para compreender o mecanismo de formação do coque, a química envolvida na formação de outros subprodutos e a relação entre as impurezas contidas no 1,2-dicloroetano alimentado à fornalha e a formação de coque, bem como a formação de outros subprodutos na fase gás, utilizando um reator tubular de quartzo. Também foram analisados os efeitos dos metais, pureza da alimentação e temperatura sobre a composição da fase gás e a quantidade de coque depositada. Determinou que os metais aumentam a conversão do 1,2-dicloroetano, bem como a formação de coque. Observou-se a formação de dois tipos distintos de coque:

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

Borsa [BOR99] avaliou a influência do cloro na conversão da reação de craqueamento do 1,2 EDC, obtendo uma conversão de 60% do EDC a 380 °C pelo uso de 0,3 % em peso de Cl₂ na carga da fornalha, reduzindo a quantidade total de coque formado, porém aumentando a formação de outros subprodutos. Com a temperatura de 480 °C obteve uma conversão de 28 % do EDC e uma grande quantidade de coque. Além disto, observou uma correlação linear entre a formação de vloropreno e a formação de coque total. Constatou que o aumento da temperatura e da concentração de CCl₄ aumentam a formação de coque duro, enquanto que o FeCl₂ aumenta a formação de coque frágil

Em seu trabalho, defendeu que o craqueamento térmico do EDC pode ocorrer em pontos de baixa temperatura (235 °C) e que a formação de coque causa 3 tipos de problemas:

- A camada de coque, depositada na parede dos tubos, diminui o coeficiente de troca térmica, requerendo temperatura mais elevada na fornalha para manter a conversão do EDC no nível desejado;
- A camada de coque diminui lentamente a área da secção transversal da serpentina e causa um aumento na perda de carga. Quando esta perda atinge um determinado nível, o processo é interrompido e é feita a remoção do coque pela combustão com a mistura de ar e vapor (decoque);
- As partículas de coque arrastadas pelo gás necessitam ser removidas pela corrente líquida após o resfriamento do gás, para evitar o entupimento e outros problemas na secção de purificação.

O caminho atual para a formação de MVC a partir do EDC é mais complicado, envolve a química de radicais livres. Mesmo que menos de 1 % do EDC em massa seja perdido pela formação de subprodutos através de reações laterais, a pequena fração de subprodutos causa forte ineficiência no processo de pirólise bem como no processo de purificação.

Definiu a conversão do EDC como sendo:

$$x = \frac{\text{moles de HCl} * 100}{\text{moles de EDC}} \quad (2.14)$$

Elaborou um modelo cinético detalhado, consistindo em:

- 71 mecanismos de reações moleculares;
- 64 mecanismos de espécies radicais;
- 818 mecanismos de reações elementares.

Construiu um detalhado modelo cinético consistindo em mecanismos de reações elementares que descrevem todas as possíveis espécies e reações que possam ocorrer no sistema.

Criou banco de dados termodinâmicos contendo a entropia e entalpia padrão, e um polinômio consistente para a capacidade calorífica numa faixa de 300 a 3000 K para cada espécie presente nos mecanismo de reações elementares.

Amorim [AMO01] realizou estudo em fornos de pirólise de nafta, cujas características do processo estudado são:

1. Elevada temperatura (Superfície externa de 1000 °C);
2. Matéria-prima formada por mistura multicomponente (nafta, acetileno e aromáticos), ocorrendo centenas de reações;
3. Reações devem sofrer interrupções bruscas;
4. Redução da pressão parcial dos hidrocarbonetos, através da injeção de vapor na corrente de pirólise.

Confirmou que dentre as propriedades utilizadas, a de maior influência é a densidade, tendo influência direta no rendimento do craqueamento e na formação de coque. Além disto, durante a sua revisão bibliográfica, verificou que ocorrem 3 tipos de coque:

- i) Catalítico ou filamentosos: em temperaturas inferiores a 500 °C, corroendo o metal;
- ii) Amorfo: em temperaturas superiores a 800 °C;
- iii) Grafítico: em temperaturas superiores a 800 °C.

Seu trabalho realizou comparação com modelos existentes e propôs o seu próprio modelo.

Segundo sua revisão bibliográfica, relatou que Solomon propôs um modelo simples descrevendo a formação de coque. Nele, a máxima espessura coincide com a máxima temperatura permitida na superfície da serpentina ou a máxima perda de carga.

- Construído a partir de dados do processo, de onde são determinados os parâmetros do modelo.
- Possibilidade de inserir novas propriedades.
- Prevê tempo de campanha baseado na transferência de calor e massa.

Relatou ainda que Babash mencionou a reatividade dos metais como atendendo à seguinte ordem:

$$\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Ti} > \text{Zr} > \text{Cu} > \text{W} \quad (2.15)$$

Babsh [BAB99] defendeu que no decorrer da campanha, a taxa de formação do coque diminui, mantendo-se constante até o final. Isto é provocado pela redução da atividade catalítica do metal da serpentina e ocorre a formação de coque amorfo.

Resgatou o modelo proposto por Zou et al.:

$$R_c = 5.10^{14} e^{-(224/RT)} \cdot (C_{C_2H_4})^{1.34} + 1,39.10^{12} e^{-(140/RT)} \cdot (C_{arom.})^{1.37} \quad (2.16)$$

Onde:

R_c : taxa de formação de coque

$C_{C_2H_4}$: concentração molar do eteno

$C_{arom.}$: concentração molar dos componentes aromáticos

Registrou o modelo de Albright et al.:

$$Y = At + B(1 - e^{-ct}) \quad (2.17)$$

E propôs o seu próprio modelo (Amorim):

$$d(t+1) = d(t) + c_1 \frac{Wf(t)^{0.8} Wn(t)}{(Dt - 2d(t))^{1.8} Wf(t)} \quad (2.18)$$

$$T_{sktn}(t) = T_p(t) + q(t) C_2 \left(\alpha \left(\frac{Dt - 2d(t)}{Wf(t)} \right) + \ln \left(\frac{Dt}{Dt - 2d(t)} \right) + \beta \right) \quad (2.19)$$

$$\alpha' = \frac{2\pi K_c \mu^{0.4}}{0,0877 K^{0.6} C_p^{0.4}} dens \quad (2.20)$$

$$\beta = \frac{K_c}{K_w} \ln \left(\frac{D_0}{Dt} \right) \quad (2.21)$$

Onde:

T_p é a temperatura de entrada do processo.

q é a taxa de calor.

α e β são constantes (nafta, coque e tubo).

μ é a viscosidade do fluido.

K é a condutividade térmica do fluido.

C_p é a capacidade calorífica (nafta).

K_c e K_w são as condutividades térmicas do coque e tubo.

D_i é o diâmetro interno do tubo.

W_f é a vazão mássica (nafta + vapor).

W_n é a vazão mássica (nafta).

C_2 parâmetro determinado a partir das variáveis de processo.

2.2. Conclusão

A revisão bibliográfica contemplou os artigos relacionados ao caso em estudo, craqueamento de 1,2 EDC, servindo como base para o desenvolvimento do modelo de conversão a ser utilizado nesta dissertação.

Capítulo 3

Metodologia

A modelagem do forno de craqueamento de 1,2 EDC, proposta nesta dissertação, está fundamentada em considerações que aproximam (ajustam) os resultados experimentais dos resultados experimentais, de modo que se obtenha um modelo simples.

Neste capítulo serão abordados os fundamentos teóricos e as hipóteses simplificadoras, o modelo existente, o desenvolvimento do modelo proposto e as variáveis de processo utilizadas.

3.1. Hipóteses Simplificadoras

Com base na literatura e na experiência vivida em planta industrial, foram assumidas as seguintes hipóteses simplificadoras:

1. A variação da temperatura ao longo da serpentina é uniformemente distribuída, comportamento linear, no trecho compreendido entre dois indicadores de temperatura (termopares);
2. O cálculo da perda de carga será realizado em três etapas:
 - i) fase líquida: conforme equação de perda de carga para líquidos;
 - ii) fase gás: de acordo com expressão usada para escoamento de gases;
 - iii) trecho bifásico: calculado como sendo a média entre os dois casos anteriores, porém, admitindo que o somatório do escoamento da fase gasosa com a fase líquida é igual à carga da fornalha e que ambos equivalem à metade da carga da fornalha.
3. A determinação da região bifásica será através da identificação o início e término da vaporização pela equação de Antoine;

4. A reação de craqueamento ocorre apenas na fase gasosa, não ocorre reação na fase líquida e na vaporização;
5. A identificação da deposição de coque será realizada graficamente (utilizando o perfil de temperatura obtido na planta industrial);
6. A corrente de alimentação composta apenas por 1, 2 EDC
7. A reação principal (craqueamento do 1,2 EDC em MVC e HCl) será a única a ser utilizada no modelo. Não serão consideradas as reações em paralelo no modelo de craqueamento, apenas a decomposição do 1, 2 EDC gerando unicamente HCl e monocloreto de vinila (MVC);
8. Não serão consideradas perdas de energia no craqueamento (eficiência do forno);
9. A pureza será utilizada na determinação da taxa de deposição de coque.

3.2. Modelo Existente

Desde o ano de 1997 é utilizado, pela Braskem, um modelo para a determinação do tempo de campanha de cada um dos seus fornos. Ele correlaciona a pressão média das saídas dos fornos (torres de quench):

1. com a pressão de HCl:

$$\Delta P\#14 = P_{med\ TQ} - P_{HCl} \quad (3.1)$$

Onde:

$\Delta P\#14$: é a diferença de pressão da área 14 (craqueamento); [kgf/cm²]

$P_{med\ TQ}$: é a pressão média das torres de quench; [kgf/cm² g]

P_{HCl} : é a pressão da corrente de HCl que alimenta a área 15 (purificação); [kgf/cm² g]

2. com a pressão na entrada do forno:

$$\Delta P_{Forno} = P_{Forno} - P_{med\ TQ} \quad (3.2)$$

Onde:

ΔP_{Forno} : Diferencial de pressão do forno; [kgf/cm²]

P_{forno} : é a pressão de alimentação do forno; [kgf/cm² g]

Ele corrige a diferença de pressão do forno:

$$\Delta PF_{\text{forno corrigido}} = \Delta PF_{\text{forno}} * \frac{(Vazão da partida)^2}{(Vazão atual)^2} \quad (3.3)$$

Onde:

$\Delta PF_{\text{forno corrigido}}$: diferencial de pressão corrigido do forno; [kgf/cm²]

ΔPF_{forno} : diferencial de pressão do forno; [kgf/cm²]

Vazão da partida: vazão de alimentação do forno na partida; [t/h]

Vazão atual: vazão atual de alimentação do forno; [t/h]

Utiliza uma taxa de deposição, que é função da diferença de pressão e do tempo de campanha:

$$Taxa = \frac{(\Delta PF_{\text{forno corrigido}} - \Delta PF_{\text{forno partida}})}{Tempo de campanha} \quad (3.4)$$

Onde:

Taxa: taxa de coqueamento do forno; [(kgf/cm²)/dia]

$\Delta PF_{\text{forno corrigido}}$: diferencial de pressão corrigido do forno; [kgf/cm²]

$\Delta PF_{\text{forno partida}}$: diferencial de pressão do forno na partida; [kgf/cm²]

Tempo de campanha: número de dias em operação do forno;

A projeção do tempo de decoque (tempo de campanha do forno) como função da pressão é obtida através da seguinte lógica:

Se $\Delta P_{\text{forno corrigido}} \leq$ ao $\Delta P_{\text{forno}} da partida$:

$$\Delta P_{\text{forno}} = data da partida + 210 \quad (3.5)$$

Onde:

Data da partida: data de início de operação do forno;

210: meta da campanha em dias;

Senão:

$$\Delta P = (data partida + tempo campanha) + \frac{INT((16 - \Delta P_{\text{forno corrigido}}))}{Taxa} + 10$$

(3.6)

Onde:

ΔP : data onde diferencial máximo de pressão será atingido; [dias]

Data partida: data de partida do forno;

Tempo campanha: número de dias de operação do forno;

INT(): função para obtenção do número inteiro;

16: pressão máxima a ser obtida (valor limite); [kgf/cm²]

10: dias a mais para programação da equipe de manutenção para a parada

Taxa: taxa de coqueamento do forno; [(kgf/cm²)/dia]

Para a projeção em função da temperatura, tem-se:

Se $T_{10} \leq T_{10}$ da partida:

$$T_{10} = \Delta P_{\text{Forno partida}} + 210 \quad (3.7)$$

Onde:

T₁₀: ponto 10 mede temperatura superfície externa; [°C]

$\Delta P_{\text{Forno partida}}$: diferencial de pressão do forno na partida; [kgf/cm²]

210: meta da campanha do forno; [dias]

Senão:

$$T_{10} = \Delta P_{\text{Forno partida}} + \text{Tempo campanha} + \frac{\text{INT}((650 - T_{10}) * \text{Tempo camp.})}{(T_{10} - T_{10} \text{ da partida})}$$

(3.8)

Onde:

Tempo campanha: número de dias de operação do forno;

650: temperatura máxima a ser atingida na superfície externa da serpentina; [°C]

T₁₀ da partida: ponto 10 medido na partida do forno; [°C]

De acordo com a experiência operacional, constatou-se que a deposição de coque pode ser caracterizada tanto pela temperatura superficial da serpentina quanto pela diferença de pressão.

Quando o perfil desta variável é uniforme, tem-se o coque depositado uniformemente ao longo da serpentina. Já para um perfil de temperatura superficial da serpentina não uniforme, tem-se a deposição localizada de coque.

Observando o aumento da diferença de pressão, nota-se que se esta for alta tem-se a ocorrência de coque localizado, se for baixa, o coque foi uniformemente depositado.

3.3. Modelo Proposto

O modelo de craqueamento do 1, 2 - dicloreto (1, 2 EDC) adotado foi baseado LASHMANAN et al. [LAK99], sendo considerada apenas a reação principal e assumindo a sua reversibilidade:



Sendo:

$$K1 = \frac{\kappa1f}{\kappa1b} \quad (3.10)$$

$$\kappa1f = 10^{13,6} * e^{\frac{-58000}{1,987 * T}} * s^{-1} \quad (3.11)$$

$$\kappa1b = 0,3 * 10^9 * e^{\frac{-44000}{1,987 * T}} * m^3 kmol^{-1} s^{-1} \quad (3.12)$$

Uma vez que a composição de alimentação da fornalha em estudo varia ao longo do tempo, admitiu-se para simplificação do modelo:

- Corrente de alimentação composta apenas por 1, 2 EDC;
- Decomposição do 1, 2 EDC gerando unicamente HCl e Monocloreto de Vinila (MVC);
- Perfil de temperatura linear ao longo do tubo, INCROPERA et al. [INC90].

Partindo destas premissas, o modelo de craqueamento obtido foi:

$$K = C(t) * 0,333 * 104,6 * e^{\left(\frac{-24000}{1,987 * T}\right)} \quad kmol/m^3 \quad (3.13)$$

Onde C(t) representa a formação de coque em função do tempo.

Utilizou-se o modelo do forno (comprimento e diâmetro de cada trecho contendo termopar, além do perfil de temperatura e vazão em cada uma das fornalhas em estudo).

O teste do modelo (1) foi realizado confrontando dados práticos do início de duas campanhas, evitando assim o efeito da formação de coque e, conseqüentemente, tornando a função C(t) um valor constante e igual para os dois períodos. Como esta metodologia foi utilizada para os três fornos em questão, obteve-se o resultado inédito, a conversão individual. Nenhuma tecnologia citada em McPHERSON et al. [MCP79] possui modelo para determinação da conversão quando da utilização de mais de um forno em paralelo.

Atualmente, a conversão é obtida através do balanço de massa global, porém, este resultado representa a conversão média dos fornos. A indicação de maior ou menor conversão

em qualquer um dos fornos é obtida de modo indireto, através do perfil de temperatura, porém, com incerteza alta.

Como demonstração, utilizou-se os dados da planta referente ao dia 27 de maio de 1999. Neste dia a conversão global foi de 53,09 %. Os perfis de temperatura, as vazões e pureza do 1, 2 EDC foram postas no modelo (planilha em excel), obtendo-se os seguintes resultados (tabelas 3.1 e 3.2):

Tabela 3.1

Campanha 1	Forno 1	Forno 2	Forno 3	Modelo	Planta
2 dias	50,00%	0,00%	54,80%	52,40%	52,40%
3 dias	53,10%	0,00%	55,41%	54,25%	54,00%
7 dias	57,38%	54,94%	56,50%	56,27%	53,09%
102 dias	58,41%	56,07%	48,29%	54,25%	50,18%

Tabela 3.2

Campanha 2	Forno 1	Forno 2	Forno 3	Modelo	Planta
3 dias	50,45%	49,64%	55,61%	51,90%	51,90%
4 dias	50,33%	49,92%	55,42%	51,89%	51,90%
125 dias	54,23%	55,87%	52,60%	54,24%	52,00%

Como pode ser observado nas figuras 3.1, 3.2 e 3.3, o perfil de temperatura possui comportamento similar nos três fornos, possuindo pequenas variações nas indicações dos termopares.

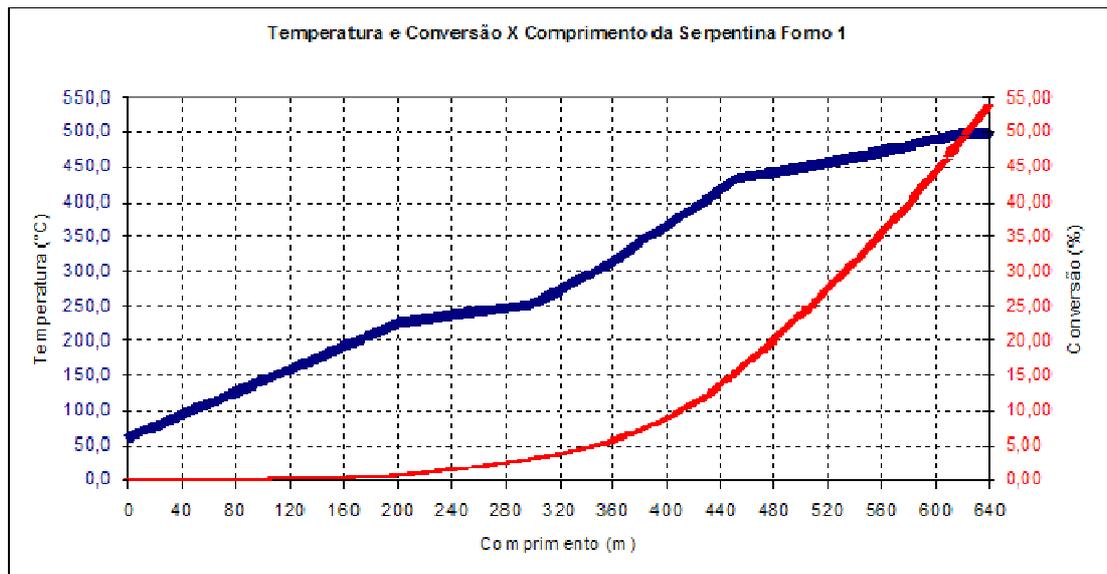


Figura 3.1: perfis do Forno 1

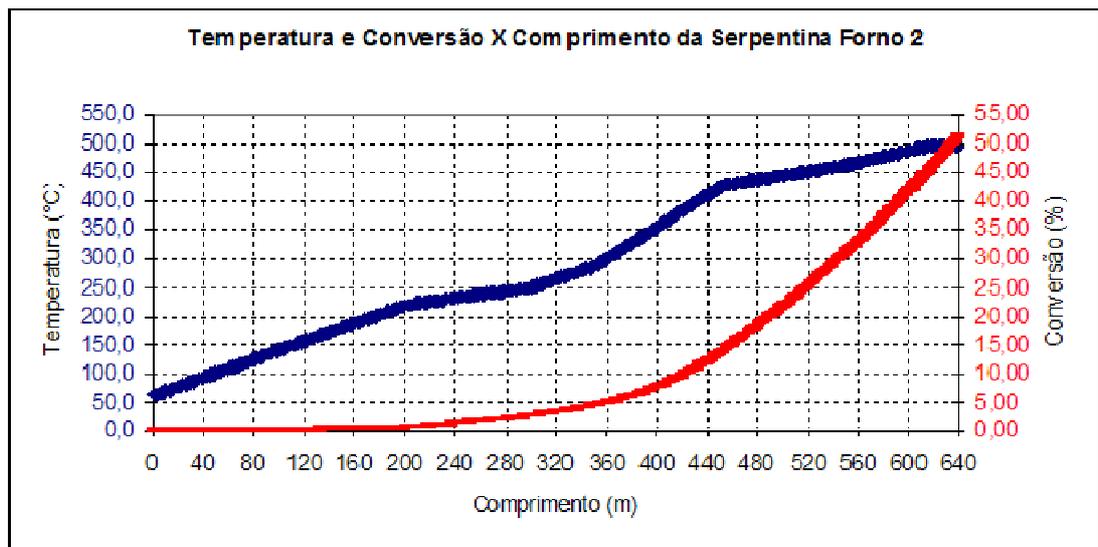


Figura 3.2: perfis do Forno 2

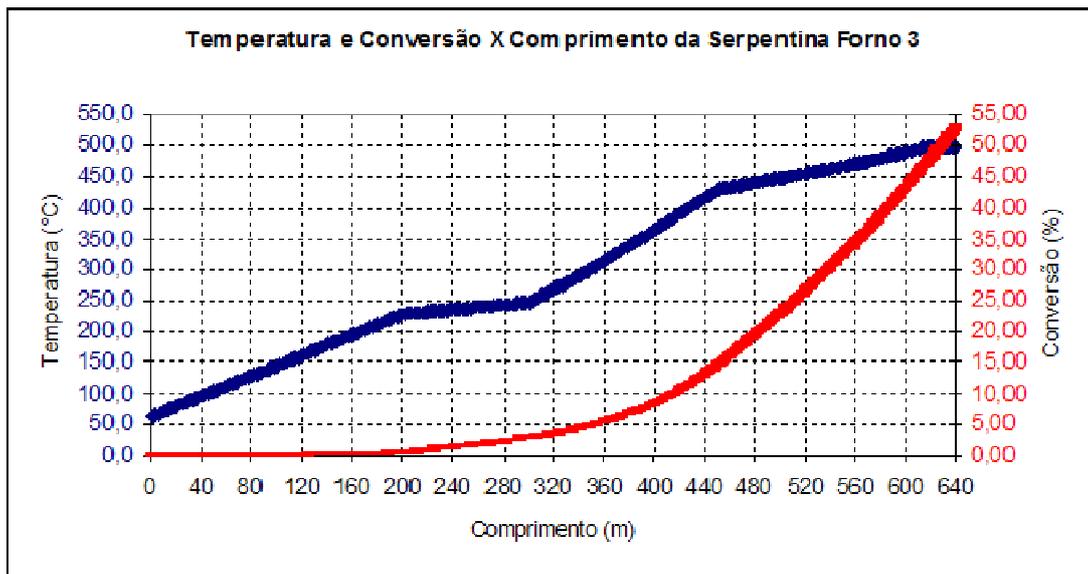


Figura 3.3: perfis do Forno 3

Esta variação discreta nos pontos de leitura de temperatura resulta numa maior ou menor carga térmica cedida para as serpentinas os fornos, como consequência, observar-se-á maior ou menor conversão respectivamente, confirmando o resultado do modelo.

Eventualmente, se observa em campo, oscilações nas indicações de temperatura. Elas são provocadas por instabilidade na malha de controle de temperatura ou variação na pressão de fornecimento de gás. Este comportamento pode contribuir, em alguns momentos, na divergência entre o modelo e os dados reais.

3.4. Desenvolvimento do Modelo

A formação, seguida da deposição de subprodutos (coque) no interior da serpentina de um forno de pirólise é responsável pela redução do diâmetro interno da tubulação (reator), ocasionando o aumento da perda de carga no escoamento do fluido reacional e responsável também pelo aumento da resistência térmica da parede da serpentina. Estes dois fenômenos contribuem negativamente na conversão do 1,2 EDC, reduzindo-a. Para manter a conversão original, faz-se necessário o aumento da carga térmica, que se traduz no aumento da temperatura da superfície externa da serpentina (para compensar a resistência térmica da camada de coque acumulada), provocando a elevação do consumo de combustível.

Este problema é o motivo pelo qual se faz necessária a elaboração de um modelo preditivo de sujeira, que por sua vez servirá de ferramenta de acompanhamento de processo

para se buscar o ponto ótimo de operação de uma fornalha de craqueamento de 1, 2 EDC (conversão máxima para uma determinada pureza, minimizando a formação de coque).

3.5. Modelos Precusores

Segundo BABASH et al. [BAB99], a formação de coque segue os seguintes estágios:

- Transferência de massa dos precursores de coque do fluido para a superfície interna da tubulação;
- Ocorrência de reações químicas destas substâncias na superfície de contato (tubo), formando e depositando coque sobre a mesma.

Em seu estudo, fundamentado no modelo de BAUDJIN et al. (1976), equação 3, propôs as seguintes equações:

$$r_m = K_m (Y - Y_1) \quad (3.14)$$

$$r_p = K * \frac{Y_p}{R * T} \quad (3.15)$$

$$r_k = K \Sigma * W * 0,8(D - 2\delta) - 1,8 \quad (3.16)$$

Onde:

$K\Sigma$ é uma constante que depende da composição, seletividade e severidade da reação.

W é a taxa de transferência de massa, em $\text{kgmol/m}^2\text{C}$.

δ é a espessura da camada de coque em metros.

r_m é a taxa de transferência de massa, em $\text{kgmol/m}^2\text{C}$.

r_p é taxa de reação, em $\text{kgmol/m}^3\text{C}$.

Y representa a fração de coque na corrente.

Y_1 é a fração de coque no tubo.

D significa o diâmetro interno da serpentina em metros.

T representa a temperatura reacional, em K.

P é a pressão total em MPa.

R é a constante universal dos gases, kcal/mol K

Observando as equações 3.14 e 3.15, nota-se que a formação de coque é fortemente influenciada pela pressão parcial da reação e temperatura do processo.

Na maioria dos artigos que tratam de modelos de formação de coque, observa-se que os modelos propostos seguem a equação de Arrhenius:

$$K = A * e^{(-E/R*T)} \quad (3.17)$$

Sendo:

A é a taxa e frequência.

E é a energia de ativação, KJ/mol.

R a constante universal dos gases, KJ / (mol * K).

T é a temperatura reacional, K.

Segundo Zou et al. (1993), o modelo de formação de coque é baseado nas concentrações de dois componentes:

$$r_c = 1014 * (5 * e^{(-2,24*10^2/R*T)} * C C_2H_4 * 1,34 + 1,39 * e^{(-14110^2/R*T)} * CAR * 1,37) \quad (3.18)$$

Sendo rc em mg/(m² s).

Albright et al. [ALB88] defendeu dois mecanismos de formação do coque: mecanismo catalítico e não catalítico. Em seu trabalho foi desenvolvida equação para se encontrar uma correlação entre os dois mecanismos:

$$r_c = \frac{dy}{dt} = A + BC * e^{-C*t} \quad (3.19)$$

Integrando (Y = 0 e t = 0)

$$Y = At + B(1 - e^{-C*t}) \quad (3.20)$$

Onde:

rc é a taxa de formação de coque em m/h.

A é a taxa de formação não catalítica.

BC é a taxa de formação catalítica.

C é a taxa de decaimento para o coque catalítico.

$$d(t+1) = d(t) + C_1 * \frac{W_f(t) * 0,8}{(D_i - 2d(t)) * 1,8} * \frac{W_n(t)}{W_f(t)} \quad (3.21)$$

Partindo destas premissas, o modelo de craqueamento obtido foi:

$$K = C(t) * 0,333 * 104,6 e^{\frac{-14000}{R*T}} \quad [\text{kmol/m}^3] \quad (3.22)$$

Onde:

$C(t)$ representa a formação de coque em função do tempo.

Determinação do parâmetro C_2 (utilizado na expressão de determinação de temperatura):

A prática tem mostrado que a conversão é inversamente proporcional à concentração do 1,1 EDC. Na medida em que a sua concentração se eleva, menor é a conversão do 1,2 EDC em MVC. Por outro lado, quanto maior a concentração do CCl_4 , maior é a conversão da reação anterior. Deste modo, se a composição da corrente de alimentação da fornalha apresentar oscilação será necessário elevar ou reduzir a temperatura do meio reacional, para que a sua conversão seja mantida em uma faixa muito próxima ao valor desejado (constante) pelo processo. Isto se deve ao fato de que quanto maior for a conversão no forno, maior será a formação de subprodutos e coque, ao passo que quanto menor for a conversão no forno, menor será a formação de subprodutos e coque, porém maior será a vazão de 1,2 EDC a percorrer nas colunas de destilação da planta, elevando o consumo energético da unidade industrial.

A expressão matemática para o parâmetro C_2 foi determinada de forma empírica, como sendo:

$$C_2 = \frac{\left[\frac{CCl_4}{PMCCl_4} \right] \cdot \left[\frac{1,1EDC}{PMEDC} \right]}{\left[\frac{1,2EDC}{PMEDC} \right] \cdot \left[\frac{CHCl_3}{PMCHCl_3} \right]} \quad (3.23)$$

Equação da perda de carga:

O modelo matemático para a determinação da perda de carga escolhido foi o da equação proposta por Darcy, modificada pela multiplicação da massa específica e pela aceleração da gravidade, resultando na seguinte equação:

$$\Delta P = \frac{\rho * f * L * v^2}{2D} \quad (3.24)$$

Onde:

f: fator de atrito de Fanning;

ρ : massa específica do fluido;

L: comprimento da serpentina;

v: velocidade do fluido no interior do tubo;

D: diâmetro interno da tubulação

Para o escoamento de fluido na fase gás é sabido que os modelos existentes não podem ser utilizados para trechos longos (extensos), uma vez que a precisão dos mesmos é inversamente proporcional à extensão da tubulação. Neste caso foi utilizada outra modificação, o fator de atrito de Weymouth.

$$f = \frac{0,094}{D^{1/3}} \quad (3.25)$$

Onde:

D: diâmetro interno da tubulação.

Como o caso em estudo se trata de um escoamento não isotérmico, onde as propriedades do fluido gasoso variam sensivelmente com a variação da pressão e da temperatura, foi utilizado o artifício de utilizar polinômios para a determinação das variáveis ao longo da serpentina. Neste caso, utilizou-se o software Aspen plus 2006 para a determinação das propriedades, considerando uma faixa de temperatura e pressão, aplicando a equação de estado de Peng Robinson.

3.6. Dados de Planta

Por se tratar de um estudo de uma planta industrial existente, os dados foram coletados *in loco*, sob a forma temporal discreta, em planilha utilizada pela engenharia de processo da referida unidade.

Com periodicidade diária, as vazões a montante e a jusante do forno foram obtidas por meio de placas de orifício. Da mesma forma que as indicações de pressão, que podem ser influenciados pelo acúmulo de sólido (coque) em suas tomadas, indicando de forma errônea em determinados momentos. São indicações possuem alta incerteza.

As indicações de temperatura, obtidas por termopares no lado do processo ou no lado externo da serpentina, podem ser facilmente influenciadas pela deposição de coque (lado interno) ou incidência direta da chama (lado externo), elevando a incerteza da sua medida.

Quanto à composição, obtida por análise cromatográfica realizada duas vezes ao dia, é a indicação mais confiável e de reduzida incerteza, porém, é vulnerável à falha humana, seja

na calibração do cromatógrafo, seja na coleta de amostra representativa (eventualmente ocorre alinhamento de produto da área de tancagem) ou na contaminação da amostra.

Além destas interferências, deve-se levar em consideração o impacto de indicação falsa, por falha de instrumentação e a variação da temperatura de carga do forno, que além de modificar o perfil de temperatura do reator, modifica a vazão volumétrica do mesmo interferindo na sua avaliação.

Neste trabalho, foram consideradas as seguintes variáveis:

- Vazão de alimentação do forno, em t/h;
- Produção de MVC, utilizada na determinação da conversão global, em t/h;
- Temperatura, perfil do forno nos lados internos e externos ao processo, em °C;
- Pressão de alimentação e de saída, em kgf/cm² g;
- Pureza do 1,2 EDC, em %;

É sabido que placas de orifício e indicadores de pressão novos podem apresentar erro de 1,5 a 3,0 % e que o fator humano pode ser decisivo na determinação da composição da carga (calibração do equipamento e coleta representativa de amostra). Sendo assim, não se deve esperar resultados com elevado grau de conformidade entre os valores medidos e os calculados.

3.7. Conclusão

As hipóteses simplificadoras foram utilizadas para se obter um modelo mais próximo do forno industrial em estudo, eliminando ruídos que provavelmente tornariam os cálculos complexos. Desta forma, o modelo para determinação da conversão do 1,2 EDC pode ser utilizado industrialmente, mesmo apresentando variações em relação à conversão média.

Mesmo aplicando as hipóteses simplificadoras, os resultados apresentados pelo modelo mostram variações significativas na conversão. Isto se deve a vários ruídos:

- Modelo utiliza **1,2 EDC puro**, na planta ocorre variação na composição de alimentação (inibidores e facilitadores do craqueamento);
- Os dados da planta representam a média de um dia, enquanto o resultado do **modelo representa** valor esperado no **estado estacionário**. Caso as oscilações da planta se comportem de tal forma que o seu valor médio seja próximo ou igual ao valor previsto pelo modelo.

- Durante operação normal, ocorrem **manobras operacionais** que impactam positiva ou negativamente na conversão calculada na planta, tais como desvio de correntes, variações de carga, reposições de níveis ou instabilidade em malhas de controle;
- As indicações de vazões e temperaturas (da malha de compensação de temperatura da carga dos fornos) podem apresentar **falha na indicação**;
- A totalização é realizada por instrumento que não é aferido há mais de 5 anos, inserindo erro no cálculo indireto da conversão dos fornos.

Em suma, as variáveis utilizadas neste trabalho apresentam imprecisões intrínsecas às suas características (erro sistemático ou aleatório), que impactarão de forma significativa na exatidão dos resultados.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, os parâmetros do modelo proposto foram determinados de forma a ajustar o modelo aos dados experimentais coletados na planta industrial, seguida da comparação entre os dados da planta e os resultados obtidos através do modelo proposto.

4.1. Modelo X Dados de projeto

O ponto de partida para avaliação do modelo foi a zona de radiação, local onde o 1,2 EDC já se encontra totalmente vaporizado e onde ocorre a reação.

Os resultados preliminares, Figuras 4.1 a 4.10, apresentaram um perfil de concentração esperado, porém, o modelo não representou bem a temperatura interna. Este problema foi resolvido durante esta fase, utilizando os dados da região de radiação contidos na folha de dados.

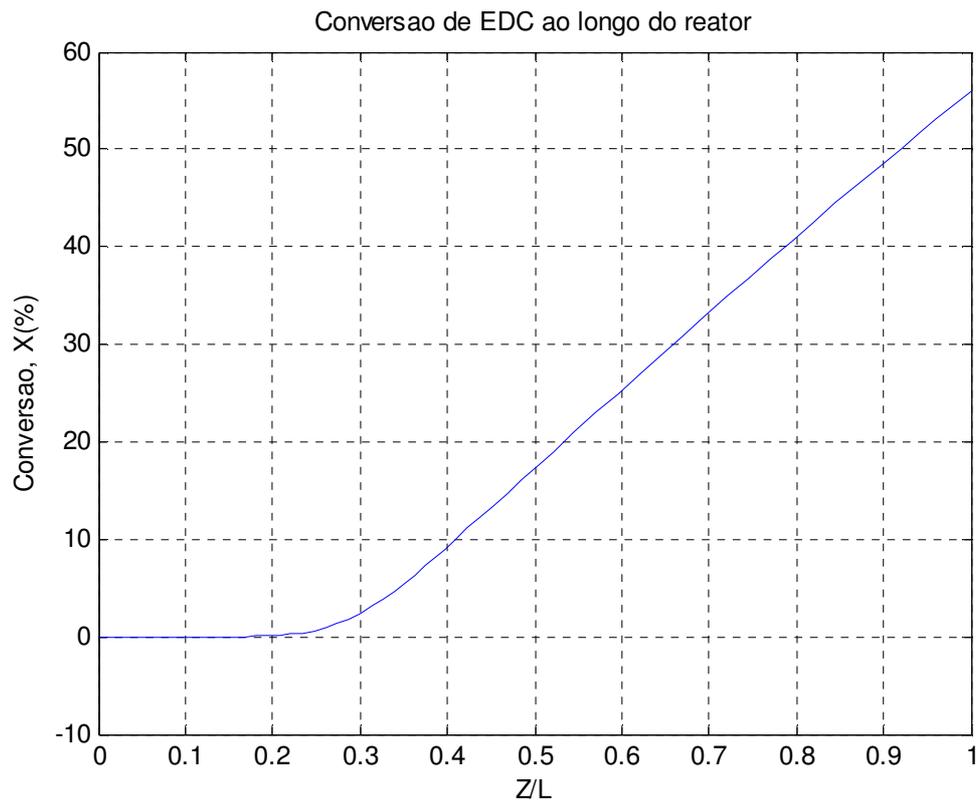


Figura 4.1: perfil de conversão na região de radiação

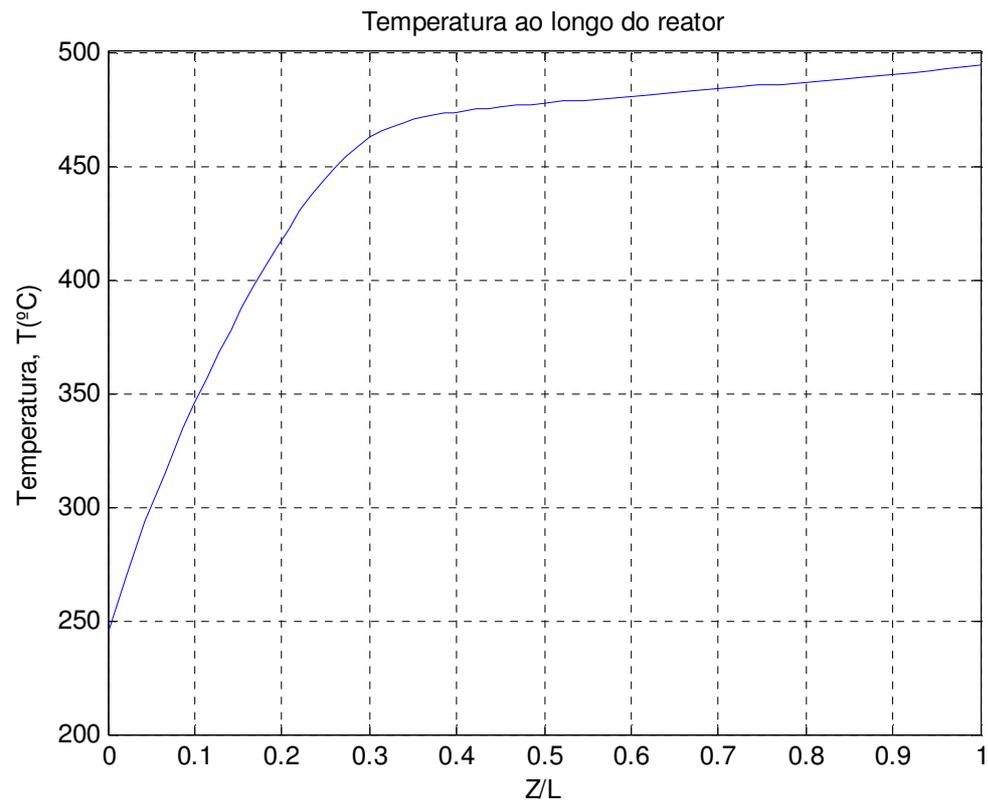


Figura 4.2: temperatura de processo ao longo da zona de radiação

O modelo proposto nesta dissertação foi implementado em Matlab, versão 7.2.0.232. Inicialmente foi feito teste para verificar se o mesmo representava fielmente as condições de projeto, no que diz respeito à temperatura de controle, conversão, perfil de pressão. Como a conversão ficou abaixo do valor esperado, foi realizado ajuste no modelo cinético, inserindo o fator 8,7 na reação direta (degradação do 1,2 EDC). Após este ajuste, também foi realizado outro, no fator de fricção de Fanning para a fase gás, utilizou-se uma correção de 25%. Após estas modificações o modelo apresentou dados consistentes ao apresentado na folha de dados. Os resultados obtidos estão nos gráficos abaixo.

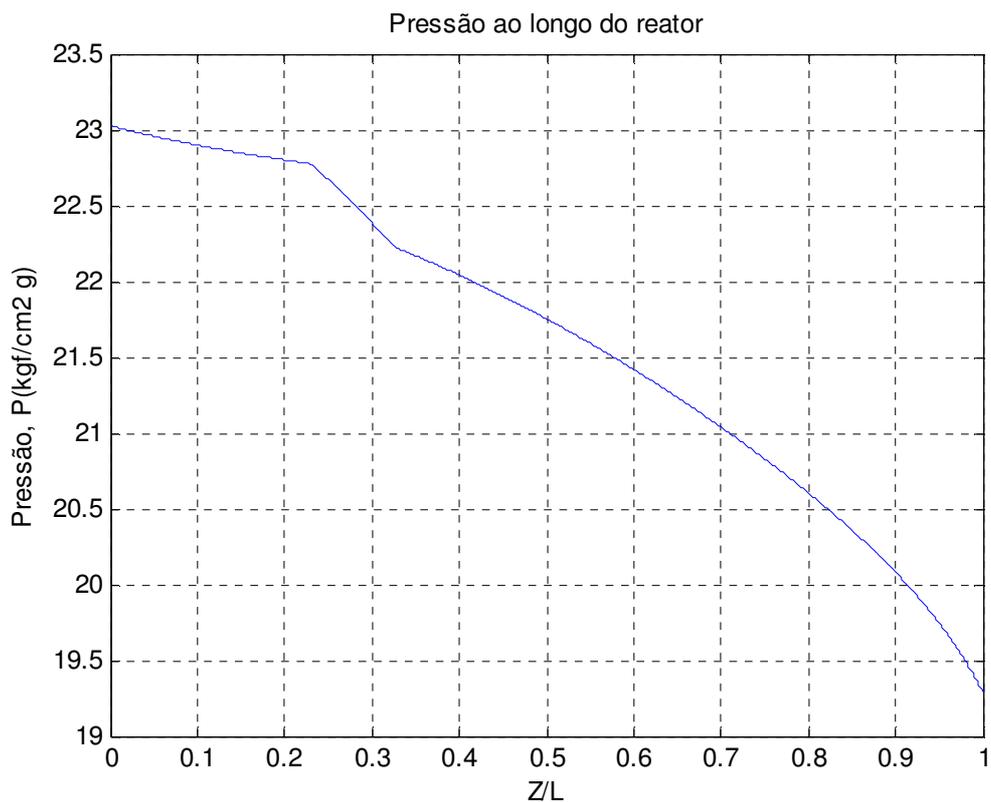


Figura 4.3: perfil de pressão ao longo da serpentina

O perfil de pressão do forno, figura 4.3, confere exatamente com o perfil apresentado na folha de dados do forno em estudo, confirmando que os ajustes realizados eram necessários e foram executados na medida correta. No gráfico acima podemos ver três zonas distintas, da esquerda para a direita: a primeira curva representa a região líquida, a curva intermediária é a região bifásica e a última curva representa a região onde está ocorrendo a reação (fase gás).

Como era de se esperar, a fase líquida é uma curva linear e a bifásica também, já a região gasosa, a curva lembra um arco de parábola, resultante da variação do volume (reação) e temperatura (gás).

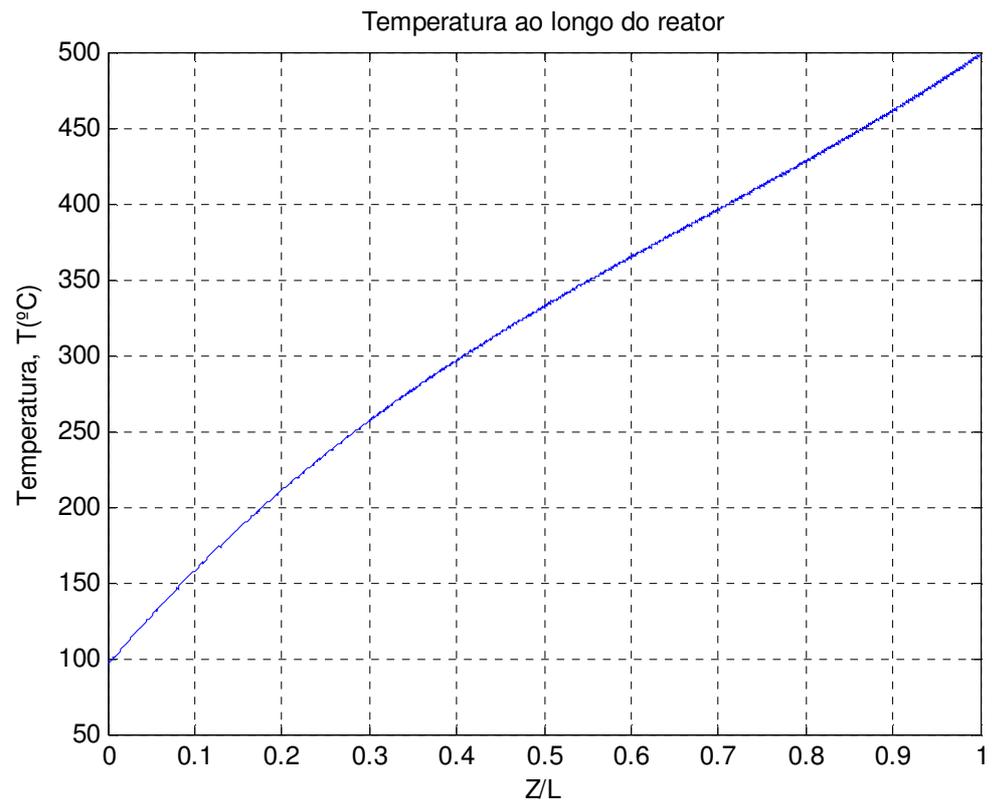


Figura 4.4: perfil de temperatura de processo ao longo da serpentina

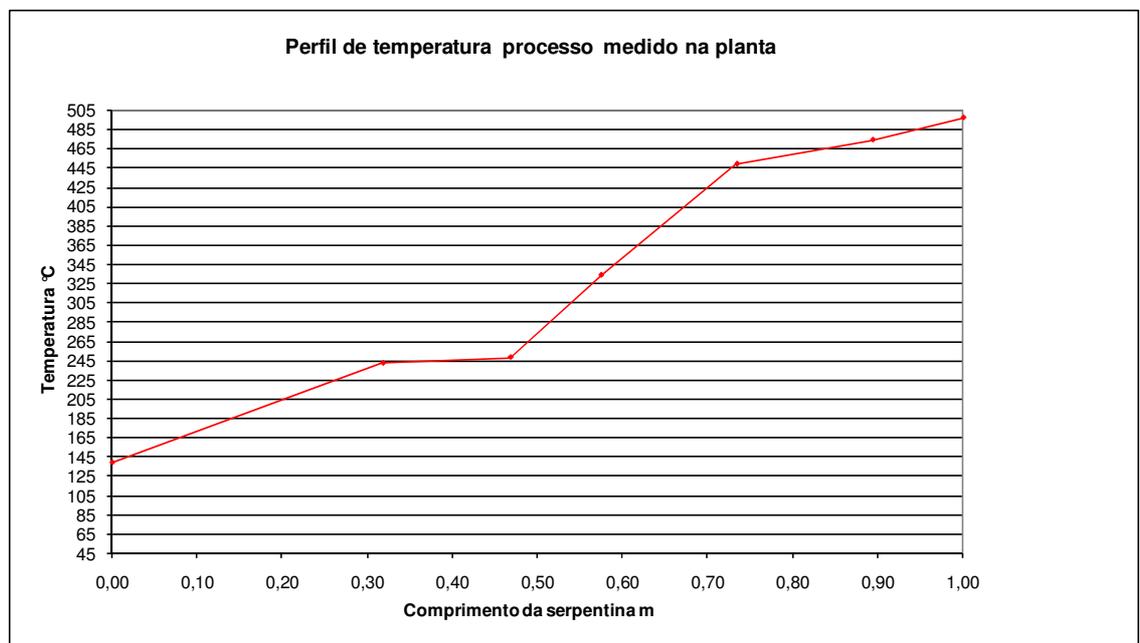


Figura 4.5: perfil de temperatura ao longo da serpentina

Comparando as figuras 4.4 e 4.5, notamos a discrepância entre o perfil do modelo e o perfil do forno industrial. Nota-se o perfil calculado não apresenta o patamar do forno real (região bifásica) e o seu perfil é mais “frio” que o apresentado pela planta.

Esta divergência inviabiliza a utilização do modelo para a predição da parada para decoque por temperatura elevada.

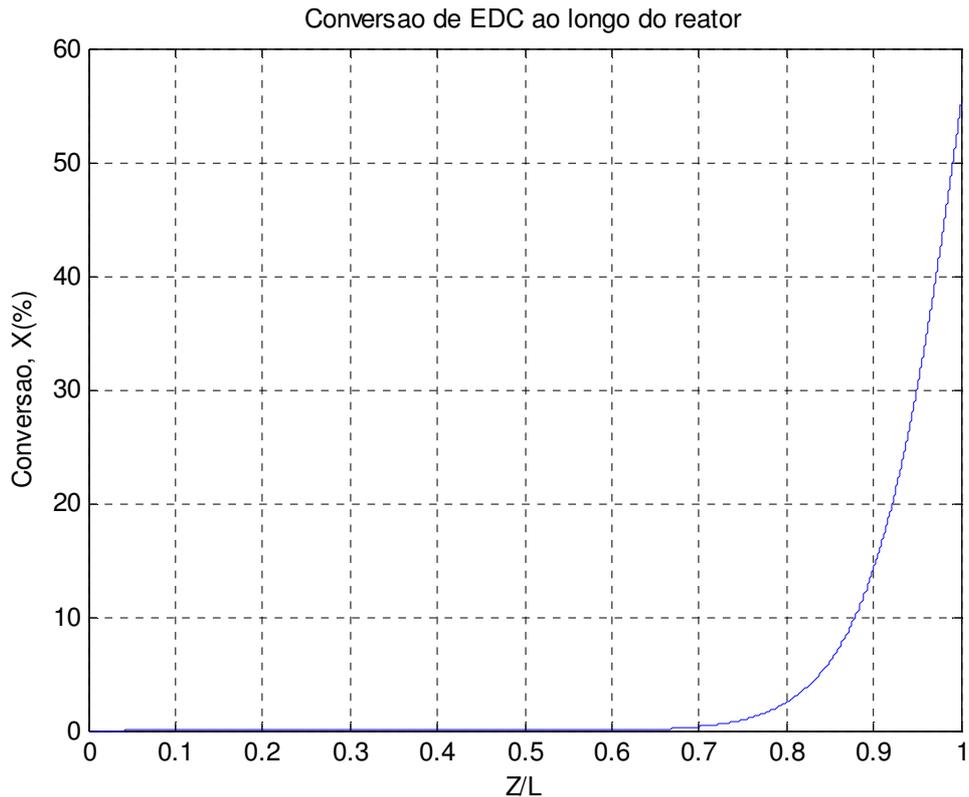


Figura 4.6: perfil de conversão ao longo da serpentina

A reação se dá após a vaporização do 1,2 EDC no interior da serpentina e posterior elevação de temperatura, como o modelo prediz. Na condição de projeto, foi obtido o valor exato da folha de dados (figura 4.6).

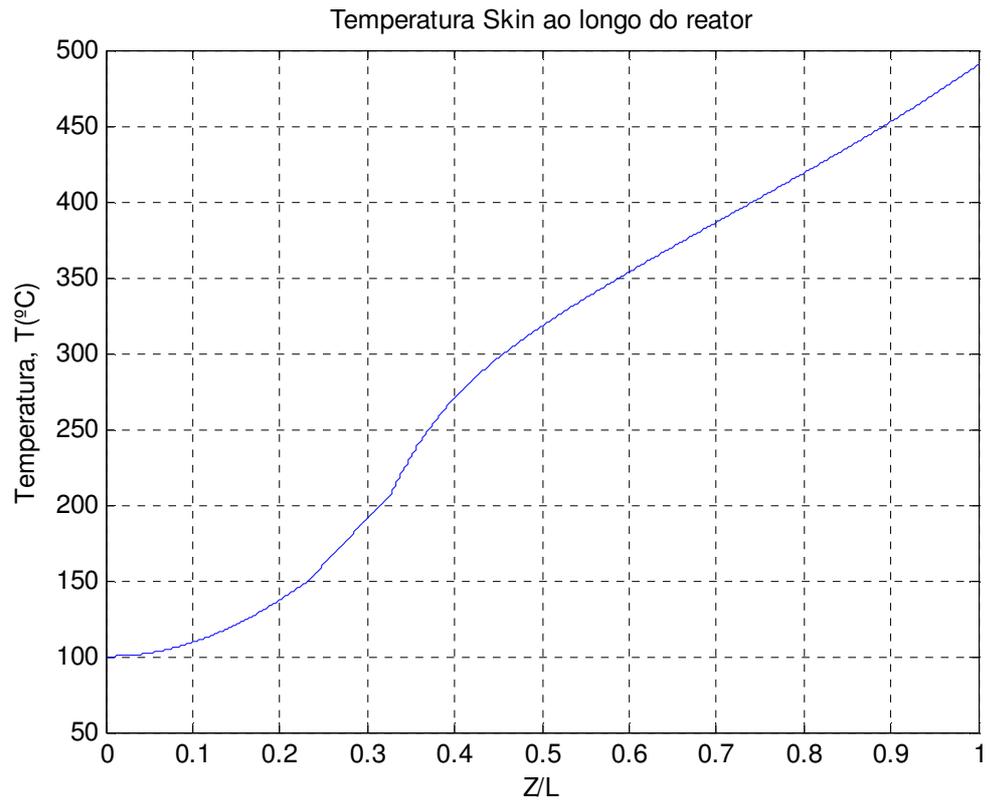


Figura 4.7: perfil de temperatura superfície externa ao longo da serpentina

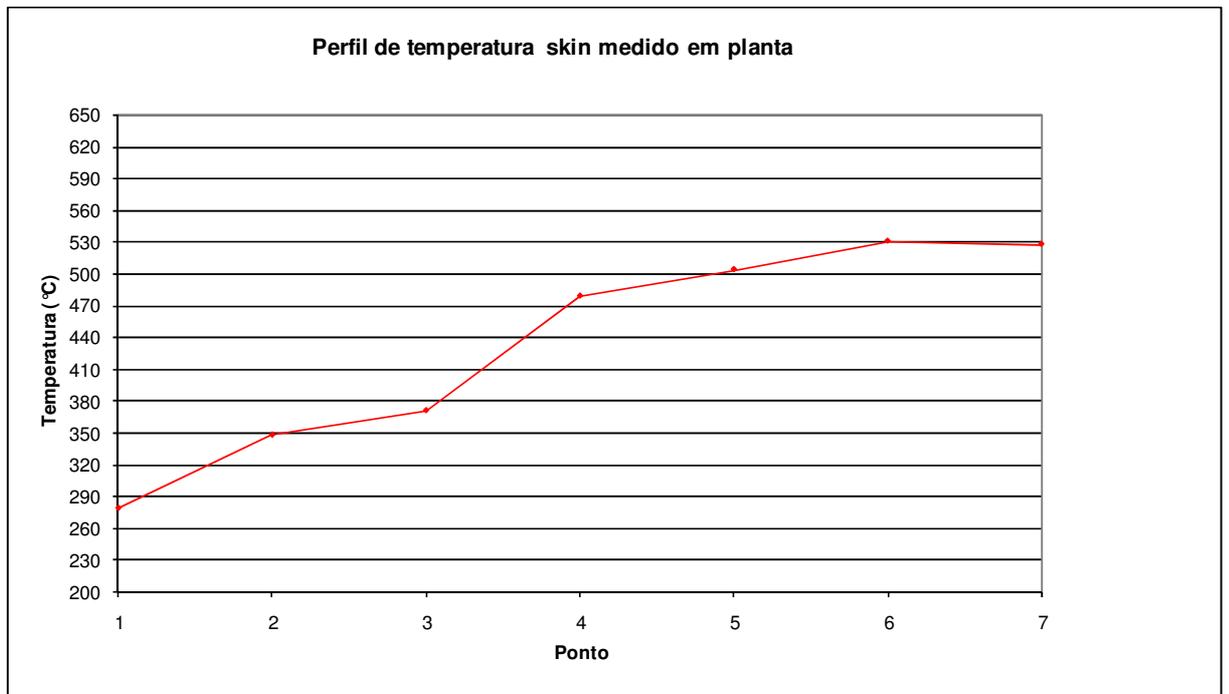


Figura 4.8: perfil de temperatura superfície externa observado em campo

A figura 4.7 foi gerada a partir de um polinômio obtido da regressão do perfil externo de temperatura do forno industrial, sem simular o firebox. Como pode ser observado, ele não representa bem o perfil do forno, figura 4.8.

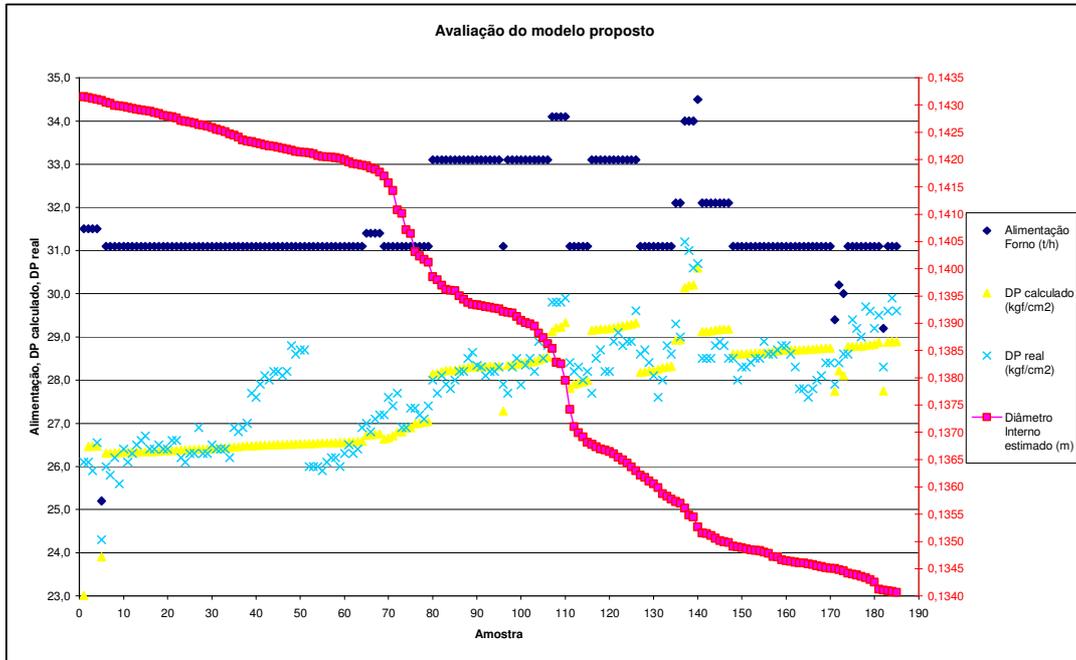


Figura 4.9: avaliação preliminar 1, utilizando planilha

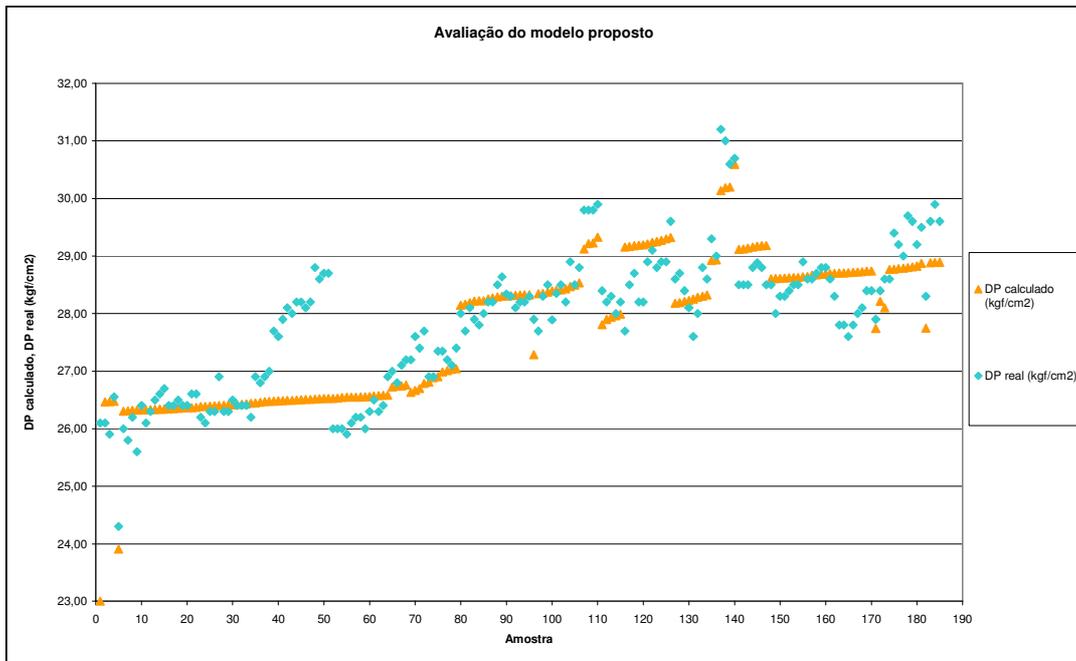


Figura 4.10: avaliação preliminar 2, utilizando planilha

Antes da implementação do modelo no Matlab, o mesmo foi testado em planilha Excel, visando disponibilizar ferramenta simples para o acompanhamento dos fornos pela equipe da produção, aprimorando o modelo existente. Parte dos resultados obtidos graficamente em Excel está nas figuras 4.9 e 4.10.

4.2. Modelo proposto X Planta

Dos três fornos existentes, apenas um foi utilizado no estudo devido ao seu longo tempo de campanha.

Foram realizadas dez avaliações, em datas distintas e aleatórias, visando validar o modelo.

Tabela 4.1 comparação entre o modelo e a planta

Caso	Posição (m)	Pressão (kgf/cm ² g)	Treação (°C)	Tskin (°C)	Campanha (dias)	Conversao modelo	Conversão Planta	Erro %
1	635	18,35	498,1	489,9	24	0,5360	0,4850	10,51
2	635	19,77	498,3	489,9	37	0,5537	0,5236	5,75
3	635	21,72	495,2	486,8	63	0,5295	0,5035	5,16
4	635	20,13	493,4	485,4	93	0,5141	0,5322	-3,41
5	635	19,90	494,1	485,7	150	0,4931	0,5296	-6,90
6	635	19,24	495,0	486,7	207	0,5006	0,5254	-4,73
7	635	19,51	496,1	487,8	309	0,5193	0,5194	-0,03
8	635	19,80	496,6	488,3	366	0,5306	0,5232	1,40
9	635	19,39	497,1	488,3	450	0,5256	0,5212	0,85
10	635	18,35	493,4	485,4	457	0,4957	0,5183	-4,35

Os resultados apresentados na tabela 4.1 mostram uma variação significativa na conversão. Isto se deve a vários ruídos:

- Modelo utiliza 1,2 EDC puro, na planta ocorre variação na composição de alimentação (inibidores e facilitadores do craqueamento);
- Os dados da planta representam a média de um dia, enquanto o resultado do modelo representa valor instantâneo. Caso as oscilações da planta se comportem de tal forma que o seu valor médio seja próximo ou igual ao valor instantâneo do modelo, o resultado tende a apresentar erro relativo praticamente nulo;
- Durante operação normal, ocorrem manobras operacionais que impactam positiva ou negativamente na conversão calculada na planta, tais como desvio de correntes, variações de carga, reposições de níveis ou instabilidade em malhas de controle;

- As indicações de vazões e temperatura (da malha de compensação de temperatura da carga dos fornos) podem apresentar falha na indicação;
- A totalização é realizada por instrumento que não é aferido há mais de 5 anos, inserindo erro no cálculo indireto da conversão dos fornos.

Como pode ser observado, ainda na tabela 4.1, o valor da temperatura superficial da serpentina (superfície externa) é inferior ao valor do meio reacional, demonstrando que o modelo não representa bem o lado externo da serpentina. Isto é fruto da proposta de dissertação, como exposto no capítulo 1: “...propõe-se modelar o forno (**sem modelar o firebox**), baseado na cinética das reações relevantes para o craqueamento e nas temperaturas medidas nas paredes da serpentina.”.

Como o firebox não faz parte da simulação, foi utilizado polinômio, obtido da regressão de dados de planta, assumindo eficiência térmica constante e queima uniforme dos maçaricos. Estas simplificações resultaram num modelo sem robustez, inviabilizando a elaboração do modelo de acúmulo de coque no interior da serpentina (responsável pela elevação tanto da pressão de alimentação quanto da temperatura externa, parâmetros que determinam a parada para decoque).

4.3. Conclusão

O modelo foi ajustado utilizando a folha de dados do forno existente. Os parâmetros ajustados serão utilizados para avaliação do equipamento instalado.

A temperatura da superfície externa calculada foi de baixa representatividade, ela passou a ser a limitação do modelo que não deve ser utilizado para prever o tempo de campanha devido à esta limitação, porém a determinação da conversão poderá ser utilizada para o acompanhamento dos fornos na planta.

Capítulo 5

Conclusão

Este capítulo será destinado às principais conclusões referentes à esta pesquisa e, também, às sugestões para trabalhos futuros.

5.1. Conclusão

O modelo proposto não pode ser utilizado para prever tempo de campanha de um forno de craqueamento de 1,2 EDC, pois o mesmo não fornece um perfil de temperatura externa esperado.

Mesmo não se atingindo o objetivo, o modelo fornece valores de conversão da reação por forno, que já está sendo utilizado na planta em estudo, trazendo ganhos para a unidade:

- Redução do consumo de gás natural;
- Redução da geração de subprodutos;
- Aumento do tempo de campanha;

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

- i) Utilizar o modelo defendido como o ponto de partida para um segundo trabalho envolvendo a cinética de formação do coque como função das impurezas presentes na carga.
- ii) Acoplar modelo do firebox (câmara de combustão), avaliando a eficiência global do forno (craqueamento X combustão).
- iii) Avaliar o impacto da mudança da geometria da serpentina na eficiência do forno.

- iv) Analisar interferência da variação da concentração de 1,1 EDC e de CCl_4 na conversão.
- v) Avaliar o impacto da concentração de ferro, cloropreno, clorofórmio, componentes pesados e de CCl_4 na formação de coque.
- vi) Estudar o efeito da pressão de operação do forno na deposição de coque no interior da serpentina.
- vii) Realizar estudo de otimização no forno de craqueamento de 1,2 EDC.

Referências Bibliográficas¹

- [SCH09] SCHIRMEISTER, R. , KAHSNITZ, J. , TRAGER, M.. *Influence of EDC Cracking Severity on the Marginal Costs of Vinyl Chloride Production*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009.
- [KOR03] KORAI, Y., ISHIBASHI, M., YAMAMOTO, K., MOCHIDA, I., HIGUCHI, K.. *Mechanism of Carbonaceous Deposition in the Ethylene Dichloride Pyrolytic Process*. Journal of the Japan Petroleum Institute. 2003.
- [RAN93] RANZI, E., GROTTOLI, M. G.,BUSSANI, G., CHE, S. C., ZAHNG, G.. *A new simulation program predicts EDC furnace performances*. La Chimica & L'Industria, n. 75, p. 261 – 269, 1993.
- [BAN81] BARENDREGT, S., DENTE, M., RANZI, E., DUIM, F.. *New program optimizes cracking furnaces*. Oil and Gas Journal, p. 90 – 100, OGJ REPORT, April, 6, 1981.
- [SUN77] SUNDARAM, K. M., FROMENT, G. F.. *Modeling of thermal cracking kinetics – I, Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures*. Chemical Engineering Science, v. 32, p. 601 – 608, 1977.
- [RAN90] RANZI, E., DENTE, M., FARAVELLI, T., ROVAGLIO, T., MULLICK, S., BUSSANI, G.. *Mechanistic modeling of chlorinated reacting systems (modeling of EDC pyrolysis furnaces)*. AIChE Summer National Conference, paper n. 31d, p. 01 – 30, San Diego, August 19 – 22, 1990.

¹ Este modelo segue o estilo “alpha” do sistema LaTeX, que permite memorizar melhor as referências durante a leitura do texto e é bem mais compacto que o proposto pela ABNT. Em caso de dúvidas, [ISK00] pode ser consultado.

- [SOT95] SOTOWA, C., KORAI, Y., MOCHIDA, I., HIGUCHI, K.. Coking phenomena in the pyrolysis of Ethylene Dichloride into Vinyl Chloride. 210th National Meeting, American Chemical Society, p. 622 – 624, Chicago IL, August 20 – 25, 1995.
- [MOC96] MOCHIDA, I., TSUNAWAKI, T., SOTOWA, C., KORAI, Y., HIGUCHI, K.. Coke produced in the comercial pyrolysis of Ethylene Dichloride into Vinyl Chloride. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, n. 10, p. 3803 – 3807, 1996.
- [STR80] STREETER, L. V., WYLIE, E. B..*Mecânica dos fluidos*. McGraw-Hill, 7a edição, 1980.
- [GUL98] GULYANI, B. B., MOHANTY, B.. Speed up pipe flow calculations. *Chemical Engineering*, p. 145 – 148, December, 1998.
- [PRO83] PROCESS ENGINEERING METHODS MANUAL. Part I, Section 1.1, p. 28 – 30, December, 1983.
- [DEN79] 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, p. 61 – 75, 1979.
- [MCP79] McPHERSON, R. W., STARKS, C. M., FRYAR, G. J.. Vinyl Chloride monomer ... What you should know. *Hydrocarbon Process*, p. 75 – 88, March, 1979.
- [PET01] PETROCHEMICAL PROCESSES 2001. Vinyl Chloride monomer (VCM). *Hydrocarbon Process*, p. 137, March, 2001.
- [HUY72] HUYBRECHTS, G., KATIHWABA, J., MARTENS, G., NEJSZATEN, M., OLBREGTS, J.. Discussion of the mechanism of free-radical pyrolysis of chloroethanes. *Bull. Soc. Chim. Belges*, 81 (1972) 65-72.

- [FER98] FERREIRA, H. S., LOPES, M. F. S., SUÑE, L. S.V. S.. Modelado y simulacion de um horno industrial para el craqueo térmico del 1,2 Dicloroetano. Información Tecnológica. Vol. 9, N° 6, 1998. P. 165 – 172.
- [FER97A] FERREIRA, H. S., LOPES, M. F. S.. Simulação de uma fornalha industrial para o craqueamento térmico do 1,2-Dicloroetano. Anais Assoc. Brás. Quím., 46(2), 125-131, 1997.
- [FER97B] FERREIRA, H. S., LOPES, M. F. S.. Análise de parâmetros operacionais sobre o desempenho de uma fornalha industrial para o craqueamento térmico do 1,2-Dicloroetano. Anais Assoc. Brás. Quím., 46(2), 132-136, 1997.
- [BOR99] BORSA, A. G.. Industrial plant / laboratory investigation and modeling of 1,2-Dichlorethane pyrolysis. Thesis of Colorado School of Mines. Chemical and Petroleum-Refining Engineering. 1999.
- [AMO01] AMORIM, M. F.. Modelagem de fornos de pirólise - Previsão do tempo de campanha. Tese da Universidade Federal da Bahia, 2001.
- [LAK99] LAKSHMANAN, A., ROONEY, W. C., BIEGLER, L. T. A case study for reactor network synthesis: the vinyl chloride process. Computers and Chemical Engineering 23, p.479-495, 1999.
- [INC90] INCROPERA, F. P., WITT, D. P. Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. 3ª ed. LTC - Livros Técnicos e Científicos Ltda. Cap. 8: Escoamento Interno, p.214-241, 1990.
- [CHAM74] CHAMBERS, E., POTTER, W. S.. Design ethylene furnaces: Part 1: Maximum ethylene. Hydrocarbon Processing, p.121-126, january, 1974.

[ALB88] ALBRIGHT, L. F., MARECK, J. C.. Coke formation during Pyrolysis: Roles of Residence Time, Reactor Geometry, end Time of Operation. American Chemical Society, p.743-751, 1988.

[BAB99] BABASH, S. E., MUKHINA, T. N. Effective coke inhibition in pyrolysis furnaces. PTQ, p.113 - 116, Autumn, 1999.

Apêndice A

Constantes

A.1. Cinéticas

As constantes foram extraídas de [LAK99]:

- Velocidade de formação do MVC

$$k_1f = 8,7 * 10^{13,6} * e^{-58000/(1,98722 * T)}$$

- Velocidade de formação do 1,2 EDC

$$k_2b = 0,3 * 10^9 * e^{-44000/(1,98722 * T)}$$

- Constante cinética

$$k = \frac{k_1f}{k_2b}$$

Apêndice B

Listagem do programa

Nesta seção estão as listagens de todos os programas utilizados nesta dissertação, os quais foram implementados no Matlab 2006.

B.1. Programa Principal

```
% UFCG -Universidade Federal de Campina Grande
% CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
% UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
% PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
%
% Tema de Dissertação: Determinação do Tempo de Campanha de um Forno de
% Craqueamento de 1,2 Dicloroetano - Um Estudo de Caso Industrial
%
% Mestrando:      José Milton de Oliveira Junior
% Orientador:     Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
% Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Gonzaga Vasconcelos
%
% Nota: Este programa teve como base o exemplo 5.3 do Constantinides
%
% PROGRAMA PRINCIPAL: os dados de entrada são carregados nele e exportado
% para o programa secundário (Funcao_serpentina_DP2.m) onde serão
% realizados os cálculos e de onde os valores obtidos (resultados) são
% importados para geração dos gráficos.

% Inicialização do programa
clear % apagar todas as variáveis armazenadas na memória
clc   % limpar a tela

% Dados de entrada
T0 = 100 + 273.15; %input(' Temperatura na entrada da serpentina (K)
= ');
P0 = (23.03+1.0332275)*98066.5; % 2.99465e6; %input(' Pressure na
entrada (Pa)                = ');
w = 0.278;    % Fator acêntrico do 1,2 EDC
Tc = 566;    % Temperatura crítica do 1,2 EDC
Mol = 98.960; % Peso Molecular do 1,2 EDC
```

```

R = 0.08206; % Constante Universal dos gases
Zz = 1 + 0.083 - 0.422/((T0/Tc)^1.6) + w*(0.139 - 0.172/((T0/Tc)^4.2));
% Fator de compressibilidade
rhog = (P0/101325)*Mol/(Zz*R*(T0)); % DENSIDADE DO GÁS kg/m3 NA
TEMPERATURA DE ENTRADA;
VM=30.842; % t/h
v0 = ( VM*(10^3)/3600)/rhog; %input(' Fluxo volumetrico na entrada
(m3/s) = ');
X0 = 0; %input(' Conversao de EDC na entrada = ');
re=6*0.0254;
ri=(6/2-0.375)*2.54/100;
di=2*ri;
de=2*re;
L=20*10.36+6*16.46+20*16.46; %m; comprimento do tubo,m
VR=(pi*(ri^2))*L; %VR = 6.861; %input(' Volume do reator (m3)
= ');
%Ta = (501+273.15);%492 (-2.1 tubos) a 501 (-6 tubos) %input('
Temperature externa (forno) (K) = ');
T0s=T0;
Tcon=498;
U = 290; %input(' Coeficiente global de troca termica (W/m2.K) = ');
a = pi*di*L/VR + 27.997*0+23.6*0; %input(' Area de transferencia de
calor por m^3 de reator (m2/m3) = ');

CA0 = P0 * (1-X0) / (8.31451 * T0); % Calculo da concentracao molar na
entrada (mol/m3)
FA0 = v0 * CA0; % Input molar flow rate (mol/s)

% Resolvendo com a rotina ode45 do MATLAB (utiliza RK 4a ordem).

y0=[P0,T0,X0,T0s]; % Condição na entrada: X0=Conversao na entrada e
T0=Temperatura na entrada da serpentina

[Z,y] =
ode45('Funcao_serpentina_DP4',[0.0001,L],y0,[],T0s,CA0,T0,P0,FA0,U,v0,VM,L,
Tcon); % Funcao do MATLAB que resolve o sistema de equaç~oes

% Imprimindo os resultados nos graficos
clf % Limpa os graficos
%
figure(4) % Temperatura Superfície externa
plot(Z/L,y(:,4)-273.15)
xlabel('Z/L')
ylabel('Temperatura, T(°C)')
title('Temperatura Superfície externa ao longo do reator')
grid
figure(3) % conversao
plot(Z/L,y(:,3)*100)
xlabel('Z/L')
ylabel('Conversao, X(%)')
title('Conversao de EDC ao longo do reator')
grid
figure(2) % Temperatura Interna
plot(Z/L,y(:,2)-273.15)
xlabel('Z/L')
ylabel('Temperatura, T(°C)')
title('Temperatura ao longo do reator')

```

```

        grid
figure(1) % Pressão
plot(Z/L,y(:,1)/98066.5-1.0332275)
xlabel('Z/L')
ylabel('Pressão, P(kgf/cm2 g)')
title('Pressão ao longo do reator')
grid

% Imprimindo os resultados no arquivo serpentina (deve ser aberto no
proprio editor do MATLAB).
fid = fopen('Resultados','w'); %cria um arquivo chamado serpentina
fprintf(fid,' Posição  Pressao (kgf/cm2 g)  Treacao (°C)  Conversao
Tsuperfície externa (°C) \n'); % imprime mensagem na 1a linha do arquivo
for k = 1:length(Z)
    fprintf(fid,' %9.6f  %7.2f                %7.2f          %7.5f  %7.2f
\n',Z(k), (y(k,1)/98066.5-1.0332275), (y(k,2)-273.15), y(k,3), (y(k,4)-
273.15)); % imprime resultados
end

fclose(fid) % fecha arquivo Resultados

```


B.2. Programa Secundário

```
function fnc =
funcao_serpentina_DP2(Z,y,flag,T0s,CA0,T0,P0,FA0,U,v0,VM,L,Tcon)

% UFCG -Universidade Federal de Campina Grande
% CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
% UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
% PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
%
% Tema de Dissertação: Determinação do Tempo de Campanha de um Forno de
% Craqueamento de 1,2 Dicloroetano - Um Estudo de Caso Industrial
%
% Mestrando:      José Milton de Oliveira Junior
% Orientador:     Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
% Co-orientador:  Prof. Dr. Luiz Gonzaga Vasconcelos

% PROGRAMA SECUNDÁRIO: importa os dados de entrada do programa principal
% (Principal_serpentina_DP2.m). Ele é responsável pela realização dos
% cálculos
% e exporta os resultados para o programa principal, onde serão gerados os
% gráficos.
%
% Nota: Funcao contendo o lado direito do sistema de equações diferenciais
% para a reação de craqueamento

% Definição das variáveis
TS= y(4); % Temperatura
Superfície externa
X = y(3); % Conversão do 1,2
EDC
T = y(2); % Temperatura
Interna
P = y(1); % Pressão lado
processo

% Lakshmanan et al.
k1f= 8.7*(10^(13.6))*exp(-58000/(1.98722*T)); % s^-1 Velocidade
MVC
k1b= 0.3*(10^9)*exp(-44000/(1.98722*T)); % m^3/kmol*s
Velocidade EDC
k = (k1f/k1b); % Constante
cinetica kmol/m3

% Inicialização de variáveis
CB0=0;
CC0=0;

% Propriedades do 1,2 EDC
CpA = (20.49 + 0.2310*T - 1.438*(10^(-4))*T^2 + 3.389*(10^(-8))*T^3);
%J/gmol K. Reid, Prausnitz and Poling, 1986
HA = (-129800 + CpA*(T-298.2));
%J/gmol. Reid, Prausnitz and Poling, 1986
PMA = 98.960;
wA = 0.278;
TcA = 566;
```

```

% Propriedades do MVC
CpB = (5.949 + 0.2019*T -1.536*(10^(-4))*T^2 + 4.773*(10^(-8))*T^3);
%J/gmol K. Reid, Prausnitz and Poling, 1986
HB = (35170 + CpB*(T-298.2));
%J/gmol. Reid, Prausnitz and Poling, 1986
PMB = 62.499;
wB = 0.265;
TcB = 425;

% Propriedades do HCl
CpC = (30.67 - 7.201*(10^(-3))*T +1.246*(10^(-5))*T^2 - 3.898*(10^(-9))*T^3);%J/gmol K. Reid, Prausnitz and Poling, 1986
HC = (-92360 + CpC*(T-298.2));
%J/gmol. Reid, Prausnitz and Poling, 1986
PMC = 36.461;
wC = 0.249;
TcC = 324.7;

dCp = (CpB + CpC - CpA);
dHR = (HB + HC - HA);
Calor de reação
rA = -(k1f*(CA0-CB0*CC0/k) * (1-X)/(1+X) * T0/T);
taxa de reação

% Determinação da região bifásica (foram utilizados polinomios para a
% determinação das propriedades. A base de dados utilizada foi o Aspen
% plus.
%
% Pressão de vapor:
Temp=T-273.15;
Pvap = ((6*10^(-06)*Temp^3 - 0.0015*Temp^2 + 0.1562*Temp -
5.2803)+1.0332275)*98066.5/98066.5; % kgf/cm2 g +1.0332275*98066.5 converte
para Pa
Pi=P/98066.5;

if and((T<TcA), (Pvap < Pi))
    Fluido = 'Líquido';
    F=1;
elseif and((T<TcA), (Pvap == Pi))
    Fluido = 'Bifásico';
    F=2;
elseif and((T<TcA), (Pvap >= Pi))
    Fluido = 'Bifásico';
    F=2;
elseif T>=TcA
    Fluido = 'Gás';
    F=3;
end

%Cálculo do coeficiente global
%
% Propriedades do tubo
L4=20*10.36;
d4=(4.5-2*0.375)*2.54/100;
L6=(20+6)*16.46;
d6=(6-2*0.375)*2.54/100;
TT=T-273.15;
R =0.08206;

```

```

if Z<=L4
    re=(4.5/2)*2.54/100; % raio externo, m
    ri=(4.5/2-0.375)*2.54/100; % raio interno, m CONFIRMAR ESPESSURA!
    atubo=pi*ri^2; % AREA TRANSVERSAL DO TUBO, m2

elseif Z>L4
    re=(6/2)*2.54/100; % raio externo, m
    ri=(6/2-0.375)*2.54/100; % raio interno, m CONFIRMAR ESPESSURA!
    atubo=pi*ri^2; % AREA TRANSVERSAL DO TUBO, m2
end

Pp=P/101325; % Pressão em Pa
CA=1-X; % Concentração de A em fração
CB=(CA0/CA0-CA)/2; % Concentração de B em fração
CC=CB; % Concentração de C em fração
PM=CA*PMA+CB*PMB+CC*PMC; % Peso Molecular do fluido no interior da
serpentina.

rhoAl=-0.0046*T^2 + 1.8075*T + 1107.5; % Densidade de A em kg/m3
rhoAg= 2*10^(6)*T^(-1.665); % Densidade de A em kg/m3
rhoBg= 54462*T^(-1.193); % Densidade de B em kg/m3
rhoCg= 12424*T^(-1.053); % Densidade de C em kg/m3
rho= rhoAg*CA+rhoBg*CB+rhoCg*CC; % Densidade da mistura em kg/m3

if F==1
    rho=rhoAl;
elseif or((F==2),(F==3))
    rho=rhoAg*CA+rhoBg*CB+rhoCg*CC;
end

v0=(VM*(10^3)/3600)/rho; % Vazão volumétrica no interior da serpentina
em m3/s
v=v0/atubo;
muAl= 2*10^(7)*T^(-3.037); % VISCOSIDADE DINÂMICA DO 1,2 EDC
muAg= -5*10^(-9)*T^2 + 3*10^(-5)*T - 0.0005; % Viscosidade do 1,2 EDC gás
cP
muBg= -8*10^(-9)*T^2 + 4*10^(-5)*T - 0.0006; % Viscosidade do MVC gás cP
muCg= -1*10^(-8)*T^2 + 6*10^(-5)*T - 0.0009; % Viscosidade do HCl gás cP
mu = muAg*CA+muBg*CB+muCg*CC; % Viscosidade da mistura em cP

if F==1
    mu=muAl;
elseif or((F==2),(F==3))
    mu=muAg*CA+muBg*CB+muCg*CC;
end

nhi=(mu/1000)/rho; % VISCOSIDADE CINEMATICA DA MISTURA m2/s
NRei=2*ri*v/nhi; %NUMERO DE REYNOLDS NO INTERIOR DO TUBO
kAl=-0.0003*T + 0.214; % Condutividade térmica de A em w/m K
kAg= 8*10^(-5)*T - 0.0146; % Condutividade térmica de A em w/m K
kBg= 1*10^(-4)*T - 0.0201; % Condutividade térmica de B em w/m K
kCg= 4*10^(-5)*T + 0.0038; % Condutividade térmica de C em w/m K
kTERM=kAg*CA+kBg*CB+kCg*CC; %CONDUTIVIDADE TERMICA DA MISTURA NO INTERIOR
em w/m K

if F==1

```

```

kTERM=kAl;
elseif or((F==2),(F==3))
    kTERM=kAg*CA+kBg*CB+kCg*CC;
end

cp=(CpA*CA+CpB*CB+CpC*CC)*1000/PM;    %cp=(0.061*TT^2 - 2.4298*TT +
118453)/1000+(((148083.778+71613.4011)/2)/1000)*0; % J/kmol K CORRIGI!!!

if F==1
    cp=CpA*1000/PMA;
elseif or((F==2),(F==3))
    cp=(CpA*CA+CpB*CB+CpC*CC);
end

Pr = (mu/1000)*(cp)/kTERM; %Pr=1.359; % NUMERO DE PRANDTL(!!!)
NNui=0.023*(NRei^0.8)*(Pr^0.4);%NUMERO DE NUSSELT (3W pg 323)
hi=NNui*kTERM/(2*ri); %COEFICIENTE INTERNO

% Propriedades dos gases reacionais
sigma= 5.67e-8; % W/m2 k4 %1.3806503*10^-23;%m2kg/s2K %1.38e-
16;%sigma=5.67e-8;%constante de Boltzman
emissiv=0.97;% entre 0.90 a 0.97 emissividade da superficie externa do tubo
AQUI

%if Z<L4
%    Ta= (0.9898*Z + 373.15);
%elseif Z<(L4+6*16.36)
%    Ta= -10^(-16)*Z + 568.15+10;
%elseif Z>= (L4+6*16.36)
%    Ta= -0.0011*Z^2 + 1.5894*Z + 197.59 + (Tcon-489)/(L6-L4)*(Z-
(L4+6*16.36));
%end

%Ta=0.6352*Z + 404.91;
%Ta=-0.0006*Z^2 + 1.0312*Z + 370.66;
%Ta=8*10^(-6)*Z^3 - 0.0077*Z^2 + 2.3064*Z + 298.15;

%Ta= -0.0003*Z^2 + 0.8397*Z + 370.49;
Ta=10^(-6)*Z^3 - 0.0013*Z^2 + 1.0564*Z + 376.68-8;
%Ta= -2*10^(-8)*Z^4 + 2*10^(-5)*Z^3 - 0.011*Z^2 + 2.2809*Z + 373.84;
heRAD=sigma*emissiv*(Ta^2+TS^2)*(Ta+TS);% coeficiente de radiação externo
%heRAD=4*sigma*Ta^3*emissiv;
vext=5; % m/s velocidade do gas na camara de combustão AQUI
muext= 415270000; %0.04996181; % VISCOSIDADE DINÂMICA cP NA CÂMARA DE
COMBUSTAO;
rhoext= 0.3529; % 0.26867546; % DENSIDADE DO FLUIDO kg/m3 NA CÂMARA DE
COMBUSTAO;
nhiext=(muext/1000)/rhoext; %10e-6/2; % VISCOSIDADE CINEMATICA DA MISTURA
NA CÂMARA DE COMBUSTAO(!!!)
NRee=2*re*vext/nhiext;
cpe=0.0011421;
kTERM2= 675.44; % 0.08937037;
Pre = (muext/l)*(cpe)/kTERM2;
NNue=(0.4*NRee^0.4+0.06*NRee^0.67)*Pre^0.4; %NUMERO DE NUSSELT EXTERNO
heCONV=NNue*kTERM2/(2*re); %COEFICIENTE EXTERNO
he=heRAD+heCONV;% coeficiente externo total

```

```

ktubo = 42.9+0*(4*10^(-5)*((TS+T)/2)^2 - 0.0129*(TS+T)/2 + 16.02); % 39
w/mK condutividade do tubo e 53
Ae=2*pi*re*L;
Ai=2*pi*ri*L;

%f=64/NRei
%f=(8/(1.5635*2.302585093*log(NRei/7)))^2

if F==1
    f=64/NRei;
elseif or((F==2),(F==3))
    f=64/NRei;%(1/(1.8*log(NRei/6.813)))^2; %MELHOR!!!
end

%f=(8/(1.58*2.302585093*log(NRei)-3.28))^2; % NÃO
%f=(8/(1.5635*2.302585093*log(NRei/7)))^2;
%f=(8/((-1.7372*2.302585093*log((NRei/(1.964*2.302585093*log(NRei)-
3.8215))))))^2
%f=2.302585093^2*0.094/(2*ri*1000)^(1/3) % Fator de fricção de Weymouth
(Crane)
d=2*ri;

% Cálculo do coeficiente global de troca térmica
Rtotal=1/(Ai*hi)+(2.302585093*log(re/ri)/(2*pi*ktubo*L)+1/(Ae*he)+1/(Ae*he
RAD)); %resistencia total INSERIR A RESISTÊNCIA DO COQUE
U=1/Rtotal; %coeficiente global

VR=(pi*(ri^2))*L; % Volume do reator (m3)
a = pi*d*L/VR; % Area de transferencia de calor por m^3 de reator
(m2/m3)

% Balanço de massa para o reagente (craqueado)
fnc(3) = -rA/FA0*atubo;

% Balanço de energia
if Z<=L4%F==1
    VR=(pi*(ri^2))*L4; % Volume do reator (m3)
    a = pi*d4*L4/VR; % Area de transferencia de calor por m^3 de reator
(m2/m3)
    fnc(2) = (U*a*(Ta-T))/(FA0*(CpA))*atubo;
elseif Z>L4 %or((F==2),(F==3))
    VR=(pi*(ri^2))*L6; % Volume do reator (m3)
    a = pi*d6*L6/VR; % Area de transferencia de calor por m^3 de reator
(m2/m3)
    fnc(2) = ((U*a*(Ta-T)+rA*dHR)/(FA0*(CpA+X*dCp)))*atubo;
end

% Balanço de energia externa
% Determinação da temperatura superfície externa
%Q=(Ta-
T)/(1/(Ai*hi)+2.302585093*log(re/ri)/(2*pi*ktubo*L)+1/(Ae*he)+1/(Ae*heRAD)
);
%Te=(T+Q*(2.302585093*log(re/ri)/(2*pi*ktubo*Z)+1/(Ai*hi)))-273.15;

%Q=(U*a*(Ta-T)+rA*dHR)*atubo;
fnc(4) = ((U*a*(Ta-
TS)+rA*dHR)*atubo)*(1/(Ai*hi)+2.302585093*log(re/ri)/(2*pi*ktubo*L));

```

```

Te=TS-273.15;

% Balanco de momentum
%rhoAl=-0.0046*T^2 + 1.8075*T + 1107.5;
rhoAg= 2*10^(6)*T^(-1.665);
rhoBg= 54462*T^(-1.193);
rhoCg= 12424*T^(-1.053);
rhog= rhoAg*CA+rhoBg*CB+rhoCg*CC; % DENSIDADE DO GÁS kg/m3;
rho1 = -0.0046*Temp^2 - 0.7232*Temp + 1255.6; % DENSIDADE DO FLUIDO kg/m3
NA
% Tmax = 275 °C, acima disto é Gás
if F==1
    fnc(1) = -f*rho1*L4*v^2/(2*d4);
elseif or((F==2),(F==3))
    fnc(1) = -f*3*rhog*L6*v^2/(2*d6);
end

% Converter em vetor coluna fnc
fnc=fnc(:);

DP=(P0-P)/98066.5;
Temp=T-273.15;
Te;
Xx=X*100;

```

B.3. Resultados obtidos com os dados de projeto

Posição externa (°C)	Pressao (kgf/cm2 g)	Treacao (°C)	Conversao	Tsuperfície
0.000100	23.03	100.00	0.00000	100.00
10.050096	23.01	105.75	0.00000	100.04
20.189168	22.98	116.04	0.00000	100.63
30.126572	22.96	125.97	0.00000	101.73
40.033654	22.94	135.54	0.00000	103.32
50.027979	22.92	145.04	0.00000	105.42
60.177100	22.91	154.32	0.00000	108.05
70.117922	22.89	163.14	0.00000	111.10
80.000860	22.87	172.10	0.00000	114.58
90.061939	22.86	180.63	0.00000	118.57
100.017711	22.84	189.32	0.00000	122.95
150.016742	22.75	228.01	0.00000	151.69
200.061587	22.30	262.51	0.00000	199.26
250.049345	22.06	294.05	0.00000	266.05
300.056150	21.84	323.08	0.00001	306.21
350.013219	21.59	348.73	0.00011	336.24
400.044199	21.31	374.20	0.00072	363.14
450.047699	21.01	398.62	0.00397	388.80
500.017539	20.67	423.80	0.01902	414.28
550.026220	20.28	449.74	0.08036	440.53
600.012441	19.79	476.88	0.27978	468.56
635.160000	19.29	498.15	0.55014	489.95