

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Desenvolvimento de modelo para a
previsão do tempo de campanha de um
forno de craqueamento de etano**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Lea Soledar dos Santos

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Desenvolvimento de modelo para a
previsão do tempo de campanha de um
forno de craqueamento de etano**

Lea Soledar dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Modelagem e simulação
de Processos

Orientadores:

Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares

Prof. Dr. André R. Muniz

Porto Alegre

2015

CIP - Catalogação na Publicação

Soledar dos Santos, Lea
Desenvolvimento de modelo para a previsão do tempo de campanha de um forno de craqueamento de etano / Lea Soledar dos Santos. -- 2015.
110 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares.
Coorientador: André R. Muniz.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2015.

1. Craqueamento térmico. 2. Simulação de processos. 3. Etano. I. de Pelegrini Soares, Rafael, orient. II. R. Muniz, André, coorient. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Desenvolvimento de modelo para a previsão do tempo de campanha de um forno de craqueamento de etano*, elaborada por Lea Soledar dos Santos, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Carlos Eduardo Pereira Siqueira Campos, D.Sc.

Márcio Schwaab, D.Sc.

Nilson Romeu Marcilio, D.Sc.

Porque cada um, independente das habilitações que tenha, ao menos uma vez na vida fez ou disse coisas muito acima da sua natureza e condição, e se a essas pessoas pudéssemos retirar do quotidiano pardo em que vão perdendo os contornos, ou elas a si próprias se retirassem de malhas e prisões, quantas mais maravilhas seriam capazes de obrar, que pedaços de conhecimento profundo poderiam comunicar, porque cada um de nós sabe infinitamente mais do que julga e cada um dos outros infinitamente mais do que neles aceitamos reconhecer.

José Saramago (A Jangada e a Pedra)

Agradecimentos

Aos meus orientadores Rafael de P. Soares e André R. Muniz pelo acompanhamento constante, disponibilidade e tempo investido para discussões sobre as questões referentes a este trabalho;

Ao bolsista Augusto Mohr, pela sua dedicação e empenho.

Aos professores da UFRGS pelo acolhimento e ensinamentos transmitidos;

Aos meus colegas Aloisio Souza Azevedo, Leandro Colussi, Marcelo Altmann e Cristiano Sá Brito Cardoso, pelo estímulo e oportunidade de fazer o mestrado;

Aos demais colegas da Braskem da engenharia de processo, das unidades de Olefinas 1 e 2 pelo apoio, fornecimento de informações e pelos ensinamentos das práticas em fornos de pirólise;

À minha mãe por acreditar nos meus sonhos e estar sempre por perto.

Ao meu marido, pelo amor, compreensão e companheirismo.

Ao meu pai, que em sua memória dedico este trabalho. Por me ensinar e sempre acreditar que o conhecimento nos leva a um futuro melhor, por sempre me incentivar a continuar realizando sonhos através do empenho, dedicação e honestidade.

Resumo

Na indústria petroquímica, fornos para craqueamento térmico são utilizados para processar hidrocarbonetos leves, como nafta, etano, propano e GLP, a fim de obter-se olefinas, como eteno e propeno. Fornos de craqueamento de etano são de fundamental importância para melhorar os rendimentos globais de uma planta de produção de olefinas. Neste contexto, um modelo matemático de um forno industrial de craqueamento de etano foi desenvolvido utilizando o simulador de processos EMSO para previsão do tempo de campanha. No modelo proposto, um reator de fluxo pistonado multi-seção foi acoplado com um modelo cinético das reações de craqueamento e coqueamento a partir de dados da literatura. Em paralelo, a câmara de radiação do forno foi modelada em fluidodinâmica computacional, através do uso do software Ansys-CFX. Os resultados das simulações no EMSO e no Ansys-CFX apresentaram boa concordância com os dados de literatura e dados industriais. Entre os principais benefícios dos modelos desenvolvidos para aplicação industrial ressaltam-se: *i.* a possibilidade de avaliar o impacto de contaminantes na corrente de etano que alimenta o forno e prever se ocorrerá uma redução do tempo de campanha; *ii.* viabilizar uma otimização dos fornos de etano, buscando operá-los em condições otimizadas de tempo de campanha reduzindo o risco de descoques simultâneos; *iii.* confirmar se reduções de tempo de campanha observados são em função das condições de processo ou se existe algum outro fator que esteja causando desvios em relação às previsões da simulações, *iv.* avaliar possíveis problemas de má distribuição de calor na câmara de radiação.

Palavras-chave: 1. Craqueamento térmico. 2. Simulação de processos. 3. Etano

Abstract

In petrochemical industries, steam cracking furnaces are used to process light hydrocarbons like naphtha, ethane, propane and LPG in order to obtain olefins, like ethylene and propylene. Ethane steam cracking furnaces are of fundamental importance to improve the overall yields of an olefins production plant. In this context, a model for an industrial steam cracking furnace was developed using the equation-oriented dynamic simulator EMSO. In the proposed model, a multi-section plug flow reactor was coupled with cracking and coking kinetics from literature. Additionally, the radiation chamber was studied by computational fluid dynamics, using Ansys-CFX. The results performed are in good agreement with published and industrial design data. Among the main benefits of the models developed for industrial application, following stand out: i. the possibility to evaluate the impact of contaminants in ethane feed to the furnace and predict some run length reduction; ii. allow an optimization of ethane furnaces, seeking to operate them in optimal conditions of run length reducing the risk of simultaneous decokes; iii. confirm that observed run length reductions are depending on the process conditions, or if there is some other factor that is causing deviations from the simulation predictions, iv. evaluate possible problems due to poor heat distribution in the radiation chamber.

Keywords: 1. Steam cracking. 2. Process simulation. 3. Ethane

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	4
2.1 Coqueamento	5
2.1.1 Particularidades da formação de coque no craqueamento térmico de etano	7
2.1.2 Redução do coqueamento pela adição de inibidores	8
2.2 Cinética das reações de craqueamento térmico do etano	9
2.3 Modelagem do reator para craqueamento térmico	14
2.4 Modelagem da câmara de radiação do forno	18
2.5 Outros métodos para determinação do perfil e taxa de calor radiante.....	21
2.5.1 Método das zonas e soma ponderada dos gases cinzas	21
2.5.2 Modelo das equações ordenadas discretas	25
2.5.3 Modelo de Rosseland	26
2.5.4 Modelo P-1	27
2.5.5 Modelo de Monte Carlo.....	27
2.6 Geometrias dos reatores tubulares em fornos de craqueamento térmico de etano	28
Capítulo 3 - Descrição do processo e modelagem.....	31
3.1 Descrição do processo	31
3.2 Modelagem matemática do reator	34
3.3 Mecanismos de reação e cinética.....	36
3.4 Modelagem da câmara de radiação	39
3.5 Discretização do modelo e algoritmo de solução	42
Capítulo 4 - Resultados e Discussões.....	47
4.1 Validação do modelo sem formação de coque	47
4.1.1 Aplicação do modelo inicial para comparação com resultados da literatura	48
4.1.2 Consolidação do modelo construído no EMSO e validação	51
4.2 Validação do modelo com formação de coque e obtenção do tempo de campanha do forno.....	56

4.3 Estudo de convergência de malhas do modelo construído no EMSO	59
4.4 Modelagem e simulação da câmara de radiação utilizando fluidodinâmica computacional	62
4.4.1 Modelagem e simulação do forno com fonte de calor simplificada	64
4.4.2 Modelagem e simulação do forno com entradas de ar e gás combustível e saída de gases de combustão	71
Capítulo 5 - Conclusões e trabalhos futuros.....	79
5.1 Conclusões	79
5.2 Trabalhos futuros	80
Referências Bibliográficas.....	83

Lista de Figuras

Figura 2.1:	Formação dos filamentos de coque catalítico (REYNIERS, et al.,1994).....	5
Figura 2.2:	Crescimento da camada de coque (REYNIERS, et al.,1994).....	6
Figura 2.3:	Arranjo geométrico típico de forno de reciclo de etano (Fonte: Stone and Webstern Company, 1999).....	29
Figura 3.1:	Diagrama genérico de uma planta petroquímica (Fonte: www.gasandoil.com).....	32
Figura 3.2:	Diagrama de processo simplificado de um forno genérico.	33
Figura 3.3:	Esquema para modelagem do reator.....	34
Figura 3.4:	Arranjo típico de serpentinas em uma câmara de radiação construída em CFD (Fonte: http://energyold.reaction-eng.com)	40
Figura 3.5:	Exemplo de pirômetro óptico.	41
Figura 3.6:	Desenho esquemático mostrando a região de medição da TMT em cada um dos N passes do reator tubular.	41
Figura 3.7:	Arranjo esquemático típico de serpentinas de fornos de craqueamento de etano.....	43
Figura 3.8:	Esquema para definição de variáveis de entrada e saída nos M elementos do reator.....	44
Figura 3.9:	Diagrama de blocos da solução do modelo matemático implementado no EMSO.	45
Figura 4.1:	Vazão molar de etano em função do comprimento do reator.....	49
Figura 4.2:	Perfil de temperatura dos gases de processo (os símbolos quadrado e losango correspondem aos resultados apresentados por Plehiers <i>et. al.</i> (1990) e obtidos na simulação no EMSO, respectivamente).....	50
Figura 4.3:	Perfil de pressão adimensional ao longo do reator.	52
Figura 4.4:	Comparação dos resultados de simulação do perfil de pressão adimensional ao longo do reator com dados de planta e simulador comercial.	53
Figura 4.5:	Perfil de conversão adimensional ao longo do reator.....	54
Figura 4.6:	Perfil de temperatura adimensional ao longo do reator.	55

Figura 4.7: Curvas da espessura da camada de coque em função do comprimento do reator em diferentes tempos ao longo da campanha.	57
Figura 4.8: Curvas pressão em função do comprimento do reator em diferentes tempos ao longo da campanha.....	57
Figura 4.9: Resultado de tempo de campanha simulado versus dados reais para o forno da UNIB 2 RS.....	59
Figura 4.10: Estudo de convergência avaliando a fração molar de etano	60
Figura 4.11: Estudo de convergência avaliando a temperatura dos gases de processo	61
Figura 4.12: Estudo de convergência avaliando a pressão ao longo do reator	62
Figura 4.13: Geometria construída onde a caixa delimitadora representa a câmara de radiação. O reator tubular é sólido azul escuro e os queimadores são os retângulos em azul claro na base da caixa	65
Figura 4.14: Visão lateral das malhas geradas (à esquerda com 2306728 volumes e à direita com 3704297 volumes.....	66
Figura 4.15: Visão detalhada da malha de 2306728 volumes próxima dos queimadores.....	67
Figura 4.16: Distribuição de temperaturas no plano central (imagem do lado esquerdo) e na parede do forno (imagem do lado direito).....	68
Figura 4.17: Distribuição do fluxo de calor nas paredes do reator tubular.	69
Figura 4.18: Fluxo de calor absorvido pelo reator tubular (serpentina) em função do comprimento.	69
Figura 4.19: Geometria adaptada com as entradas de gás combustível e ar e saída dos produtos da combustão.....	73
Figura 4.20: Detalhe da malha 4, destacando seu refinamento próximo às paredes e à serpentina	73
Figura 4.21: Distribuição de temperaturas em planos dentro do forno (plano YZ na imagem à esquerda e XZ à direita). A chama formada pela combustão do metano pode ser visualizada na parte inferior, caracterizada por altas temperaturas.	75
Figura 4.22: Distribuição da concentração de O ₂ (à esquerda) e CO ₂ (à direita) no plano central	76
Figura 4.23: Distribuição do fluxo de calor na serpentina, e vermelho parte da serpentina que libera calor.	77
Figura 4.24: Distribuição do fluxo de calor em função do comprimento do reator	77

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Equações das taxas de reação do modelo proposto	37
Tabela 3.2: Fator pré-exponencial e energia de ativação do modelo proposto (SUNDARAM e FROMENT, 1977).	38
Tabela 3.3: Constantes de equilíbrio das reações do modelo (SUNDARAM e FROMENT, 1977)	38
Tabela 3.4: Fator pré-exponencial e energia de ativação para a formação de coque pirolítico (CAI <i>et al.</i> , 2002)	39
Tabela 4.1: Desvio percentual entre as simulações utilizando dados de literatura (Plehiars <i>et al.</i> , 1990) e dados de projeto de um forno industrial	48
Tabela 4.2: Malhas geradas, número de elementos de cada malha e alguns resultados usados na comparação da convergência.....	72

Nomenclatura

Lista de símbolos

A	Fator pré-exponencial, s^{-1} ou $L/(\text{mol}\cdot s)$
A_c	Área da seção transversal interna do tubo, m^2
A_{cc}	Área da casca cilíndrica, m^2
A_{cp}	Área plana equivalente, m^2
A_{cpshld}	Área plana equivalente no crossover/arcada, m^2
A_s	Área de troca de calor convectiva, m^2
A_k	Superfície de área, m^2
a_λ	Absortância direcional, m^{-1}
a/a_i	Coefficiente de absorção do gás i , m^{-1}
b_1	Coefficientes nas reações moleculares completas
C	Distância centro a centro entre tubos, m
C_{pj}	Calor específico do componente j , $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$
C_p	Calor específico do gás de processo, $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$
C_{cp}	Índice de correção
C_j	Concentração do componente j , kmol/m^3
D_0	Diâmetro externo do reator, m
D	Diâmetro interno da tubulação
D_m	Coefficiente de difusão molecular, m^2/s
dt	Diâmetro interno do reator limpo, m
dte	Diâmetro externo do reator, m
dtc	Diâmetro interno do reator coqueado, m

$dq_{\lambda,i,\gamma-k}$	Irradiação espectral
$e_{\lambda b}$	Poder emissivo do corpo negro na temperatura do volume de gás participante
E	Energia de ativação, kcal/mol
F	Fator total de troca
f	Fator de fricção de Fanning
F_r	Fator de fricção
d_t	Diâmetro interno do tubo, metros
F_j	Vazão molar estimada do j -ésimo componente, mol/h ou kmol/s
F_t	Vazão molar total, mol/h ou kmol/s
G_w	Peso da parede do tubo, kg
G	Taxa mássica total de gás craqueado, kg/s ou fluxo mássico total, kg/m ² s
G'	Radiação incidente
$(-\Delta H)_i$	Calor da reação i (>0 para exo e <0 para reações endotérmicas), kJ/mol
H	Entalpia para o gás do processo, kJ/kmol
H_j	Entalpia de formação do componente j , kJ/kmol
$(-\Delta H)_k$	Calor da reação k , kJ/kmol
$I(\vec{r}, \vec{s})$	Intensidade da radiação nas posições r e s , W/sr
K	Coefficiente de transferência de calor total, W/(m.K)
K_c	Constante de equilíbrio em unidades de concentração (mol/L) Δ^n
k_i	Coefficiente de taxa para a i -ésima reação, s ⁻¹ , L/(mol.s) ou h ⁻¹ , L/(mol.h)
k	Condutividade térmica do fluido, W/(m.K)
L	Comprimento efetivo dos tubos, m
\dot{m}	Vazão mássica, kg/h ou kg/s
m_{flue}	Massa de gases de combustão
M_m	Peso molecular médio do gás, kg/kmol

M_j	Massa molecular do componente j , kg/kmol
Δn	Mudança/variação em mols, mol
N	Número total de componentes
N_t	Número de tubos
N_{UD}	Número de Nussel no escoamento interno
p_t	Pressão total, atm, bar ou MPa
Pr	Número de Prandtl
$q_{o,j}$	Radiosidade, W/m ²
q	Fluxo de calor, kJ/m ² s
r_i	Taxa de reação para a i -ésima reação, kmol/m ³ s
r_c	Taxa de formação de coque, kmol/m ³ s
r_{ci}	Taxa de formação de coque do componente i , kmol/m ³ s
r_k	Taxa de reação para a k -ésima reação, kmol/m ³ s
r	Coordenada radial, m
R	Constante do gás, kcal/(mol.K) ou atm.L/(mol.K)
R_j	Taxa de desaparecimento total do componente j , kmol/m ³ s
Re	Número de Reynolds
R_b	Raio da curva
s ou seg	Segundo
s_{ij}	Coefficiente estequiométrico do componente j na reação i
S	Trajectoria, m
Sc	Número de Schmidt
T	Temperatura do gás no processo em Kelvin
T_w	Temperatura da parede externa do tubo, K
T_g	Temperatura dos gases de combustão, K

t	Tempo, s
Δt	Tempo do loop/time step, s
T_γ	Temperatura do volume de gás participante, K
U	Coefficiente global de transferência de calor, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$
u	Velocidade do gás no processo, m/s
u_i	Velocidade do gás de processo na direção i ($i=z,r$), m/s
u_m	Velocidade média do gás do processo, m/s
v_{kj}	Coefficiente estequiométrico do componente j na reação k
V_e	Volume equivalente do reator, m^3
V_γ	Volume de gás participante, m^3
w_i	Fator de peso
x	Posição radial normalizada
z	Coordenada axial do reator, m

Lista de Símbolos Gregos

α_c	Fator de conversão ou cinético
α	Fator de forma
σ	Constante de Stefan-Boltzmann, $5.7 \times 10^8 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$
β_k	Ângulo entre a normal da área de superfície k e a trajetória entre áreas j e k
∂	Derivada parcial
ϵ	Distância até a parede, m
ϵ_D	Coefficiente de difusão turbulento, m^2/s
Γ	Função gama
ξ	Fator para curvas de Nekrasov
λ_m	Coefficiente de condução térmica, $\text{kJ}/(\text{m} \cdot \text{s})$
λ	Comprimento de onda, μm
ρ_g	Densidade da mistura gasosa do processo, kg/m^3
ρ	Massa específica/densidade, kg/m^3
τ_w	Tensão de cisalhamento, $\text{kg}/(\text{s}^2 \cdot \text{m})$
ν	Viscosidade cinemática, m^2/s
μ	Viscosidade dinâmica, cP

Lista de sobrescritos e subscritos

b	inverso
f	para frente
l	segmento
r	radial
t	tempo
z	axial

Lista de Abreviações

CFD – *computational fluid dynamics*

CIP – *coil inlet pressure*

COT – *coil outlet temperature*

PQE – *primary quench exchanger*

SLE – *Double pipe quench exchanger*

SQE – *secondary quench exchanger*

TLE – *transfer line exchanger*

TMT – *tube metal temperature*

Capítulo 1

Introdução

Fornos de craqueamento térmico são tradicionalmente utilizados em indústrias petroquímicas para processar os hidrocarbonetos que vão desde o etano até o gasóleo, de modo a obter-se olefinas, tais como eteno e propeno, e também compostos aromáticos (TOWFIGHI *et al.*, 2002). O processo de craqueamento térmico envolve o aquecimento do hidrocarboneto na presença de vapor de água em um reator tubular, onde o calor é transferido do forno para as serpentinas por radiação proveniente da queima de um gás combustível.

O craqueamento do etano em mistura com vapor de água produz principalmente eteno e este processo tem como subproduto o coque. Este coque é depositado continuamente em camadas no interior das serpentinas e as suas principais conseqüências são: (i) aumento da resistência à transferência de calor da superfície da serpentina, o que requer um aumento no consumo de gás combustível para manter as condições adequadas para o craqueamento; (ii) aumento da perda de carga, o que resulta em um rendimento mais baixo em eteno. Com o passar do tempo o processo de craqueamento deve ser cessado em função do reator atingir o limite de perda de carga ou temperatura de parede do metal. Neste momento, um procedimento chamado de descoqueamento (queima controlada do coque na presença de ar e vapor d'água) deve ser conduzido com a finalidade de restaurar as condições de reator limpo (CAI *et al.*, 2002). Chama-se de tempo de campanha no presente trabalho, o tempo total de craqueamento compreendido no intervalo entre dois descoques.

O procedimento de descoque é indesejável, uma vez que ocorre uma redução temporária da produção de eteno, elevação dos custos operacionais e de manutenção e redução da vida útil das serpentinas da radiação devido aos constantes ciclos térmicos (CAI *et al.*, 2002). A modelagem de processos de craqueamento térmico tem sido extensivamente discutida na literatura (SUNDARAM e FROMENT, 1977; PLEHIERS *et al.*, 1990; HEYNDERICKX e FROMENT, 1998 e SABBE *et al.*, 2011). O estudo dos mecanismos de formação de coque e a sua cinética também têm sido explorados em detalhes (REYNIERS *et al.*, 1994; CAI *et al.*, 2002; TOWFIGHI *et al.*, 2002). Alguns estudos são focados na análise do processo de transferência de calor por radiação (DETEMERMAN e FROMENT, 1998; STEFANIDIS *et al.*, 2006).

No presente trabalho, um modelo matemático de um forno de craqueamento térmico de etano para aplicação industrial foi desenvolvido utilizando o simulador dinâmico EMSO (SOARES e SECCHI, 2003). No modelo proposto, um reator de fluxo pistonado multi-seção é acoplado a um modelo cinético de craqueamento e de formação de coque usando dados da literatura e de projeto de um forno industrial. A validação do modelo matemático foi realizada fazendo o uso de dados de processo do forno industrial e foi dividida em duas etapas: a primeira considerou que não existe formação de coque durante o processo de craqueamento, a segunda etapa incluiu o modelo cinético de formação de coque.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Para compreender o problema e construir o modelo matemático de um forno de craqueamento térmico de etano é necessário:

- a) entender o processo de formação de coque durante o processo de craqueamento de hidrocarboneto, as particularidades da formação de coque oriundo do craqueamento térmico do etano assim como a ação de inibidores de formação de coque de forma a realizar a correta formulação da taxa de coqueamento;
- b) definir o modelo cinético a ser aplicado, ou seja, quais as reações de craqueamento e de formação de coque que farão parte do modelo para o forno de etano;
- c) estudar as possíveis abordagens para construção do modelo matemático do reator e da câmara de radiação;
- d) conhecer as geometrias dos reatores utilizados para o craqueamento térmico do etano.

2.1 Coqueamento

A literatura reporta basicamente três mecanismos de formação de camadas de coque que se depositam ao longo das serpentinas da radiação e também nos trocadores de calor para resfriamento do gás craqueado (TLE's, SLE's, PQE, SQEs): catalítico, pirolítico e por condensação.

O coque catalítico é formado através de um mecanismo de catálise heterogênea entre o níquel presente nas serpentinas comerciais e as moléculas de hidrocarbonetos que estão passando através das serpentinas e sofrendo o craqueamento térmico. O coque catalítico se forma durante as primeiras horas de operação do forno (quer seja na partida inicial ou após um procedimento de descoque). Segundo Reyniers *et al.* (1994), as espécies da fase gás formam um complexo metal-hidrocarboneto por quimisorção junto aos cristalitos de níquel nas paredes internas do tubo (lado processo). Este complexo se decompõe e gera material carbonáceo na superfície do metal que vai se depositando e difundindo-se nos grãos da superfície metálica. Filamentos carbonáceos de estrutura porosa, contendo em sua extremidade o metal, vão crescendo nestas regiões e à medida que as superfícies expostas com níquel vão sendo encobertas pela camada de coque que está se formando a taxa de formação do coque catalítico vai diminuindo. Uma representação simplificada é apresentada na Figura 2.1.

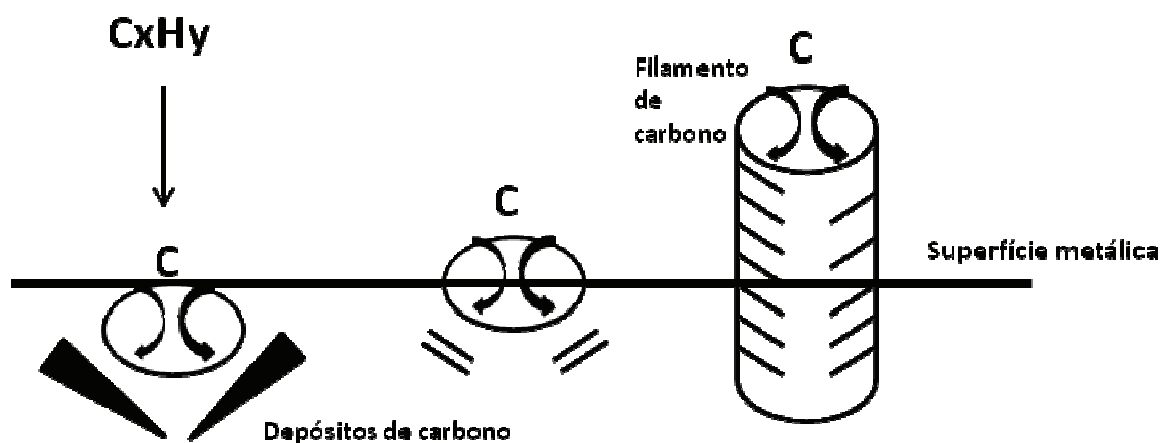


Figura 2.1: Formação dos filamentos de coque catalítico (REYNIERS, *et al.*, 1994.)

O coque pirolítico, também conhecido por coque radicalar, se forma a partir de radicais livres presentes no meio durante o processo de craqueamento térmico através de um mecanismo não-catalítico heterogêneo (CAI *et al.*, 2002). As espécies radicalares mais ativas são hidrogênio, metilas e etilas e este mecanismo é o mais importante quando se avalia o craqueamento térmico do etano. O coque pirolítico, por sua vez, possui uma estrutura grafitica e vai se aderindo aos filamentos de coque catalítico. Esta estrutura grafitica se forma a partir da degradação dos hidrocarbonetos em estruturas aromáticas por condensação e desidrogenação, conforme mostra a Figura 2.2 (REYNIERS *et al.*, 1994).

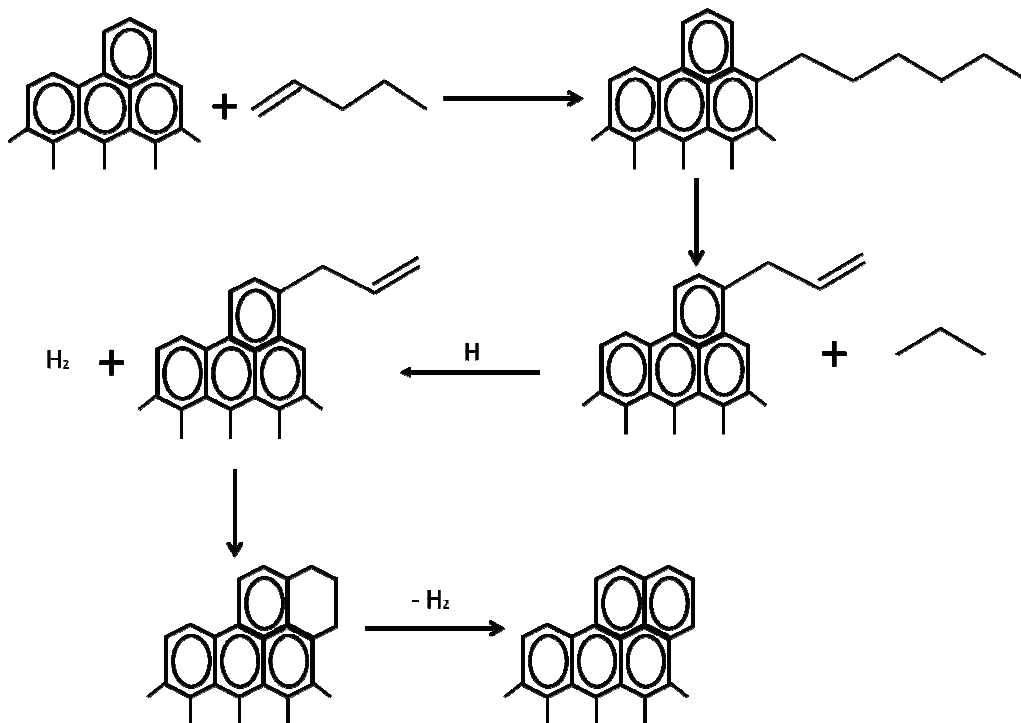


Figura 2.2: Crescimento da camada de coque (REYNIERS *et al.*, 1994).

A condensação de gotículas de hidrocarbonetos mais pesados formados ao longo do craqueamento térmico também contribui para a formação de camada de coque principalmente nas saídas dos resfriadores do gás craqueado (CAI, *et al.*, 2002; TOWFIGHI, *et al.*, 2002; REYNIERS, *et al.*, 1994). Estas gotículas, ao se condensar vão se desidrogenando ao longo do tempo formando uma camada de coque. Para o craqueamento térmico do etano, tal mecanismo não é relevante. Segundo Reyniers *et al.* (1994), é importante somente no craqueamento térmico de matérias-primas líquidas pesadas, tais como gasóleo obtido por

processo de destilação atmosférico ou à vácuo e também quando as temperaturas excedem 900°C.

No trabalho de Reyniers *et al.* (1994) a formulação da taxa de coqueamento se baseou no mecanismo principal da formação de coque, não-catalítico heterogêneo. O número de reações de formação de coque está diretamente relacionado ao número de precursores de coque.

Para as reações de formação de coque pirolítico, existem dados de taxas de formação apresentados por Tesner (1984) e utilizados em diversos trabalhos tais como: Cai *et al.*, (2002); Glasier e Pacey, (2001).

2.1.1 Particularidades da formação de coque no craqueamento térmico de etano

Sob condições operacionais idênticas, o craqueamento de etano tem um rendimento de coque maior quando comparado a propano e butano. De acordo com diferentes estudos (CAI, *et al.*, 2002; TOWFIGHI, *et al.*, 2002; REYNIERS, *et al.*, 1994) isto está ligado aos tipos de radicais produzidos pelas diferentes matérias-primas de craqueamento térmico. No craqueamento do etano, os radicais hidrogênio, metila, vinila e etila são importantes pela sua atividade radicalar e tamanho (REYNIERS, *et al.*, 1994).

No trabalho desenvolvido por Cai *et al.* (2002), as amostras de coque extraídas de fornos industriais mostraram que para o forno de etano a formação de coque ao longo do equipamento parece ser, em grande parte, de natureza catalítica e radicalar (pirolítico). A formação de coque catalítico é o precedente para o crescimento de uma camada de coque nas paredes das serpentinas. Conseqüentemente, o crescimento dos filamentos carbonáceos atua como âncora para a deposição das partículas de coque pirolítico formadas na fase gás além de promover uma maior formação de coque pirolítico através de uma rota de formação sólido-gás. Como resultado, os depósitos filamentosos podem crescer na direção radial e eventualmente perder a característica de coque catalítico, tornando-se uma camada

empacotada. Outra observação do trabalho é que, nas amostras analisadas, não há indício de formação de coque por condensação. Isto está relacionado ao etano, ou seja, à natureza do hidrocarboneto. Portanto, não houve uma produção de líquidos de quantidade significativa que levasse a um coqueamento por condensação.

2.1.2 Redução do coqueamento pela adição de inibidores

Towfighi *et al.* (2002) comentam que em indústrias de craqueamento térmico de hidrocarbonetos, componentes de enxofre são adicionados à carga de alimentação dos fornos com o objetivo de reduzir a formação de CO (monóxido de carbono) e com frequência isto é interpretado como uma redução na taxa de formação de coque. A adição de enxofre à carga dos fornos reduz a taxa de coqueamento por duas maneiras. Primeiramente o enxofre reage com a superfície do metal formando sulfetos metálicos, levando à uma passivação das paredes dos reatores. O mesmo também participa em reações homogêneas de radicais livres da fase gás.

A reação de formação dos sulfetos metálicos pode ser expressa, conforme Towfighi *et al.* (2002), como sendo:



Dhuyvetter *et al.* (2001) desenvolveram um estudo da influência da adição de dimetil dissulfeto utilizando uma unidade piloto de craqueamento térmico de nafta acoplado a um TLE. Existem três técnicas diferentes para a adição de compostos de enxofre: pressulfetação, adição contínua e presulfetação seguida de adição contínua. Contudo, informações sobre a influência do enxofre na formação do coque em unidades industriais são escassas.

Em contraponto ao trabalho de Towfighi *et al.* (2002), Dhuyvetter *et al.* (2001) obtiveram como resultados, a partir do estudo em escala piloto, que a adição de enxofre durante o craqueamento térmico da nafta controla muito bem a produção de CO. Contudo, não perceberam relação direta entre a quantidade de CO produzida e a quantidade de coque formada. Com isto, o monitoramento da concentração de CO no efluente do forno não é um

indicador confiável para a deposição de coque. Apesar de a pressulfetação reduzir a produção de CO comparada com um pré-tratamento oxidante, uma contínua adição de DMDS (dimetil dissulfeto) é necessária para obter-se uma produção baixa e estável de CO.

Ainda, Dhuyvetter *et al.* (2001) afirmam que a influência da adição de enxofre na formação do coque nas serpentinas pode diferir fortemente da influência da formação de coque nos TLEs. Tanto nas serpentinas quanto nos TLEs, a influência observada na adição de enxofre é complexa e depende fortemente da técnica utilizada.

2.2 Cinética das reações de craqueamento térmico do etano

Sundaram e Froment (1977) comentam que para o projeto das serpentinas de craqueamento uma equação cinética global que considere apenas a taxa de desaparecimento da matéria-prima em geral não é suficiente, uma vez que a distribuição de rendimentos é um aspecto importante para o projeto. Para tanto, é necessário um conjunto de equações de cinética aplicada para um conjunto de reações que irá resultar nos produtos de interesse. Para realizar simulações e projetos, modelos cinéticos simplificados são adotados para facilitar os cálculos matemáticos evitando a integração de um conjunto de equações diferenciais associadas às reações via radicais livres. Sundaram e Froment (1977) aplicam uma abordagem sistemática para a modelagem cinética do craqueamento de hidrocarbonetos. Postulando alguns mecanismos moleculares esquemáticos, levando em conta sempre que possível o mecanismo radicalar real, os parâmetros são estimados através de regressão linear e validados por testes estatísticos. Os autores salientam que esta estratégia é análoga àquela utilizada em um trabalho de modelagem de reações catalíticas heterogêneas desenvolvido discutido por Froment, (1975). No caso do craqueamento de etano, os principais produtos são eteno, hidrogênio e metano. Pequenas quantidades de propano, propeno, acetileno e butadieno também são encontradas. Reações de iniciação, propagação e terminação via radicais livres estão envolvidas no processo de craqueamento e foram utilizadas como guia para a construção do modelo cinético:



A adição destas duas reações radicalares (2.1) e (2.2) resulta na forma molecular equivalente:



As equações cinéticas correspondentes são:

$$\frac{d(H_2)}{dt} = k_1'(C_2H_6)(H^\circ) \quad (2.4)$$

$$\frac{d(C_2H_4)}{dt} = k_2'(C_2H_5^\circ) \quad (2.5)$$

Quando a condição pseudo-estacionária é atingida:

$$k_1'(C_2H_6)(H^\circ) = k_2'(C_2H_5^\circ) \quad (2.6)$$

A eliminação de $(C_2H_5^\circ)$ entre (2.5) e (2.6) resulta em:

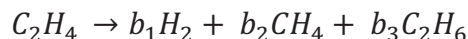
$$\frac{d(C_2H_4)}{dt} = k_1'(C_2H_6)(H^\circ) \quad (2.7)$$

Este conjunto de suposições indicam que as taxas de formação do H_2 e do C_2H_4 obedecem à uma reação de primeira ordem com respeito ao C_2H_6 , o que está de acordo com observações experimentais (SUNDARAM e FROMENT, 1977).

A seguinte reação radicalar também acontece:



resultando na adição de um passo reversível à reação molecular (2.3). A reação (2.3) representa 90% da taxa total de reação e por isto é comum a todos os modelos desenvolvidos. Para reações secundárias, modelos cinéticos considerando apenas reações moleculares (e não radicalares) têm sido utilizados, por exemplo:

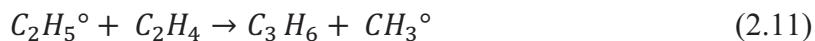


Onde os coeficientes b_1 e b_2 são escolhidos para satisfazer o balanço de massa para o carbono e o hidrogênio. Contudo, esta aproximação está limitada a uma estreita faixa de condições operacionais, mas é preferida por demonstrar a verdadeira natureza das reações de maneira mais fidedigna. As seguintes reações foram propostas para levar em conta a produção de acetileno:

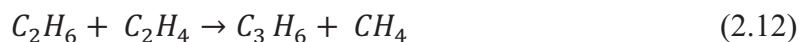


Dos cálculos termodinâmicos baseados nas tabelas de propriedades termodinâmicas de hidrocarbonetos de Rossini (1953) para as energias livres de formação, resulta que a reação (2.9) não é possível nas condições normais de craqueamento e por isto somente (2.10) é mantida (SUNDARAM e FROMENT, 1977).

Para levar em conta a formação de propeno, Pacey e Purnell (1972) propuseram a seguinte reação radicalar para temperaturas acima de 640°C:



A reação molecular equivalente foi escrita:



Propeno pode resultar da decomposição de propano de acordo com a seguinte reação:



E a formação do propano é dada por:



Contudo é bem conhecido do craqueamento do propano que a reação



é igualmente importante.

As seguintes reações também foram incluídas em um dos modelos por Sundaram e Froment (1977) para levar em consideração a formação de metano:



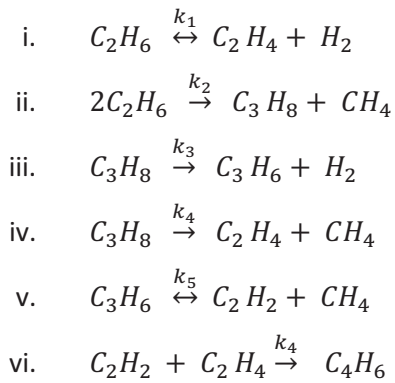
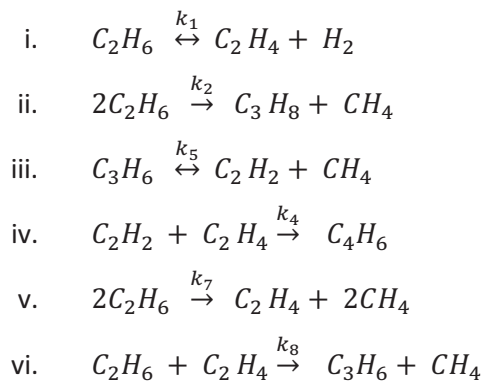
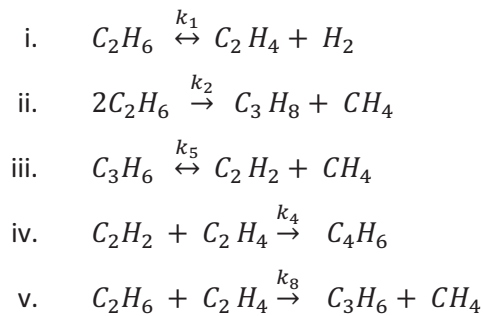
Finalmente, a formação de butadieno foi atribuída à decomposição do radical $C_4H_7^\circ$. O último origina-se de:



E então a formação de butadieno é escrita como:



Com as considerações acima, Sundaram e Froment (1977) construíram três modelos cinéticos que estão apresentados abaixo, onde os modelos II e III diferem de I por não incluírem as reações de decomposição do propano.

Modelo IModelo IIModelo III

Sundaram e Froment (1977) ainda mencionam que os dados experimentais foram reduzidos à isothermalidade através do conceito de volume equivalente do reator. O volume equivalente do reator é o volume que leva, em uma determinada referência de temperatura e pressão, à mesma conversão que o reator verdadeiro, com o seu perfil de temperatura e pressão.

A equação da continuidade para os componentes foram escritas como sendo:

$$\frac{dF_j}{dV_e} = -R_j = - \sum_i s_{ij}r_j \quad (2.19)$$

Onde s_{ij} representa o coeficiente estequiométrico para o j -ésimo componente na i -ésima reação.

Os parâmetros foram estimados pela regressão não linear através da aplicação do algoritmo de Marquardt. A natureza do problema multi-variável foi levada em consideração minimizando a soma ponderada dos quadrados dos resíduos sobre as vazões molares F_j das reações dos componentes na saída do reator:

$$SSQ = \sum_j w_j \sum_i^n (F_j - \hat{F}_j)^2_i \quad (2.20)$$

Onde w_j é o fator de peso.

O modelo I foi rejeitado, uma vez que vários parâmetros apresentaram valores negativos. O modelo II foi rejeitado, mesmo tendo apresentado valores positivos para os parâmetros, porque k_6 se mostrou independente da temperatura e k_2 não foi significativa, com 95% de nível de confiança, (SUNDARAM e FROMENT, 1977).

Foi encontrado que no modelo III todos os parâmetros são positivos nos 95% de intervalo de confiança e com dependência na temperatura.

2.3 Modelagem do reator para craqueamento térmico

Segundo Froment (1981), para gerar uma distribuição de produtos oriundos do craqueamento térmico de hidrocarbonetos, um sistema de equações de conservação e um modelo cinético detalhado são necessários. Além disto, variações na pressão e temperatura devem ser levadas em conta através de um balanço de energia e uma equação para a perda de carga (queda de pressão).

O reator assumido é do tipo *plug flow*. A difusão radial é desconsiderada, segundo Froment (1981), devido à alta velocidade e à relação comprimento do tubo para o diâmetro, que é da ordem de 600-800. Desta forma, o modelo do reator (internos das serpentinas) é unidimensional (1-D), com variáveis dependentes apenas na direção axial z .

O balanço de energia na aplicação unidimensional prediz somente a temperatura média em uma dada seção transversal e não fornece informações sobre o perfil radial de temperatura.

Froment (1981) ainda comenta que para a avaliação da formação de coque durante a operação do forno, uma equação da taxa de coqueamento deve ser utilizada. Em um estudo publicado por Sundaram *et al.* (1981), ao simular um forno em determinada condição operacional, a máxima temperatura de parede do tubo considerada (1030°C) é atingida em 33 dias, e o autor ressalta que o valor que está de acordo com as observações de plantas industriais.

Van Geem *et al.* (2004) compararam os modelos de reator uni e bidimensionais para os rendimentos dos produtos do craqueamento térmico do etano. Um reator bidimensional considera que as variáveis (T , C_i , u_i) dependem de duas coordenadas (radial e axial). Neste modelo, um balanço de massa para um componente j em um anel de altura dz , raio interno r , e raio externo $r + dr$ fornece as equações de continuidade para este componente j na mistura gasosa do processo:

$$\frac{\partial}{\partial z}(u_z C_j) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r u_r C_j) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \epsilon_D \rho_g \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) - \sum_k v_{kj} r_k = 0 \quad (2.21)$$

De maneira análoga, um balanço de energia resulta na equação :

$$\frac{\partial}{\partial z}(u_z H) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r u_r H) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r M_m \epsilon_H}{\rho_g} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \sum_k H_j \epsilon_H M_m \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.22)$$

A equação (2.22) considera o transporte de calor e as reações simultaneamente, levando a uma boa estimativa da temperatura de parede. O último termo da equação corresponde ao chamado fluxo de energia interdifusional. A origem deste termo é a difusão

das espécies químicas. Introduzindo de maneira explícita a entalpia de reação na equação (2.22), resulta na equação (2.23):

$$u_z C_p \frac{\partial T}{\partial z} + [u_r C_p - \epsilon_D \rho_g \sum_k C_{pj} \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{\rho_g}] \frac{\partial T}{\partial r} = \sum_k (-\Delta H_k) \frac{M_m}{\rho_g} r_k \quad (2.23)$$

$$-\frac{dp_t}{dz} = \alpha_c \left(\frac{2f}{d_t} + \frac{\xi}{\pi r_b} \right) \rho_g u^2 + \alpha_c \rho_g u \frac{du}{dz} \quad (2.24)$$

Os gradientes de pressão radial são negligenciados e por isto, a equação (2.24) é mantida.

Van Geem *et al.* (2004) reforçam que no sistema de equações apresentado acima, nenhum termo relacionado à camada de coque foi adicionado, uma vez que os cálculos são realizados a partir da taxa de formação inicial de coque.

Para o componente de velocidade axial u_z , o perfil de von Karman é utilizado. Três zonas são consideradas ao longo de todo o comprimento de tubo: uma zona laminar, uma zona turbulenta e uma zona de transição.

Van Geem *et al.* (2004) mostram que em cada zona, a velocidade axial é calculada utilizando uma expressão diferente.

Na zona laminar:

$$\frac{u_z}{u_*} = \frac{\epsilon}{\epsilon_*} \quad (2.25)$$

com

$$u_* = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho_g}} \text{ e } \epsilon_* = \frac{\nu}{u_*} \quad (2.26)$$

Na zona de transição:

$$\frac{u_z}{u_*} = -3.05 + 5 \ln \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_*} \right) \quad (2.27)$$

Na zona turbulenta:

$$\frac{u_z}{u_*} = 5.5 + 2.5 \ln \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_*} \right) \quad (2.28)$$

Depois de calcular o perfil de velocidade axial através das equações (2.25), (2.27) e (2.28), o componente radial da velocidade u_r pode ser deduzido do balanço de massa global.

$$\frac{\partial}{\partial z} (u_z \rho_g) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r \rho_g) = 0 \quad (2.29)$$

Van Geem *et al.* (2004) ainda destacam que a condutividade e a difusividade turbulenta são calculadas baseadas na correlação de Reichardt, corrigida por Cebeci (SUNDARAM, 1977). Os parâmetros foram ajustados por Sundaram e Froment (1979). Nas equações (2.30) e (2.31) as expressões para a condução turbulenta ϵ_H e a difusividade turbulenta ϵ_D são dadas por:

$$\epsilon_H = \lambda_m [1 + c_3 Re^{c_1} Pr^{c_2} (1 + 2x^2)(1 - x^2)(1 - e^a)(1 - e^{-a\sqrt{Pr/b}})] \quad (2.30)$$

$$\epsilon_D = D_m [1 + c_3 Re^{c_1} Sc^{c_2} (1 + 2x^2)(1 - x^2)(1 - e^a)(1 - e^{-a\sqrt{Pr/b}})] \quad (2.31)$$

Onde x representa o raio normalizado, $c_1 = 0,828664$, $c_2 = 0,944067$, $c_3 = 0,020530$, e as seguintes expressões determinam a e b :

$$a = (1 - x) \left(\frac{Re}{2} \right) \sqrt{\frac{f}{2}} \quad (2.32)$$

$$b = 34.96 + 28.79 \log(Pr) + 33.95 \log^2(Pr) + 6.33 \log^3(Pr) - 1.186 \log^4(Pr) \quad (2.33)$$

O fator de fricção de Fanning é obtido da equação de Prandtl:

$$\sqrt{f} = \frac{1}{r \log(Re\sqrt{f}) - 0.4} \quad (2.34)$$

Na zona laminar próxima da parede do reator, a condução é igual à condução molecular, λ_m e a difusividade é igual ao coeficiente de difusão molecular, D_m .

As condições de fronteira para o problema em 2-D são:

- no centro do tubo $r=0$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad u_z = 0 \quad \frac{\partial C_j}{\partial r} = 0$$

- na parede interna do reator ($r = R$)

$$\epsilon_D \rho_g \frac{\partial C_j}{\partial r} = \frac{r_{c,j}}{M_j}$$

- na entrada ($z=0$)

$$T = T_0 \quad C_j = C_{j0} \quad p = p_0$$

O perfil de calor axial é imposto na parede interna ($r=R$)

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{q}{\epsilon_H} \quad (2.35)$$

2.4 Modelagem da câmara de radiação do forno

Chufu *et al.* (2010) apresentam um modelo matemático contendo equações de transferência de massa, momento e calor combinadas com o modelo de cinética molecular de Kumar e Kunzru (1985) para descrever o comportamento dinâmico em um reator tubular de um forno de craqueamento *millisecond* industrial (*millisecond* é a geometria desenvolvida pela KBR para fornos de pirólise, onde o tempo de residência no reator é de 1 milissegundo).

O principal objetivo é entender as características dinâmicas e avaliar as estratégias de controle de um forno de craqueamento térmico.

No modelo matemático apresentado por Chufu *et al.* (2010) foram assumidas as seguintes hipóteses:

1. fluxo unidimensional e *plug-flow*;
2. gradientes de concentração radial e dispersão axial negligenciáveis;
3. comportamento de gás ideal;
4. deposição de coque negligenciável em um curto período de resposta dinâmico.

A equação de energia para a parede do tubo apresentada pelos autores é:

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{\sigma \alpha A_{cp} F [T_g^4 - T_w^4] + 1.8 A_s (T_g - T_w) (\sqrt[4]{T_g - T_w}) - K (T_w - T) \pi D_o}{G_w C_w} \quad (2.36)$$

Onde T_g está em conformidade com a função quadrática com a altura do reator (XU *et al.*, 2002).

A derivada parcial foi substituída por uma aproximação em diferenças finitas:

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{T_{W,l}^t - T_{W,l}^{t-1}}{\Delta t} \quad (2.37)$$

Onde

$$h = \frac{\sigma \alpha A_{cp} F [T_g^4 - T_w^4] + 1.8 A_s (T_g - T_w) (\sqrt[4]{T_g - T_w}) - K (T_w - T) \pi D_o}{G_w C_w} \quad (2.38)$$

Após derivar e rearranjar a equação (2.37), reduz-se à:

$$T_{W,l}^t = T_{W,l}^{t-1} + \bar{h} \Delta t \quad (2.39)$$

Onde

$$\bar{h} = \frac{1}{2} \left(\frac{h_{i-1}^{t-1} - h_i^{t-1}}{2} + \frac{h_{i-1}^t - h_i^t}{2} \right) \quad (2.40)$$

Para o modelo dinâmico proposto, pode-se obter o modelo estático aplicando $\frac{\partial T_w}{\partial t} = 0$.

Determmerman e Froment (1998) utilizaram uma simulação em CFD para avaliar o craqueamento térmico em fornos de pirólise. Na determinação do calor na câmara de radiação, as seguintes ferramentas foram utilizadas:

- método de Monte Carlo, método das zonas e modelo de Bandas de Edwards para obter, respectivamente: os fatores de forma, o fluxo de calor radiativo e a absorção dos gases de combustão;

- equação da conservação de quantidade de movimento para a obtenção do padrão de fluxo dos gases de combustão;

- equações de continuidade para cada molécula presente nos gases de combustão para determinar o perfil de concentração dos gases de combustão.

Os autores informam que o forno foi dividido em 40 volumes, 68 superfícies e 400 segmentos de reator para fins de simulação.

No trabalho publicado por Niaei *et al.* (2003) a radiação do forno é modelada pelo uso do método das zonas, obtendo o fluxo de calor e a distribuição de temperatura no forno. Além disto, também foi aplicada uma equação de condução para cada zona axial dos tubos, assumindo que em cada pequeno elemento de tubo, a temperatura é constante.

No trabalho desenvolvido por Heynderickx e Froment (1998) o modelo para a radiação do forno também foi construído aplicando o método das zonas, sendo que os fatores de forma foram calculados através da aplicação do método de Monte Carlo e a resolução do sistema de equações de energia forneceu o fluxo de calor e os perfis de temperatura do forno. Para o cálculo da distribuição circunferencial da temperatura nas paredes das serpentinas, foi aplicado o método apresentado em trabalho publicado por Heynerickx *et al.* (1992) e também utilizado por Niaei *et al.* (2003). A modelagem da radiação considerou 145 zonas de superfície de tubos, 12 superfícies do forno e 5 volumes de gás.

No trabalho desenvolvido por Plehiers *et al.* (1990) a simulação da radiação do forno utilizou o método das zonas. O modelo considerou bandas individuais de absorção e emissão de radiação pelo dióxido de carbono e água e levou em conta a posição dos queimadores na parede do forno. Um total de 96 superfícies e 16 volumes foi considerado para as simulações.

No trabalho publicado por Vercammen e Froment (1980) o método de Monte Carlo foi utilizado para computar os fatores de forma necessários para o desenvolvimento dos cálculos do método das zonas. Os autores destacam que uma vez que a integração de Monte Carlo envolve uma considerável demanda de cálculo, este tipo de aplicação somente pode ser justificado em uma simulação de forno se as integrações não aparecerem dentro de um loop.

2.5 Outros métodos para determinação do perfil e taxa de calor radiante

2.5.1 Método das zonas e a soma ponderada dos gases cinzas

Conforme notas de aula da disciplina de Radiação Térmica (FRANÇA, 2012), para a troca de energia radiante gás-superfície, considera-se um volume de gás participante, V_γ , e uma superfície de área A_k . De acordo com o método das zonas, assume-se que ambos possuem temperatura uniforme sendo o calor radiante equacionado como:

$$dq_{\lambda,i,\gamma-k}A_k = d\lambda \iint_{V_\gamma A_k} \frac{a_\lambda(T_\gamma) \epsilon_{\lambda b}(T_\gamma) \cos\beta_k}{\pi S_{\gamma-k}^2} \exp\left[-\int_0^{S_{\gamma-k}} a_\lambda(S^*) dS^*\right] dA_k dV_\gamma \quad (2.41)$$

Se aplicarmos em (2.41) a soma ponderada dos gases cinzas obtém-se:

$$q_{\lambda,i,\gamma-k}A_k = \sum_{i=0}^I [C_{e,i}(T_\gamma) \frac{a_i}{\pi} \iint_{V_\gamma A_k} \frac{\cos\beta_k}{S_{\gamma-k}^2} \exp[-a_i S_{\gamma-k}] dA_k dV_\gamma] \sigma T^4 \quad (2.42)$$

Smith *et al.* (1982) representaram os coeficientes de ponderação por meio de uma função polinomial de ordem $J-1$ da temperatura representada pela equação (2.43).

$$C_{e,i}(T) = \sum_{j=1}^J C_{e,i} T^{j-1} \quad (2.42)$$

Em que $C_{e,i}(T_\gamma)$ são os coeficientes da função polinomial. E assim:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^I (\sum_{j=1}^J C_{e,i,j} T^{j-1}) [1 - \exp(-a_i S)] \quad (2.43)$$

Define-se como área de troca direta $(\overline{g_\gamma S_k})_i$ para cada gás cinza i através da equação (2.44):

$$(\overline{g_\gamma S_k})_i = \frac{a_i}{\pi} \iint_{V_\gamma A_k} \frac{\cos\beta_j \cos\beta_k}{S_{\gamma-k}^2} \exp[-a_i S_{\gamma-k}] dA_k dV_\gamma \quad (2.44)$$

A área de fluxo direcionado $\overline{g_\gamma S_k}$ é obtida a partir da equação (2.45):

$$\overline{g_\gamma S_k} = \sum_{i=1}^I C_{e,i,j} T_\gamma (\overline{g_\gamma S_k})_i \quad (2.45)$$

E a irradiação $q_{i,\gamma-k}$ é da equação (2.46):

$$q_{i,\gamma-k} = \frac{\overline{g_\gamma S_k}}{A_k} \sigma T_\gamma^4 \quad (2.46)$$

Em que $\overline{g_\gamma S_k}$ depende da temperatura da fonte emissora de energia, o que determina um sentido de V_γ para A_k .

Para a troca de energia radiante superfície-superfície, considerando a troca entre duas superfícies A_j e A_k , a taxa total de energia é calculada pela equação (2.47):

$$dq_{\lambda,i,\gamma-k} A_k = \sum_{i=0}^I (\iint_{A_j A_k} \exp(-a_i S_{k-j}) \frac{\cos\beta_j \cos\beta_k}{\pi S_{\gamma-k}^2} dA_k dA_j \int_{\Delta\lambda_i} dq_{\lambda,0,j}) \quad (2.47)$$

Aplicando o método da soma ponderada dos gases cinzas em (2.47):

$$q_{\lambda,i,\gamma-k} A_k = \sum_{i=0}^I [C_{e,i}(T_j) \frac{a_i}{\pi} \iint_{A_j A_k} \exp(-a_i S_{k-j}) \frac{\cos\beta_j \cos\beta_k}{S_{\gamma-k}^2} dA_k dA_j] q_{o,j} \quad (2.48)$$

As áreas de troca direta $(\overline{s_j s_k})_i$ e de fluxo direcionado $\overline{s_j s_k}$ são definidas pelas equações (2.49) e (2.50):

$$(\overline{s_j s_k})_i = \iint_{A_j A_k} \exp(-a_i S_{k-j}) \frac{\cos \beta_j \cos \beta_k}{\pi S_{j-k}^2} dA_k dA_j \quad (2.49)$$

$$\overline{s_j s_k} = \sum_{i=1}^J C_{e,i} T_j (\overline{s_j s_k})_i \quad (2.50)$$

Substituindo as expressões (2.49) e (2.50) na equação (2.48):

$$q_{i,j-k} = \frac{\overline{s_j s_k}}{A_k} q_{o,j} \quad (2.51)$$

A irradiação total em A_k é dada pela soma das irradiações provenientes das Γ zonas de gás e das J zonas de superfície. Utilizando as definições das áreas de fluxo-direcionado, obtém-se:

$$q_{i,k} = \frac{1}{A_k} (\sum_{\gamma=1}^{\Gamma} \overline{g_{\gamma} s_k} \sigma T^4 + \sum_{j=1}^J \overline{g_{\gamma} s_k} q_{o,j}) \quad (2.52)$$

Para a troca de energia radiante gás-gás, considerando a troca de energia radiante entre duas zonas de gás, V_{γ} e V_{γ^*} e aplicando novamente o modelo de soma ponderada de gases cinzas, obtém-se:

$$Q_{a,\gamma^*-\gamma} = [\sum_{i=1}^J C_{e,i,j} T_{\gamma^*} a_i^2 \iint_{V_{\gamma^*} V_{\gamma}} \frac{\exp(-a_i S_{\gamma^*-\gamma})}{\pi S_{\gamma^*-\gamma}^2} dV_{\gamma} dV_{\gamma^*}] \sigma T_{\gamma^*}^4 \quad (2.53)$$

As áreas de troca direta $(\overline{g_{\gamma^*} g_{\gamma}})_i$ e de fluxo direcionado $\overline{g_{\gamma^*} g_{\gamma}}$ são definidas pelas equações (2.54) e (2.55):

$$(\overline{g_{\gamma^*} g_{\gamma}})_i = a_i^2 \iint_{V_{\gamma^*} V_{\gamma}} \frac{\exp(-a_i S_{\gamma^*-\gamma})}{\pi S_{\gamma^*-\gamma}^2} dV_{\gamma} dV_{\gamma^*} \quad (2.54)$$

$$\overline{g_{\gamma^*} g_{\gamma}} = \sum_{i=1}^J [C_{e,i,j} T_{\gamma^*} (\overline{g_{\gamma^*} g_{\gamma}})_i] \quad (2.55)$$

Assim, a taxa de energia radiante emitida por V_{γ^*} e absorvida por V_{γ} é dada pela equação (2.56):

$$Q_{a,\gamma^*-\gamma} = \overline{g_{\gamma^*}g_{\gamma}}\sigma T_{\gamma^*}^4 \quad (2.56)$$

Na troca de energia radiante superfície-gás, a energia radiante que um volume V_{γ} recebe de uma área A_j é calculada como sendo:

$$d^4 Q_{\lambda a,j-\gamma} = \frac{dq_{\lambda,o,j}}{\pi} \exp\left(-\int_0^{S_{\gamma-k}} a_{\lambda}(S^*)dS^*\right) dV_{\gamma} \frac{dA_j \cos\beta_j}{s_{j-\gamma}^2} a_{\lambda}(T_{\gamma}) \quad (2.57)$$

Aplicando a soma ponderada dos gases cinzas na equação (2.55) resulta que a taxa de energia radiante é dada pela equação (2.58):

$$Q_{\lambda a,j-\gamma} = \sum_{i=0}^I (C_{e,i}(T_j) \frac{a_i}{\pi} \iint_{V_{\gamma^*}A_j} \frac{\exp(-a_i S_{j-\gamma})}{s_{j-\gamma}^2} dA_j dV_{\gamma}) q_{o,j} \quad (2.58)$$

As áreas de troca direta $(\overline{s_j g_{\gamma}})_i$ e de fluxo direcionado $\overline{s_j g_{\gamma}}$ são obtidas através das equações (2.59) e (2.60):

$$(\overline{s_j g_{\gamma}})_i = \frac{a_i}{\pi} \iint_{V_{\gamma}A_j} \frac{\cos\beta_j}{s_{j-k}^2} \exp[-a_i S_{j-k}] dA_j dV_{\gamma} \quad (2.59)$$

$$\overline{s_j g_{\gamma}} = \sum_{i=1}^I C_{e,i}(T_j) (\overline{s_j g_{\gamma}})_i \quad (2.60)$$

Onde T_j é a temperatura da superfície A_j .

A taxa de energia proveniente de A_j e absorvida por V_{γ} é dada pela equação (2.61)

$$Q_{a,j-\gamma} = \overline{s_j g_{\gamma}} q_{o,j} \quad (2.61)$$

A energia total absorvida por V_{γ} , $Q_{a,\gamma}$ é determinada pela inclusão da contribuição de todas as Γ zonas de gás e das J zonas de superfície. Utilizando as definições das áreas de fluxo-direcionado, obtém-se a taxa de energia $Q_{a,\gamma}$, dada pela equação (2.62):

$$Q_{a,\gamma} = \sum_{\gamma^*=1}^{\Gamma} \overline{g_{\gamma^*} g_{\gamma}} \sigma T_{\gamma^*}^4 + \sum_{j=1}^J \overline{s_j g_{\gamma}} q_{o,j} \quad (2.62)$$

A energia total emitida por V_{γ} , $Q_{e,\gamma}$, considerando ainda que cada volume tem propriedades uniformes e a aplicação da soma ponderada dos gases cinza tem-se:

$$Q_{e,\gamma} = 4V_{\gamma} \sum_{i=0}^I (C_{e,i}(T_{\gamma}) a_i) \sigma T_{\gamma}^4 \quad (2.63)$$

A taxa de energia radiante perdida por V_{γ} por unidade de volume é dada por:

$$q_{R,\gamma} = \frac{1}{V_{\gamma}} (Q_{e,\gamma} - Q_{a,\gamma}) \quad (2.64)$$

2.5.2 Modelo das equações ordenadas discretas

Segundo resumo do método apresentado por Habibi *et al.* (2007), com o método DOM (Modelo das equações ordenadas discretas) a equação de transferência de calor radiante onde não existe espalhamento, tal como apresentada por Modest (1997), é dada por:

$$\frac{dI(\vec{r}, \vec{s})}{ds} = aI(\vec{r}, \vec{s}) = an^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} \quad (2.65)$$

Esta equação deve ser solucionada por um conjunto de n diferentes direções e as integrais através destas direções são substituídas por quadraturas numéricas. Os autores comentam que em sua forma padrão, o DOM apresenta uma série de problemas tais como falsos espalhamentos e efeitos de raios e o mais importante de todos, o modelo não garante a conservação da energia radiante. Ainda, os autores apontam que este é o resultado de se utilizar uma quadratura simples na discretização angular e comentam que o passo lógico na evolução do método é transformar em uma abordagem de volumes finitos, tanto no espaço quanto nas direções. Assim, no trabalho de Habibi *et al.* (2007), a equação (2.65) é transformada em uma equação de transporte de intensidade de radiação em coordenadas espaciais (x,y,z) , mostrada na equação (2.66):

$$\nabla \cdot (I(\vec{r}, \vec{s})\vec{s}) + aI(\vec{r}, \vec{s}) = an^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} \quad (2.66)$$

2.5.3 Modelo de Rosseland

Conforme apresentado por Habibi *et al.* (2007), o vetor de fluxo de calor radiante em um meio cinza, no qual a absorção e a emissão de radiação são iguais e menores que a unidade em todos os comprimentos de onda, é aproximado por:

$$\vec{q}_r = -\left(\frac{1}{3a}\right)\nabla G' \quad (2.67)$$

O modelo de Rosseland assume que a intensidade radiante é igual àquela de um corpo negro (emissor e absorvedor ideal) na temperatura do gás e portanto, a radiação incidente é calculada de acordo com a equação (2.68):

$$G' = 4\sigma n^2 T^4 \quad (2.68)$$

Substituindo na equação (2.65) resulta no fluxo de calor radiante \vec{q}_r :

$$\vec{q}_r = -16\sigma\Gamma n^2 T^3 \nabla T \quad (2.69)$$

O fluxo de calor radiante tem a mesma forma da equação de condução da Lei de Fourier, tendo como condutividade radiativa $\vec{k}_r = 16\sigma\Gamma n^2 T^3$. O modelo de Rosseland também é conhecido como modelo de aproximação difusiva uma vez que o problema de radiação se reduz à um problema simples de condução com condutividades fortemente dependentes da temperatura. Os autores ainda ressaltam que se deve ter atenção, pois este modelo não é válido próximo às fronteiras.

2.5.4 Modelo P-1

Segundo Habibi *et al.* (2007), o modelo P-1 está baseado na expansão da intensidade da radiação em séries ortogonais de harmônicos esféricos. O método dos harmônicos esféricos proporciona um meio para obter-se uma solução aproximada de ordem arbitrária, ao transformar a equação de transferência de calor radiante em um conjunto de equações diferenciais parciais. Usando apenas 4 elementos na solução de séries de cada equação diferencial, a seguinte relação é obtida para o fluxo de radiação:

$$\vec{q}_r = -\frac{1}{3a} \nabla G' \quad (2.70)$$

Os autores apontam que o problema fica mais simplificado uma vez que é necessário encontrar somente a solução para G (radiação incidente) ao invés de determinar a intensidade em função da direção. E assim, a equação de energia contendo as fontes ou sumidouros de calor devido à radiação pode ser escrita como sendo:

$$-\nabla \cdot \vec{q}_r = aG' - 4a\sigma T^4 \quad (2.71)$$

2.5.5 Modelo de Monte Carlo

Segundo a documentação do software CFX-Solver apresentado pela Ansys (2009), o método de Monte Carlo simula as interações físicas entre os fótons e o ambiente onde estes se encontram. Um fóton é selecionado de uma fonte de fótons e é rastreado ao longo do sistema até que o seu peso caia abaixo de um mínimo e então, “morre”. Toda a vez que o fóton sofre um “evento”, uma superfície de intersecção, um espalhamento ou absorção são atualizados. Este processo cria uma *história do fóton* no sistema. Muitas histórias de fótons precisam ser geradas para se obter boas estimativas das quantidades físicas de interesse do sistema. As fontes de fótons são selecionadas baseadas em radiação emitida, onde cada banca é tratada independentemente para modelos não- cinza.

2.6 Geometrias dos reatores tubulares em fornos de craqueamento térmico de etano

Segundo Rajan (2002), um forno é um equipamento que é utilizado em processos industriais para aquecer fluidos a serem processados a uma determinada temperatura utilizando combustíveis como fonte de energia. Os fornos mais modernos apresentam duas seções de aquecimento distintas: a seção radiante que recebe calor diretamente de uma chama e uma seção convectiva que recebe calor dos gases de combustão que fluem através da chaminé. Conforme treinamento em fornos de pirólise (SHELL GLOBAL SOLUTIONS, 2009), tipicamente em um forno de craqueamento para produção de olefinas, a matéria-prima alimentada no forno é pré-aquecida e a sua vaporização completa ocorre ao longo da seção de convecção (após a mistura com vapor de diluição). A energia da seção de convecção é recuperada não apenas pré-aquecendo e vaporizando a matéria-prima, mas também gerando e superaquecendo vapor para ser utilizado em outras partes do processo de uma planta de olefinas. O craqueamento térmico ocorre na seção de radiação, dentro dos reatores tubulares (serpentinas da radiação) que estão dispostos em passes paralelos.

Conforme apresentado no material de treinamento da Linde (2014), em plantas de produção de eteno os fornos de pirólise ou craqueamento são os elementos chaves na produção de insumos básicos para a indústria de plásticos, podendo citar como principais produtos: eteno, propeno e butadieno. Dependendo das matérias-primas disponíveis e da distribuição de rendimentos desejada, é escolhida a serpentina da seção de radiação mais adequada.

De acordo com o material de treinamento da Lummus (2010), a geometria das serpentinas da radiação é limitada pelas características da câmara de radiação (altura, disposição dos queimadores, etc.). A geometria, caracterizada pelo diâmetro e configuração espacial, determina o perfil de rendimento do forno traduzido em tempo de residência e pressão parcial dos hidrocarbonetos.

O arranjo geométrico para fornos de craqueamento de etano comumente é constituído por uma série de tubos retos dispostos paralelamente e unidos entre si por curvas,

(HEYNDERICKZX e FROMENT, 1998; REYNIERS *et al.*, 1994). O arranjo geométrico do forno industrial a ser modelado pode ser observado na Figura 2.3:

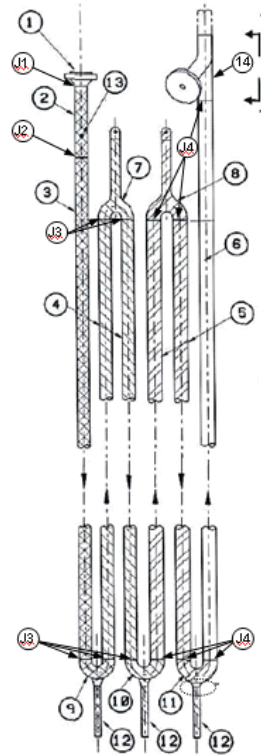


Figura 2.3: Arranjo geométrico típico de forno de reciclo de etano (Fonte: Stone and Webstern Company, 1999)

Capítulo 3

Descrição do processo e modelagem

3.1 Descrição do processo

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma de uma típica unidade de produção de olefinas a partir de hidrocarbonetos líquidos. Estas unidades são constituídas de uma série de processos que incluem reações químicas e de separações que ao final fornecem eteno, propeno e outros produtos que são utilizados nos processos de produção de materiais poliméricos. Os hidrocarbonetos são primeiramente craqueados termicamente, na presença de vapor, nos fornos de pirólise. Os gases craqueados são então direcionados para uma seção de fracionamento primário para condensação de óleos e gasolina, bem como recuperação do vapor utilizado nos fornos e recuperação energética através do uso do calor contido nas correntes de óleo, gasolina e água. Em seguida, a corrente gasosa não condensada no fracionamento primário segue para a área de compressão onde hidrocarbonetos líquidos leves são removidos (gasolina leve, por exemplo) e ocorre um tratamento para remoção de gases ácidos e completa secagem da corrente além da função principal do subsistema que é de comprimir os gases para as etapas de purificação. A partir de então, a corrente agora chamada de gás seco segue para uma nova seção de fracionamentos onde os gases serão separados e purificados até a obtenção dos produtos dentro das especificações desejadas. O etano é uma corrente oriunda do fundo da fracionadora de eteno e é direcionado ao forno de craqueamento de etano, também chamado de forno de reciclo.

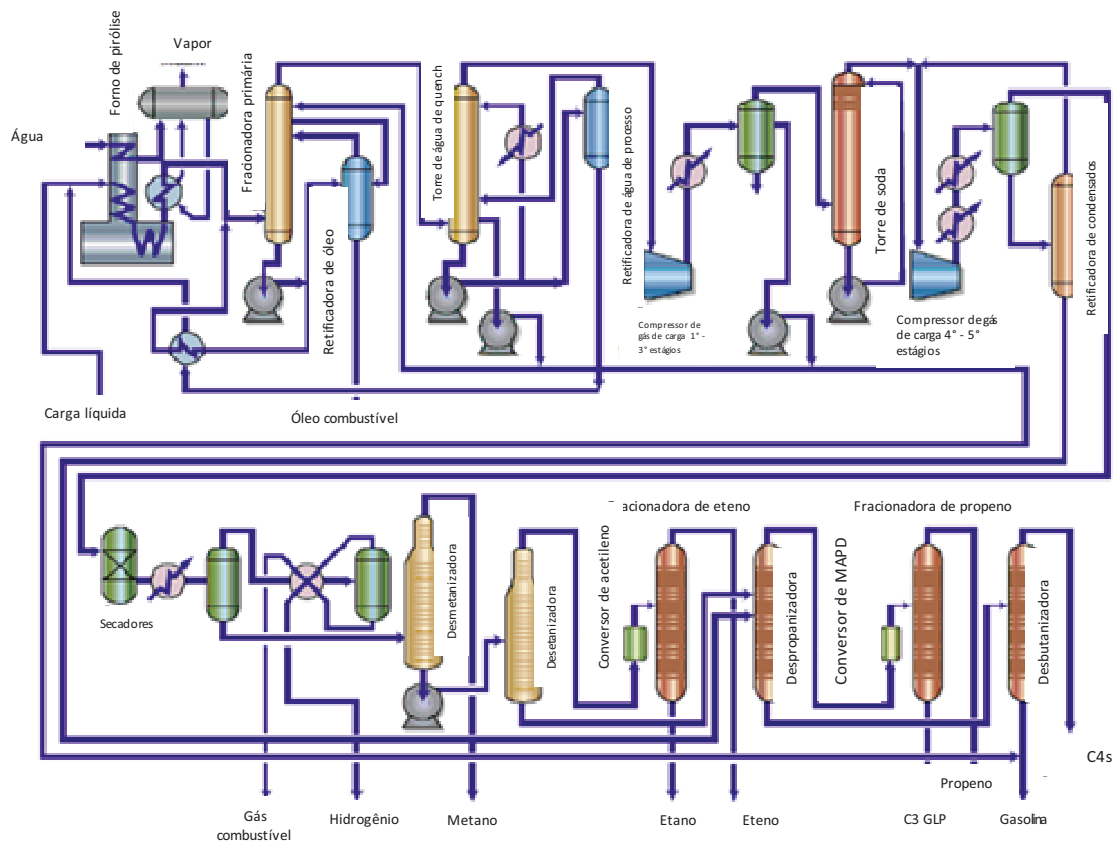


Figura 3.1: Diagrama genérico de uma planta petroquímica (Fonte: www.gasandoil.com)

De maneira geral, os fornos de pirólise são divididos em duas seções: a zona de radiação (cujo calor radiante é fornecido através da queima de gás combustível) e a de convecção (cujo calor é fornecido através do fluxo dos gases de combustão oriundos da câmara de radiação). Desta maneira, o equipamento apresenta o máximo de aproveitamento possível da energia gerada pela queima de gás combustível.

Um diagrama de processo simplificado de um forno de craqueamento térmico genérico pode ser visto na Figura 3.2. O processo dos fornos de pirólise pode ser descrito de forma geral e sucintamente como segue.

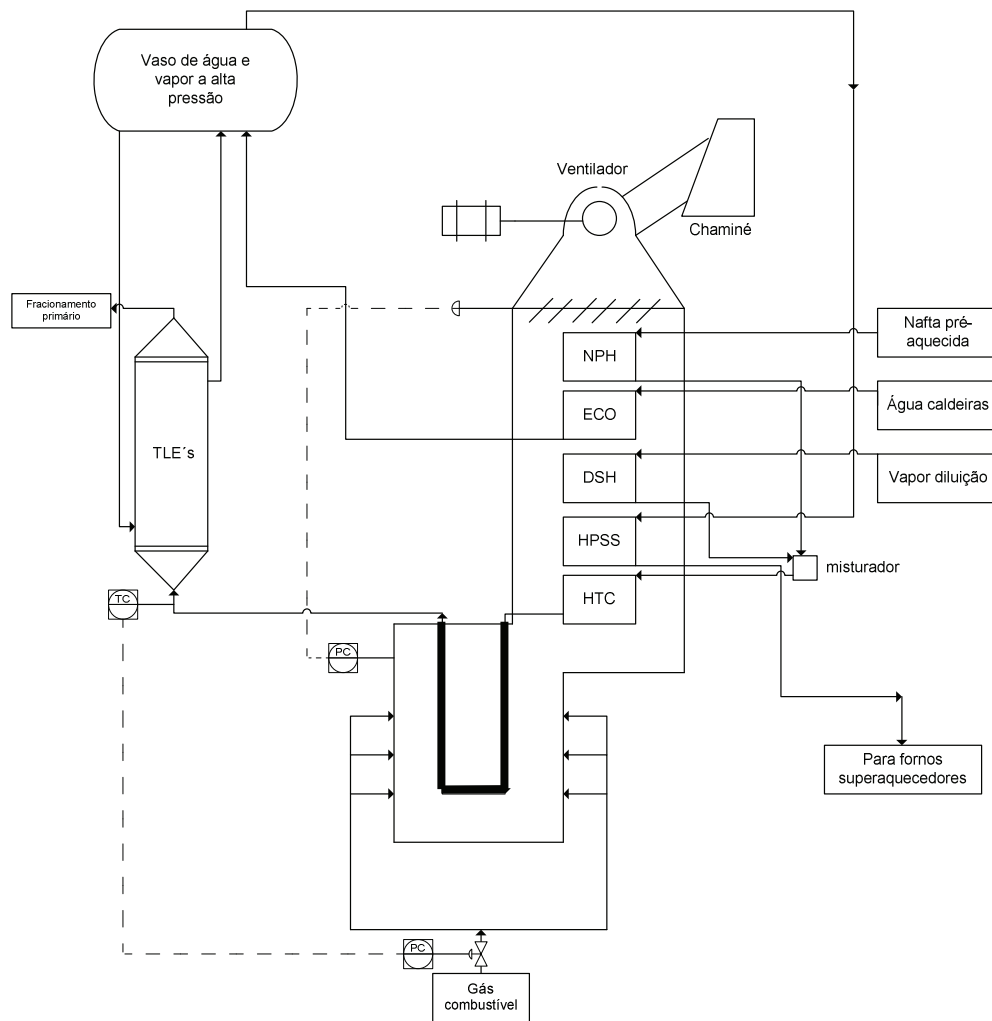


Figura 3.2: Diagrama de processo simplificado de um forno de pirólise genérico

Uma corrente de hidrocarboneto sofre um preaquecimento no NPH (preaquecedor de hidrocarbonetos), que é um conjunto de tubos da seção de topo da convecção ou sofre um superaquecimento no caso de correntes gasosas. Ao mesmo tempo, vapor de diluição é superaquecido na seção chamada de DSH (aquecedor de vapor de diluição). Ambas correntes se misturam e seguem para um último superaquecimento nos tubos do HTC (superaquecedor da mistura vapor de diluição e hidrocarbonetos).

A mistura hidrocarboneto/vapor de diluição entra nas serpentinas da radiação (reatores tubulares), onde ocorre a pirólise dos hidrocarbonetos. A fim de cessar rapidamente as reações de pirólise evitando-se reações secundárias, o gás craqueado passa por trocadores de calor, onde a troca térmica ocorre por termosifão, utilizando água à alta temperatura e alta pressão

(BFW). A BFW (água de caldeira) é obtida a partir da produção de água desmineralizada, que passa por pré-aquecimento na seção de ECO (pré-aquecedor da água de caldeira) da convecção, sendo enviada para um vaso de armazenamento, chamado de tubulão. Neste vaso, têm-se duas fases: uma fase líquida a alta temperatura e de alta pressão que faz a troca térmica nos TLE's (*Transfer Line Exchanger*), onde é parcialmente vaporizada e retorna ao tubulão e outra, a fase vapor, cujo excesso sai do topo do tubulão e passa pela seção de HPSS (superaquecedor de vapor de superalta pressão) da convecção sendo este vapor enviado para consumo interno nas turbinas de grandes compressores do *cracker*. Ao final do resfriamento, os gases craqueados são direcionados para a seção de fracionamento primário.

3.2 Modelagem matemática do reator

Para melhor entendimento da modelagem matemática do reator, apresenta-se o esquema da Figura 3.3.

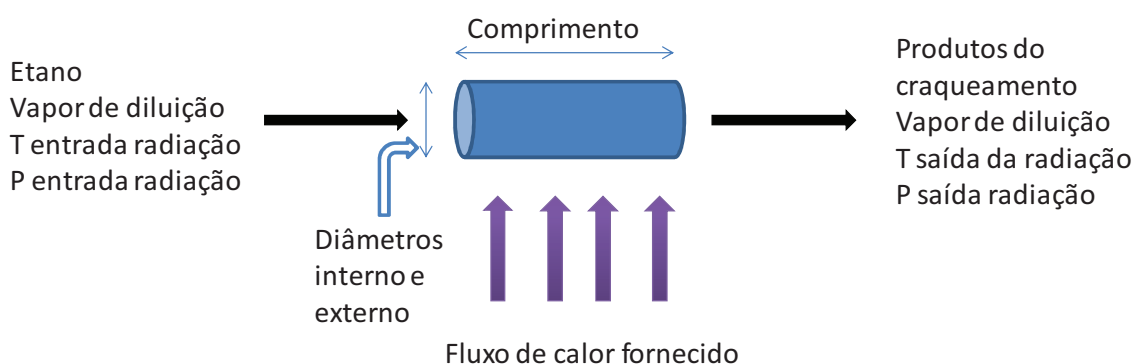


Figura 3.3: Esquema para modelagem do reator

As serpentinas do forno por onde fluem reagentes e produtos podem ser modeladas como um reator de fluxo pistonado (PFR). Através da abordagem unidimensional, o conjunto de equações que devem ser resolvidas no estado estacionário (conservação de massa, energia e quantidade de movimento) é mostrado abaixo:

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

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

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

Uma vez que o modelo deve levar em consideração as reações de formação de coque pirolítico, a equação para a quantidade de coque formado em função do tempo e posição no reator é:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = r_c = \sum r_{c,i} \quad (3.4)$$

Em reatores de múltiplos passes tais como os dos fornos de craqueamento de etano, as perdas de carga devido ao atrito podem ser calculadas da seguinte maneira:

- i. trechos retos de tubulação: através do fator de fricção de Fanning, dado por

$$Fr = 0,046Re^{-0,2} \quad (3.5)$$

- ii. curvas: através do fator de fricção de Fanning somado a um fator de perda localizada em curvas (CIBSE Guide, chapter 4, 2007), calculado por

$$Fr = 0,046Re^{-0,2} + C_{cp} * \xi_{calc} \quad (3.6)$$

Onde o índice C_{cp} é obtido a partir das tabelas apresentadas no CIBSE Guide (KOCH, (2007). O fator ξ_{calc} pode ser calculado de duas formas: (i) com base do valor de referência do CIBSE Guide (KOCH, 2007); (ii) com base na equação de Nekrasov (FROMENT *et al.*, 2011).

Para a solução em estado transiente, as equações de conservação da massa e energia são escritas da seguinte maneira:

$$\frac{\partial M_j(z)}{\partial t} = ((y_j F)]_z - (y_j F)]_{z+1}) + A(z)\Delta z \sum s_{ij} r_i(z) \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(C(z, t)) = r_c(z) = \sum r_{c,i}(z) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial E(z)}{\partial t} = ((hF)]_z - (hF)]_{z+1}) + A(z)\Delta z \sum H_i r_i(z) + q(z) \quad (3.9)$$

A equação da quantidade de movimento é mantida conforme apresentada na equação (3.3) associada à aplicação da seguinte equação no estado transiente para o cálculo da espessura do coque em função do tempo e comprimento do reator:

$$\frac{\partial}{\partial t}(Espcoque(z)) = \frac{r_c(z)}{\rho_c A_{cc}(z)} \quad (3.10)$$

Neste trabalho as equações (3.3) e (3.7) a (3.10) estão acopladas ao modelo cinético e são solucionadas através de diferenças finitas à *esquerda* no simulador dinâmico de equação-orientada EMSO. Os dados termodinâmicos requeridos pelo modelo são calculados pelo pacote termodinâmico VRTherm (VRTech, 2014), um *plug-in* para o EMSO.

As equações (3.3), (3.7) e (3.9) escritas em diferenças finitas à *esquerda* são apresentadas abaixo:

$$\frac{p(z+1)-p(z)}{\Delta z} = -\alpha\rho(z)u(z) \left(\frac{2Fr(z)}{dt(z)} u(z) + \frac{u(z+1)-u(z)}{\Delta z} \right) \quad (3.11)$$

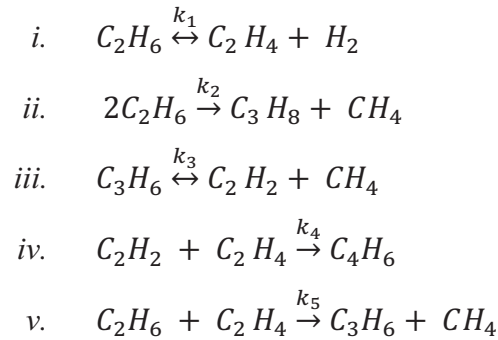
$$\frac{\partial M_j(z)}{\partial t} = y_j(z)F(z) - y_j(z+1)F(z+1) + A(z)\Delta z \sum s_{ij}r_i(z) \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial E(z)}{\partial t} = h(z)F(z) - h(z+1)F(z+1) + A(z)\Delta z \sum H_i r_i(z) + q(z) \quad (3.13)$$

3.3 Mecanismos de reação e cinética

Para este trabalho, o mecanismo de reação e as constantes cinéticas apresentados por Sundaram e Froment (1977) foram utilizados para descrever as reações de craqueamento.

Abaixo se apresenta o conjunto de reações considerado neste trabalho:



As equações das taxas de reação correspondentes ao modelo apresentado acima são apresentados na Tabela 3.1. A Tabela 3.2 apresenta os valores do fator pré-exponencial e energia de ativação e a Tabela 3.3 apresenta as constantes de equilíbrio do conjunto de reações considerado.

Tabela 3.1: Equações das taxas de reação do modelo proposto

Reação	Equação
i	$r_1 = k_1 \left[\frac{F_1}{F_t} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_2 F_3}{F_t^2 K_{C_1}} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$
ii	$r_2 = k_2 \left[\frac{F_1}{F_t} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$
iii	$r_3 = k_3 \left[\frac{F_5}{F_t} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_7 F_4}{F_t^2 K_{C_3}} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$
iv	$r_4 = k_4 \left[\frac{F_7 F_2}{F_t^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$
v	$r_5 = k_5 \left[\frac{F_1 F_2}{F_t^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$

A notação utilizada na Tabela 3.1 é dada por:

$$\begin{aligned}
 F_1 &= F_{C_2H_6}, F_2 = F_{C_2H_4}, F_3 = F_{C_3H_8}, F_4 = F_{CH_4}, F_5 = F_{C_3H_6}, F_6 = F_{C_3H_2}, F_7 = F_{C_2H_2}, \\
 F_8 &= F_{C_4H_6}
 \end{aligned}$$

F_t = soma das taxas de fluxo dos reagentes, produtos e vapor = $\sum_{i=1}^8 F_i + \text{vapor}$

K_{C_1} e K_{C_3} são as constantes de equilíbrio baseadas na concentração

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

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

(*) 1/mol.s

Tabela 3.3: Constantes de equilíbrio das reações do modelo (SUNDARAM e FROMENT,1977)

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

Para as reações de formação de coque pirolítico, foram utilizados os dados de taxas de formação apresentados por Tesner (1984) e utilizados em diversos trabalhos tais como: Cai *et al.*, 2002; Glasier e Pacey, 2000. Na Tabela 3.4 são apresentados os hidrocarbonetos precursores de coque considerados neste trabalho.

Tabela 3.4: Fator pré-exponencial e energia de ativação para a formação de coque pirolítico (CAI *et al.*, 2002)

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

3.4 Modelagem da câmara de radiação

Três abordagens foram desenvolvidas neste trabalho para o cálculo do calor necessário ao craqueamento térmico do etano. A primeira consiste em desconsiderar a formação de coque possibilitando a aplicação da correlação de Dittus-Boelter (VAN GEEM *et al.*, 2004) para o cálculo do coeficiente de troca de calor convectivo dentro do reator. Como uma primeira estimativa da quantidade de calor radiante pode-se utilizar um perfil de temperatura externa da serpentina (TMT) sem a necessidade de modelar o problema de troca de calor em meio participante dentro de um confinamento, neste caso a câmara de radiação, onde coexistem as trocas de calor por radiação, convecção e condução. A equação de Dittus-Boelter (INCROPERA e DeWITT, 2003), para escoamento turbulento em tubos circulares com aquecimento, com Pr entre 0,7 e 16700, Re maior do que 10000 e L/D maior do que 10, é escrita como:

$$Nu_D = \frac{UD}{k} = 0,023Re_D^{4/5}Pr^{0,4} \quad (3.7)$$

A medida da TMT (*tube metal temperature*) das serpentinas é uma rotina operacional nos fornos de pirólise que auxilia no monitoramento da taxa de coqueamento dos fornos além de fornecer informações quanto à necessidade de ajustes na combustão e distribuição do fluxo de hidrocarbonetos nos reatores. Além disto, para cada material (liga metálica) utilizada na fabricação das serpentinas da radiação existe uma TMT limite que deve ser obedecida para garantir a vida útil do material. A Figura 3.4 mostra um arranjo típico de serpentinas em uma câmara de radiação.

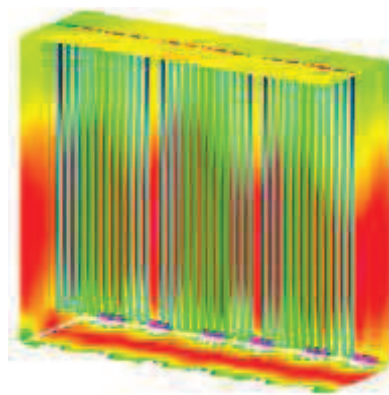


Figura 3.4: Arranjo típico de serpentinas em uma câmara de radiação construída em CFD (Fonte: <http://energyold.reaction-eng.com>)

No forno industrial que será avaliado, a rotina de medição de TMT é realizada com o uso de um pirômetro óptico, conforme mostrado na Figura 3.5, com a emissividade ajustada para o material construtivo dos reatores tubulares.



Figura 3.5: Exemplo de pirômetro óptico

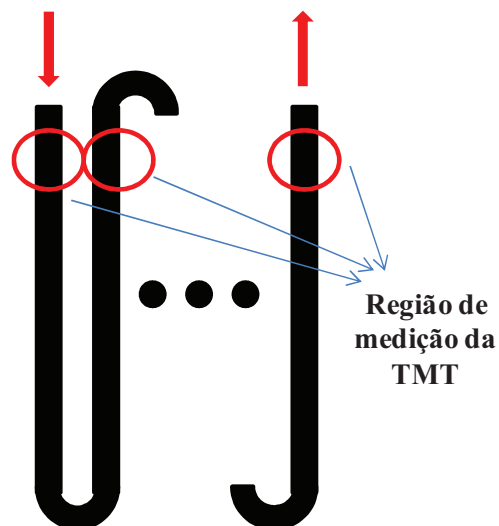


Figura 3.6: Desenho esquemático mostrando a região de medição da TMT em cada um dos N passes do reator tubular

No forno industrial objeto de estudo deste trabalho a rotina de medição de TMT prevê que as medições de TMT sejam realizadas em todos os tubos (N Passes) que compõem o reator tubular, conforme pode ser observado no desenho da Figura 3.6.

A segunda abordagem é levar em conta as taxas de coqueamento, e para isto o cálculo do coeficiente global de troca térmica pode ser calculado através da equação apresentada por Andrews e Pollock (1959) e modificada neste trabalho para levar em conta a camada de coque acumulada no reator. Equações semelhantes à (3.8) são apresentadas por Froment *et al.* (2011), Belohlav *et al.* (2003) e Chufu *et al.* (2010).

$$U = \frac{1}{\frac{d_{tc}}{k_{0,023} Re^{0,8} Pr^{0,4}} + \frac{D_0 \left(\frac{D_0 - d_t}{2} \right)}{k_{reator} \left(\frac{D_0 + d_t}{2} \right)} + \frac{d_t \left(\frac{d_t - d_{tc}}{2} \right)}{k_{coque} \left(\frac{d_t + d_{tc}}{2} \right)}} \quad (3.8)$$

A terceira abordagem consiste em acoplar os resultados de uma simulação de fluidodinâmica computacional (CFD) de um modelo construído no software Ansys CFX para o cálculo da distribuição do fluxo de calor na câmara de radiação com o modelo construído no EMSO.

3.5 Discretização do modelo e algoritmo de solução

Para compreender a construção do modelo matemático no EMSO, assume-se o arranjo de tubulações que compõe o reator tubular (serpentina) de um forno de etano conforme mostra a Figura 3.7.

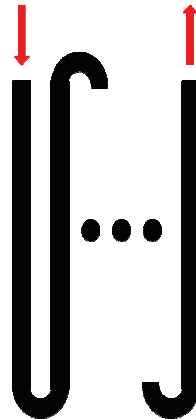


Figura 3.7: Arranjo esquemático típico de serpentinas de fornos de craqueamento de etano

Conforme pode ser observado na Figura 3.7, em um arranjo típico de serpentinas da radiação de fornos de craqueamento térmico de etano, este pode ser descrito como sendo um conjunto de tubulações dispostas em trechos retos (passes) interligados por curvas. Em geral, ocorrem variações de diâmetro ao longo dos passes pois à medida que as reações de craqueamento avançam, deseja-se minimizar as perdas de carga devido ao aumento do fluxo volumétrico.

Para tornar a discretização válida para qualquer divisão do reator em $N \cdot M$ elementos, foi definido que o reator possui N passes (tubos retos) e para cada passe existem M elementos. Desta maneira, ao final de cada N passe é calculada a perda de carga adicional trazida pela presença de uma curva. Isto é feito, porque nos modelos apresentados na literatura, bem como nas modelagens de projeto e de softwares comerciais, o comprimento equivalente do reator é somente aquele que representa a soma dos comprimentos dos trechos retos. Porém o impacto das curvas na perda de carga deve ser considerado, apesar da simplificação no que diz respeito ao tempo de residência.

Uma vez definida a forma de discretização do reator, foi montado o esquema apresentado na Figura 3.8 para definição das variáveis com valores de entrada e saída em cada elemento do reator.



Figura 3.8: Esquema para definição de variáveis de entrada e saída dos M elementos do reator

Através do esquema apresentado na Figura 3.8 definiram-se então que as variáveis avaliadas nas fronteiras de cada elemento ($i-1$ e $i+1$), são as vazões mássica e molar, as frações mássicas e molares, a temperatura dos gases craqueados, as taxas de reação de craqueamento e de coqueamento, a TMT e a temperatura da interface coque-gás craqueado. As variáveis avaliadas em cada M elemento do reator (i) são aquelas assumidas como sendo o valor de $i+1$, sendo estas a pressão, a perda de carga em trechos retos e a perda de carga nas curvas.

Por fim, para facilitar a visualização quanto ao modo como o modelo foi construído e como a simulação foi realizada, elaborou-se um diagrama de blocos apresentado na Figura 3.9.

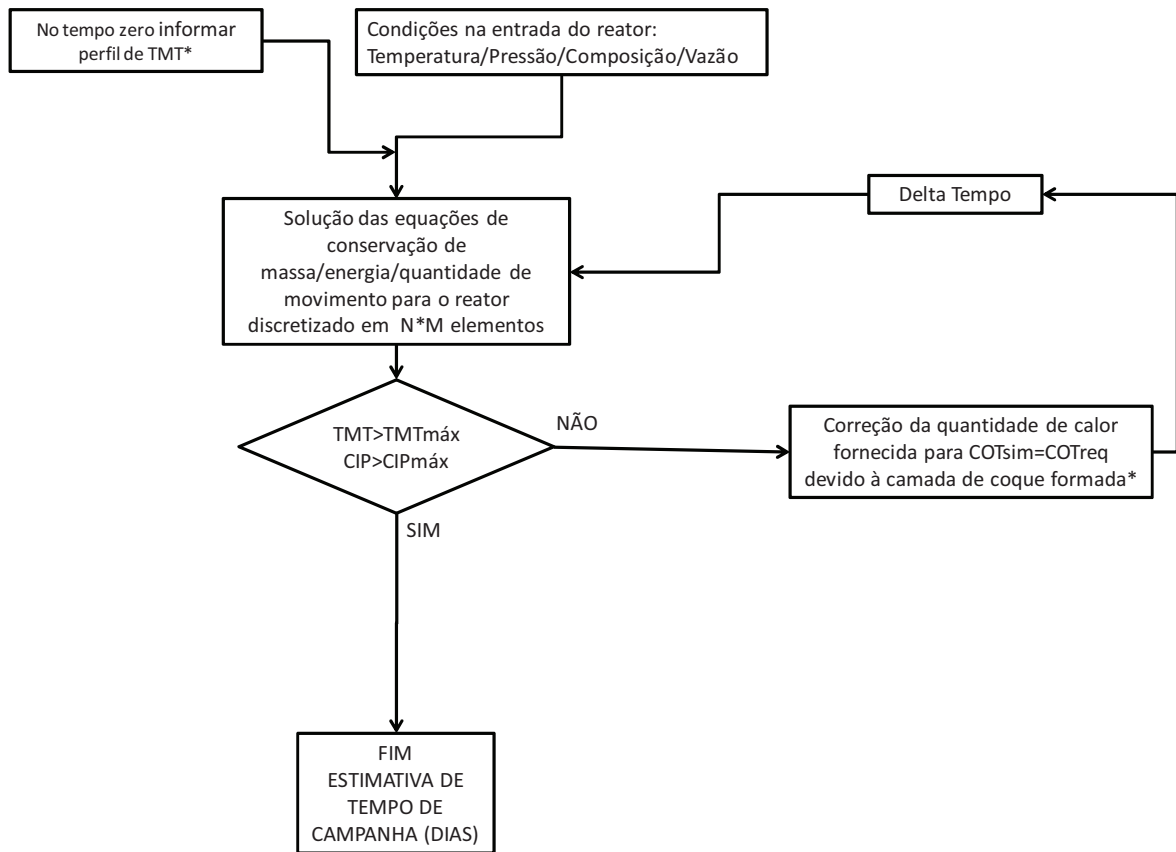


Figura 3.9: Diagrama de blocos da solução do modelo matemático implementado no EMSO
(* indica os locais onde podem ser acoplados os resultados das simulações em CFD)

Capítulo 4

Resultados e discussões

A seguir, apresentam-se as etapas de construção e validação do modelo matemático do reator que possibilitaram, ao final, obter o tempo de campanha de um forno de craqueamento térmico de etano. Além disto, também são demonstradas as etapas de modelagem e simulação da câmara de radiação em CFD.

4.1 Validação do modelo sem formação de coque

Após a escolha do modelo de craqueamento, conforme apresentado no Capítulo 3 foi realizada a modelagem matemática no software EMSO e posterior validação dos resultados. A modelagem no EMSO passou por diversas etapas, onde no início, uma série de simplificações foram feitas com o objetivo de facilitar a validação de cada equação e mecanismo de reação aplicados.

Para a validação, foram utilizados os dados construtivos e resultados de literatura apresentados por Plehiers *et al.* (1990) e dados de projeto de um forno industrial em operação na Unidade de Insumos Básicos da Braskem, em Triunfo/RS (UNIB 2 RS).

4.1.1 Aplicação do modelo inicial para comparação com resultados da literatura

A simulação de um forno industrial de craqueamento térmico de etano foi apresentada em detalhes por Plehiers *et al.* (1990). Para iniciar o trabalho de modelagem e simulação no EMSO o artigo publicado por Plehiers *et al.* (1990) foi utilizado como base, onde neste estão presentes dados construtivos de um forno industrial.

Nesta etapa de simulações, as seguintes simplificações foram adotadas: o reator foi discretizado em apenas 20 elementos, foi assumida uma diferença de temperatura constante entre a temperatura do gás de processo e a temperatura de parede externa do reator (TMT), as reações de formação de coque foram desconsideradas e o valor da perda de carga localizada nas curvas foi assumido como um valor único, distribuído ao longo de todo o reator.

A Tabela 4.1 apresenta o desvio encontrado entre os resultados das simulações realizadas no EMSO e os resultados apresentados por Plehiers *et al.* (1990). Além disto, os resultados da simulação foram comparados com os dados de projeto de um forno industrial em operação.

Tabela 4.1: Desvio percentual entre as simulações utilizando dados de literatura (Plehiers *et al.*,1990) e dados de projeto de um forno industrial

		Desvio	
	Dados literatura	Dados de projeto do forno da UNIB 2 RS	
Conversão global (%)	2,97	2,71	
Rendimento em eteno (% wt)	-3,75	-1,92	

Levando em consideração todas as simplificações adotadas, a análise dos resultados de conversão global e o rendimento em etano apresentados na Tabela 4.1 demonstra uma boa concordância dos resultados da simulação com aqueles apresentados na literatura, Plehiers *et al.* (1990) e na comparação com os dados de projeto do forno industrial.

A Figura 4.1 apresenta a vazão molar do etano em função do comprimento do reator obtido pela simulação, quando utilizadas as condições operacionais apresentadas pelo trabalho de Plehiers *et al.* (1990). De acordo com o resultado das simulações, a conversão global de etano obtida foi de 65,8% contra 63,4% apresentado por Plehiers *et al.* (1990).

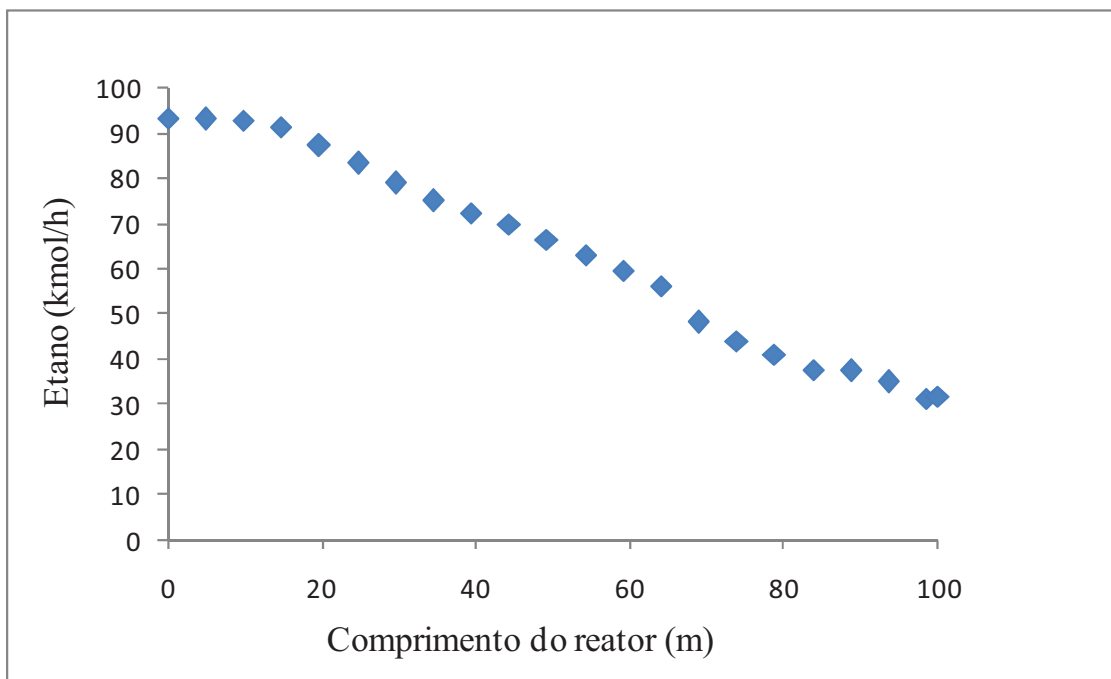


Figura 4.1: Vazão molar de etano em função do comprimento do reator.

Ao comparar os resultados da simulação com aqueles obtidos por Plehiers *et al.* (1990), a predição de perda de carga foi subestimada em 22%. A causa mais provável deste desvio são as simplificações aplicadas aos cálculos da perda de carga localizada nas curvas. Um desvio ainda maior foi observado quando comparados os resultados das simulações com os dados de projeto do forno industrial avaliado.

A temperatura de saída da radiação (COT) obtida pela simulação também foi avaliada. Para o início da campanha, a COT simulada no EMSO atingiu 856°C, 7 graus maior que a temperatura obtida por Plehiers *et al.* (1990). Comparando os resultados das simulações com os dados de projeto de um forno industrial, a diferença entre as temperaturas foi menor do que 5°C. A Figura 4.2 apresenta a comparação entre o perfil de temperatura dos gases de processo simuladas e os resultados apresentados por Plehiers *et al.* (1990).

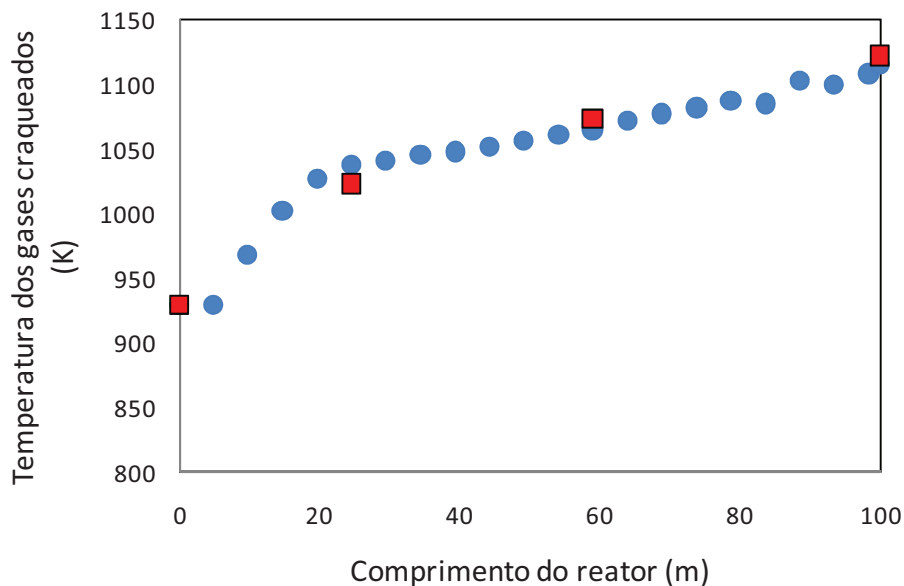


Figura 4.2: Perfil de temperatura dos gases de processo (os símbolos quadrado e círculo correspondem aos resultados apresentados por Plehiers *et al.* (1990) e obtidos na simulação no EMSO, respectivamente).

A comparação dos perfis de temperatura apresentados na Figura 4.2 mostra um desvio maior entre os dados de literatura e os resultados da simulação na região de entrada do reator. Este desvio provavelmente foi causado pela simplificação utilizada na simulação, onde se assumiu uma diferença constante entre a temperatura dos gases de processo e a TMT ao longo de todo o reator.

Em termos de calor fornecido ao reator, apesar do uso da simplificação acima mencionada, as primeiras simulações mostraram uma boa concordância entre os resultados obtidos no modelo construído no EMSO e aqueles publicados por Plehiers *et al.* (1990) e os apresentados no projeto do forno industrial, com erros de 4,39% e 6,86% respectivamente, com respeito ao calor total fornecido.

4.1.2 Consolidação do modelo construído no EMSO e validação

Nesta segunda etapa de simulações utilizando o software EMSO, as seguintes simplificações foram adotadas: o reator foi discretizado em apenas 23 elementos e as reações de formação de coque foram desconsideradas. Para viabilizar o cálculo da quantidade de calor necessária para ocorrer as reações de craqueamento nas condições desejadas, foi inserida uma equação linearizada da TMT em função do comprimento do reator, conforme dados de projeto de um forno industrial em operação. A perda de carga em curvas foi adicionada manualmente naqueles elementos discretizados que correspondiam ao final de cada segmento reto do reator.

A partir das simulações realizadas obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 4.3 para a simulação dos dados de projeto do forno industrial, onde os resultados estão apresentados com valores adimensionalizados.

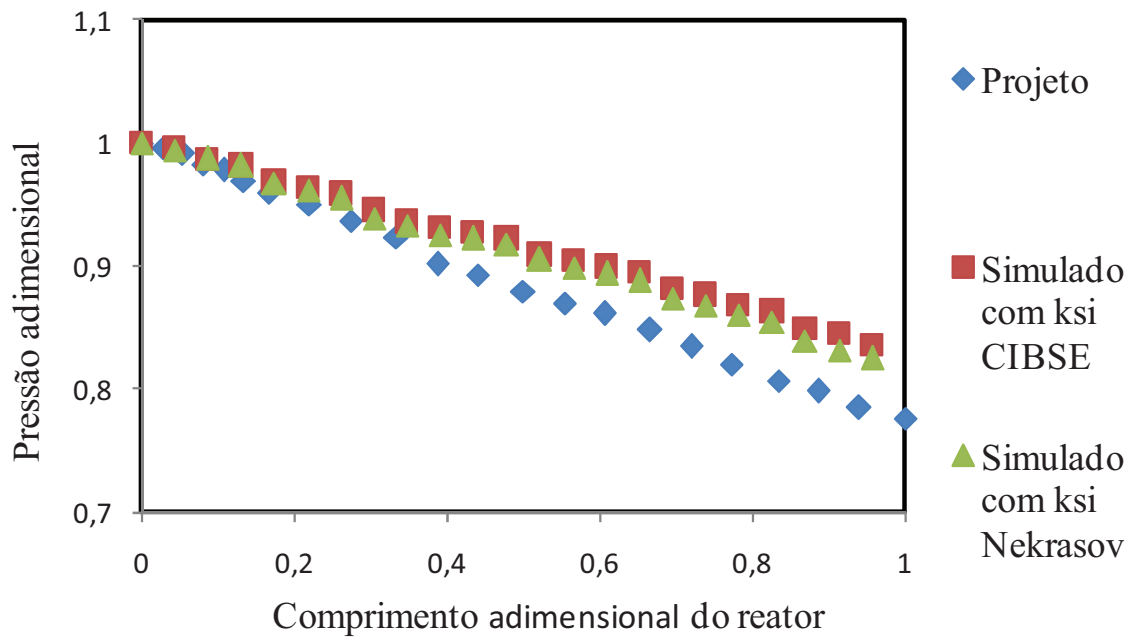


Figura 4.3: Perfil de pressão adimensional ao longo do reator

O perfil de pressões foi simulado através das duas abordagens de cálculo do fator ksi para a perda de carga localizada em curvas, CIBSE Guide (KOCH, 2007) e Nekrasov (Froment *et al.*, 2011). Através da análise do gráfico da Figura 4.3, nota-se que o perfil simulado da pressão desenvolvida até os 40% iniciais do comprimento do reator acompanha o perfil previsto em projeto e após, apresenta um distanciamento. Tal comportamento pode estar associado à sensibilidade do modelo diante da alteração do diâmetro do reator. Ainda, na análise do gráfico da Figura 4.3, percebe-se que ambas as abordagens de cálculo da perda de carga em curvas apresentam resultados com diferença inferior à 1% entre si. Em função do desvio dos perfis de pressão simulados em relação ao perfil previsto em projeto, uma nova simulação foi realizada aplicando os dados reais de processo do forno industrial com o objetivo de verificar onde se encontravam os maiores desvios e validar as equações aplicadas para o cálculo da perda de carga. Foi escolhido o cálculo de perda localizada utilizando o valor de ksi calculado com base na equação de Nekrasov (Froment *et al.*, 2011) e para complementar a análise foi realizada uma simulação em um software comercial de simulação de craqueamento térmico Spyro (Pyrotec, 2003). Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 4.4.

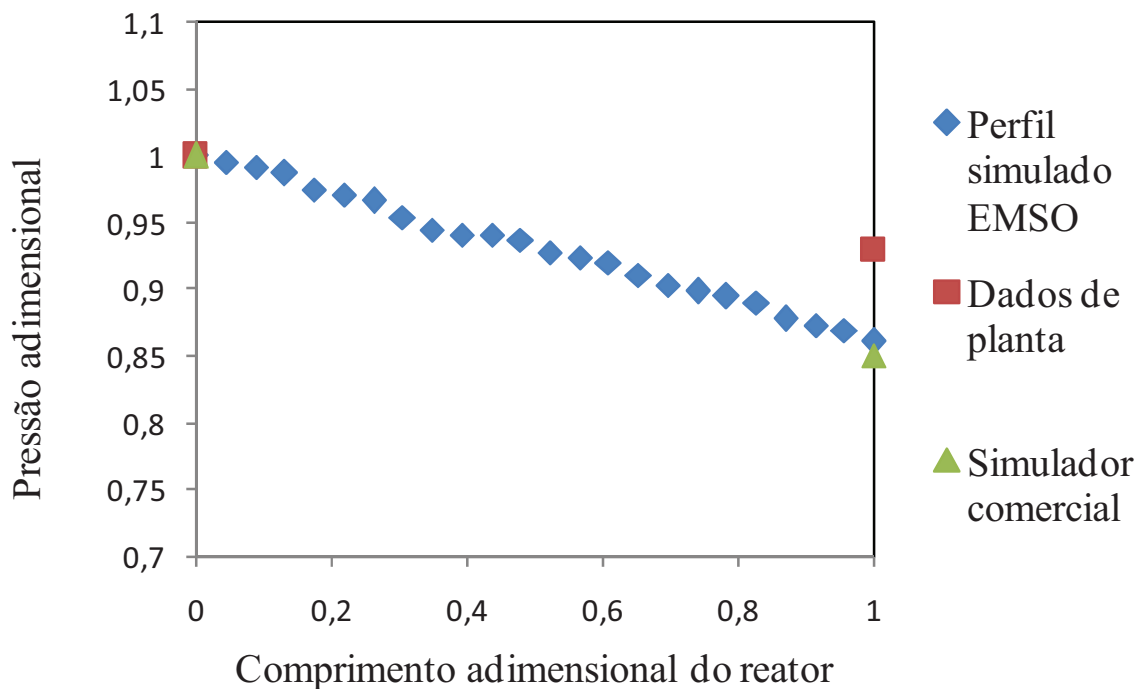


Figura 4.4: Comparação dos resultados de simulação do perfil de pressão adimensional ao longo do reator com dados de planta e simulador comercial

Observando os resultados apresentados no gráfico da Figura 4.4, percebe-se que os valores simulados através do modelo matemático proposto nesta etapa do trabalho estão em concordância com os resultados do simulador comercial, porém ambos apontam uma perda de carga total maior do que os dados de processo do forno industrial. Embora se considere que em geral os dados de processo são confiáveis e mais fidedignos que os valores simulados, no caso particular do perfil de pressão, acredita-se que estes dados não estão representando os valores verdadeiros. Tal afirmação leva em consideração o histórico de baixa confiabilidade nos valores medidos pelos instrumentos de medição de pressão instalados na saída dos fornos industriais em operação, decorrente de acúmulo de partículas de coque e óleo que acabam por obstruir parcial ou totalmente as tomadas destes instrumentos. E, em virtude desta análise, considerou-se o modelo de perda de carga validado, considerando os resultados obtidos como satisfatórios.

Uma vez validados os cálculos de perda de carga, deu-se seguimento a uma nova validação do modelo cinético utilizado, onde novamente foram comparados os dados de projeto de um forno industrial com o modelo matemático proposto. O gráfico da Figura 4.5 apresenta o perfil de decomposição do etano e de formação de eteno ao longo do reator.

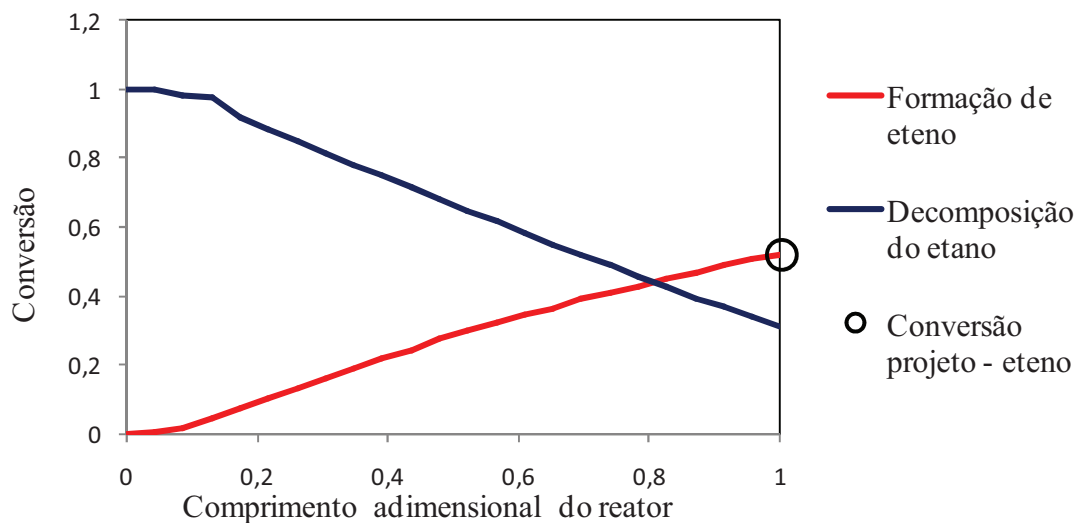


Figura 4.5: Perfil de conversão adimensional ao longo do reator

A Figura 4.5 apresenta o perfil da decomposição do etano a produtos e a formação de eteno ao longo do reator. Percebe-se que existe uma boa concordância entre os resultados de conversão de eteno de projeto e a conversão simulada na saída do reator, mesmo para um modelo molecular simplificado de reações de craqueamento do etano. A decomposição do etano a produtos também apresentou boa concordância com o projeto do forno industrial. Com estes resultados considera-se que o modelo molecular aplicado utilizando os dados cinéticos de literatura foi validado na modelagem do forno industrial em avaliação.

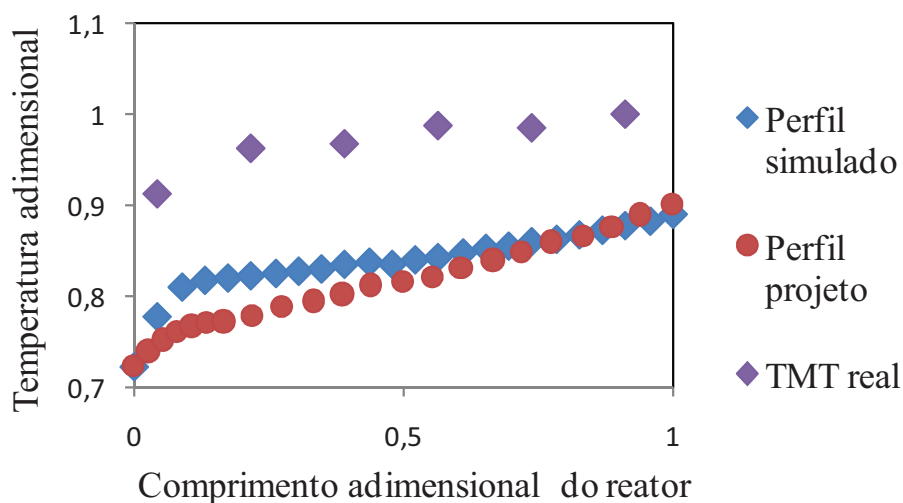


Figura 4.6: Perfil de temperatura adimensional ao longo do reator

Com relação ao perfil de temperatura ao longo do reator, a Figura 4.6 apresenta o resultado da simulação comparado ao comportamento esperado por projeto. Além disto, o gráfico também apresenta o perfil de TMT obtido a partir de medições reais de planta com uso de pirômetro infravermelho.

Uma vez que existe uma boa concordância entre o comportamento do perfil de temperatura dos gases craqueados com o da TMT ao longo do reator do forno industrial simulado conforme demonstrado através do gráfico da Figura 4.6, bem como uma boa concordância dos resultados das simulações com relação ao perfil de temperaturas apresentado no trabalho de PLEHIERS *et al.* (1990) nas condições de reator limpo, ou seja, sem a presença de depósito conforme gráfico da Figura 4.2, o modelo matemático foi considerado consistente sob o ponto de vista de previsão do perfil térmico do reator.

4.2 Validação do modelo com formação de coque e obtenção do tempo de campanha do forno

A terceira etapa de modelagem e simulação no EMSO consistiu em:

- i. aprimorar a discretização do reator adotando a estratégia abordada no Capítulo 3, inserindo um cálculo que contempla os N passes (trechos retos) e M elementos (discretização de cada trecho reto) bem como a automatização da inserção da perda localizada em curvas no último elemento de cada passe. Desta maneira é possível discretizar o reator em quantos elementos forem desejados melhorando a análise da resposta do modelo;
- ii. inclusão das taxas de formação de coque dos precursores, conforme apresentado no Capítulo 3 buscando atingir o principal objetivo deste trabalho que é a obtenção do tempo de campanha do forno;
- iii. inclusão da variável temperatura de interface gás-sólido, para que a taxa de formação de coque leve em conta a região onde ocorre o depósito das partículas.

Em relação à resposta da simulação ao tempo de campanha esperado para o projeto do forno industrial avaliado, o resultado foi de um tempo 4% superior para uma discretização contendo 90 elementos, atingindo-se a TMT máxima. A limitação de campanha por TMT é o comportamento esperado para os fornos em geral, operando em condições normais de pressão, temperatura e qualidade de matéria-prima e é a condição limitante prevista pelo projeto. Porém na prática, no forno industrial em avaliação observa-se que o final de campanha é atingido pela limitação em perda de carga e nas simulações, a perda de carga calculada apresentou um erro de 1,43% frente ao esperado de projeto. Segundo CIBSE Guide (KOCH, 2007), ensaios de curvas produzidas por diferentes fabricantes apresentaram variações de até 50% em relação aos valores do coeficiente k_{si} e para viabilizar a redução do erro que, com o valor tabelado do fator de correção C_{CP} foi de 16%, o fator de correção foi então nesta fase final das simulações. A Figura 4.7 apresenta curvas de variação da camada de

coque acumulada ao longo do reator e a Figura 4.8 apresenta o aumento da perda de carga ao longo do reator em diferentes tempos dentro de uma mesma campanha.

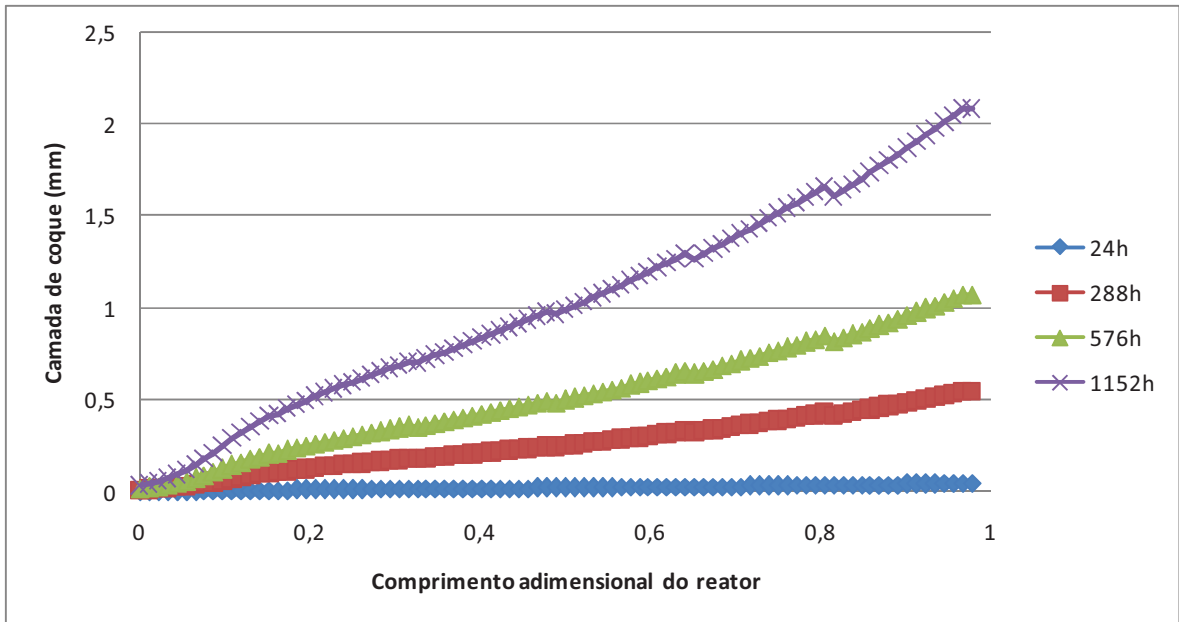


Figura 4.7: Curvas da espessura da camada de coque em função do comprimento do reator em diferentes tempos ao longo da campanha.

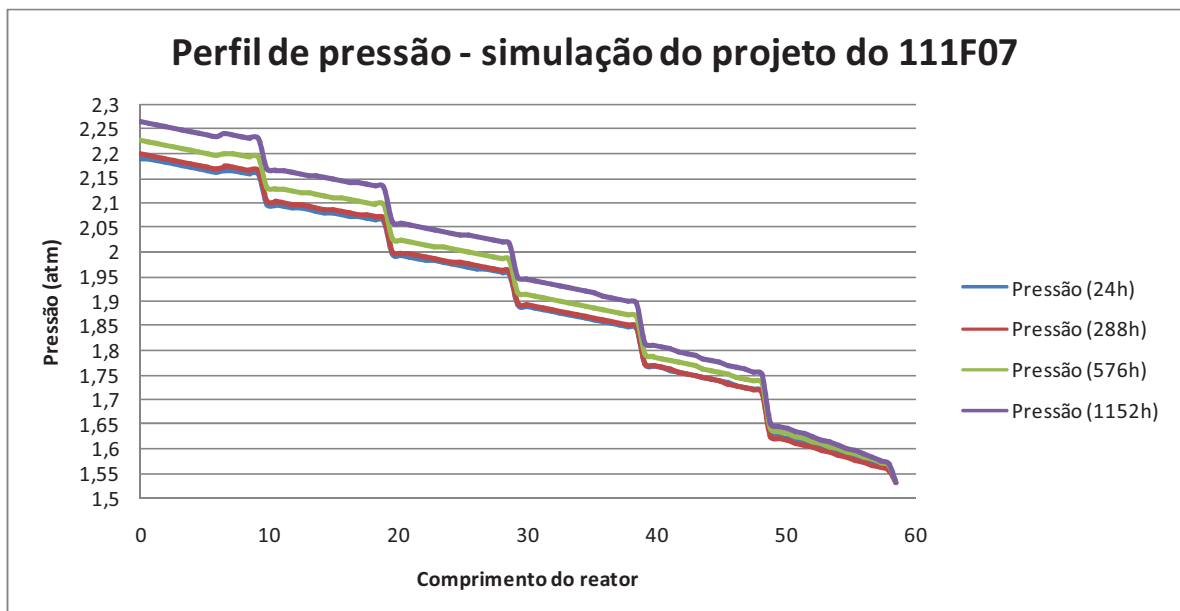


Figura 4.8: Curvas pressão em função do comprimento do reator em diferentes tempos ao longo da campanha.

Quanto ao erro de 4% na predição do tempo de campanha, este pode estar associado ao modelo de craqueamento simplificado que foi utilizado neste trabalho, e por conseqüência, ao baixo número de precursores de coque associados a este modelo. No trabalho apresentado por Plehiers *et al.* (1990), foram utilizadas 150 reações envolvendo 14 espécies moleculares e 12 radicais contra as 5 reações envolvendo 8 espécies moleculares utilizadas no presente trabalho. Já o trabalho apresentado por Heynderickzx *et al.*, (1998) fez uso de um banco de dados chamado Cracksim que contém 1054 reações, porém não detalha quantas destas foram utilizadas para as simulações do craqueamento térmico do forno de etano. Para que o modelo de craqueamento implementado neste trabalho forneça uma resposta com menor erro de tempo de campanha, as equações das taxas de formação de coque precisaram ser corrigidas manualmente aplicando um fator de correção entre 1,3 a 1,4, sendo tal prática indesejável, pois os resultados das simulações dependem das condições de entrada e da conversão desejada e o fator de correção pode requerer ajustes para diferentes condições de processo.

Com relação à conversão global, a simulação apresentou um erro da ordem de 1% na conversão global de etano à produtos, 2% para a conversão de etano à eteno para a condição de COT prevista em projeto. Estes resultados mantiveram o comportamento validado nas simulações anteriores, reforçando que o modelo simplificado das reações de craqueamento e de coqueamento podem ser mantidas para os trabalhos futuros desde que seja solucionado o problema de perda de carga para o caso de simulações onde a resposta desejada seja o tempo de campanha.

Para o forno da UNIB 2 RS foram ainda realizadas simulações para comparação das campanhas reais frente aos resultados obtidos por simulação. A Figura 4.9 apresenta os resultados.

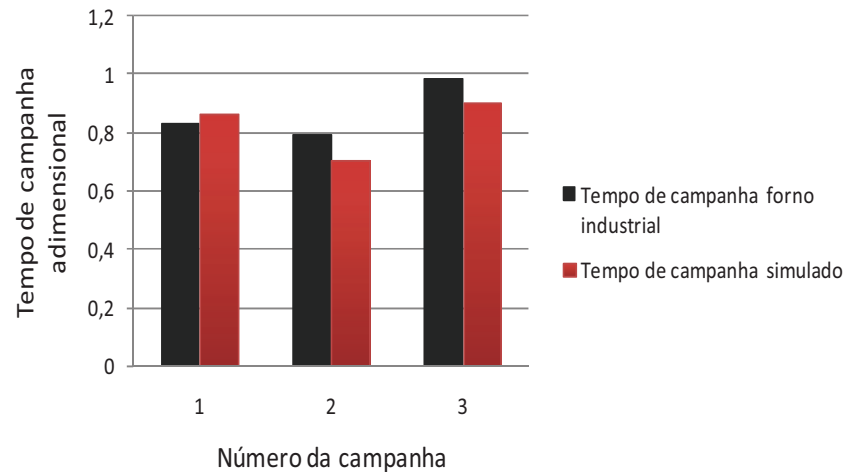


Figura 4.9: Resultado de tempo de campanha simulado versus dados reais para o forno da UNIB 2 RS

4.3 Estudo de convergência de malhas do modelo construído no EMSO

Após a construção da versão final do modelo, contemplando as taxas de coqueamento e a estratégia de discretização para inserção automática das perdas de carga localizadas nas curvas foi realizado um estudo de convergência para avaliar o número mínimo de elementos no qual o reator tubular deveria ser discretizado. Para isto, foram realizadas simulações partindo de 30 elementos, valor para o qual o modelo não convergiu.

Na Figura 4.10 são apresentadas as curvas para a fração molar de etano ao longo do reator em discretizações contendo 60, 78, 90 e 102 elementos. A análise dos resultados apresentados aponta que os menores erros entre os resultados das simulações (menor do que 10%) são obtidos a partir de uma discretização contendo 90 elementos.

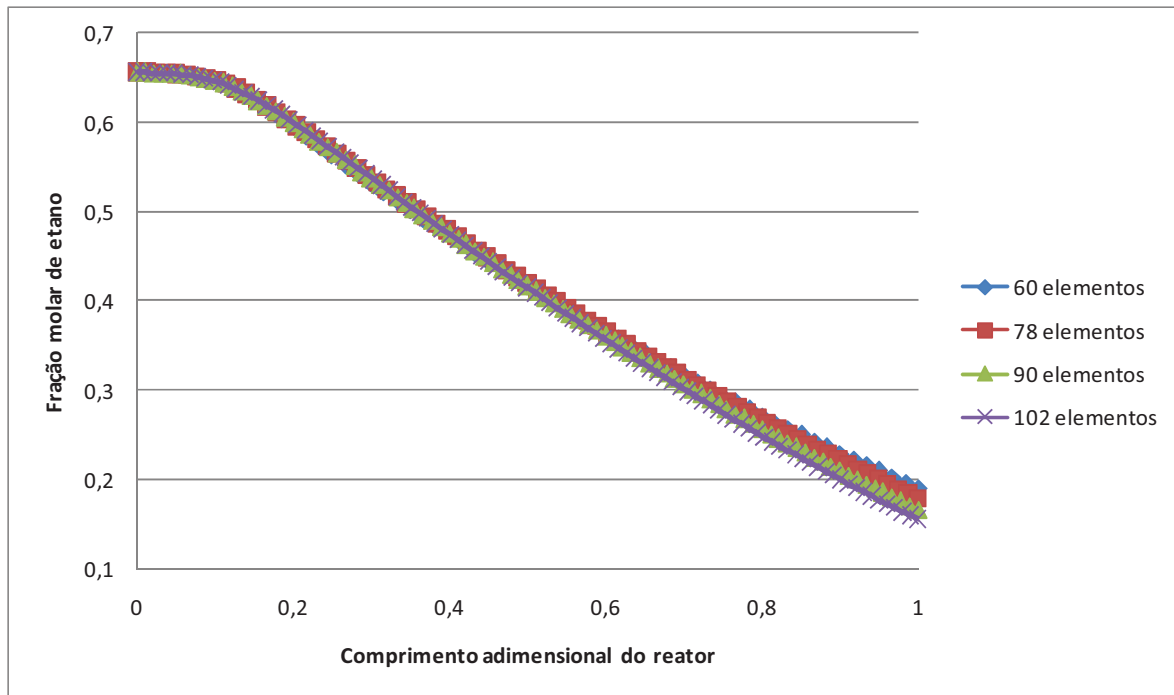


Figura 4.10: Estudo de convergência avaliando a fração molar de etano

Na Figura 4.11 são apresentadas as curvas para a temperatura dos gases de processo ao longo do reator em discretizações contendo 60, 78, 90 e 102 elementos. A análise dos resultados apresentados aponta que as menores diferenças entre os resultados das simulações (menor do que 10%) são obtidas a partir de uma discretização contendo 60 elementos.

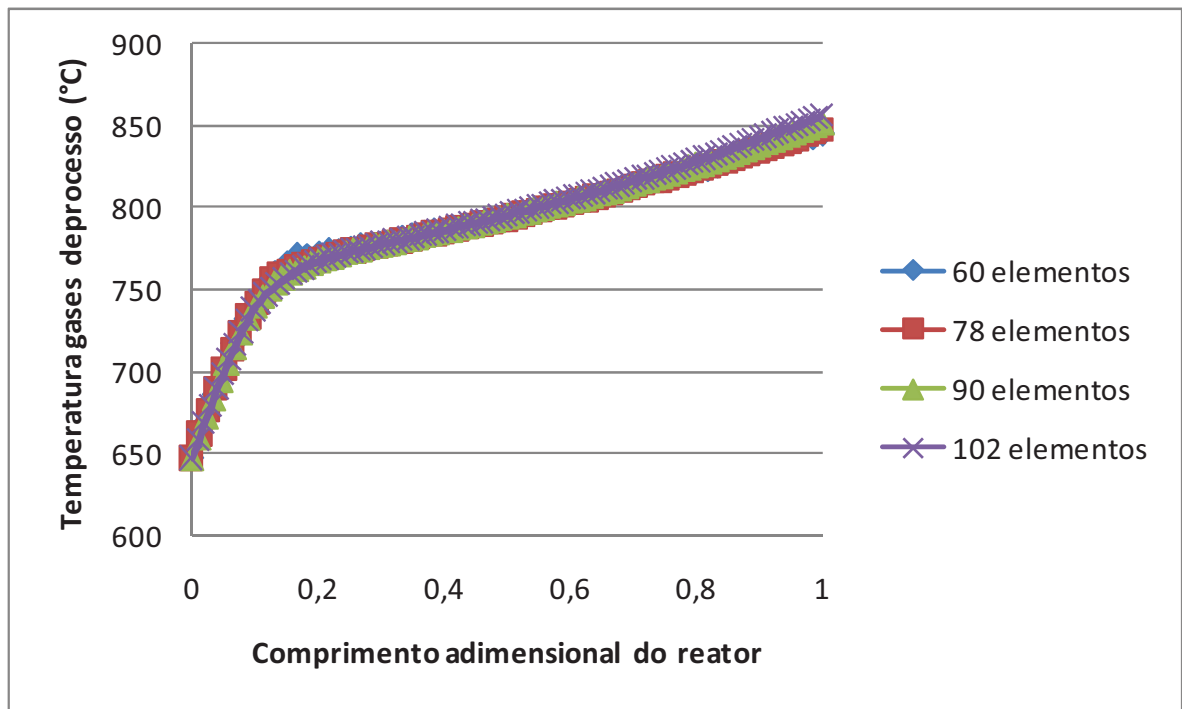


Figura 4.11: Estudo de convergência avaliando a temperatura dos gases de processo

Na Figura 4.12 são apresentadas as curvas para a pressão ao longo do reator em discretizações contendo 60, 78, 90 e 102 elementos. A análise dos resultados apresentados aponta que os menores erros entre os resultados das simulações (menor do que 10%) são obtidos a partir de uma discretização contendo 90 elementos.

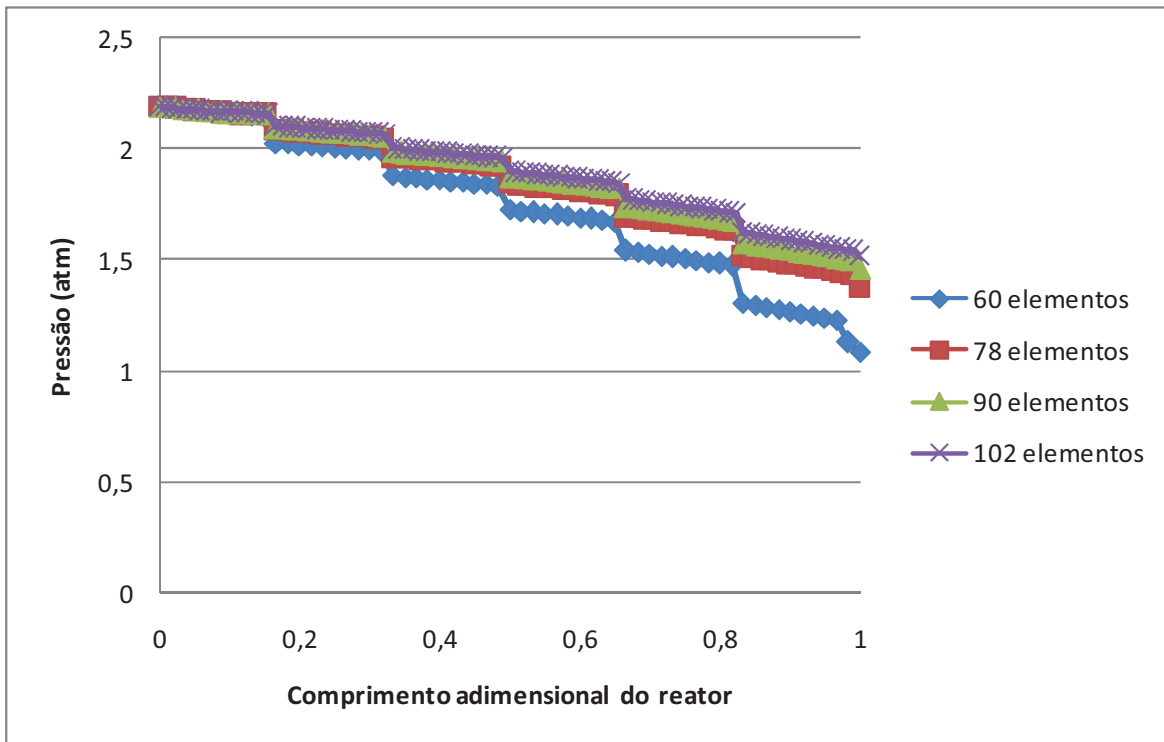


Figura 4.12: Estudo de convergência avaliando a pressão ao longo do reator

Avaliando a resposta do modelo em diferentes discretizações, percebe-se que o valor mínimo a ser aplicado na discretização é de 90 elementos, garantindo uma confiabilidade maior nos diferentes parâmetros avaliados.

4.4 Modelagem e simulação da câmara de radiação utilizando fluidodinâmica computacional

Nas simulações em EMSO apresentadas até o momento, a quantidade de calor fornecida ao reator é realizada indiretamente através de uma equação do perfil de TMT em função do comprimento do reator. Uma outra maneira de informar a quantidade de calor fornecida ao reator é inserir uma equação que fornece a taxa de transferência de calor local em função do comprimento.

Uma aproximação inicial da quantidade de calor fornecida pode ser feita utilizando os dados de vazão de gás combustível consumida observada durante operação ou o valor previsto no projeto do forno industrial, associada ao seu poder calorífico inferior e às condições de

queima (teor de oxigênio). Ainda assim, seria necessário considerar uma eficiência teórica da troca de calor na câmara de radiação, bem como uma aproximação de condições isotérmicas da mesma.

Com o intuito de promover um melhor entendimento do comportamento da câmara de radiação e como o calor está se distribuindo ao longo do reator optou-se por desenvolver neste trabalho simulações de fluidodinâmica computacional (CFD), cujos resultados podem ser extraídos e agregados à modelagem e simulação desenvolvida no EMSO.

O desenvolvimento do trabalho de modelagem e simulação em CFD pode ser dividido nas seguintes etapas:

- a) construção da caixa da radiação e do reator, com base nos dados de projeto do forno industrial;
- b) uso de propriedades de simetria para modelar o forno considerando na construção do modelo apenas 1/8 do sistema compreendido pela câmara de radiação, queimadores, tijolos/fibras refratários e reatores tubulares;
- c) análise dos dados de processo do forno industrial em operação a fim de fornecer ao software os dados necessários para realizar a simulação: vazão de gás combustível, teor de oxigênio, tiragem (depressão) na câmara, etc...;
- d) uso de dados de pirometria (construção do perfil de TMT) para avaliar a resposta do modelo, uma vez que não foi inserida à modelagem as reações de craqueamento que acontecem dentro do reator tubular;
- e) teste e análise de resposta de modelos de transferência de calor radiante disponíveis no software.

De maneira geral, as simulações em CFD envolvem 3 etapas: pré-processamento, solução numérica e pós-processamento. Todas as etapas envolvidas para montagem de um problema antes da solução numérica são consideradas de pré-processamento e são elas:

- construção da geometria: podendo ser feita em programas dos mesmos desenvolvedores do simulador CFD ou em softwares de desenho (por exemplo: AutoCAD e SolidWorks);

- geração da malha: A geração da malha consiste na subdivisão do domínio em várias partes ou pedaços, onde as equações serão discretizadas e resolvidas. É a parte mais trabalhosa e importante do pré-processamento, pois a qualidade final da malha influenciará na qualidade da solução e na facilidade para obtê-la. A malha é gerada em programas específicos para este fim que podem ser acoplados ou separados do simulador;

- definição das condições de contorno e modelos utilizados: etapa onde são configuradas as condições que descrevem o problema, por exemplo, as condições de entrada e saída, fluidos envolvidos e as propriedades destes; e os modelos matemáticos utilizados para descrição da transferência de calor por radiação, turbulência e reações de combustão. A solução numérica consiste na solução iterativa das equações do problema na forma discreta; nesta etapa não há muita interação do usuário, se ela falhar é devido às condições de pré-processamento como malhas e modelo empregado. No pós-processamento as soluções são visualizadas e interpretadas, e a sua comparação com resultados disponíveis (experimentais ou teóricos) permite avaliar sua qualidade e verificar se são necessários ajustes nos modelos empregados.

O programa utilizado para a construção da geometria e geração da malha foi o ANSYS ICEM CFD. Para configurar os parâmetros da simulação foi utilizado o ANSYS CFX-Pre, para a solução numérica foi utilizado o CFX-Solver e para o pós-processamento foi utilizado o CFX-Solver e também o Matlab.

4.4.1 Modelagem e simulação do forno com fonte de calor simplificada

Nesta primeira atividade, buscou-se empregar um modelo simplificado para a câmara de radiação do reator, de modo a se fazer uma investigação inicial e definir o modelo de

radiação adequado para a situação. A geometria construída, equivalente a um oitavo do sistema completo (o forno contém oito serpentinas), é mostrada na Figura 4.13. Sabendo que a câmara de radiação opera em altas temperaturas e considerando que a transferência de energia predominante é por radiação, construiu-se um modelo de forno onde ao invés de termos uma entrada de gás combustível e ar tínhamos apenas uma fonte de calor (superfície radiante) para representar os queimadores. Sendo assim, não há escoamento de fluidos no interior do sistema e somente a equação de conservação de energia deve ser resolvida. Foram geradas duas malhas para estas simulações, uma de 2.306.728 e outra de 3.704.297 volumes, mostradas nas Figuras 4.14 e 4.15.

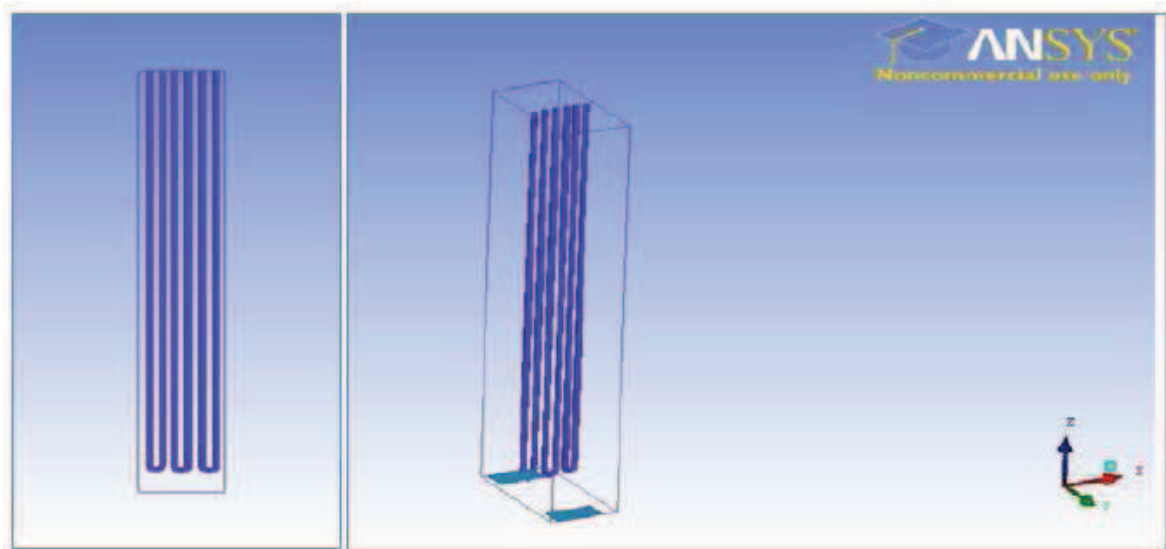


Figura 4.13: Geometria construída onde a caixa delimitadora representa a câmara de radiação. O reator tubular é o sólido azul escuro e os queimadores são os retângulos em azul claro na base da caixa.

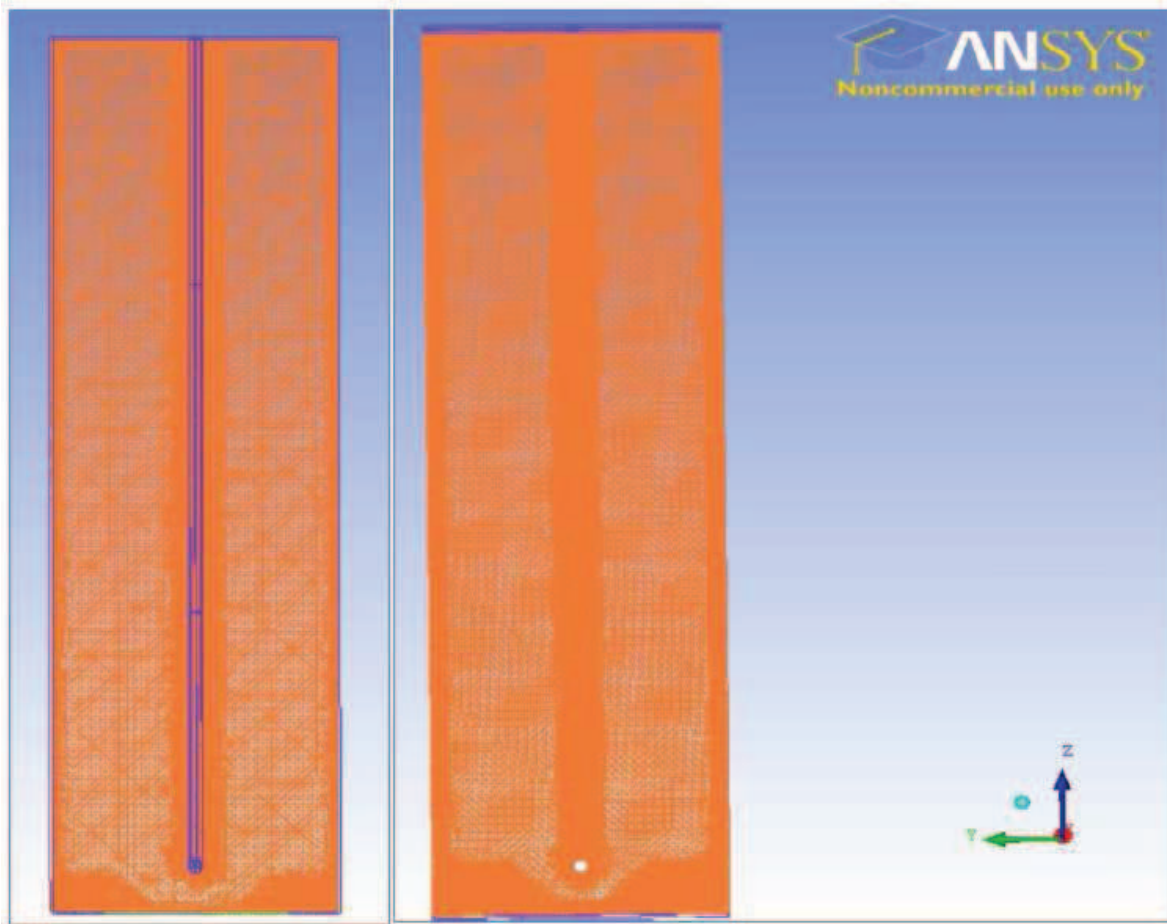


Figura 4.14: Visão lateral das malhas geradas (à esquerda com 2306728 volumes e à direita com 3704297 volumes)

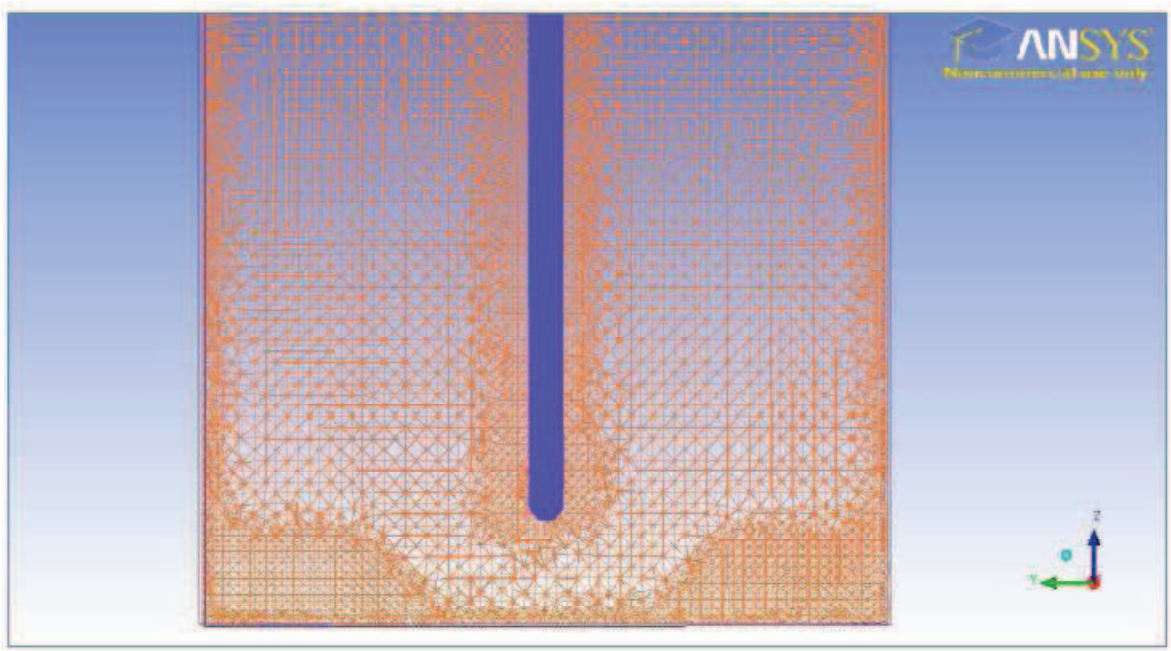


Figura 4.15: Visão detalhada da malha de 2306728 volumes próxima aos queimadores.

Nas simulações, foram testados os modelos de radiação disponíveis no CFX: Rosseland, P1, Discrete ordinates e Monte Carlo.

O perfil de temperatura na superfície da serpentina foi fixado de acordo com a distribuição conhecida. As paredes do forno foram consideradas adiabáticas. A condição de convergência foi o resíduo RMS ser menor do que 1×10^{-5} .

Alguns dos resultados para distribuição de temperaturas e fluxo de calor ao longo da câmara são mostrados nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18.

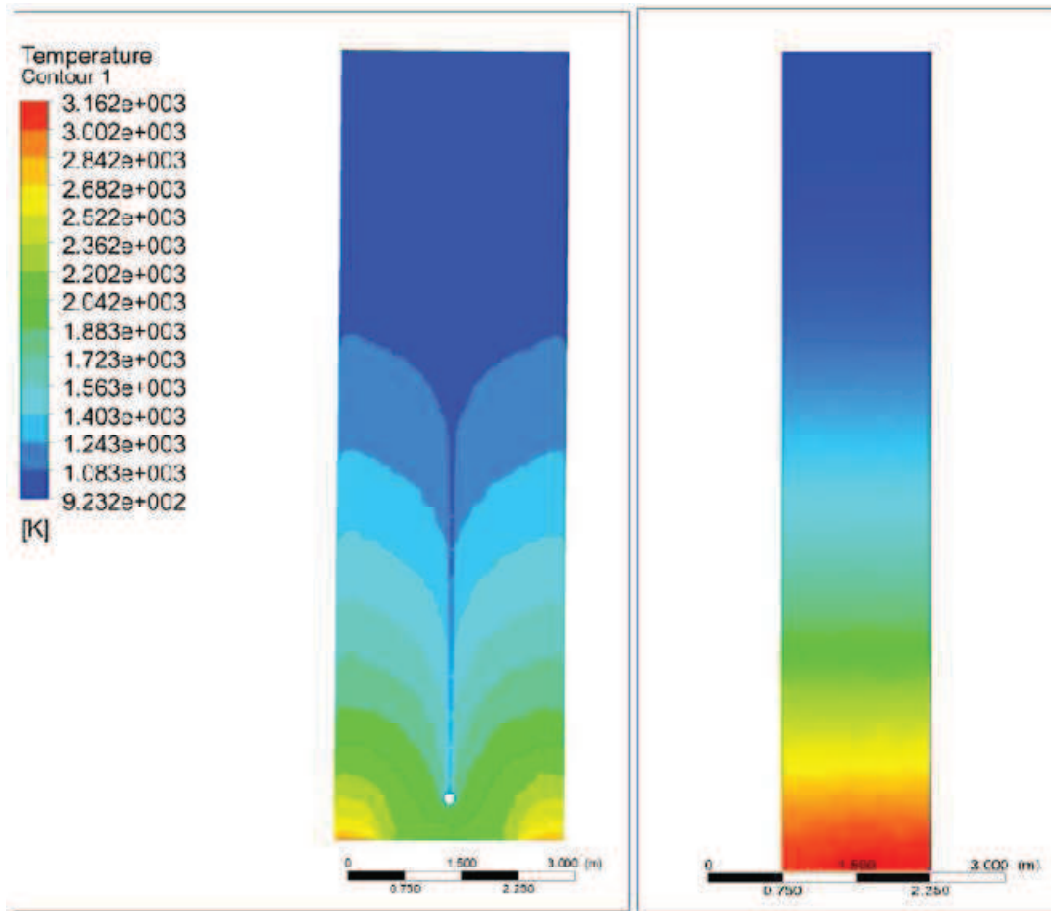


Figura 4.16: Distribuição de temperaturas no plano central (imagem do lado esquerdo) e na parede do forno (imagem do lado direito).

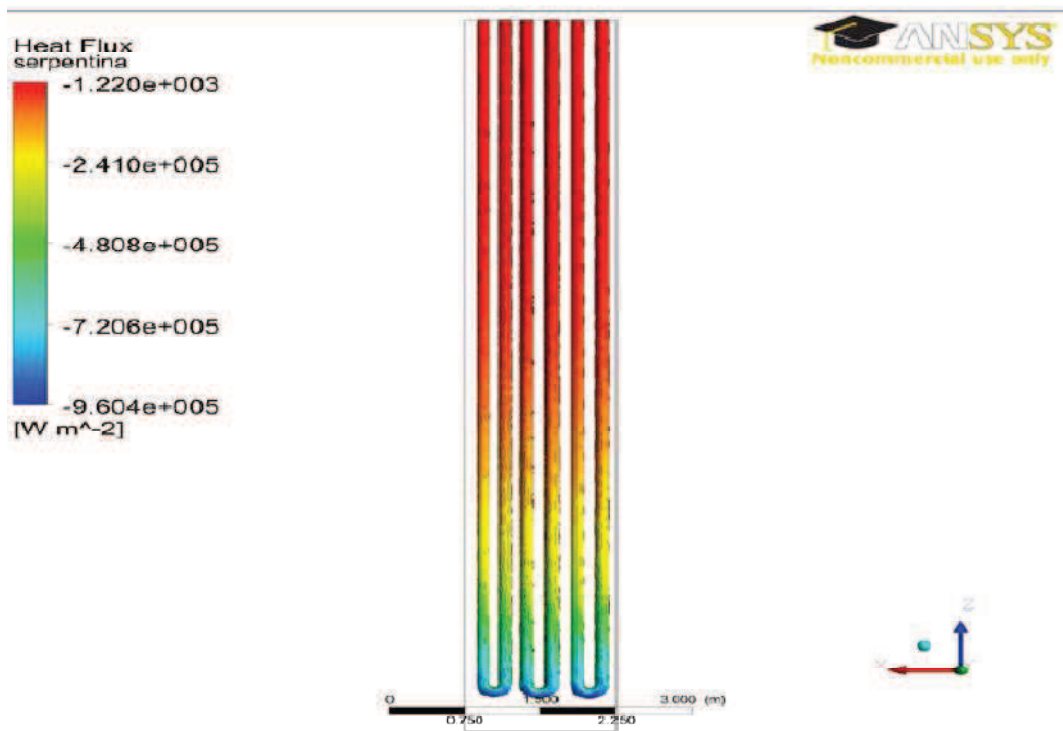


Figura 4.17: Distribuição do fluxo de calor nas paredes do reator tubular.

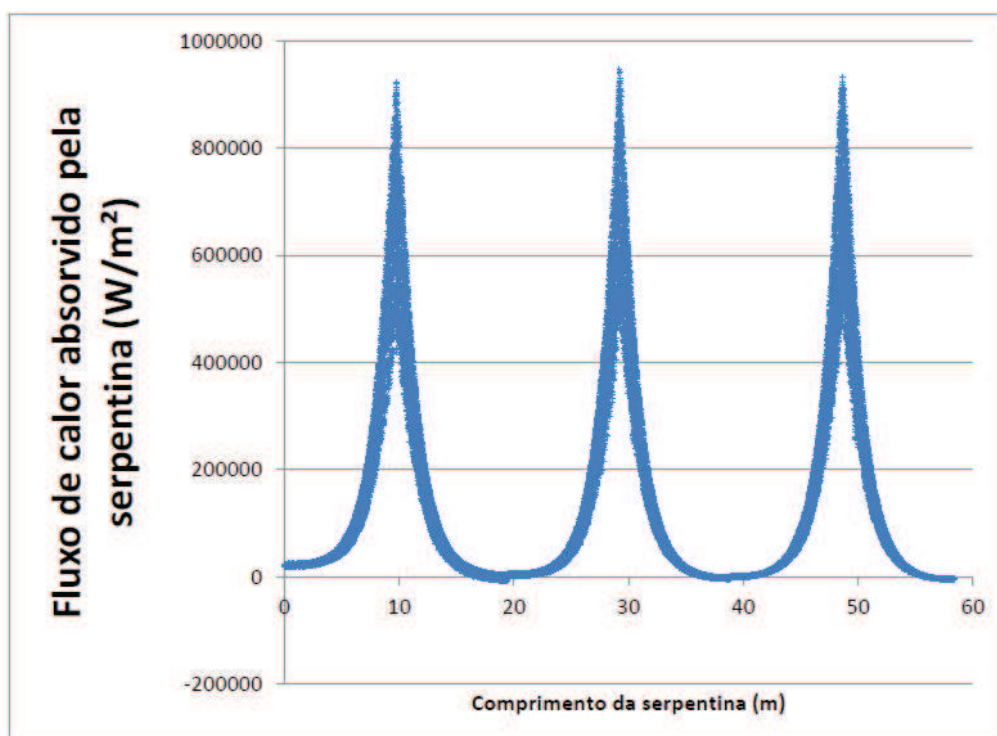


Figura 4.18: Fluxo de calor absorvido pelo reator tubular (serpentina) em função do comprimento.

A figura 4.16 mostra a distribuição de temperaturas no forno, cuja análise mostra que próximo aos queimadores ocorrem as maiores temperaturas, chegando a mais de 3000 K. Elas se mantêm elevadas próximas ao fundo da câmara, um pouco acima das curvas da serpentina, se reduzindo a valores próximos das temperaturas fixadas na serpentina. Na Figura 4.17 é apresentado o fluxo de calor nas paredes da serpentina, onde se verifica um grande fluxo nas curvas da serpentina na região perto dos queimadores, porém um pouco acima destas (perto da metade da serpentina) o fluxo de calor diminui duas ordens de grandeza. Na Figura 4.18 é apresentado um gráfico do fluxo de calor nas paredes da serpentina em função do seu comprimento, onde o comprimento começa na parte de cima da esquerda e termina na parte de cima na direita passando pelos queimadores. Neste gráfico observa-se um pico nos comprimentos onde estão localizadas as curvas e foras destes comprimentos os valores tornam-se muito pequenos.

Na comparação dos resultados obtidos com diferentes modelos de radiação, os modelos Rosseland, P1 e Discrete Ordinates obtiveram convergência, e os perfis de distribuição de temperatura para todos os modelos ficaram parecidos com o mostrado na Figura 4.16, mas as distribuições de fluxo de calor apresentaram discrepâncias entre os modelos. Na Figura 4.17 é mostrado o resultado para o modelo Discrete Ordinates. Os outros modelos mostraram picos de fluxo de calor ainda maiores e regiões onde a serpentina deixava de absorver para liberar calor para o meio. Baseado nestes resultados e no estudo apresentado por Habibi *et al.* (2007) optou-se pelo modelo Discrete Ordinates.

Os resultados para o modelo simplificado do forno mostraram que a distribuição de temperatura não apresentou o comportamento esperado, pois a distribuição de calor era muito intensa perto dos queimadores e muito baixa logo acima das curvas da serpentina. Esperava-se uma distribuição mais uniforme e com variações suaves ao longo da serpentina, concluindo-se que isto é devido ao modelo desconsiderar a transferência por convecção.

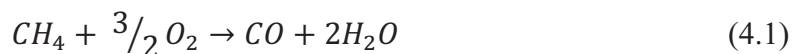
A partir destes resultados verificou-se a necessidade de construção de um modelo do forno com simulação do escoamento de gases no interior da câmara, envolvendo assim transferência de *momentum* e reações de combustão, usando condições de processo típicas do reator real.

4.4.2 Modelagem e simulação do forno com entradas de ar e gás combustível e saída de gases de combustão

Neste novo modelo o objetivo foi obter uma descrição mais realística da distribuição de temperaturas no forno quando comparado ao modelo simplificado anterior.

A geometria foi modificada adicionando alguns detalhes das entradas de gás combustível, entrada de ar e saída dos produtos de combustão. Estes dados de geometria foram obtidos através dos dados de projeto do forno industrial avaliado, e a geometria modificada é mostrada na Figura 4.19. Foram geradas cinco malhas durante as simulações, como mostrado na Tabela 4.2, de forma a analisar a qualidade dos resultados em relação ao refinamento da malha. Começou-se com a malha 1 (mais grosseira) e foram sendo realizados refinamento das malhas com o objetivo de melhorar os resultados. Um exemplo é a malha 4 mostrada em detalhe na Figura 4.20, onde foi necessário refinar a geometria próximo às superfícies devido aos gradientes de velocidade e às entradas de ar e combustível, devido as altas velocidades de entrada estimadas em 6 m/s para o ar e 25 m/s para o combustível.

A composição da entrada de ar foi 23,2% em massa de O₂ e 76,8% de N₂, sendo utilizado um excesso de alimentação de 10% de O₂. A alimentação de combustível foi 100% metano. Para avaliar a combustão foram utilizadas as reações 4.1 e 4.2, apresentadas abaixo. A temperatura de entrada dos reagentes foi de 300 K. Nas condições reais do forno os reagentes entram previamente misturados, porém foi feita uma simplificação no modelo para não simular toda a complexa geometria do queimador: os reagentes entram não misturados e a mistura acontece dentro do forno após a admissão destes. As constantes cinéticas utilizadas foram as disponíveis no banco de dados do CFX.



Os modelos utilizados para as simulações foram: *discrete ordinates* para radiação, *finite rate chemistry* e *eddy dissipation* para combustão e *k-ε* para turbulência. O critério de convergência foi o resíduo RMS menor do que 1×10^{-4} . As simulações requereram de 24 a 80

horas de tempo computacional em um simples CPU, muito mais do que o modelo anterior onde era necessário de 1 a 2 horas.

Para a análise dos resultados foram realizadas em um primeiro momento comparações das distribuições de temperatura e concentração de reagentes e produtos no forno para o resultado de cada malha, e depois foram realizadas comparações de valores das variáveis de interesse (taxa de calor absorvido pela serpentina e temperatura na saída) conforme mostrado na Tabela 4.2. Pode-se verificar pelos resultados da tabela que os valores das variáveis tendem a se tornar constantes com o refinamento da malha.

Tabela 4.2: Malhas geradas, número de elementos de cada malha e alguns resultados usados na comparação da convergência.

Malha	Número de elementos	Taxa de calor absorvido pelo reator (W)	Temperatura de topo da radiação (K)
1	3.492.434	$1,76 \times 10^6$	1349
2	6.197.841	$1,72 \times 10^6$	1365
3	10.379.429	$1,56 \times 10^6$	1415
4	10.529.328	$1,58 \times 10^6$	1421
5	16.223.711	$1,64 \times 10^6$	1406

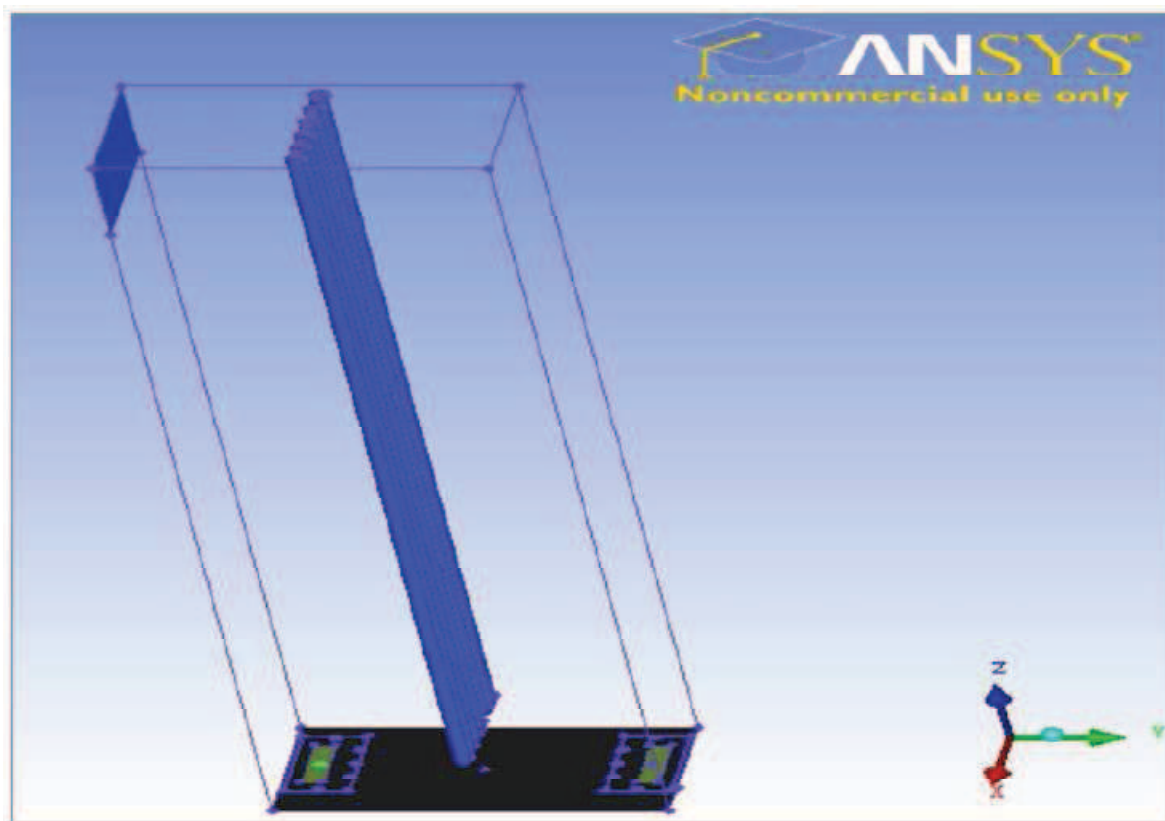


Figura 4.19: Geometria adaptada com as entradas de gás combustível e ar e saída dos produtos da combustão.

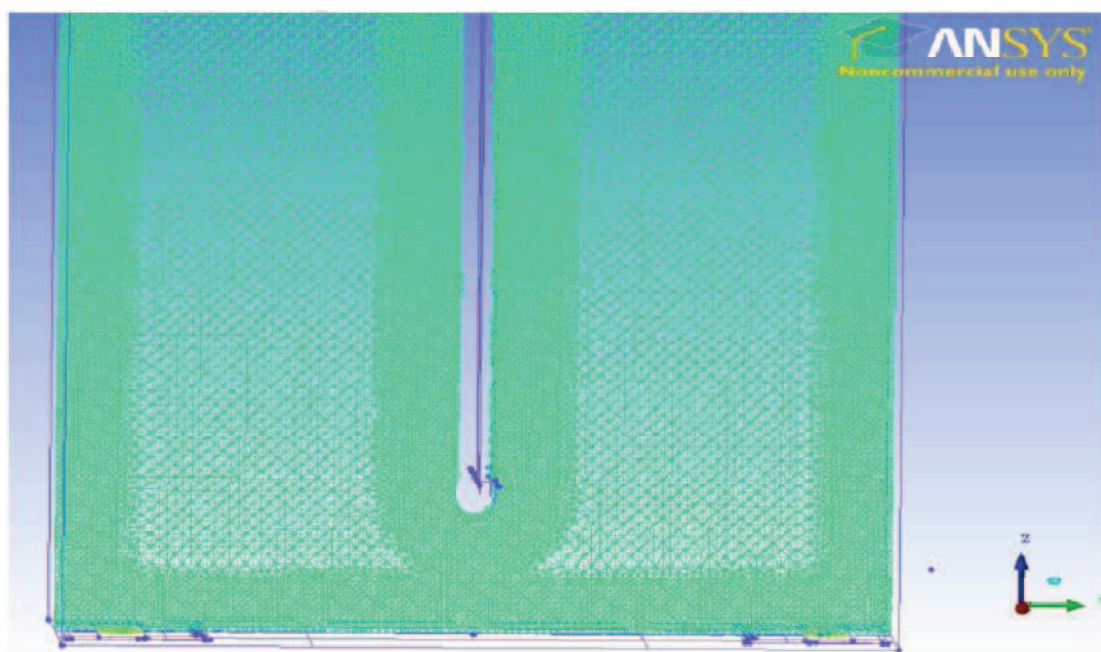


Figura 4.20: Detalhe da malha 4, destacando seu refinamento próximo às paredes e à serpentina.

As Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam os resultados das simulações feitas com a malha 5. A Figura 4.21 mostra a distribuição de temperaturas em dois planos cortando o reator nas direções XZ e YZ. Neste perfil pode-se verificar que os reagentes entram a uma temperatura de 300 K e aumentam a temperatura rapidamente ao entrarem em contato, caracterizando a combustão. A temperatura máxima encontrada é de 1940 K que é próxima da temperatura de chama de CH_4 que é de 1815 K (a 1 atm). Pelos perfis apresentados na Figura 4.22 pode-se verificar a presença da reação de combustão, pois o O_2 é consumido e CO_2 é gerado.

Na Figura 4.23 é apresentada a distribuição de fluxos de calor na serpentina e na Figura 4.24 apresenta-se um gráfico do fluxo de calor de cada volume na superfície da serpentina (cada ponto é o valor da propriedade referente a um volume) em função do comprimento da serpentina.

Os resultados mostram uma distribuição de fluxo de calor uniforme e de acordo com o esperado, porém ainda existem regiões apresentando mudanças bruscas desta propriedade, nas curvas do reator, onde as temperaturas são baixas devido à reação acontecer em uma altura acima destas, isto se deve às condições simplificadas que foram assumidas para os queimadores, o que leva a um atraso da reação de combustão, devido aos reagentes entrarem no forno em uma baixa temperatura e não previamente misturados.

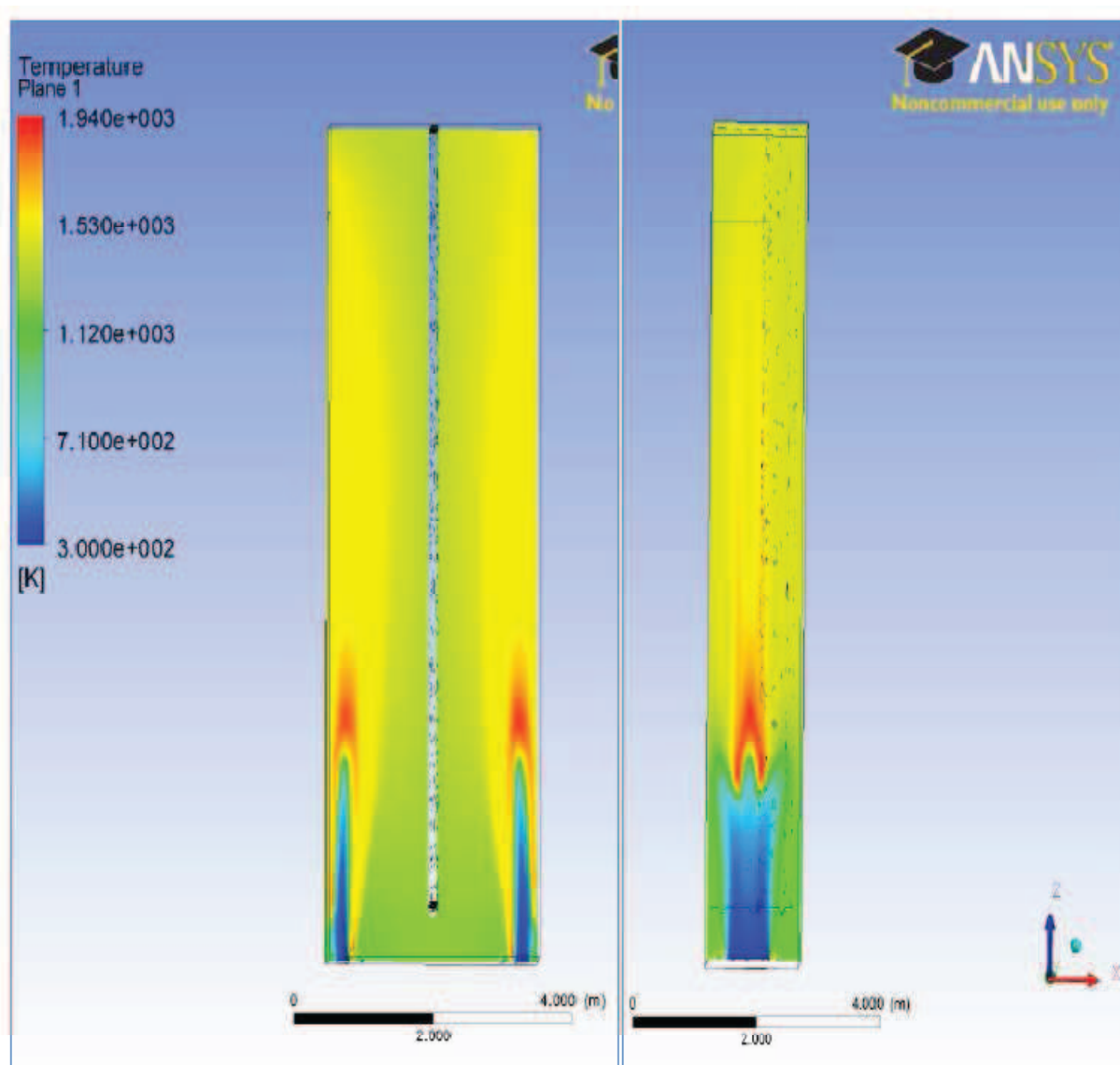


Figura 4.21: Distribuição de temperaturas em planos dentro do forno (plano YZ na imagem à esquerda e XZ à direita). A chama formada pela combustão do metano pode ser visualizada na parte inferior, caracterizada por altas temperaturas.

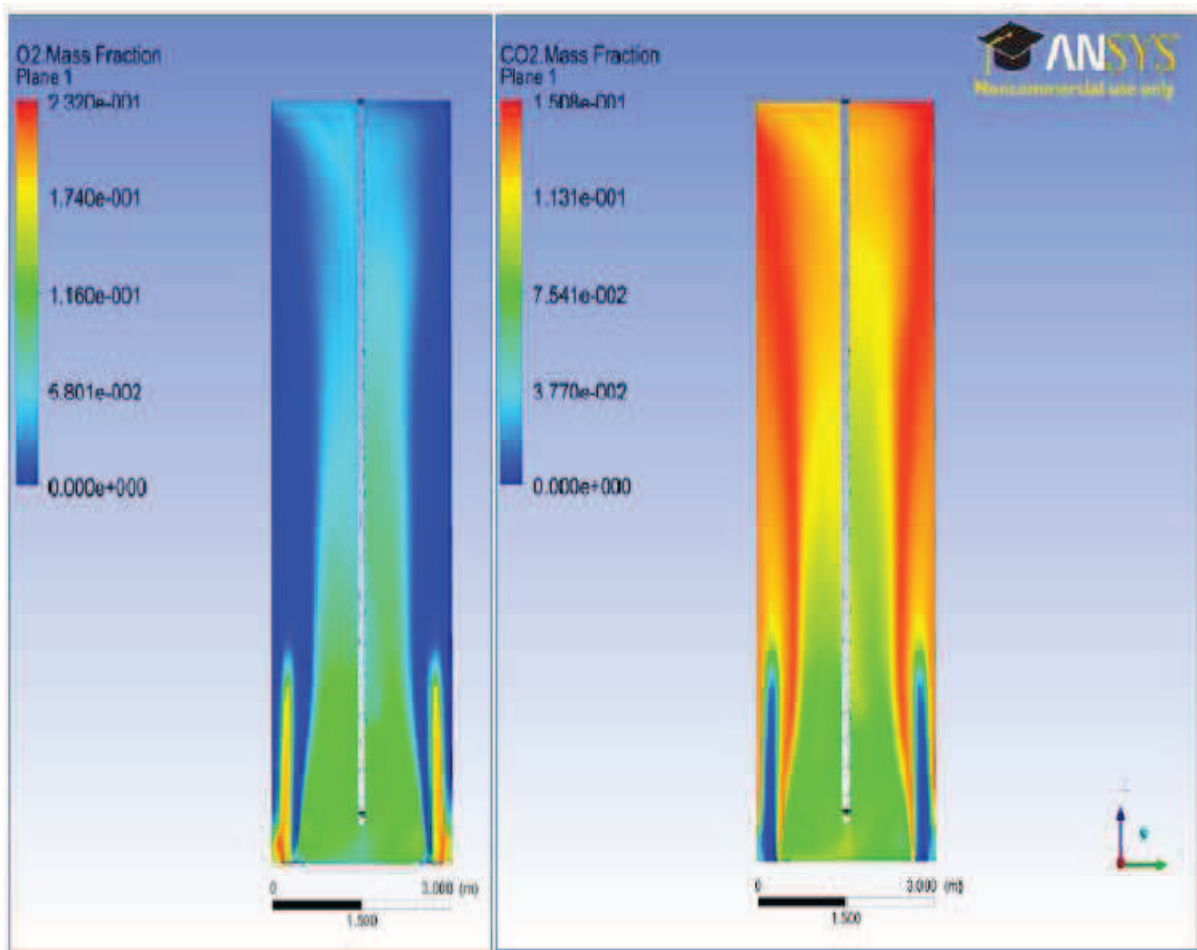


Figura 4.22: Distribuição da concentração de O_2 (à esquerda) e CO_2 (à direita) no plano central.

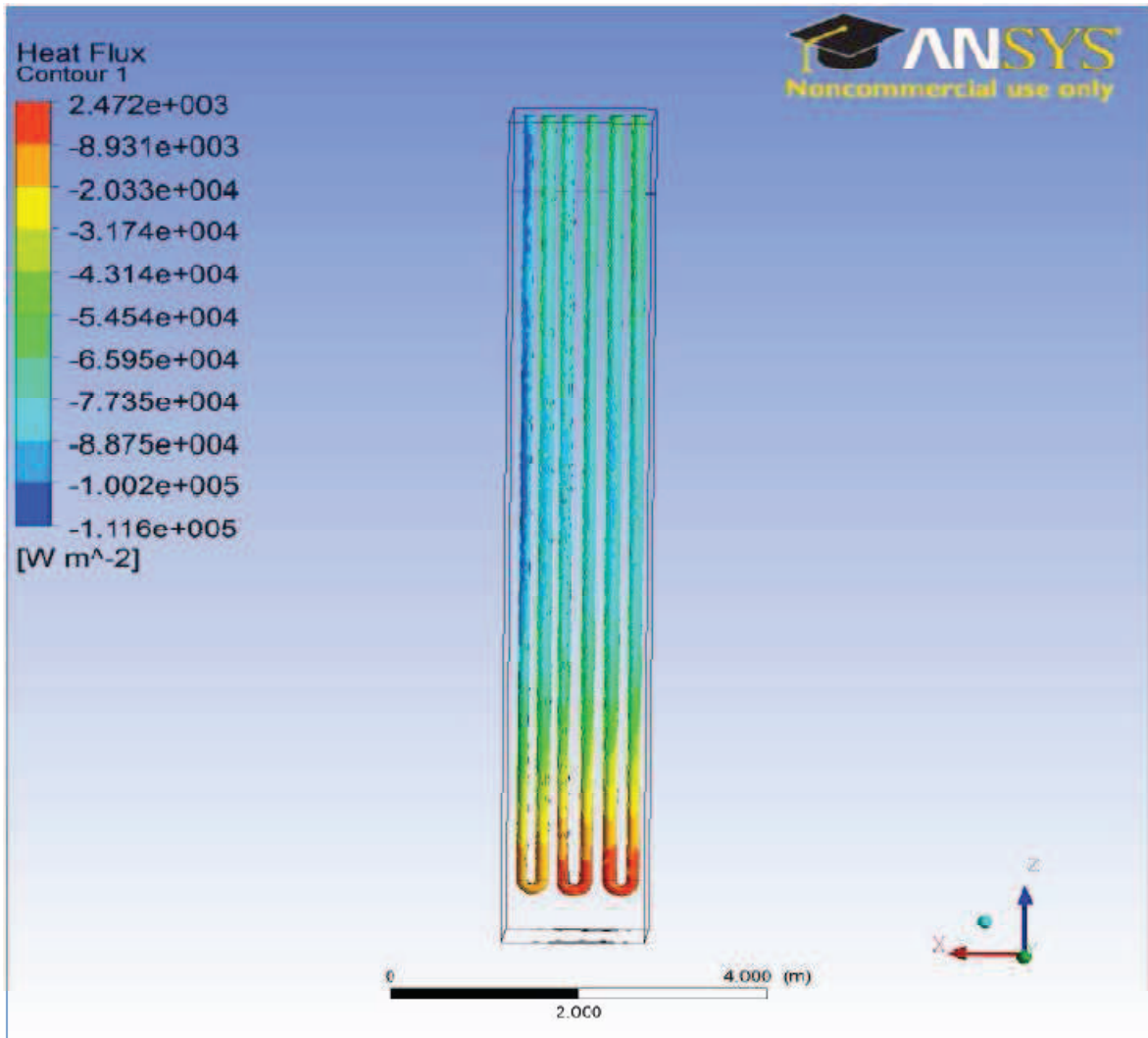


Figura 4.23: Distribuição do fluxo de calor na serpentina, em vermelho parte da serpentina que libera calor.

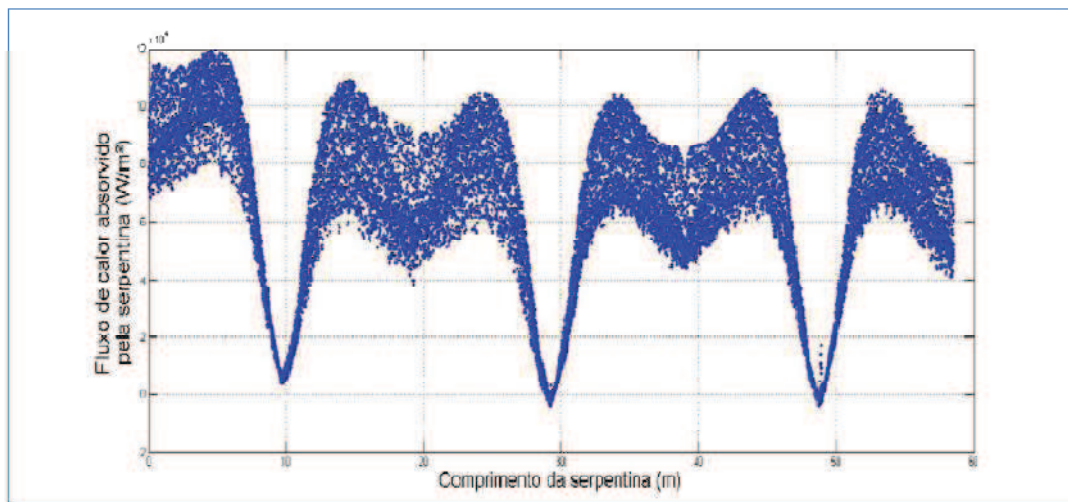


Figura 4.24: Distribuição do fluxo de calor em função do comprimento do reator

Capítulo 5

Conclusões e trabalhos futuros

5.1 Conclusões

Neste trabalho, um reator de craqueamento térmico de etano na presença de vapor de água foi modelado como um reator PFR, através das equações da continuidade, conservação de quantidade de movimento e conservação de energia, acopladas a um modelo cinético apropriado. O modelo foi implementado e resolvido utilizando o simulador de processos EMSO.

O fluxo de calor do forno para o reator para o caso onde a formação de coque foi desconsiderada foi calculada usando a correlação de Dittus-Boelter, onde foi necessário informar o perfil de temperatura externa (TMT) do reator. Os resultados para este caso mostram boa concordância com dados do projeto do forno publicado por PLEHIERS *et al.* (1990) e do projeto e dados de processo do forno industrial avaliado.

A modelagem contendo a cinética de coqueamento, considerando os precursores presentes no modelo de craqueamento proposto, mostrou boa concordância com os dados de projeto do forno industrial. A análise de convergência apontou que o número mínimo de elementos ao qual o reator tubular em questão deve ser discretizado é de 90 elementos.

As simulações realizadas em CFX para avaliação da câmara de radiação e geração de dados para aplicação no modelo construído no EMSO apresentaram bons resultados quando se aplicou uma metodologia de solução mais completa constituída de um modelo para solucionar o problema de transferência de calor por radiação (*Discrete ordinates*), um modelo para avaliar a reação de combustão (*Finite rate chemistry* e *Eddy dissipation*) e um modelo para a turbulência (k- ϵ).

Os modelos desenvolvidos neste trabalho virão a ser de grande utilidade em diversos estudos de interesse prático na planta industrial: *i.* a possibilidade de avaliar o impacto de contaminantes na corrente de etano que alimenta o forno e prever se ocorrerá uma redução do tempo de campanha; *ii.* viabilizar uma otimização dos fornos de etano, buscando operá-los em condições otimizadas de tempo de campanha reduzindo o risco de descoques simultâneos; *iii.* confirmar se reduções de tempo de campanha observados são em função das condições de processo ou se existe algum outro fator que esteja causando desvios em relação às previsões da simulações, *iv.* avaliar possíveis problemas de má distribuição de calor na câmara de radiação.

5.2 Trabalhos futuros

Para os modelos construídos no EMSO e no Ansys CFX, sugere-se a título de trabalhos futuros:

- a) desenvolver uma metodologia simples para transferência dos resultados relativos à distribuição de fluxo de calor ao longo da serpentina obtidos no CFX para serem aplicados ao modelo construído no EMSO na forma de curvas analíticas. Isto permitirá uma melhor e mais detalhada descrição dos fenômenos ocorridos no forno, de modo a levar a melhores previsões do comportamento do sistema sob diferentes condições de processo;
- b) fazer uma análise mais aprofundada dos resultados de rendimentos de pirólise baseado em dados de planta (coleta de amostras no forno durante operação) para avaliar a necessidade de aumentar o número de reações a serem consideradas no modelo;

-
- c) com base no item b) avaliar a necessidade de aumentar o número de reações propostas para o modelo de coqueamento;
 - d) testar outras correlações para o cálculo da perda de carga em trechos retos e também em curvas, melhorando a resposta do modelo e o generalizando para a aplicação com diferentes geometrias de reatores tubulares;
 - e) construir um banco de dados de cinética de reações no EMSO, reduzindo o número de equações a serem escritas, minimizando possíveis erros na programação;
 - f) testar o modelo para outras matérias-primas, tais como propano, GLP e nafta através do desenvolvimento do item e).
 - g) aprofundar as análises do modelo construído no CFX e compará-los com outros dados de planta, de forma a melhorar a descrição do sistema, levando a um melhor entendimento sobre o processo..

Referências Bibliográficas

ANDREWS, A. J.; POLLOCK, L. W. Tube by tube design of light hydrocarbon cracking furnaces using a digital computer. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 125-128, 1959.

ANSYS. **CFX-solver Modeling Guide**. Pennsylvania: Ansys Inc., 2009, p. 264.

BELOHLAV, Z.; ZAMOSTNY, P.; HENRIK, T. The kinetic model of thermal cracking for olefins production. **Chemical Engineering and Processing**, v. 42, p. 461-473, 2003.

CAI, H.; KRZYWICKI, A.; OBALLA, M. C. Coke formation in steam crackers for ethylene production. **Chemical engineering and processing**, v. 41, p. 199-214, 2002.

CHUFU, L.; TONG, Q.; BINGZHEN, C.; LIANG T.; BANGYONG, S.; JICHUN, L. Fluidynamic numerical simulation coupled with heat transfer and reaction in the tubular reactor of industrial cracking furnaces. **International Journal for Numerical Methods in Fluids**, v. 62, p. 355-373, 2010.

DETEMMERMAN, T.; FROMENT, F. Three dimensional coupled simulation of furnaces and reactor tubes for the thermal cracking of hydrocarbons. **Revue de l'Institut Français du Pétrole**, v. 53, p. 181-194, 1998.

DHUYVETTER, I.; REYNIERS, M.; FROMENT, G. F.; MARIN, G. B.; VIENNET, D. The influence of Dimethyl Disulfide on Naphtha Steam Cracking. **Industrial Engineer Chemical Research**, v. 40, p. 4353-4362, 2001.

FRANÇA, F. **Notas de Aula da Disciplina de Radiação Térmica**. Escola de Engenharia, Departamento de pós-graduação em engenharia mecânica, 2012.

FROMENT, G. F. Model discrimination and parameter estimation in heterogeneous catalysis. **AIChE Journal**, v. 21, p. 1041-1057, 1975.

FROMENT, G. R. Review Article number 1: Thermal cracking for olefins production. Fundamentals and their application to industrial problems. **Chemical Engineering Science**, v. 36, p. 1271-1282, 1981.

FROMENT, G.; BISCHOFF, K.; DE WILDE, J. **Chemical Reactor Analysis and Design**. USA: John Wiley and Sons Inc., 3rd edition, 2011, p. 396-399, 427-445.

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

HABIBI, A.; MERCI, B.; HEYNDERICKX, G. J. Impact of radiation models in CFD simulations of steam cracking furnaces. **Computers and Chemical Engineering**, v. 31, p. 1389-1406, 2007.

HEYNDERICKX, G. J.; CORNELIS, G.; FROMENT, G. F. Circumferential tube skin temperature profiles in thermal cracking coils. **AIChE Journal**, v. 38, p. 1905-1912, 1992.

HEYNDERICKX, G. J.; FROMENT, G. F. Simulation and comparison of the run length of an ethane cracking furnace with reactor tubes of circular and elliptical cross sections, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 914-922, 1998.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. Rio de Janeiro: LTC, 5ª edição, 2003, p. 340.

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

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

LINDE GROUP. **Folder the Furnace Company**, 2014.

LUMMUS. **Ethylene Furnace Training Course for Plant Process Engineers**, 2010.

MODEST, M. F. **Radiative Heat Transfer**. USA: Elsevier Science, 1997, p. 270-279.

NIAEI, A.; TOWFIGHI, J.; SANDRAMELI, M. Prediction of furnace run length for the pyrolysis of naphtha by a PC based simulator. **Scientia Iranica**, v. 10, n. 3, p. 287-299, 2003.

PACEY, P. D.; PURNELL, J. H. Propylene from paraffin pyrolysis. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 11, p. 233-239, 1972.

PLEHIERS, P. M.; REYNIERS, G. C.; FROMENT, G. F. Simulation of the run length of an ethane cracking furnace. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 29, p. 636-641, 1990.

PYROTEC, Spyro – Visual EFPS 1.12, 2003.

RAJAN, G.G. **Optimizing Energy Efficiencies in Industry**, USA: McGraw Hill, 2002, p. 12-13.

REYNIERS, G. C.; FROMENT, G. F.; KOPINKE, F. D.; ZIMMERMANN, G. Coke formation in the thermal cracking of hydrocarbons 4. Modeling of Coke Formation in Naphtha Cracking. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 2584-2590, 1994.

ROSSINI, F. D.; **Selected Values of Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds**, Pittsburgh: Carnegie Press, 1953.

SABBE, M. K.; VAN GEEM, K. M.; REYNIERS, M. F.; MARIN, G. B. First principle-based simulation of ethane steam cracking, **AIChE Journal**, v. 57, n. 2, p. 482-496, 2011.

SHELL GLOBAL SOLUTIONS. **Ethylene Furnace Training Course**, 2009.

SMITH, T. F.; SHEN, Z. F.; FRIEDMAN, J. N. Evaluation of coefficients for the weighted sum of gray gases model. **Journal of Heat Transfer**, v. 104, p. 602-608, 1982.

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

STEFANIDIS, G. D.; MERCI, B.; HEYNDERICKX, G. J.; MARIN, G. B. CFD simulations of steam cracking furnaces using detailed combustion mechanisms. **Computers and Chemical Engineering**, v. 30, p. 635-649, 2006.

STONE AND WEBSTERN COMPANY, Olefins training course, 1999.

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.

SUNDARAM, K. M. **Kinetic Modeling of Thermal Cracking as a Basis for Reactor Simulation**, PhD Thesis, Ghent Univ., Ghent, Belgium, 1977.

SUNDARAM, K. M.; FROMENT, G. F. Comparison of simulation models for empty tubular reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 34, p. 117-124, 1979.

SUNDARAM, K. M.; VAN D'AMME, P. S.; FROMENT, G. F. Coke deposition in thermal cracking of ethane. **AICHE Journal**, v. 27, n.6, p. 946-951, 1981.

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

TOWFIGHI, J.; SANDRAMELI, M.; NIAEI, A. Coke formation Mechanisms and Coke Inhibiting Methods in Pyrolysis Furnaces. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 35, n. 10, p. 923-937, 2002.

VAN GEEM, K. M., HEYNDERICKX, G. J., MARIN, G. B. Effect of radial temperature profiles on yields in steam cracking. **AICHE journal**, v. 50, n. 1, p. 173-183, 2004.

VERCAMMEN, H. A. J.; FROMENT, G. F. An improved zone method using Monte Carlo techniques for the simulation of radiation in industrial furnaces. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 23, p. 329-337, 1980.

VRTech, VRTherm Thermodynamic Package, available at www.vrtech.com.br

XU, Q.; CHEN, B.; HE, X. A fast simulation algorithm for industrial naphtha cracking furnaces. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 24, p. 774-782, 2002.

