



## SIMULAÇÃO E ANÁLISE DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ETANO

Talles Caio Linhares de Oliveira; José Jailson Nicácio Alves  
Antônio Tavernard Pereira Neto

Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Química -  
[tallescaio@hotmail.com](mailto:tallescaio@hotmail.com); [jailson@deq.ufcg.edu.br](mailto:jailson@deq.ufcg.edu.br); [tavernard@deq.ufcg.edu.br](mailto:tavernard@deq.ufcg.edu.br)

### RESUMO

Etileno é um dos produtos petroquímicos básicos que constituem a indústria petroquímica tendo como principal via de obtenção o processo de craqueamento térmico de hidrocarbonetos. No presente trabalho um reator industrial de craqueamento utilizando o etano como matéria-prima para produzir etileno foi modelado utilizando balanços materiais por espécie, juntamente com as equações de conservação de energia e momento acoplado a um esquema reacional com cinco reações e oito espécies moleculares. O comportamento das diversas variáveis do processo como: pressão, temperatura, conversão e rendimento ao longo do reator são previstos pelo modelo. Os resultados obtidos estão em concordância com dados industriais disponíveis. O modelo foi usado para investigar o impacto do perfil de temperatura e do diâmetro do reator no processo de craqueamento.

**Palavras-chave:** Craqueamento, Modelagem e Simulação, Petroquímica, Reator, Etileno.

### 1. INTRODUÇÃO

O etileno é um dos principais produtos da indústria petroquímica, sendo um intermediário muito reativo utilizado na produção de plásticos, resinas e fibras. A produção mundial de etileno no ano de 2013 foi de 143 milhões de toneladas [True, 2013]. Craqueamento térmico de nafta, etano ou do propano é a tecnologia mais amplamente utilizada para produção de etileno [Berreni e Wang, 2011].

A escolha da matéria-prima é uma importante decisão do ponto de vista econômico, pois influencia nos custos de operação da planta. Sujeito à disponibilidade, o etano é a melhor matéria-prima, já que apresenta maior rendimento e seletividade de etileno do que matérias-primas mais pesadas e seu processamento é relativamente simples,

envolvendo menores investimentos. [Tarafer et al., 2005]

Craqueamento a vapor é um processo endotérmico onde ocorre a quebra de moléculas grandes em menores. O processo de craqueamento é conduzido em reatores tubulares longos, inserido verticalmente em grandes fornos alimentados a gás.

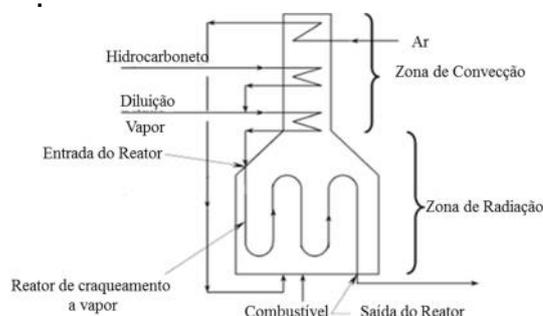


Figura 1: Forno típico para craqueamento a vapor de hidrocarbonetos.

Fonte: Tarafer et al. [2005]



O forno é constituído por duas secções: convecção e radiação como ilustrado pela Figura 1. A matéria prima entra pela secção de convecção de modo que o gás resultante da queima pré-aquece a alimentação antes da sua entrada na secção de radiação. Temperaturas de entrada típicas na zona de radiação estão compreendidas no intervalo de 500-800 °C.

Em um ponto intermediário na secção de convecção, o vapor é introduzido e é pré-aquecido em conjunto com a matéria-prima. O Vapor reduz a pressão parcial de aromáticos de alta massa molecular reduzindo as reações de condensação ajudando a minimizar a deposição de coque nos tubos [Otzisk e Eichman, 2014].

O reator é aquecido por queimadores, levando o gás de processo para a temperatura de craqueamento, que varia de 500 a 900 ° C. A temperatura na saída varia tipicamente 775-885 ° C.

O efluente da zona de radiação é rapidamente resfriado com objetivo de evitar reações indesejadas, sendo comprimido e enviado para uma unidade de separação para a recuperação de etileno e outros produtos, tais como metano, etano, propano, propileno, buteno, e gasolina de pirólise. [McKetta e Wesmantel, 1982]

Este trabalho consiste na modelagem e simulação de um reator industrial de craqueamento de etano, com o objetivo de se obter o comportamento das variáveis de processo como conversão, temperatura e pressão. Posteriormente uma análise da influência da temperatura e das condições de projeto do reator são realizadas.

## 2. MODELAGEM DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO A VAPOR

No desenvolvimento do modelo matemático foram feitas as seguintes considerações:

- I. Desconsiderados os gradientes radiais.
- II. Gás com comportamento ideal.
- III. Sem efeitos na região de entrada hidrodinâmica e térmica.

Apartir dessas considerações, as Equações: 1, 2 e 3, baseadas no modelo proposto por Froment et al. [1990] foram utilizadas na modelagem do processo.

O balanço de massa por componente é dado pela Equação 1.

$$\frac{dF_i}{dx} = \sum_{j=1}^{NR} n_{ij} r_j (Dr)^2 / 4 \quad [1]$$

O balanço de energia para um reator tubular é dado pela Equação 2.

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

O perfil do fluxo de calor na secção de radiação foi representado por uma expressão quadrática em função distância da entrada do reator (x) como mostrado na Equação 3.

$$q(x) = \alpha + \beta \left(\frac{x}{L}\right) + \gamma \left(\frac{x}{L}\right)^2 \quad [3]$$

Sendo  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são coeficientes ajustados a partir de dados industriais fornecido por Froment e Bischoff [1990] com os seguintes valores: 96, -85,91 e 42,955, respectivamente em kW/m<sup>2</sup>.

O balanço de momento é dado pela Equação 4.

$$\frac{dP}{dx} = \frac{\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{M_m}\right) + \left(\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} + Fr\right)}{\left(\frac{1}{M_m P} - \frac{P}{G^2 RT}\right)} \quad [4]$$



O fator de fricção é calculado de acordo com a Equação 5. Para a seção reta o coeficiente da curva ( $\xi$ ) dado pela Equação 6 é nulo, e para a seção curva é calculado de acordo com a Equação 6.

$$Fr = \frac{0.092Re^{-0.2}}{Dr} + \frac{\xi}{\pi R_b} \quad [5]$$

Onde:

$$\xi = \left(0.7 + \frac{0.35 \Lambda}{90^\circ}\right) \left(0.051 + 0.19 \frac{Dr}{R_b}\right) \quad [6]$$

### 3. MODELO REACIONAL

O mecanismo de reação de craqueamento de hidrocarbonetos a vapor para formar etileno pode ser formulado de diferentes maneiras, com reações envolvendo apenas espécies moleculares e com mecanismos envolvendo radicais livres.

O modelo cinético utilizado no presente trabalho para a pirólise do etano apresentado por Froment [1976], consiste de cinco reações envolvendo oito espécies moleculares como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Esquema reacional para o craqueamento do propano

Nº	Reações
I.	$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$
II.	$2C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$
III.	$C_3H_6 \rightleftharpoons C_2H_2 + CH_4$
IV.	$C_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6$
V.	$C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$

Fonte: Froment, [1976].

### 4. DADOS INDUSTRIAIS

A fim de validar o modelo, os dados industriais de Froment e Biscchoff [1990] para um reator de craqueamento mostrado na Tabela 2 foram utilizados na modelagem.

Tabela 2: Dados Industriais

Parâmetro/variável	Valor
Vazão de entrada	0,6277[kg/s]
Pressão de entrada	2,99 [atm]
Pressão de saída	1,2 [atm]
Fator de diluição	0.4*
Temperatura de entrada	680 [°C]
Temperatura de saída	829 [°C]
Comprimento total do tubo	95 [m]
Número de tubos retos**	10
Número de curvas***	10
Raio das Curvas	0,178 [m]
Diâmetro do reator	0,108 [m]

\*[kg de  $C_2H_6$ /kg de  $H_2O$ ]; \*\* 8,941 m (cada tubo); \*\*\*0,559 m (cada curva)

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 ilustra a evolução da conversão ao longo do reator, uma conversão de 60% é alcançada na saída.

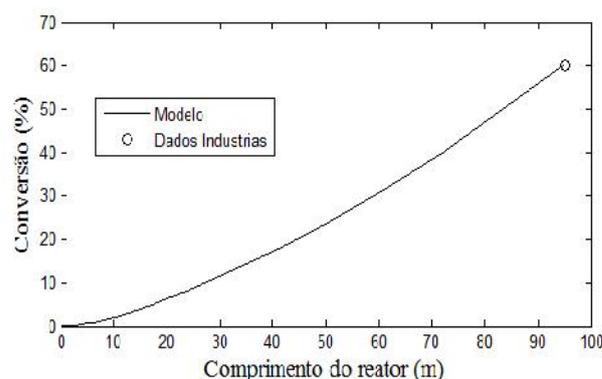


Figura 2: Perfil de conversão ao longo do reator.

A Figura 3 ilustra o perfil de temperatura do gás. Observa-se que o gás é aquecido rapidamente no início, até os dez metros iniciais do reator onde não ocorrem reações. A partir deste ponto a temperatura aumenta lentamente porque a maior parte do calor é utilizado no craqueamento térmico de etano.

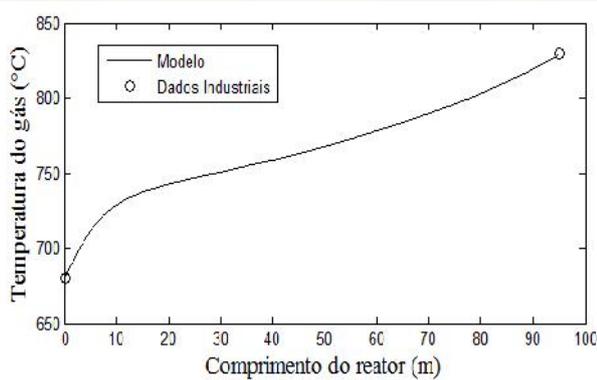


Figura 3: Temperatura do gás ao longo do reator

O etano entra no reator a aproximadamente 650 °C e o craqueamento inicia-se de forma significativa para temperaturas acima de 700 °C como pode-se ser observado na Figura 4.

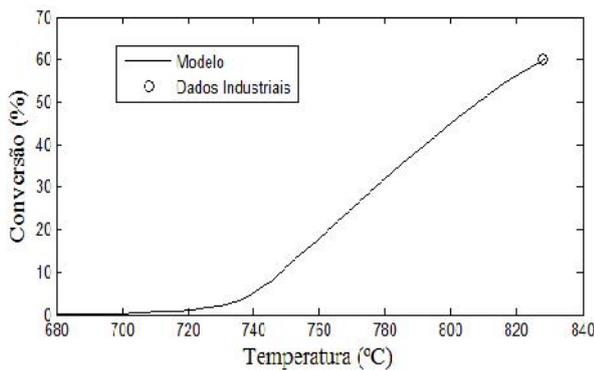


Figura 4: Conversão de etano versus temperatura do gás.

A queda de pressão ao longo do reator apresentada na Figura 5 deve-se a percas de cargas distribuídas ao longo do reator e a percas de cargas localizadas devido às mudanças de direções consequências das diversas curvas presentes no reator, cada degrau corresponde a uma curva em formato U.

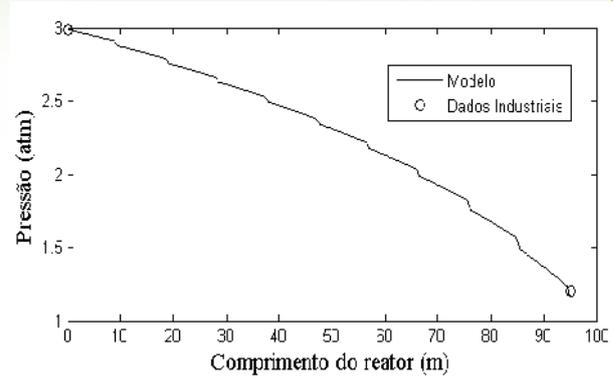


Figura 5: Pressão ao longo do reator.

### 5.1. Impacto do perfil de temperatura

O objetivo deste estudo é compreender o impacto do perfil de temperatura do gás sobre o desempenho do processo.

A temperatura do gás na saída do processo (ou seja, Temperatura de Saída do Reator - TSR) será usada como uma variável para avaliar os rendimentos do etileno ( $C_2H_4$ ), propeno ( $C_3H_6$ ) e metano ( $CH_4$ ) assim como a conversão global do processo. O intervalo da TSR escolhido para o estudo é de 829 °C até 944 °C baseado em estudo realizado por Tarafder et al., [2005].

Os perfis de temperatura do gás para as diferentes TSRs são ilustrados na Figura 6, sendo obtidas a partir de variações na carga térmica do reator.

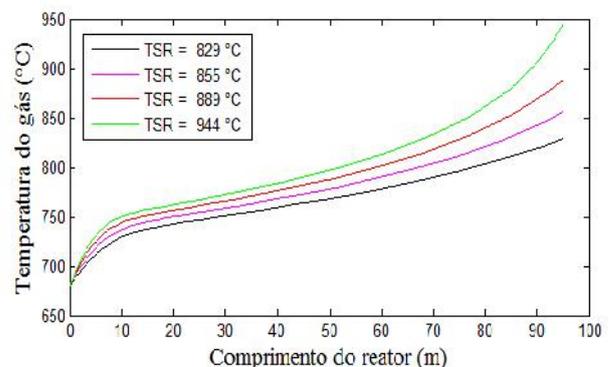


Figura 6: Perfis de temperatura do gás.

A Figura 7 ilustra as conversões obtidas para as diferentes TSRs, o aumento da temperatura acarreta em uma



elevação da conversão, isso ocorre devido as reações de craqueamento serem altamente endotérmicas.

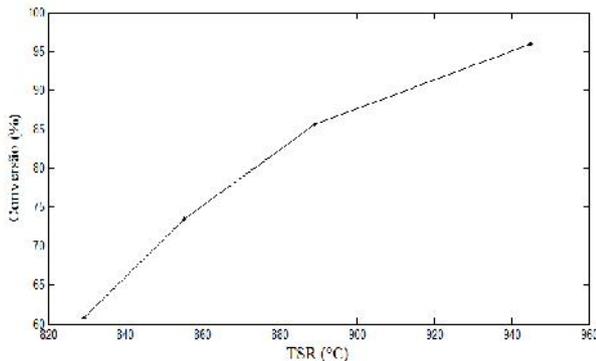


Figura 7: Conversão global do sistema para diferentes TSRs.

As Figuras 8, 9 e 10 mostram os rendimentos do etileno, propeno e metano respectivamente na saída do reator para diferentes TSRs. Os resultados mostram que ocorre uma redução no rendimento do etileno e propeno, sendo mais acentuada para o etileno em torno de 2% como observado na Figura 8.

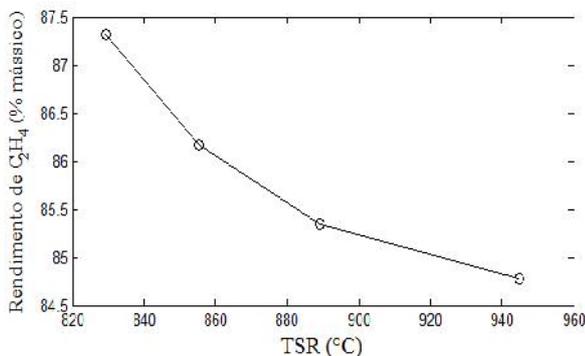


Figura 8: Rendimento de etileno para diferentes TSRs.

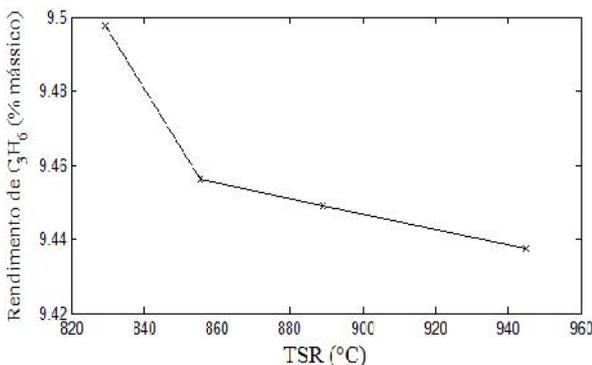


Figura 9: Rendimento do propeno para diferentes TSRs.

Em contrapartida o rendimento do metano apresenta um aumento de aproximadamente 0,5 % alcançando valor máximo de 2,9 % para uma TSR igual 944 °C como mostrado na Figura 10.

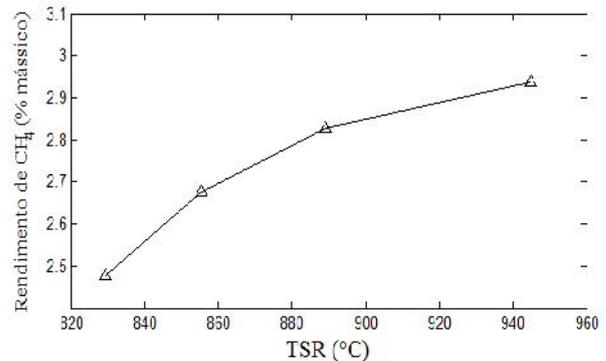


Figura 10: Rendimento do metano para diferentes TSRs.

### 5.1. Análise de projeto do reator

Com o objetivo de se avaliar a influência das condições de projeto do reator foi realizada uma análise de sensibilidade no diâmetro do PFR variando de 10,8 cm para 12,8 cm (aumento de 18,5%), os resultados mostraram um aumento na conversão de 60 % para 77% na saída do reator como observado na Figura 11.

O aumento da conversão causado pelo aumento no diâmetro do reator ocorre devido ao aumento no tempo de residência do PFR (aumentando de 1,6 s para 1,9 s) tendo assim o reagente um maior tempo de craqueamento no interior do reator.

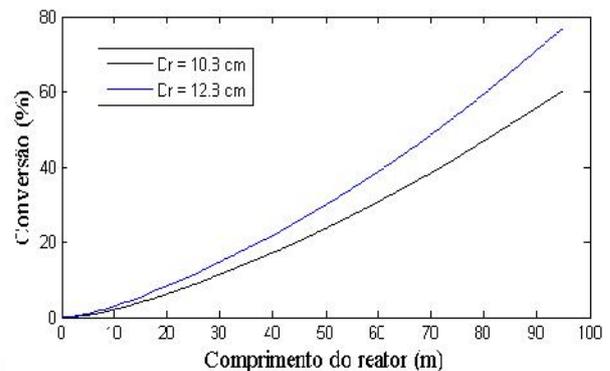


Figura 11: Perfil de conversão ao longo do reator para diferentes diâmetros.



Nos primeiros metros (0-8m) do reator a um leve aumento de temperatura em relação ao diâmetro original como observado na Figura 12, isso ocorre devido ao fluido ter um maior tempo de aquecimento.

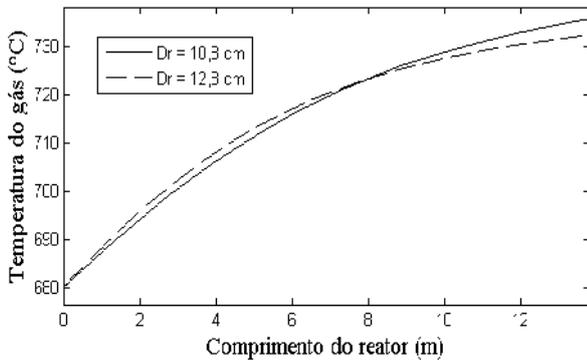


Figura 12: Temperatura do gás no início do reator para diferentes diâmetros.

A partir dos oito metros iniciais a um declínio da temperatura em relação ao diâmetro original como ilustrado na Figura 13, esse fato acontece devido a um maior consumo de energia por parte das reações.

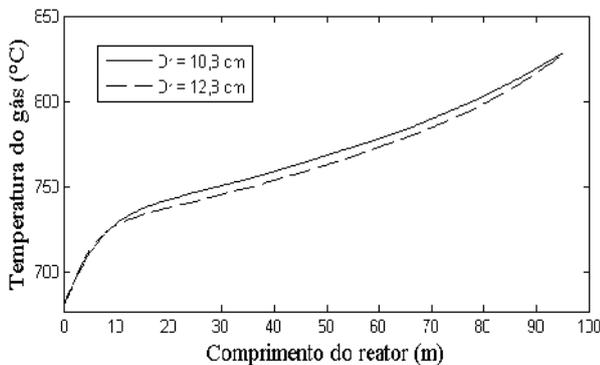


Figura 13: Temperatura do gás ao longo do reator para diferentes diâmetros.

O aumento do diâmetro do reator causa uma redução no rendimento de etileno no processo como mostrado na Figura 14, como também ocorre uma elevação na conversão (Figura 11), assim um acréscimo nas dimensões do reator causa um favorecimento da produção de subprodutos.

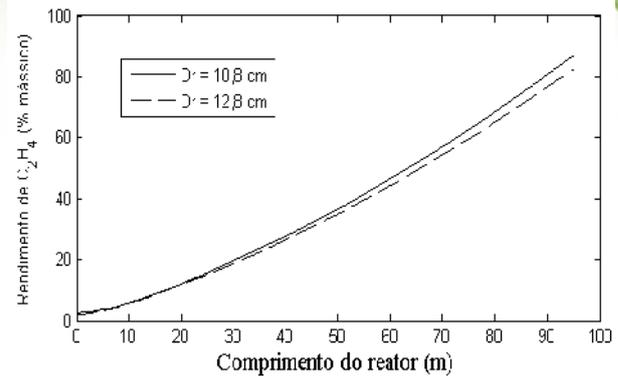


Figura 14: Rendimento de etileno para diferentes diâmetros.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho a modelagem e simulação do craqueamento do etano implementado no software Matlab<sup>®</sup> foi realizada com sucesso.

O modelo mostrou-se capaz de representar o fenômeno que ocorre no craqueamento do etano, fornecendo o comportamento das diversas variáveis envolvidas no processo como: rendimento, temperatura e pressão.

A avaliação de diferentes perfis de temperatura mostrou que a operação em faixas de temperaturas mais elevadas proporciona um ganho na conversão, porém diminui a quantidade de etileno produzida sendo este o principal produto desejado, mostrando-se ser inviável.

Uma análise de sensibilidade no projeto do reator utilizando o diâmetro como variável foi realizada com êxito, sendo observado que um aumento do volume do reator para as condições de operações utilizadas na simulação acarreta em um decréscimo no rendimento do processo em relação ao produto principal.

O modelo pode ser utilizado para otimizar o processo de craqueamento de etano para diversas condições de alimentação e de funcionamento.



## 5. AGRADECIMENTOS

O primeiro autor agradece a CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa durante a realização deste trabalho.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Berreni, M.; Wang M. **Modelling and dynamic optimization of thermal cracking of propane for ethylene manufacturing.** Computers & Chemical Engineering Vol.35, n° 12, 2011, p. 2876-2885.

Froment, G. F.; Bischoff, K. B. **Chemical Reactor Analysis and Design;** John Wiley & Sons: New York, 1990.

Froment, G. F.; Van de Steene, B. O.; Van Damme, P. S.; Narayanan, S.; Goossens, A. G. **Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures.** *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, V.15, p.495, 1976.

McKetta, J., Wesmantel, G. E. **Encyclopaedia of Chemical Processing and Design;** Eds.; John Wiley and Sons: New York, p. 46, 1982.

Otzisk, B.; Eichman, C., **Discuss Methods for Reducing Coke Formation in Ethylene Production,** Hydrocarbon Engineering Magazine, V. 19, n° 07, 2014.

Tarafder, A.; Lee, B. C. S.; Ray, A. K.; Rangaiah, G. P. **Multi-objective Optimization of an Industrial Ethylene Reactor Using a Nondominated Sorting Genetic Algorithm,** *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 44 , p. 124-141, 2005.

True, W. R., **Global ethylene capacity poised for major expansion,** Oil and Gas Journal, V.111, n° 7, 2013.

## 6. NOMECLATURA

$C_{pi}$	Capacidade calorífica a pressão constante. (kJ/kgK)
$D_r$	Diâmetro interno do reator. (m)
$F_i$	Vazão molar. (kmol/s)
$n_{ij}$	Coefficiente estequiométrico. (-)
$Fr$	Fator fricção. (m <sup>-1</sup> )
$R_b$	Raio de curvatura. (m)
$G$	Fluxo mássico. (kg/m <sup>2</sup> s)
$L$	Comprimento total do reator. (m)
$M_m$	Massa molecular média. (kg/kmol)
$NR$	Número de reações. (-)
$P$	Pressão. (atm)
$PFR$	Plug Flow Reactor. (Reator Tubular)
$Q$	Fluxo de calor. (kW/m <sup>2</sup> )
$R$	Constante dos gases ideais. (J/molK)
$Re$	número de Reynolds. (-)
$T$	Temperatura Interna do Reator. (°C)
$TSR$	Temperatura de Saída do Reator. (°C)
$x$	Distância da entrada do reator. (m)
$\Lambda$	Ângulo de curvatura, igual a 180. (°)
$\Delta H_j$	Entalpia de reação. (kJ/kmol)
$\xi$	Fator de curvatura. (-)
$\alpha$	Parâmetro fluxo de calor. (kW/m <sup>2</sup> )
$\beta$	Parâmetro fluxo de calor. (kW/m <sup>2</sup> )
$\gamma$	Parâmetro fluxo de calor. (kW/m <sup>2</sup> )