



## SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA PIRÓLISE DO 1,2-DICLOROETANO

Talles Caio Linhares de Oliveira; José Jailson Nicácio Alves  
Antônio Tavernard Pereira Neto; Heleno Bispo da Silva Junior

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

### RESUMO

A produção do monômero cloreto de vinila um produto petroquímico intermediário é realizada comercialmente em larga escala através da decomposição térmica do 1,2-dicloroetano em reatores tubulares inseridos em fornos industriais. O presente trabalho consiste de um modelo pseudo-dinâmico unidimensional, com um esquema reacional simplificado envolvendo seis reações e oito componentes sendo o surgimento do coque atribuído à formação de acetileno por reações paralelas. O modelo possibilita prever o tempo de operação e os efeitos indesejados causados pela adesão do coque na parede interna do reator. Os perfis de pressão, temperatura e conversão assim como a formação de coque mostraram-se está em concordância quando comparados com dados industriais. A não idealidade do gás é considerada na modelagem do reator.

**Palavras-chave:** Pirólise, Simulação, Reator Tubular, Coque, 1,2-Dicloroetano.

### 1. INTRODUÇÃO

O monômero cloreto de vinila (MVC) é a matéria prima de base muito importante para a fabricação de policloreto de vinila (PVC) utilizado para uma grande variedade de finalidades na indústria, a formação deste polímero é conseguida principalmente através do processo de pirólise de 1,2-dicloroetano (EDC).

O MVC é obtido por meio de decomposição térmica do EDC em fornos industriais. Estes fornos operam com uma conversão de EDC na faixa de 50-60%, e com uma seletividade de 99% de MVC, com tempos de residência de 10-30s, temperaturas na fase gasosa na faixa 250-500 °C.

Um forno de pirólise de EDC, como ilustrado pela Figura 1, consiste de uma grande fornalha isolada revestida com

tijolos refratários e com queimadores montados nas paredes laterais para conseguir a temperatura de operação desejada. O fluxo de EDC passa através de tubos de aço inoxidável inseridos no interior da fornalha onde ocorre as reações produzindo MVC, HCl e subprodutos.



Figura 1: Vista interna do forno.  
Fonte: Oliveira [2014].



A reação global que descreve este processo é dada por:



No entanto, a cinética da reação descrita acima envolve centenas de reações envolvendo radicais livres. Mas, apenas um número limitado delas são responsáveis pela maior parte do fluxo molar do sistema, as reações secundárias são as de maior interesse do ponto de vista químico e causam a maioria dos problemas nos reatores industriais. Apesar de menos de 1% de massa de EDC ser perdida devido à formação de subproduto nas reações, a pequena fração de subprodutos provoca deficiências graves no próprio processo de pirólise, bem como em processos a jusante [Borsa, 2001].

O coque é um dos subprodutos que causa maior preocupação no processo, ele deposita-se internamente ao longo das serpentinas do reator, a formação de coque provoca três principais ineficiências no processo: A primeira é que camada de coque depositado sobre as paredes do tubo diminui o coeficiente de transferência de calor, o que requer uma temperatura mais elevada na fornalha para manter conversão de EDC ao nível desejado, a segunda é que a camada de coque diminui lentamente a área da seção transversal dos tubos e provoca um aumento na queda de pressão e finalmente as partículas de coque arrastadas no gás precisam ser removidas da corrente de líquido, após o passo de arrefecimento do gás para evitar entupimento e outros problemas nas operações unitárias à jusante [Borsa, 2001].

A experiência mostra que paradas regulares com duração de vários dias são inevitáveis a cada 1-2 anos de operação para limpeza do reator [Reinhard, 2009].

## 2. REVISAO BIBLIOGRAFICA

Ranzi et al. [1992] apresentaram os resultados da simulação da pirólise de 1,2- dicloroetano com o esquema cinético acoplado a um modelo de forno e conveniente técnicas matemáticas. O modelo foi utilizado como um ponto de partida para o estudo de diferentes sistemas de reação, tanto em termos de criação de novos reatores de pirólise de EDC e também da avaliação do efeito de eventuais aditivos.

Borsa [1999] em seu trabalho de tese propõe um modelo cinético envolvendo 71 espécies moleculares, 64 espécies radicais e 818 reações, um reator de quartzo em escala de laboratório é usado com a finalidade de compreender a formação de coque e subprodutos, resultados experimentais obtidos mostraram a não influencia da superfície metálica do reator como catalisador da formação de coque.

Ki Yong Lee [2002] realizou simulações numéricas da pirólise do EDC, um modelo cinético envolvendo 44 espécies e 260 reações foi implementado com o objetivo de entender melhor o processo de produção do MVC. As concentrações de EDC, MVC e HCl previsto por este mecanismo estão em boa concordância com resultados obtidos a partir de experimentos de laboratório e em escala comercial. O mecanismo é encontrado pode prever com precisão a conversão de EDC e a produção de subprodutos, variando os intervalos de temperatura de pirólise, tempo de residência, e a pressão que tem impacto sobre o craqueamento do 1,2- dicloroetano.

Berreni e Wang [2011] realizaram a simulação e otimização dinâmica de um reator de craqueamento de propano obtendo um aumento de 13.1% no lucro para um ano de operação.



### 3. MODELAGEM MATEMÁTICA

No desenvolvimento do modelo 1-D foram feitas as seguintes considerações:

1. Gradiente radial desprezível (ou seja, variação somente ao longo do eixo Z).
2. Só existe gás no interior do PFR.
3. Todas as reações de craqueamento ocorrem no reator tubular.
4. Sem efeitos na região de entrada hidrodinâmica e térmica.
5. Radiação é considerado o único mecanismo de transferência de calor para aquecimento do reator.

#### 3.1. Balanço Material

Um balanço de material por componente em estado estacionário é escrito como se segue:

$$\frac{dF_i}{dz} = \sum_{j=1}^{NR} n_{ij} r_j (Di - 2\delta)^2 / 4 \quad [2]$$

A concentração molar é calculada por:

$$C_i = \frac{F_i}{\sum_{i=1}^{NC} F_i} \left( \frac{P}{ZRT} \right) \quad [3]$$

O fator de compressibilidade Z é usado para corrigir a não idealidade da fase gasosa devido a alta faixa de pressão de operação (21-19 atm), para isso a correlação de Pitzer para o segundo coeficiente do virial [Van Ness, 2011] dada pela Equação 4 foi utilizada.

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 \quad [4]$$

Sendo  $Z^0$  e  $Z^1$  funções da temperatura e pressão reduzidas.

O esquema de reação utilizada neste estudo assume que as reações são elementares. As constantes de velocidades das reações são determinadas de acordo com lei de Arrhenius [Fogler, 2009].

$$r_i = A_i e^{-E_{aj}/RT} C_i^n \quad [5]$$

A taxa de formação coque é dada por:

$$r_c = k_c C_{C_2H_2} \quad [6]$$

Quanto à espessura do coque, é determinada como a seguir:

$$\delta = \frac{r_c \Delta t}{\rho_c} \quad [7]$$

#### 3.2. Balanço de energia

O Balanço de energia no estado estacionário no reator tubular em relação ao comprimento pode ser escrito como:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{NC} F_i C_{pi}} \left( Q\pi(Di - 2\delta) + \frac{(Di - 2\delta)^2}{4} \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j) r_j \right) \quad [8]$$

A fase gasosa, a espessura do coque, a espessura do tubo e a radiação emitida pelas paredes pode serem expressas como resistências térmicas  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$ , respectivamente [Incropera et al., 2007]. A transferência de calor total pode ser escrita como:

$$Q = \frac{T_a - T}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4} \quad [9]$$

Onde:

$$R_1 = \frac{1}{(Di - 2\delta) h_i \pi L} \quad [10]$$

$$R_2 = \frac{\ln(Di/Di - 2\delta)}{2\lambda_c \pi L} \quad [11]$$



$$R_3 = \frac{\ln(D_r/D_i)}{2\lambda_a\pi L} \quad [12]$$

$$R_4 = \frac{1}{h_r\pi D_r L} \quad [13]$$

### 3.3. Balanço de momento

O Balanço de momento no estado estacionário é determinado como a seguir (Froment, 1979):

$$\left(\frac{1}{M_m P} - \frac{P}{G^2 RT}\right) \frac{dP}{dz} = \frac{d}{dz}\left(\frac{1}{M_m}\right) + \left(\frac{1}{T} \frac{dT}{dz} + Fr\right) \quad [14]$$

Onde:

$$Fr = \frac{0.092 Re^{-0.2}}{Di - 2\delta} + \frac{\xi}{\pi R_b} \quad [15]$$

$$\xi = \left(0.7 + \frac{0.35 \Lambda}{90^\circ}\right) \left(0.051 + 0.19 \frac{Di - 2\delta}{R_b}\right) \quad [16]$$

### 3.4. Propriedades Físicas

Propriedades físicas como viscosidade dinâmica, densidade de massa e entalpia foram estimadas a partir de correlações em função da temperatura (Yaws, 1999).

### 3.5. Dados Industriais

Os dados industriais de uma planta petroquímica de produção de MVC mostrados na Tabela 1 foram utilizados na modelagem do reator.

Tabela 1: Dados Industriais

Parâmetro/variável	Valor
Vazão de entrada	8,567 [kg/s]
Pressão de entrada	20,32 [atm]
Pressão de saída	18,7 [atm]
Temperatura de entrada	250 [°C]
Temperatura de saída	498 [°C]
Comprimento do tubo	348,45 [m]
Raio das Curvas	0,178 [m]
Diâmetro do reator	0,15 [m]

### 3.5. Esquema Reacional

O esquema reacional usado mostrado na Tabela 2 para modelar o reator consiste de cinco reações reversíveis, sendo a reação 1 a de craqueamento de EDC (1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) que fornece o produto principal MVC (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl). A formação de coque na cinética reacional apresentada ocorre devido à presença de acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) sendo esse um dos principais precursores (Mochida, 1996).

Tabela 2: Esquema reacional para o craqueamento de EDC.

Nº	Reações	A <sub>d</sub>	A <sub>i</sub>	E <sub>ad</sub> (cal/mol)	E <sub>ai</sub> (cal/mol)
1	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl + HCl	3.98E13*	300E6**	58000	44000
2	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + HCl	0.5E14*	0.37E9**	69000	40000
3	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Cl <sub>2</sub>	1E13*	-	72000	0
4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ⇌ C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0.15E9**	5E12*	32000	7300
5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → Coque	1.6E14*	-	16706	-

\* [s<sup>-1</sup>] e \*\* [kmol/m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>]

Onde:

A<sub>d</sub> – Fator pré-exponencial da reação direta.

A<sub>i</sub> – Fator pré-exponencial da reação inversa.

E<sub>ad</sub> – Energia de ativação da reação direta.

E<sub>ai</sub> – Energia de ativação da reação inversa.



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 ilustra o perfil de temperatura do gás, respectivamente. Observa-se que o gás é aquecido rapidamente nos primeiros 80 metros do reator onde não ocorrem reações de craqueamento. A partir deste ponto a temperatura aumenta lentamente porque a maior parte do calor é utilizado no craqueamento térmico de EDC.

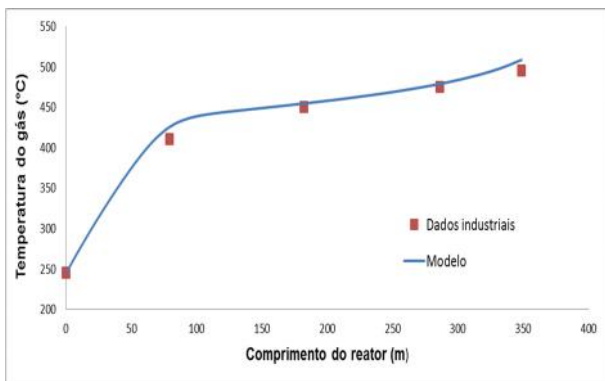


Figura 2: Temperatura do gás ao longo do reator para  $t = 0$  h.

A Figura 3 mostra o perfil de temperatura da superfície do reator.

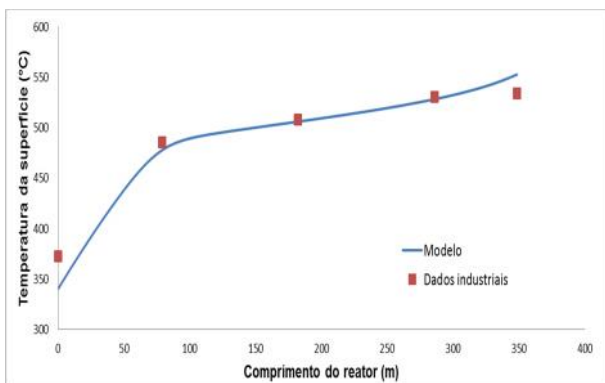


Figura 3: Temperatura da superfície ao longo do reator para  $t = 0$  h.

A pressão ao longo do reator apresentada na Figura 4 deve-se a perda de carga localizada devido às mudanças de direções consequências das diversas curvas presentes no reator e a percas de cargas distribuídas que ocorre devido ao

atrito das partículas de gases entre si e com a parede do reator.

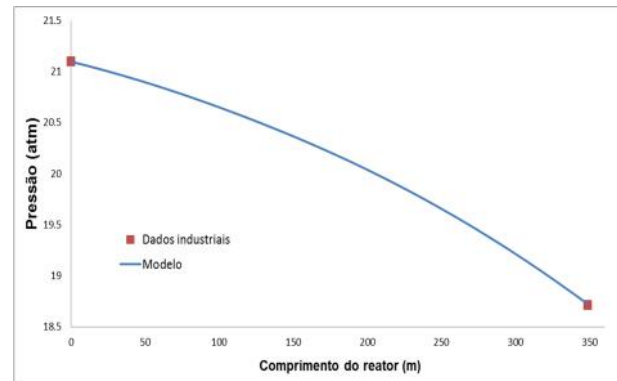


Figura 4: Pressão ao longo do reator para  $t = 0$  h.

Na Figura 5 a um aumento da queda pressão do reator com o tempo isso ocorre devido a uma redução no diâmetro interno do tubo ocasionado pelo acúmulo de coque. Essa queda de pressão é usada como um dos critérios para a parada do reator.

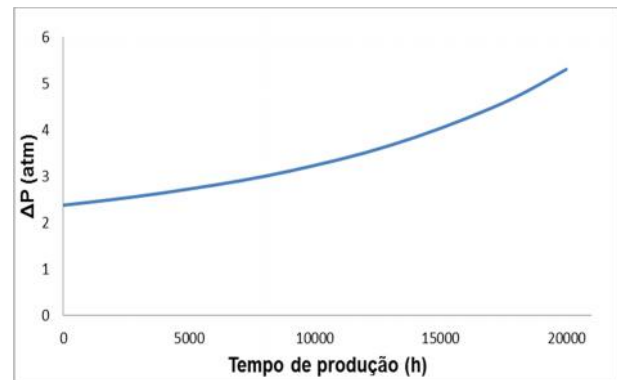


Figura 5: Queda de pressão no reator ao longo do tempo.

O aumento da temperatura da superfície do reator ao longo do tempo como mostrado na Figura 6 deve-se a alta resistência térmica causada pelo acúmulo de coque.

Em fornos de craqueamento alguns termopares são instalados para monitorar o perfil de temperatura ao longo do reator, para evitar que temperaturas próximas ao ponto de fusão do material de construção do reator sejam alcançadas, O reator em



estudo é feito em aço inox 347H com faixa de fusão em torno de 1400-1425°C.

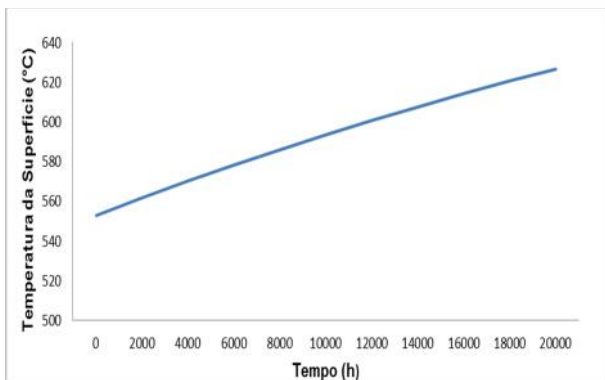


Figura 6: Temperatura da superfície do reator avaliada na saída do reator ao longo do tempo.

O acúmulo de coque ocasiona uma redução no diâmetro (Figura 7) do reator quando a redução chega a um determinado valor é necessária a parada do reator para limpeza realizada por uma combustão controlada com uma mistura de vapor e ar.

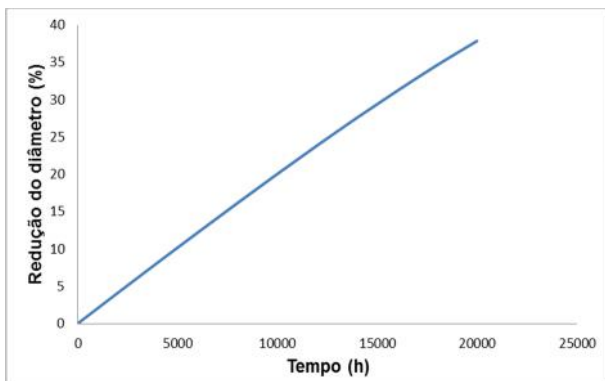


Figura 7: Redução do diâmetro do reator em função do tempo de operação.

A resistência térmica acarretada pela formação de uma camada de coque iniciada em  $L = 200$  m causa um aumento na temperatura da superfície (Figura 6) e conseqüentemente uma diminuição no fluxo de calor fornecido pela fornalha (Figura 9), quando isso acontece na planta é inevitável um aumento da queima de combustível para elevar a temperatura das paredes mantendo assim a conversão desejada.

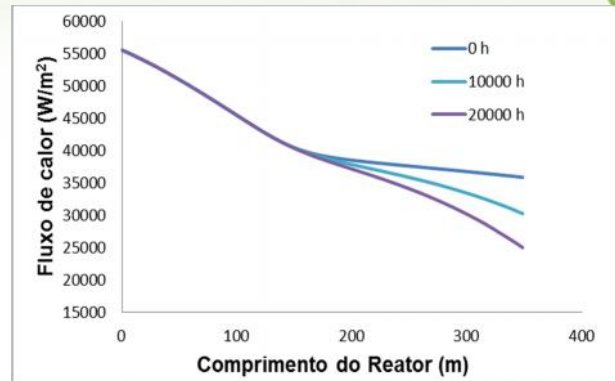


Figura 9: Fluxo de calor fornecido ao reator pelas paredes do forno para diferentes tempos de operação.

O reagente percorrer cerca de 40% do reator até atingir a temperatura de reação e assim iniciar o craqueamento, uma conversão de um pouco mais 50% é atingida como mostrado na Figura 10.

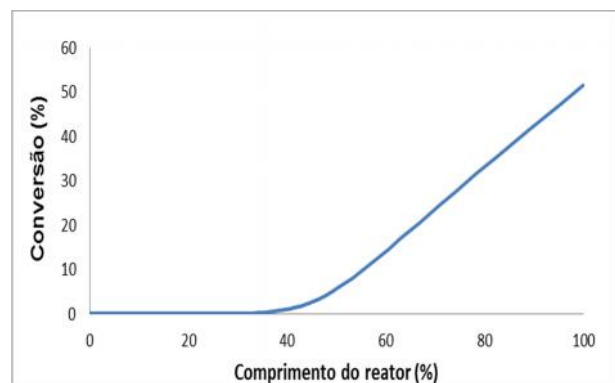


Figura 10: Conversão de EDC versus Comprimento do Reator no início da operação do reator ( $t = 0$  h).

Como o coque se acumula com o tempo de produção, o diâmetro interno é reduzido diminuindo também o tempo de residência, ou seja, o EDC tem menos tempo para reagir no interior do reator e também a camada de coque formada limita a transferência de calor para o reator, estes dois efeitos resultam em uma diminuição na conversão com o tempo de produção como pode ser observado na Figura 11.

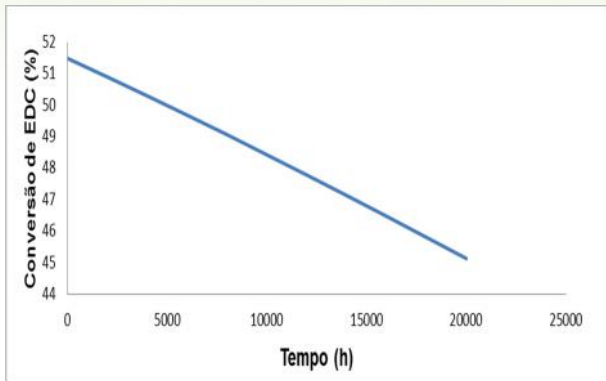


Figura 11: Conversão de EDC versus tempo de operação.

A Figura 12 mostra o efeito da deposição de coque no diâmetro interno do reator para diferentes tempos de operação, em 20000 h que corresponde a um pouco mais de 2 anos de operação tem-se que a redução do diâmetro do reator chega a um valor crítico atingindo 37,8% indicando que uma parada para limpeza deve ser realizada.

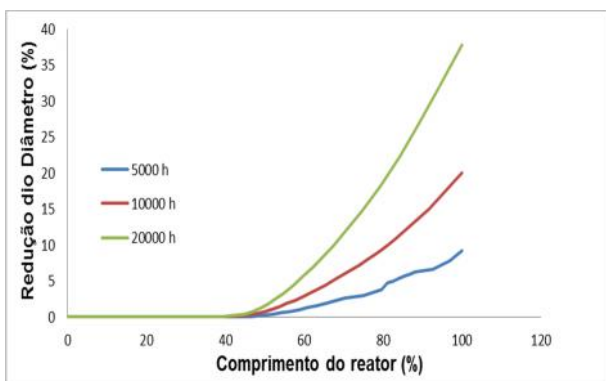


Figura 12: Redução do diâmetro versus Comprimento para diferentes tempos de operação.

O EDC entra no reator a aproximadamente 250 °C e o craqueamento inicia-se de forma significativa para temperaturas acima de 400 °C como pode-se ser observado na Figura 13.

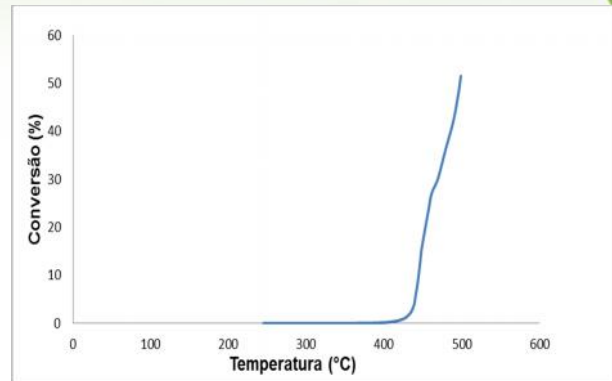


Figura 13: Conversão de EDC versus temperatura interna do reator t = 0h.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a modelagem e a simulação do craqueamento térmico de EDC em um reator tubular foi implementada com êxito no Matlab®. Um modelo 1D pseudo-dinâmico considerando apenas a zona de radiação foi desenvolvido, os resultados obtidos tiveram boa concordância quando comparados com dados industriais disponíveis.

Dados cinéticos envolvendo a reação de formação de coque para o craqueamento do EDC são extremamente difíceis de serem encontrados o que acabou limitando o uso de uma cinética envolvendo mais reações. Outras cinéticas reacionais foram implementadas com um maior número de reações e envolvendo radicais, mas não obteve-se sucesso na representação da formação de coque no reator.

A incorporação de uma correlação no modelo que faz uma correção da não idealidade do gás realizada neste trabalho, não sendo encontrado em nenhum trabalho semelhante na literatura é de extrema importância devido as altas pressões de operação do reator onde o gás não pode ser considerado ideal.

O desenvolvimento do modelo apresentado possibilita simular mudanças no processo sem a necessidade de realização de experimentos em escala de laboratório e piloto reduzindo assim os custos.



## 5. AGRADECIMENTOS

O primeiro autor agradece ao CNPq pelo apoio financeiro concedido durante a realização deste trabalho.

## 6. NOMECLATURA

$A_c$	Fator pré-exponencial para a reação de coque. ( $s^{-1}$ )
$C_{C_2H_2}$	Concentração molar do acetileno. ( $mol/m^3$ )
$C_i$	Concentração molar. ( $mol/m^3$ )
$C_{pi}$	Capacidade calorífica a pressão constante. ( $kJ/kgK$ )
$D_i$	Diâmetro interno do reator. (m)
$D_r$	Diâmetro externo do reator. (m)
$E_a$	Energia de ativação. ( $kJ/kmol$ )
$F_i$	Vazão molar. ( $kmol/s$ )
$F_r$	Fator de fricção. ( $m^{-1}$ )
$G$	Fluxo mássico. ( $kg/m^2s$ )
$h_r$	Coefficiente de transferência de calor por radiação. ( $W/mk$ )
$h_i$	Coefficiente de transferência de calor por convecção. ( $W/mk$ )
$k_c$	Constante de velocidade da reação de formação de coque. ( $1^\circ$ ordem [ $s^{-1}$ ])
$k_j$	Constante de velocidade da reação. ( $1^\circ$ ordem [ $s^{-1}$ ] e $2^\circ$ ordem [ $kmol/m^3s^{-1}$ ])
$M_m$	Massa molecular média. ( $kg/kmol$ )
$n_{ij}$	Coefficiente estequiométrico. (-)
NR	Número de reações. (-)
P	Pressão. (atm)
PFR	Plug Flow Reactor. (Reator Tubular)
Q	Taxa de transferência de calor. (W)
$r_c$	Taxa de coque. ( $kmol/m^3s$ )
R	Constante dos gases ideais. ( $J/molK$ )
$R_1$	Resistência térmica relativa a convecção no interior do reator. ( $K/W$ )
$R_2$	Resistividade térmica em relação condutividade do coque. ( $K/W$ )
$R_3$	Resistividade térmica em relação condutividade da parede do reator. ( $K/W$ )
$R_4$	Resistividade térmica de radiação. ( $K/W$ )
$R_b$	Raio de curvatura. (m)
t	Tempo. (s)
T	Temperatura Interna do Reator. (K)
$T_a$	Temperatura da parede do Forno. (K)
Z	Fator de compressibilidade. (-)
$\omega$	Fator acêntrico. (-)
$\Lambda$	Ângulo de curvatura. ( $^\circ$ )
$\Delta H_j$	Entalpia de reação. ( $kJ/kmol$ )
$\xi$	Fator de curvatura. (-)
$\rho_c$	Densidade do coque. ( $kg/m^3$ )
$\lambda_c$	Condutividade térmica do Coque. ( $W/mK$ )
$\lambda_a$	Condutividade térmica da parede do reator. ( $W/mK$ )
	Espessura da parede de coque. (m)

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Berreni, M.; Wang M. **Modelling and dynamic optimization of thermal cracking of propane for ethylene manufacturing**. Computers & Chemical Engineering V.35, n<sup>o</sup>. 12, p. 2876-2885, 2011.

Borsa, A. G.; Andrew, M. H.; Mckimnon, J. T.; McCormick, R. L. and Ko, G. H. **Coke and Byproduct Formation during 1,2-Dichloroethane Pyrolysis in a Laboratory Tubular Reactor**. Ind. Eng. Chem. Res., V. 40, p. 2428-2436, 2001.

Borsa, A. G.; Herring, A. M.; McKinnon, J. T.; McCormick, R. L.; Yamamoto, S.; Teraoka, Y.; Natori Y. **Characterization of Coke Formed in Vinyl Chloride Manufacture**. Ind. Eng. Chem. Res., V. 38, p. 4259, 1999.

Fogler, H. S., **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 6<sup>a</sup> Edição, LTC, 2009.

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

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

Lee, Ki Yong. **Numerical simulations of the pyrolysis of 1, 2 dichloroethane**. KSME International Journal, V. 16, N<sup>o</sup>.1, p. 102-108, 2002.

Mochida, I.; Tsunawaki, T.; Sotowa, C.; Korai, Y.; Higuchi, K.. **Coke Produced in the Commercial Pyrolysis of Ethylene Dichloride into Vinyl Chloride**. Ind. Eng. Chem. Res., V. 35, 3803–3807, 1996.

Oliveira, T. C. L. **Modelagem e simulação de um reator de**





**craqueamento térmico do 1,2-dicloroetano.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

Ranzi, E.; Dente, M; Rovaglio, M. **Pyrolysis and Chlorination of Small Hydrocarbons.** Chem. Eng. Commun., V.117,p. 17-39, 1992 .

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

Smith, J. M.; Van Ness H. C.; Abbott , M. M.,. **Introdução à termodinâmica da Engenharia**, 7<sup>a</sup> Edição, 2007.

Yaws, C. L.. **Chemical Properties Handbook**, McGraw-Hill, 1999.