

MODELO MATEMÁTICO DA PIRÓLISE DO ETANO EM FORNO TUBULAR

A. Patricia Spilimbergo^a, Andrei V. Fafurin^b, Viktor G. Krioukov^c

^aUNIJUÍ – Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Departamento de Física, Estatística e Matemática, Caixa Postal 560, 98700-000, Ijuí, RS, Brasil, pataspi@unijui.edu.br

^bKSTU – Kazan State Technological University, Department of Automated Data Acquisition and Processing System, PoB 420015, Karl Marx Street, 68, Kazan, Russia, fafurin@kstu

^cKSTU – Kazan State Technical University, Department of Engines of Automobiles PoB 420111, Karl Marx Street, 10, Kazan, Russia, vkrujkov@kai.ru

Palavras Chave: Etano, Pirólise, Forno Tubular, Mecanismo de Reações, Modelo Matemático.

Resumo. Neste trabalho é proposto um modelo matemático para o processo de pirólise do etano em forno tubular de serpentina. O meio reagente é descrito por um mecanismo constituído por 63 reações químicas e 19 espécies. Também se considera a alteração da pressão, da temperatura, da velocidade do fluxo e da absorção do calor pelas reações endotérmicas. Para resolver o sistema de equações resultante, é utilizado o método de spline-integração com o esquema implícito. As simulações foram executadas para as condições de funcionamento de um forno industrial. Os resultados teóricos foram comparados com dados experimentais. As pesquisas numéricas mostraram que com o aumento da temperatura no forno, na saída cresce a taxa de conversão do etano para o etileno, mas também ocorre aumento das frações do metano e do acetileno.

1 INTRODUÇÃO

O processo de pirólise do etano é utilizado na petroquímica para produzir o etileno (C_2H_4), que é o principal componente na produção do polietileno (Albright et al., 1983; Prior e Lopes, 2000). Para isto, existem grandes plantas industriais e nestas plantas a pirólise ocorre em forno tubular de radiação (Figura 1), que inclui: tubo de serpentina (1), tela irradiante (2), maçaricos de gás (3).

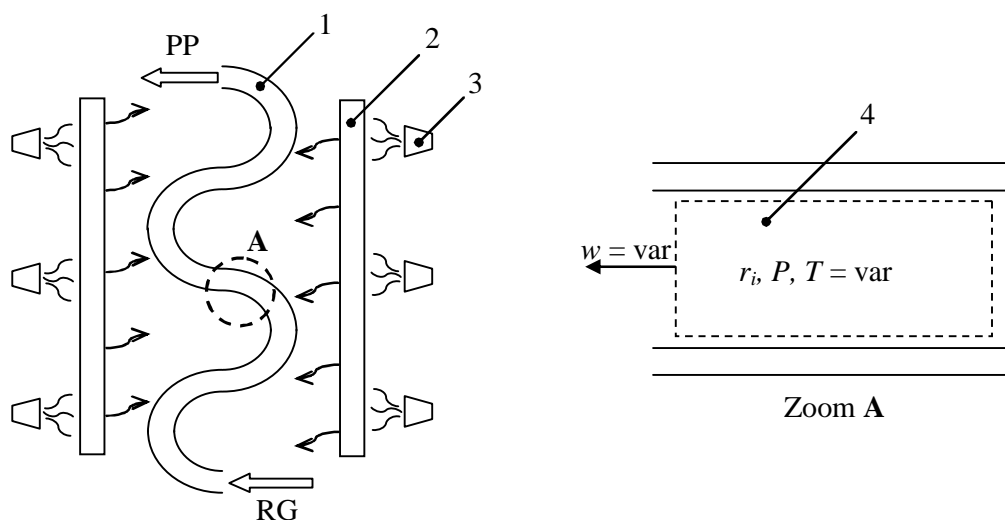


Figura 1: Esquema do forno tubular de radiação. 1 – tubo de serpentina; 2 – tela irradiante; 3 – maçaricos de gás; 4 – reator do deslocamento ideal; RG – reagentes gasosos (C_2H_6 + vapor de H_2O); PP – produtos de pirólise.

Os reagentes gasosos ($C_2H_6 + H_2O$) com parâmetros: da temperatura ($T \approx 800$ K), da pressão ($P \approx 2, \dots, 5$ atm) e da relação mássica ($C_2H_6 / H_2O \approx 1, \dots, 2$), entram no forno onde são aquecidos (até $T \approx 1200$ K) e o etano se decompõe. Uma parcela do vapor de água está incluída no fluxo para reduzir a geração de coque nos produtos de pirólise. O aquecimento do tubo ocorre por irradiação das telas 2. Por sua vez, as telas são aquecidas pelos maçaricos 3. No andamento da decomposição (pirólise) ocorrem muitas reações químicas, principalmente endotérmicas (Buffenour et al., 2004; Stell, 2003). A taxa de decomposição do C_2H_6 depende do tempo de residência, da temperatura e da pressão. Quanto maior a parcela do etileno (C_2H_4) nos produtos de pirólise, mais alto é o rendimento da planta. Por isso, um problema atual e interessante é a criação de um modelo matemático para prever a pirólise nestas instalações (Edwin e Balchen, 2001; Prior e Lopes, 2000). No presente trabalho é desenvolvido um modelo deste tipo.

2 ESQUEMA DOS PROCESSOS E EQUAÇÕES GOVERNANTES

O esquema dos processos de pirólise em forno tubular é baseado na abordagem do reator de deslocamento ideal (Fig.1, “zoom” A). É proposto que ele se move com a velocidade do fluxo (w) com valores variáveis de r_i (frações molares das espécies do meio reagente), de T e de P . A pirólise do etano é descrita por mecanismo de reações elementares que se submetem as leis da cinética química detalhada. É prescrita a dependência da temperatura externa da parede (T_s) do tubo de serpentina ao longo seu comprimento (x). Esta temperatura é determinada por medições experimentais (ORGSINTES, 1986) e pode ser aproximada pela equação:

$$T_s = a_s + b_s \cdot x^{c_s} \quad x = 0, \dots, x_f \quad (1)$$

onde a_s , b_s , c_s – valores constantes, x_f – comprimento total de tubo.

Neste esquema são considerados também:

- a transferência de calor da parede do tubo à mistura reagente que passa pelo tubo;
- a queda de pressão devido à resistência hidrodinâmica;
- a absorção de calor devido às reações endotérmicas.

As hipóteses simplificadas consideradas são que:

- o fluxo dentro do tubo é unidimensional e estacionário;
- as quedas locais de pressão são incluídas nas perdas distribuídas;
- as propriedades termofísicas do gás (λ_g – condutibilidade térmica; η_g – viscosidade) são constantes na mistura reagente.

Apoiando-se nas propostas acima apresentadas, as equações do modelo matemático são:

a) equações da cinética química na forma exponencial (Krioukov et al., 1997):

$$\frac{d\gamma_i}{dx} = -\frac{1}{w} \left(e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} \Omega_j + \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j \right) \equiv f_{\gamma_i}; \quad i = 1, \dots, n_s; \quad j = 1, \dots, m_c \quad (2)$$

onde:

$$\Omega_j = k_j \left(\frac{P}{R_0 T} \right)^{\bar{m}_j} \exp \left(- \sum_p n_{pj} \gamma_p \right); \quad \bar{m}_j = m_j + \sum_p n_{pj} - 1; \quad \gamma_i = - \ln r_i;$$

$$v_{ij} = v''_{is} - v'_{is}; \quad n_{ij} = v'_{is}; \quad j = s; \quad s = 1, \dots, m_c;$$

$$v_{ij} = v'_{is} - v''_{is}; \quad n_{ij} = v''_{is}; \quad j = s + m_c; \quad s = 1, \dots, m_c;$$

v'_{is} , v''_{is} – coeficientes estequiométricos em conjunto de reações reversíveis:

$$\sum_i v'_{is} B_i \Leftrightarrow \sum_i v''_{is} B_i; \quad s = 1, \dots, m_c \quad (3)$$

B_i – símbolo da i -ésima substância; m_j – índice de participação na reação j da partícula catalítica M ($m_j = 1$ se a partícula M participa da j -ésima reação ou $m_j = 0$ de maneira oposta); k_j – constante de velocidade da j -ésima reação; r_i – frações molares da i -ésima espécie no reator; n_c , m_c – número de espécies e reações no meio reagente; μ_i – massa molecular da i -ésima espécie; R_0 – constante universal de gás.

Uma das equações que descreve a alteração da espécie predominante é substituída pela relação de normalização:

$$F_z \equiv 1 - \sum_i e^{-\gamma_i} = 0. \quad (4)$$

b) equação da transferência de calor:

$$\frac{dQ_m}{dx} = \frac{\alpha_\Sigma \pi D}{\dot{m}} (T_s - T) \equiv f_Q \quad (5)$$

onde: Q_m – calor que é transferido à unidade de massa do gás a medida que ele se move pelo tubo; \dot{m} – vazão total (reagente + vapor); D – diâmetro interno do tubo; α_Σ – coeficiente total de transferência de calor ao fluxo, calculado pela fórmula:

$$\alpha_\Sigma = \lambda_g Nu / D \quad (6)$$

onde: $Nu = 0.021 Re^{0.8} Pr^{0.4}$, Re – número de Reynolds, Pr – número de Prandtl.

c) equação da vazão:

$$F_w \equiv w - \frac{\dot{m} R_0 T}{FP \mu_g} = 0 \quad (7)$$

onde: $F = \pi D^2/4$; μ_g – massa molecular média do gás.

d) equação de energia que está apresentada neste trabalho na forma:

$$F_T \equiv T - T_{ap} - \sum_q \left((h_0^* + Q_m - w^2/2) \mu_q - H_q^{ap} \right) r_q / \sum_q C_{pq}^{ap} r_q = 0 \quad q = 1, \dots, n_s \quad (8)$$

onde h_0^* é a entalpia mássica de estagnação dos reagentes; H_q^{ap} , C_{pq}^{ap} são a entalpia e o calor específico molares de referência da q -ésima espécie; T_{ap} é a temperatura de referência (Krioukov et al., 1997).

e) equação de movimento:

$$\frac{dP}{dx} = -\rho w \left(\frac{dw}{dx} + \frac{\xi w}{2D} \right) \quad (9)$$

onde: $\rho = \frac{P \mu_g}{R_0 T}$ – densidade do gás; ξ – coeficiente de resistência que se determina pela fórmula:

$$\xi = \frac{0,3165}{Re^{0.25}} + \frac{\sum \xi_{lc}}{x_f} \quad (10)$$

onde: ξ_{lc} – coeficientes locais de resistência.

Então, o modelo matemático é constituído pelas equações diferenciais (2), (5), (9) e pelas equações algébricas (4), (7) e (8), onde as grandezas incógnitas são γ_i , Q_m , w , T e P .

3 MÉTODO NUMÉRICO

O sistema de equações deste modelo é do tipo “stiff” e para resolvê-lo é necessário aplicar métodos implícitos com uso do Jacobiano (Oran e Boris, 1987). Mas uma equação, a saber, a Eq. (9), devido à pequena alteração da pressão pode ser integrada pelo esquema explícito (por exemplo, pelo método de Runge-Kutta). Por isso esta equação foi retirada do esquema implícito de resolução. Então se obtém o sistema de equações (2), (4), (5), (7) e (8) e para sua resolução foi aplicado o esquema spline-integração que foi proposto em Krioukov et al. (2003). Neste esquema as variáveis das equações diferenciais em cada passo de integração (x_n, \dots, x_{n+1}) são apresentadas por polinômios quadráticos, a saber:

$$\gamma_i^{n+1}(\tau) = \tilde{a}_i^{n+1} + \tilde{b}_i^{n+1} x + \tilde{c}_i^{n+1} x^2 \quad (11)$$

ou normalizando:

$$\gamma_i^{n+1}(\bar{\tau}) = a_i^{n+1} + b_i^{n+1} \bar{x} + c_i^{n+1} \bar{x}^2 \quad (12)$$

onde: $\bar{x} = (x - x_n)/h_{n+1}$; $0 \leq \bar{x} \leq 1$; e $\gamma_i^{n+1}(0) = \gamma_i^n$; $\gamma_i^{n+1}(1) = \gamma_i^{n+1}$ são valores de γ_i no início e no fim do passo; a_i^{n+1} , b_i^{n+1} , c_i^{n+1} são coeficientes polinomiais entre os quais somente os

coeficientes c_i^{n+1} são incógnitas.

Então as equações (2) podem ser reescritas na forma:

$$\frac{d(a_i^{n+1} + b_i^{n+1}\bar{\tau} + c_i^{n+1}\bar{x}^2)}{d\bar{\tau}} = h_{n+1} f_i(<\gamma_k >) = h_{n+1} f_i(<a_k^{n+1} + b_k^{n+1}\bar{x} + c_k^{n+1}\bar{x}^2 >) \quad (13)$$

onde $h_{n+1} = x_{n+1} - x_n$; $i = 1, \dots, n_c$.

Considerando que as equações (13) serão satisfeitas nos pontos x_{n+1} (ou seja, $\bar{x}_{n+1} = 1$), derivando os seus termos a esquerda e reduzindo os termos a direita, se obtém um sistema:

$$F_i^{n+1} \equiv b_i^{n+1} + 2c_i^{n+1} - h_{n+1} f_i(<c_k^{n+1} >) = 0 \quad (14)$$

que é necessário resolver em cada passo. Para resolver este sistema é aplicado o esquema de Newton. Os detalhes do método de spline-integração está apresentado em Krioukov et al. (2003).

4 SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

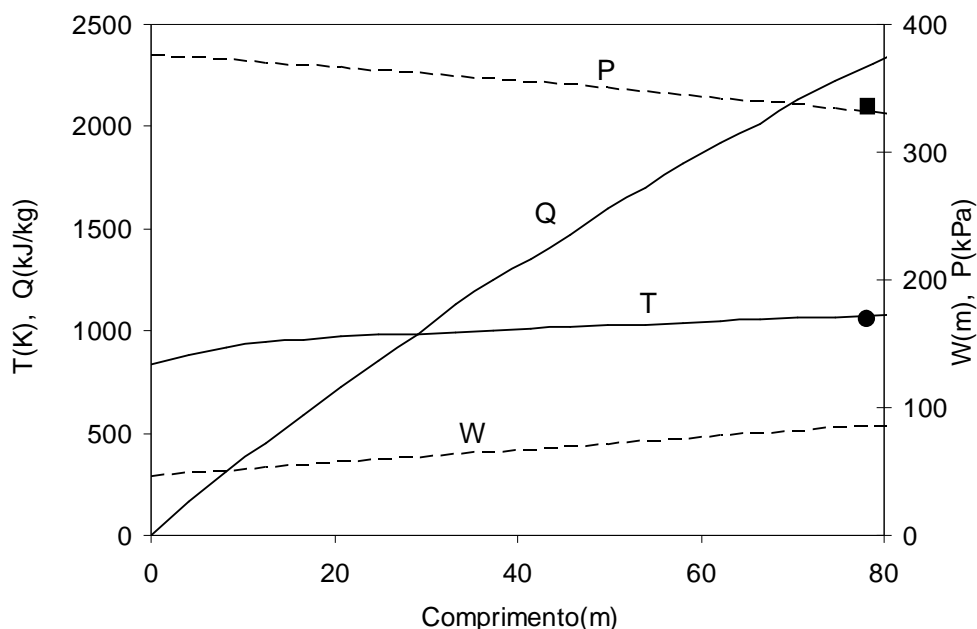
O modelo matemático dos processos no forno tubular foi realizado pelo código "PIROL" (Fortran Power Station). Simulações numéricas foram executadas para as condições do forno que funciona na empresa "ORGSINTES" (ORGSINTES, 1986). Neste forno a matéria prima (reagentes) possui a composição: $C_2H_6 = 0.94$; $CH_4 = 0.04$; $C_3H_8 = 0.02$ (frações molares) com os parâmetros: $T_0 = 800, \dots, 850$ K, relação mássica na entrada $C_2H_6/H_2O = 1, \dots, 2$ e $P = 2, \dots, 5$ atm O tubo de serpentina apresenta os tamanhos: $x_f = 83$ m; $D = 0.134$ m. A temperatura da parede do tubo (obtida por medições experimentais) foi aproximada por (1) com valores: $a_s = 1000$; $b_s = 100$ e $c_s = 0.1835$. O mecanismo de reações foi formado a partir da base Marinov et al. (1998) e é constituído pelas espécies: H, H₂, H₂O, CH, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H, C₂H₂, C₂H₃, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆, C₃H₂, C₃H₄, C₃H₅, C₃H₆, C₃H₇, C₃H₈ e as reações selecionadas estão dadas na Tabela 1.

N	Reação	N	Reação	N	Reação
1	H+H+M=H2+M	22	C2H5+H=C1H3+C1H3	43	C2H2+M=C2H1+H+M
2	CH3+M=CH+H2+M	23	CH3+CH3=C2H4+H2	44	C2H+H2=C2H2+H
3	CH2+H=CH+H2	24	CH3+CH2=C2H4+H	45	C3H8=C2H5+CH3
4	CH+C2H2=C3H2+H	25	C2H6+H=C2H5+H2	46	C3H8+H=C3H7+H2
5	CH4+M=CH3+H+M	26	C2H5+H=C2H4+H2	47	C3H8+CH3=C3H7+CH4
6	CH4+H=CH3+H2	27	C2H5+H=C2H6	48	C3H8+C2H3=C3H7+C2H4
7	CH4+CH2=CH3+CH3	28	C2H4+CH3=C2H3+CH4	49	C3H8+C2H5=C3H7+C2H6
8	CH3+M=CH2+H+M	29	C2H6+CH3=C2H5+CH4	50	C3H8+C3H5=C3H6+C3H7
9	CH3+H=CH2+H2	30	C2H6+CH2=CH3+C2H5	51	C3H7=C2H4+CH3
10	CH2+H=CH+H2	31	C2H5+M=C2H4+H+M	52	C3H6+H=C3H7
11	CH2+CH=C2H2+H	32	C2H4+M=C2H2+H2+M	53	C3H7+H=C2H5+CH3
12	CH2+CH2=C2H2+H2	33	C2H4+M=C2H3+H+M	54	C3H6=C2H2+CH4
13	CH+H=C+H2	34	C2H4+H=C2H3+H2	55	C3H6=C3H4+H2
14	CH+CH3=C2H3+H	35	C2H3+M=C2H2+H+M	56	C3H5+H=C3H6
15	CH+CH4=C2H4+H	36	C2H3+H=C2H2+H2	57	C3H6+H=C2H4+CH3

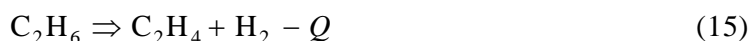
16	CH+C2H4=CH2+C2H3	37	C2H3+CH2=C2H2+CH3	58	C3H6+H=C3H5+H2
17	CH+C2H6=C2H4+CH3	38	C2H3+C2H=C2H2+C2H2	59	C3H6+CH3=C3H5+CH4
18	C+CH4=CH+CH3	39	C2H3+CH=CH2+C2H2	60	C3H5+H=C3H4+H2
19	C+CH3=C2H2+H	40	C2H3+CH3=C3H5+H	61	C3H5+CH3=C3H4+CH4
20	C+CH2=C2H+H	41	C2H3+CH3=C2H2+CH4	62	C3H4+H=CH3+C2H2
21	CH3+CH3=C2H6	42	C2H2+CH3=C2H+CH4	63	C3H4+H=C3H5

Tabela 1: Mecanismo de reações para a pirólise do etano.

A distribuição das características do fluxo e a comparação com dados experimentais no regime do funcionamento (com parâmetros: $T_0 = 836$ K, $P = 3.75$ atm e relação mássica $C_2H_6/H_2O = 1.71$) são mostrados nas Figuras 2 e 3.

Figura 2: Alteração das características P , Q_m , T , w do fluxo ao longo do tubo (●, ■ – dados experimentais).

A Figura 2 apresenta as dependências: P , Q_m , T , $w = f(x)$. Como é visível a pressão sofre pequenas alterações de 3.75 atm até 3.25 atm e a velocidade cresce de 45 m/s até 85 m/s com alterações quase lineares. A temperatura cresce com aproximadamente $\Delta T = 250$ K. Ao mesmo tempo o calor absorvido pela mistura reagente é grande: $Q_m^f = 2250$ kJ/kg. Se a composição não fosse alterada o calor específico seria: $c_p = 2250/250 \approx 10$ kJ/kgK. Mas, os calores específicos de cada espécie não superam os valores: $c_p \approx 1.5$ kJ/kgK. A causa deste efeito é a ocorrência de reações endotérmicas que exigem grandes gastos de energia. É conhecido que a transformação:



Ocorre com gasto de energia $Q = 4567$ kJ/kg.

Na Figura 3 são apresentadas as evoluções das principais espécies: H_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 ao longo do tubo e os dados experimentais na saída do forno. É observada uma boa

concordância com os resultados numéricos. O vapor de água não participa de nenhuma reação, mas a sua fração molar diminui o que é causado pela decomposição do C_2H_6 na reação (15). No resultado, cresce o número total dos moles dos produtos de pirólise e ocorre a diminuição da fração de vapor de água.

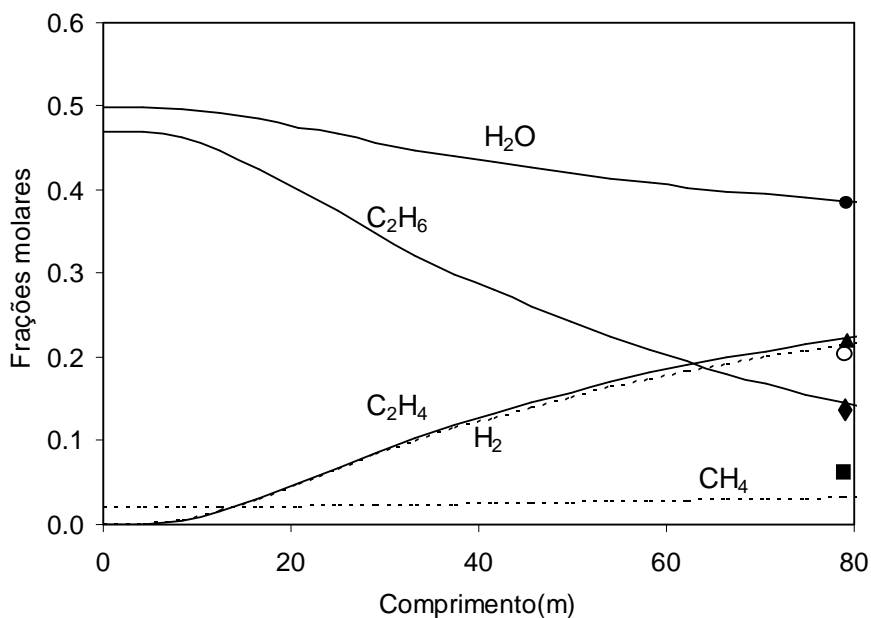


Figure 3: Alterações das frações molares das espécies H_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 ao longo do tubo de serpentina (dados experimentais: ● - H_2O , ■ - CH_4 , ○ - C_2H_4 , ◆ - C_2H_6 , ▲ - H_2).

Como é visível a fração do etano é essencialmente reduzida (de 47% até 13%) num intervalo estreito de temperatura. Ao mesmo tempo as concentrações de C_2H_4 e H_2 são formadas em quantias consideráveis e quase iguais ($r_{C_2H_4}^f = 0.23$; $r_{H_2}^f = 0.22$). Uma superação de $r_{C_2H_4}^f$ sob $r_{H_2}^f$ é causada pela formação do metano ($r_{CH_4}^f = 0.08$) que é uma espécie concomitante da pirólise. É de conhecimento (ORGSINTES, 1986) que esta espécie é uma preocupação constante dos engenheiros que projetam e exploram fornos para a pirólise do etano. O modelo elaborado pode ajudar na escolha dos parâmetros ótimos do processo de pirólise.

Por exemplo, com a alteração da capacidade térmica dos maçaricos (Fig.1) é alterada também a temperatura das telas irradiantes e, por conseguinte – a temperatura da parede externa do tubo de serpentina, o que influi no processo de pirólise. Este efeito pode ser simulado pela alteração do termo $a_s = T_{s0}$ na Eq. (1). Estes cálculos foram realizados no intervalo $T_{s0} = 800, \dots, 1200$ K deixando os outros parâmetros iguais ao regime básico ($T_{s0} = 1000$ K).

Nas Figuras 4 e 5 são mostradas as características da pirólise na saída do forno em função de T_{s0} . Pode-se observar que:

- a pressão na saída (P_f) é quase constante;
- a alteração da temperatura na parede do tubo em todo intervalo $\Delta T_{s0} = 400$ K, provoca a mudança da temperatura T_f no intervalo $\Delta T_f = 300$ K, pela ocorrência das reações endotérmicas;
- na região onde $T_{s0} = 800, \dots, 950$ K, o forno funciona com rendimento baixo, ou seja,

($r_{C_2H_4}^f/r_{C_2H_6}^f = 0.2, \dots, 1$), mas as substâncias concomitantes (CH_4 , C_2H_2) não são formadas;

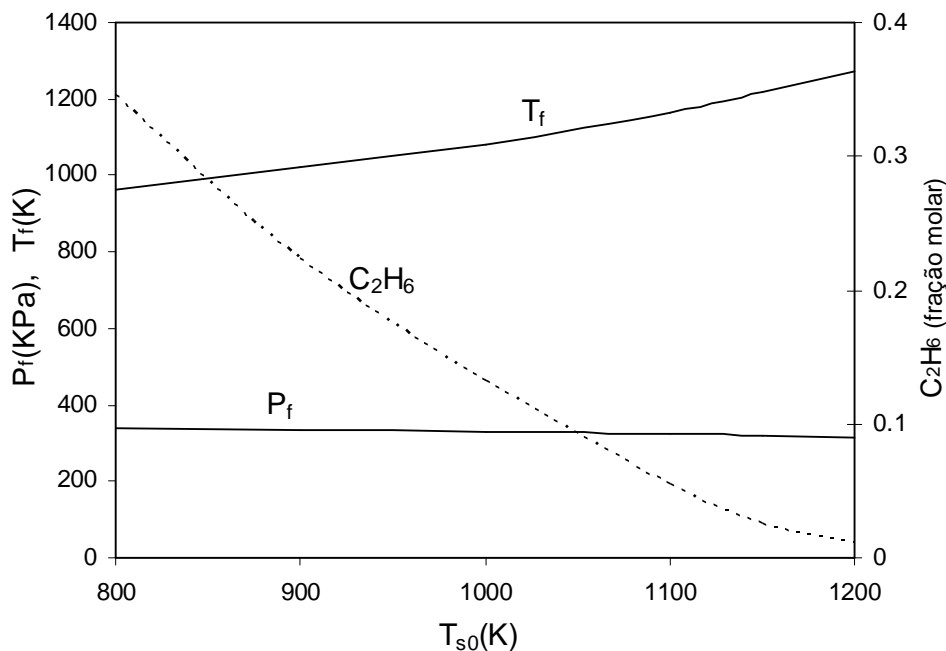


Figura 4: Alteração das características P_f , T_f , $r_{C_2H_6}^f$ na saída do forno em função de $T_{s0} = a_s$ (Eq. (1)).

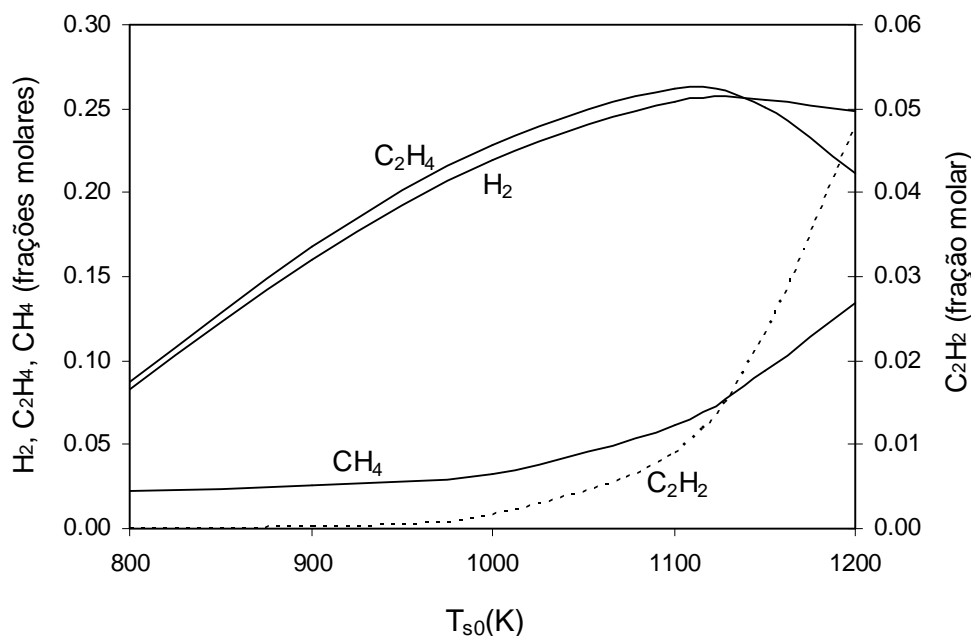


Figura 5: Alteração das características das espécies $r_{C_2H_4}^f$, $r_{H_2}^f$, $r_{CH_4}^f$, $r_{C_2H_2}^f$ na saída do forno em função de T_{s0} .

- na região $T_{s0} = 1000, \dots, 1100$ K o forno funciona bem ($r_{C_2H_4}^f/r_{C_2H_6}^f = 1.4, \dots, 4$) gerando

pequenas concentrações das substâncias CH_4 e C_2H_2 ($r_{\text{CH}_4}^f \leq 0.05$ e $r_{\text{C}_2\text{H}_2}^f \leq 0.01$);

- para $T_{so} > 1100$ K a produtividade do forno diminui, ou seja, $r_{\text{C}_2\text{H}_4}^f$ começa a ser reduzido (de 0.25 a 0.2) apesar do etano quase desaparecer. Este efeito é explicado pelo crescimento do metano ($r_{\text{CH}_4}^f \approx 0.12$) e principalmente do acetileno ($r_{\text{C}_2\text{H}_2}^f \approx 0.05$). Assim este regime de trabalho do forno não é desejável.

5 CONCLUSÕES

A pirólise do etano é amplamente utilizada na indústria petroquímica para produzir o etileno. Este processo é complexo e a sua modelagem matemática é um problema bastante atual. Neste trabalho foi elaborado um modelo matemático para descrever o processo de pirólise em forno tubular. O modelo matemático é baseado no esquema do reator de deslocamento ideal e considera: decomposição do etano por mecanismo de reações elementares; transferência de calor ao meio reagente e a queda de pressão pela resistência hidrodinâmica.

Para resolver as equações diferenciais de tipo “stiff” foi aplicado o método de spline-integração com o esquema implícito. As simulações numéricas foram realizadas pelo código “PIROL” para as condições de funcionamento do forno industrial. Os resultados correspondem aos dados experimentais obtidos na saída do forno o que mostra a robustez do modelo desenvolvido.

As simulações numéricas com a alteração de temperatura da parede do tubo de serpentina mostram a forte influência deste fator nas características da produtividade do forno.

REFERÊNCIAS

- Albright, L.F., Cruns, B.F. e Corcoran, W. H., *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*. Academic press, New York, 1983.
- Buffenour, M.H., Aubry, J.M. e Hurstel X., Large ethylene plants present unique design, construction challenges. *Oil and Gas Journal*, 102, N 3: 60–65, 2004.
- Edwin, E. e Balchen, J., Dynamic Optimization and Production Planning of Thermal Cracking Operation. *Chem. Eng. Science*, 56: 989-997, 2001.
- Krioukov, V.G., Iskhakova, R.L., Durigon, A. e Claeysen J.C.R., Application of the method of spline-integration for the modeling of combustion processes. *In Proceedings of XXIV Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering*. Ouro Preto, Brasil, pp. 1-15, 2003.
- Krioukov, V.G., Naoumov, V.I., Abdullin, A.L., Demin, A.V. e Trinos, T.V., *Combustion and Flow in Propulsion and Power Generation Systems: Modeling, Energy, Ecology*. Yanus, Moscow, 1997.
- Marinov, N.M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K. e Melius, C. F., Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed n- butane flame. *Combustion and Flame*, 114: 192-213, 1998.
- Oran, E.S. and Boris, J.P., *Numerical Simulation of Reactive Flow*. Elsevier, New York, 1987.
- ORGSINTES, *Produção de etileno de 4 grau: regulamento tecnológico*, Empresa ORGSINTES, Kazan, Rússia, 1986.
- Prior, D. e Lopes, S., Ethylene Plant Closed-loop optimization. *Hydrocarbon Processing*, 6: 81-84, 2000.

Stell, J., International Survey of Ethylene from Steam Crackers. *Oil and Gas Journal*, 101, 3: 47-53, 2003.