



AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CCl_4 NO DESEMPENHO DE FORNALHAS INDUSTRIAIS DE PIRÓLISE DE 1,2-DICLOROETANO

Talles Caio Linhares de Oliveira

José Jailson Nicácio Alves

Antônio Tavernard Pereira Neto

Tarcisio David Konna dos Santos

tallescaio@hotmail.com

jailson@deq.ufcg.edu.br

tavernard@deq.ufcg.edu.br

tarcisio_david@hotmail.com

Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química

Avenida Aprígio Veloso - Campina Grande, 58109-970, Paraíba, Brasil

Arioston Araújo de Moraes Júnior

aamj@ct.ufpb.br

Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química, 58051-900, João Pessoa, Paraíba, Brasil

Resumo. A produção do monômero cloreto de vinila um produto petroquímico intermediário é realizada comercialmente em larga escala através da pirólise de 1,2-dicloroetano (EDC) em reatores tubulares inseridos em fornalhas industriais. A adição de quantidades apropriadas de promotores é necessária para o melhor desempenho do processo de craqueamento. O tetracloreto de carbono (CCl_4) é um promotor importante do craqueamento, devido a pirólise de EDC ser catalisada principalmente pelo cloro (Cl) presente na molécula de CCl_4 . Equações de balanços de massa, energia e conservação do momento em um reator tubular em fase gasosa foram resolvidas simultaneamente com uma cinética reacional utilizando um sistema de Equações Diferenciais e Algébricas (EDAs) não lineares. Este trabalho tem o objetivo de avaliar a influência da concentração do CCl_4 no craqueamento térmico de EDC. Os resultados mostraram que a adição de promotor eleva a conversão do processo, mas acelera a formação de coque o que causa efeitos indesejáveis no processo como a diminuição do ciclo de operação. Por meio de análise de sensibilidade em um intervalo de concentração de 0-100 ppm, determinou-se que a quantidade de promotor deve ser controlada em uma faixa em torno de 50 ppm.

Palavras-chaves: CCl_4 , Pirólise, 1,2-Dicloroetano, Fornalhas Industriais.

1 INTRODUÇÃO

O monômero cloreto de vinila (MVC) é de fundamental importância, pois é a matéria prima base para o policloreto de vinila (PVC), sendo o PVC o segundo plástico mundialmente mais utilizado. Cerca de 96% da produção do MVC é utilizada para a produção de PVC.

O MVC foi produzido comercialmente no início do século XX, através da reação de ácido clorídrico com acetileno. Atualmente a tecnologia mais usada industrialmente utiliza o 1,2-dicloroetano produzido através da cloração direta ou oxicloração de etileno, quando decomposto termicamente produz MVC, HCl e outros subprodutos.

As reações endotérmicas acontecem em uma faixa de temperatura entre 480-550 °C e pressões de 3-30 bar. O dispositivo de reação consiste de um reator tubular inserido em um forno industrial como ilustrado na Fig. 1. A primeira parte é a zona de convecção, onde o reagente é pré-aquecido.

A segunda parte consiste da zona de radiação onde ocorrem as reações de craqueamento. O diâmetro do tubo é escolhido de modo a dar uma velocidade superficial do gás entre 10-20 m/s. O comprimento do reator deve garantir um tempo espacial de 5-30 s (Dimian and Bildea, 2008).

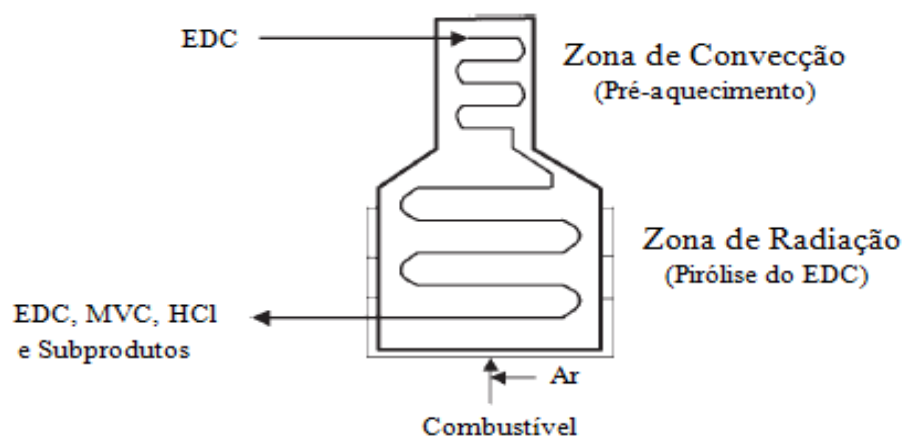


Figura 1. Fornalha industrial de Craqueamento de EDC

O mecanismo de reação da pirólise de EDC em condições industriais é extremamente complexo. Ranzi et al. (1992) propõem um esquema envolvendo mais de 33 reações, com 46 espécies sendo 33 moleculares e 13 radicais. Park et al. (2005) utilizam em seu trabalho um modelo que envolve 108 reações e 48 espécies. Borsa (1999) desenvolveu um dos mais detalhados modelos cinéticos para pirólise de EDC, envolvendo 71 espécies moleculares, 64 espécies radicais e 818 reações.

O EDC utilizado no craqueamento para a obtenção de MVC deve possuir um alto teor de pureza, pois o processo é extremamente susceptível a inibição causada por pequenas quantidades de impurezas ou aditivos. Alguns destes componentes podem agir como promotores ou como inibidores do craqueamento, também podem influenciar na formação indesejada de coque (Ranzi et al., 1993)..

A adição de quantidades apropriadas de um promotor pode acarretar em um aumento na eficiência do processo de pirólise, mas primeiramente deve-se estimar os efeitos do promotor no desempenho do processo com base na cinética química e mecanismos reacionais.

Devido ao CCl_4 ser uma fonte abundante de radicais de cloro, sendo também um eficiente catalisador da pirólise de EDC, assim o CCl_4 pode ser utilizado como promotor no processo em estudo. No entanto, este composto também atua como promotor na formação de coque, causando consequências prejudiciais ao processo como: aumento na resistência a transferência de calor proveniente da fornalha, queda de pressão ao longo do reator, diminuição na eficiência do processo e um decaimento na seletividade de MVC (Borsa et al., 1999).

Neste trabalho um mecanismo reacional envolvendo espécies moleculares e radicais utilizando o CCl_4 como promotor, juntamente com as equações de balanços de massa, momento e calor para um reator tipo tubular acoplado a um modelo de deposição de coque são resolvidas com o objetivo de avaliar o impacto da adição de CCl_4 na pirólise de EDC.

2 MODELO REACIONAL

O mecanismo reacional do craqueamento térmico é bem conhecido, vários estudos experimentais e modelos matemáticos rigorosos para o esquema reacional complexo do craqueamento de EDC podem ser encontrados na literatura.

Neste trabalho, o mecanismo reacional simplificado proposto por Schirmeister et al. (2009) é adotado para descrever o processo de craqueamento de EDC, sendo este composto por 24 relevantes componentes dentre produtos, intermediários e subprodutos como mostrado a Tabela 1 envolvendo 31 reações como ilustrado na Tabela 2.

Tabela 1. Compostos e espécies radicais do modelo reacional

Número	Composto	Abreviação
1	1,2-dicloroetano	EDC
2	Monocloreto de Vinila	VCM
3	acido clorídrico	HCl
4	triclorometano	$CHCl_3$
5	Tetracloroeto de carbono	CCl_4
6	Cloreto de etila(C_2H_5Cl)	EC
7	1,1-dicloroetano($C_2H_4Cl_2$)	1,1
8	1,1,2-tricloroetano	1,1,2
9	1,1,1,2-/1,1,2,2- tetracloroetano	1,1,1,2
10	1,1-/cis-/trans-dicloroeteno ($C_2H_2Cl_2$)	Di
11	tricloroetileno(C_2HCl_3)	Tri
12	1-/2-cloropreno(C_4H_5Cl)	CP
13	Acetileno(C_2H_2)	C_2H_2
14	Benzene(C_6H_6)	C_6H_6
15	3,4- diclorobuteno	$C_4H_6Cl_2$
16	Coque	C
17	$Cl\bullet$	R1
18	$CH_2Cl-CH_2\bullet/CH_3-CHCl\bullet$	R2
19	$CH_2Cl-CHCl\bullet$	R3
20	$CHCl_2-CH_2\bullet$	R4
21	$CH_2Cl-CH\bullet/CH_2-CCl\bullet$	R5
22	$CH_2Cl-CCl_2\bullet/CHCl_2-CHCl\bullet$	R6
23	$CHCl_2-CCl_2\bullet/CHCl_3-CHCl\bullet$	R7
24	$CCl_3\bullet$	R8

Fonte: Schirmeister et al., 2009.

Tabela 2. Modelo reacional com os dados cinéticos

Número	Reações	Fator de frequência [(cm ³ /mol) ⁿ⁻¹ s ⁻¹]	n	Energia de ativação E _a (kJ/mol)
1	EDC → R1 + R2	5,9x10 ¹⁵	1	342
2	CCl4 → R1 + R8	2,2x10 ¹²	1	230
3	EDC + R1 → HCl + R3	1,3x10 ¹³	2	7
4	EDC + R5 → VCM + R3	1,2x10 ¹³	2	34
5	EDC + R2 → EC + R3	1,0x10 ¹²	2	42
6	EDC + R4 → 1,1 + R3	5,0x10 ¹¹	2	45
7	EDC + R6 → 1,1,2 + R3	2,0x10 ¹¹	2	48
8	EDC + R7 → 1,1,1,2 + R3	1,0x10 ¹¹	2	56
9	EDC + R8 → CHCl3 + R3	1,0x10 ¹²	2	63
10	VCM + R1 → R4	9,1x10 ¹⁰	2	0
11	VCM + R1 → HCl + R5	1,2x10 ¹⁴	2	56
12	VCM + R5 → CP + R1	5,0x10 ¹¹	2	31
13	VCM + R4 → C4H6Cl2 + R1	2,0x10 ¹⁰	2	30
14	VCM + R2 → EC + R5	3,0x10 ¹¹	2	61
15	R3 → VCM + R1	2,1x10 ¹²	1	84
16	R5 → C2H2 + R1	5,0x10 ¹⁴	1	90
17	R6 → Di + R1	2,0x10 ¹³	1	70
18	R7 → Tri + R1	2,5x10 ¹³	1	70
19	EC + R1 → HCl + R2	1,7x10 ¹³	2	4
20	1,1 + R1 → HCl + R4	1,2x10 ¹³	2	6
21	1,1,2 + R1 → HCl + R6	1,7x10 ¹³	2	15
22	1,1,1,2 + R1 → HCl + R7	1,7x10 ¹³	2	17
23	CHCl3 + R1 → HCl + R8	1,6x10 ¹³	2	14
24	CCl4 + R5 → Di + R8	5,0x10 ¹¹	2	33
25	CCl4 + R4 → 1,1,2 + R8	1,0x10 ¹²	2	33
26	CCl4 + R6 → 1,1,1,2 + R8	5,0x10 ¹¹	2	33
27	R2 + R1 → VCM + HCl	1,0x10 ¹³	2	13
28	R3 + R1 → Di + HCl	1,0x10 ¹³	2	12
29	R6 + R8 → Di + CCl4	1,0x10 ¹³	2	13
30	2C2H2 + R5 → C6H6 + R1	1,0x10 ¹⁴	2	20
31	C2H2 + 2 R1 → 2C + 2 HCl	1,6x10 ¹⁴	2	70

Fonte: Schirmeister et al., 2009.

3 MODELO MATEMÁTICO

No desenvolvimento do modelo foram feitas as seguintes considerações:

- Gradiente radial desprezível.
- Sem efeitos na região de entrada hidrodinâmica e térmica.
- Estado pseudo-estacionário em relação à deposição de coque.

Com as premissas acima, as equações de governo em estado estacionário proposto por Plehiers et al. (1990) descritas pelas Eqs. (1) a (3) são utilizadas no modelo.

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

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

$$\left(\frac{1}{M_m P} - \frac{P}{G^2 RT} \right) \frac{dP}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{M_m} \right) + \left(\frac{1}{T} \frac{dT}{dz} + Fr \right) \quad (3)$$

O fator de atrito para as partes retas do reator de craqueamento (Knudsen and Katz, 1958) e para suas curvas (Nekrasov, 1969) são dadas pelas Eqs. (4) e (5), respectivamente.

$$Fr = \frac{0.092 \text{Re}^{-0.2}}{Di - 2\delta} + \frac{\xi}{\pi R_b} \quad (4)$$

$$\xi = \left(0.7 + \frac{0.35 \wedge}{90^\circ} \right) \left(0.051 + 0.19 \frac{Di - 2\delta}{R_b} \right) \quad (5)$$

A espessura do coque é determinada pela Eq. (6) proposta inicialmente por Sundaram & Froment (1979).

$$\delta = \frac{r_c \Delta t}{\rho_c} \quad (6)$$

Para resolução do sistema de equações algébricos-diferenciais do modelo foi utilizado o solucionador *ODE15s* para problemas rígidos disponível no software Matlab® que tem como base fórmulas de diferenciação numérica.

3.1 Dados industriais

Os dados industriais de uma planta de produção de MVC mostrados na Tabela 3 foram utilizados no presente trabalho.

Tabela 3. Dados Industriais

Dados	Valores
Espessura da parede do reator	0,008 [m]
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 da serpentina	348,45 [m]
Raio das Curvas	0,178 [m]
Diâmetro do reator	0,15 [m]

Fonte: Oliveira (2014)

3.2. Propriedades Físicas

As propriedades físicas dos componentes moleculares e radicais usadas no presente trabalho foram obtidas dos trabalhos de Yaws (1999) e Borsa (1999), respectivamente.

3.2.1. Capacidade Calorífica

$$C_{pi} = A + BT + CT^2 \quad (7)$$

3.2.2. Condutividade Térmica

$$K_i = A + BT + CT^2 \quad (8)$$

3.2.3. Viscosidade dinâmica

$$\mu_i = A + BT + CT^2 \quad (10)$$

Sendo A, B, C e D constantes das correlações apresentadas nas Tabelas 4-6.

Tabela 4. Constantes das capacidades caloríficas dos componentes

Composto	A	B	C
EDC	37,275	$1,4410^{-1}$	$1,0410^{-5}$
VCM	17,193	$1,4610^{-1}$	$-6,4310^{-5}$
HCl	29,244	$-1,2610^{-3}$	$1,1210^{-6}$
CHCl_3	22,487	$-1,9810^{-1}$	$-2,1710^{-3}$
CCl_4	19,816	$3,3310^{-1}$	$-5,0510^{-3}$
EC	35,946	$5,2310^{-2}$	$-2,0310^{-4}$
1,1	17,438	$2,1910^{-1}$	$-2,0110^{-3}$
1,1,2	28,881	$2,4910^{-1}$	$-1,7610^{-3}$
1,1,1,2	23,827	$3,5910^{-1}$	$-3,9110^{-4}$
Di	17,438	$1,5010^{-1}$	$-2,1010^{-4}$
Tri	40,879	$1,6210^{-1}$	$-1,03910^{-1}$
CP	20,268	$3,1410^{-1}$	$-2,4210^{-4}$
C_2H_2	19,360	$1,1510^{-1}$	$-1,2410^{-4}$
C_6H_6	-31,368	$4,7510^{-1}$	$-8,5210^{-4}$
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$	50,561	$2,2810^{-1}$	$-4,3410^{-5}$
C	7,0784	$2,2810^{-1}$	$-7,7810^{-6}$
R1	5,1355	$7,010^{-4}$	$-5,010^{-7}$
R2	6,7	$3,1210^{-2}$	$-1,010^{-5}$
R3	10,439	$2,9110^{-2}$	$-1,010^{-5}$
R4	9,0143	$3,3810^{-4}$	$-1,010^{-5}$
R5	10,150	$1,5710^{-2}$	$5,010^{-6}$
R6	13,721	$2,9510^{-2}$	$-1,010^{-5}$
R7	13	$2,9410^{-2}$	$-1,010^{-5}$
R8	12,559	$1,1810^{-2}$	$-5,010^{-6}$

* Composto moleculares (J/molK) e Compostos radicais (Cal/molK)

Fonte: Yaws (1999) e Borsa (1999)

Tabela 5. Constantes das viscosidades dos principais componentes

Composto	A	B	C
EDC	$1,0210^{-4}$	$3,1810^{-5}$	$4,1910^{-9}$
VCM	$-6,0710^{-4}$	$3,910^{-5}$	$-8,4010^{-9}$
HCl	$-9,11810^{-4}$	$5,5510^{-5}$	$1,1210^{-8}$

* Viscosidade (cP)

Fonte: Yaws (1999)

Tabela 6. Constantes das condutividades térmica dos principais componentes

Composto	A	B	C
EDC	$6,8210^{-3}$	$4,0010^{-5}$	$3,1910^{-8}$
VCM	$-7,6410^{-3}$	$5,8410^{-5}$	$2,4010^{-8}$
HCl	$-1,1910^{-3}$	$4,4810^{-5}$	$2,110^{-8}$

* Condutividade térmica (W/mK)

Fonte: Yaws (1999)

4 RESULTADOS

A adição de CCl_4 causa um aumento na conversão de EDC como mostrado pela Fig.2 no início de cada operação tem-se: 50%, 54,6%, 58%, 60,6% e 62,4% para concentrações: 0, 25, 75 e 100 ppm molar, respectivamente.

Com o avanço do tempo de operação ocorre a deposição de coque na parede do reator ocasionando uma diminuição na eficiência de transferência de calor, um aumento na queda de pressão do processo e a redução no tempo de residência do gás de processo, todos esses fatores contribuem para o decaimento da conversão com o tempo. Ao final do tempo de operação o valor da conversão atinge: 40,9431, 45,151, 48,4068, 51,0708 e 52,795.

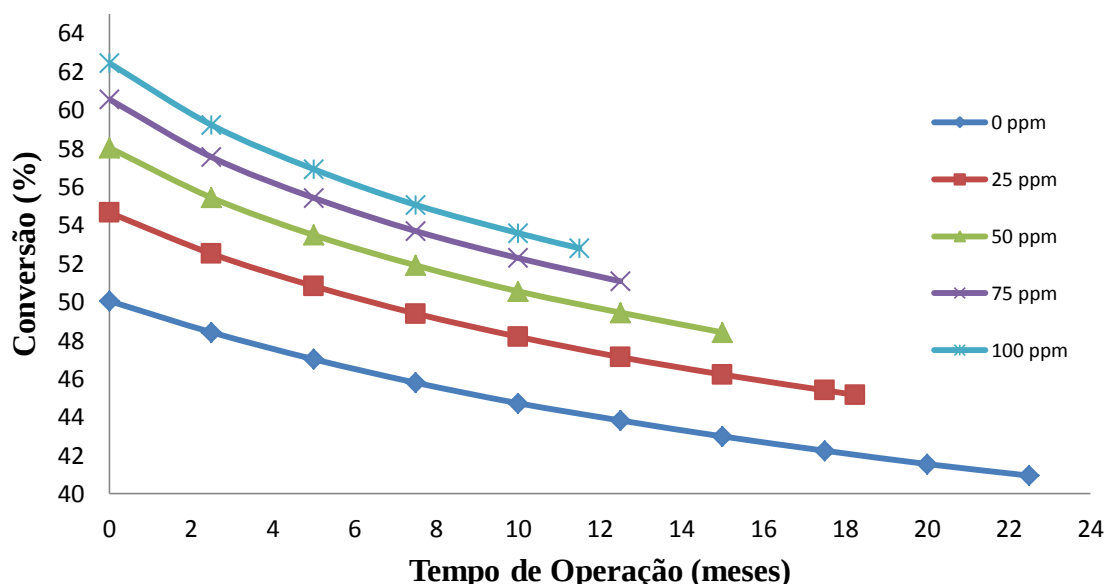


Figura 2. Perfis de conversão para diferentes concentrações de CCl_4 ao longo do tempo

O aumento na concentração do promotor eleva a produção de subprodutos ocasionando a redução da seletividade da pirólise de EDC como mostrado na Fig.3. No início da operação ($t = 0$ s) onde não ocorre deposição de coque, os valores da seletividade são: 0,9838, 0,9807, 0,978, 0,9757 e 0,9739 para concentrações: 0, 25, 50, 75 e 100 ppm, respectivamente.

Como a conversão diminui com o aumento do tempo de funcionamento da fornalha, a seletividade aumenta devido a menor formação de subprodutos. No final da operação os valores aumentam em relação ao início para: 0,9888, 0,9868, 0,9849, 0,9833 e 0,9821 para concentrações: 0, 25, 50, 75 e 100 ppm, respectivamente como ilustrado na Fig. 3.

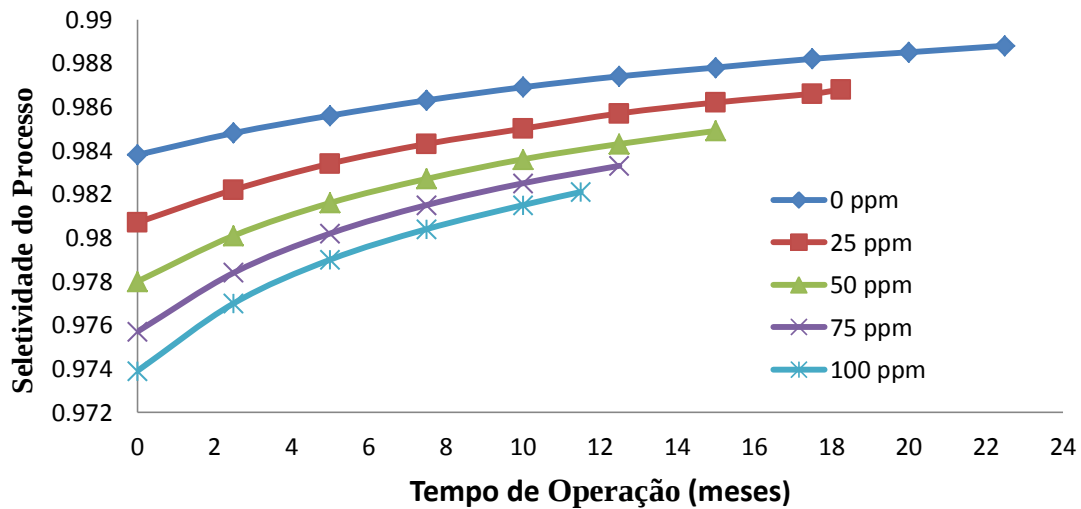


Figura 3. Seletividade ao longo do tempo para diferentes concentrações de CCl_4

O impacto causado pela deposição de coque no diâmetro interno do reator é ilustrado na Fig. 4. Através da Fig. 4 é possível observar que o aumento da concentração de CCl_4 eleva a taxa de formação de coque acarretando em tempos de operação menores. O tempo de operação final adotado nesse trabalho é alcançado quando a queda de pressão no reator atinge um valor de 3 atm, o que indica que um há alto acúmulo de coque no interior do reator.

A Fig. 5 ilustra a queda de pressão ao longo do tempo para diferentes concentrações de CCl_4 . Os tempos de operação sobre concentrações de 0, 25, 50, 75, 100 ppm foram: 22,5 18,25/15,0/12,5 e 11,5 meses, respectivamente.

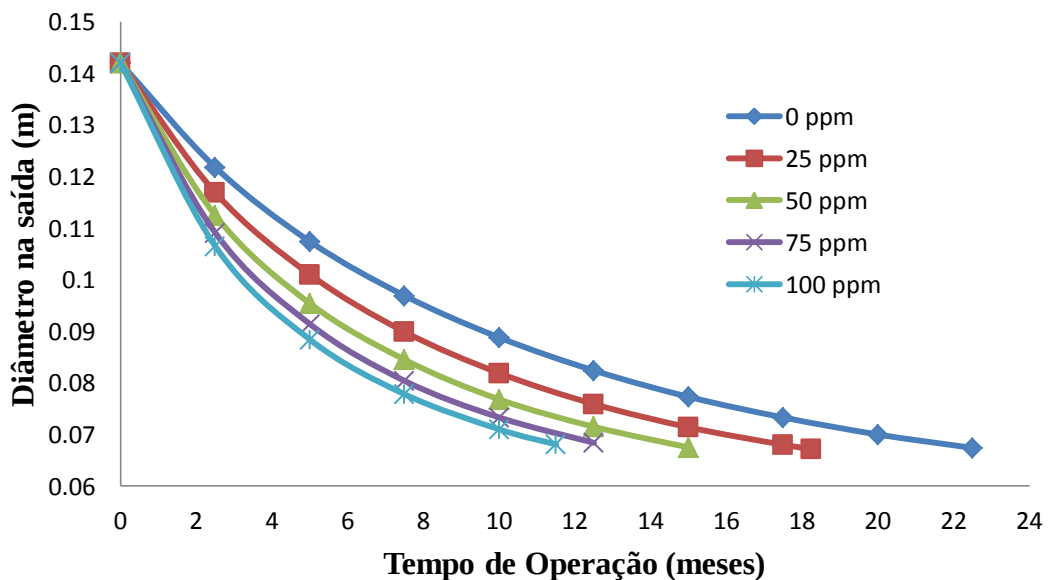


Figura 4. Variação do diâmetro na saída em função do tempo para diferentes concentrações de CCl_4

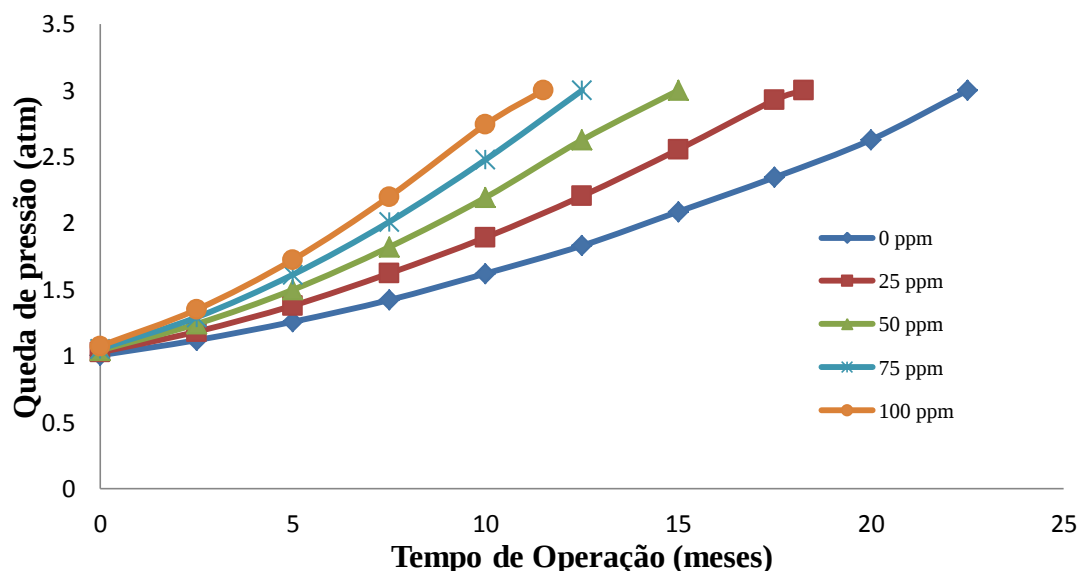


Figura 5. Perfis de queda pressão em função do tempo para diferentes concentrações de CCl_4

A adição de CCl_4 favorece a formação de subprodutos dentre eles o acetileno principal precursor de coque na pirólise de EDC. A Fig. 6 ilustra o aumento da concentração do acetileno com a adição de quantidades cada vez maiores do promotor, a 100 ppm valor máximo do intervalo investigado nesse estudo sua concentração é de $0,1035 \text{ mol/m}^3$.

Como consequência do aumento do acetileno temos a elevação da taxa de formação de coque que acarreta em perda na eficiência do processo e em diversos problemas operacionais o valor máximo alcançado para o nível de 100 ppm foi $0,7174 \text{ Kg/m}^2\text{s}$ como mostrado na Fig. 7.

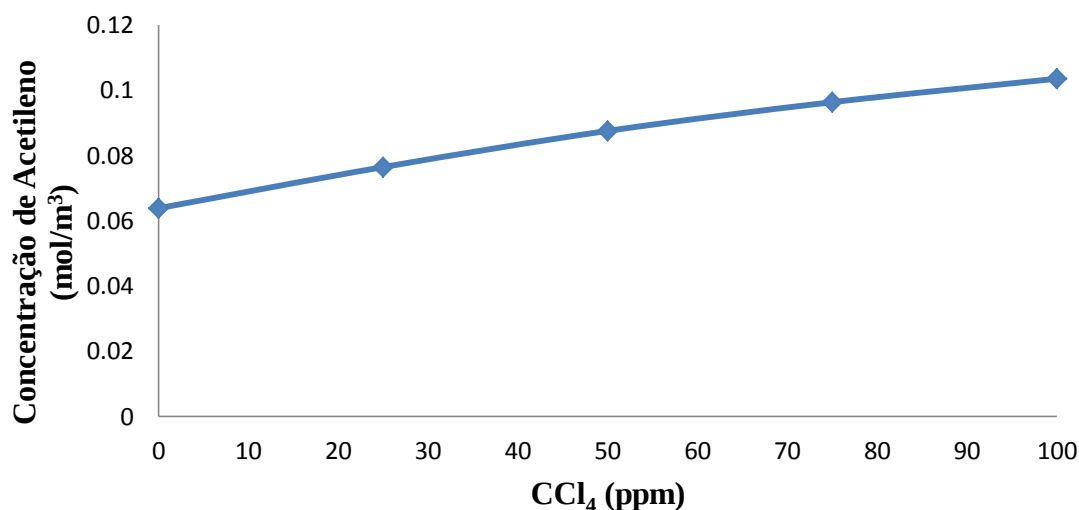


Figura 6. Concentração de acetileno avaliadas na saída do reator para $t = 0 \text{ s}$ em função de quantidades adicionadas de CCl_4

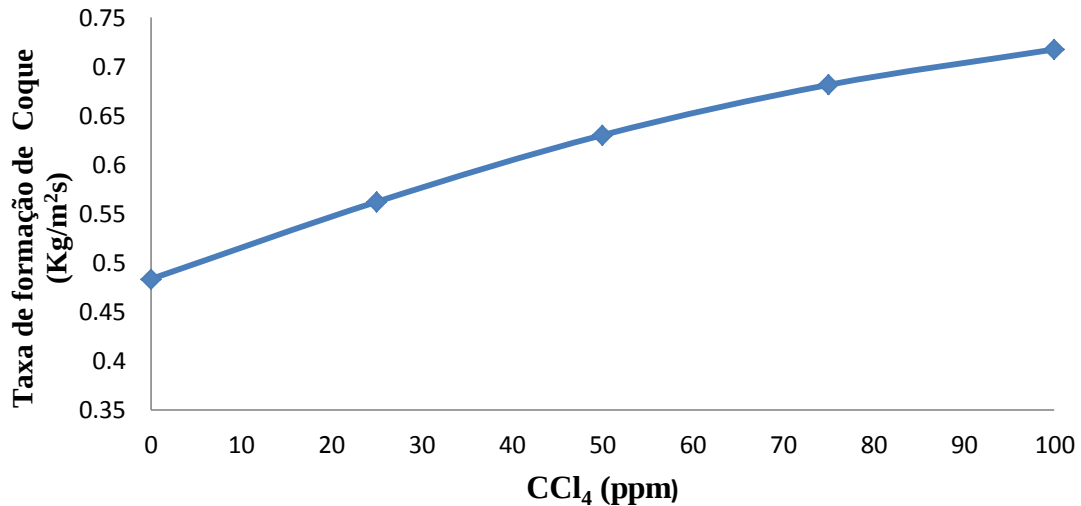


Figura 7. Taxa de formação de coque avaliadas na saída do reator para $t = 0$ s em função de quantidades adicionadas de CCl_4

Os perfis de concentração no início da operação onde ainda não há efeito da deposição de coque no reator são mostrados na Fig. 8, o craqueamento inicia-se em intervalos de comprimento cada vez menores ao longo do reator à medida que se opera com concentrações de CCl_4 cada vez maiores (0, 25, 50, 75 e 100 ppm) com o início da pirólise ocorrendo em: 98,41/80,58/74,89/72,62 e 68,529 m, respectivamente.

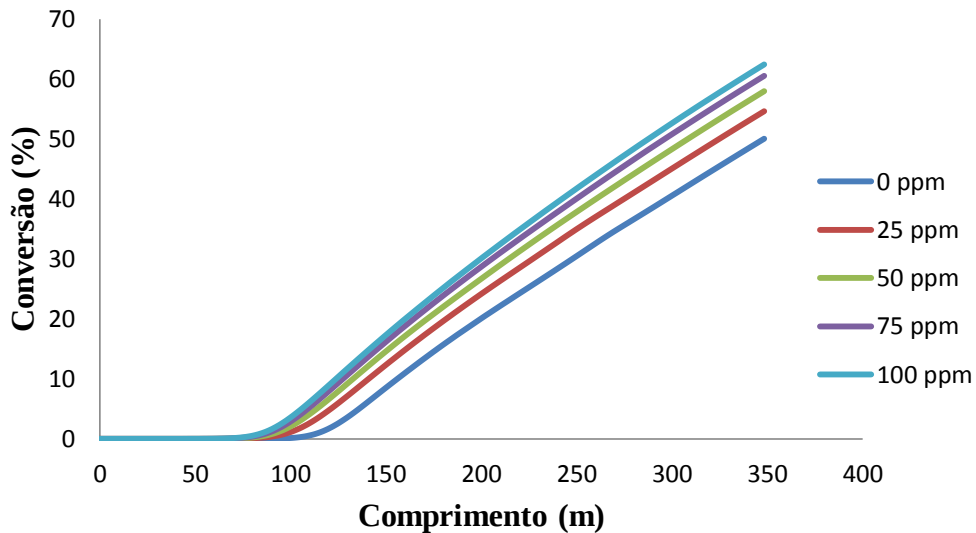


Figura 8. Conversão ao longo do reator para $t = 0$ s para diferentes quantidades de CCl_4

O cloro presente na molécula de tetracloreto de carbono catalisa a reação reduzindo a temperatura necessária para iniciar o craqueamento como mostrado na Fig. 9.

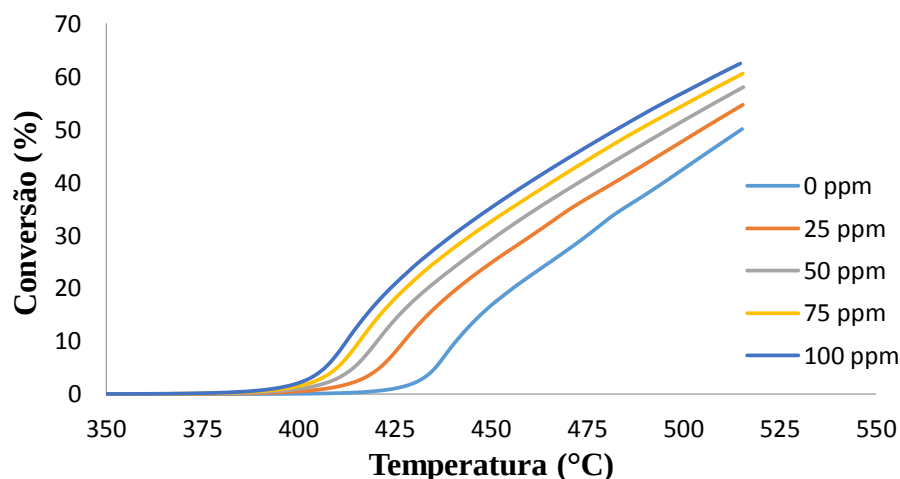


Figura 9. Conversão em função da temperatura em $t = 0$ s para diferentes quantidades de CCl_4

O fluxo de calor fornecido pela fornalha deve-se ser aumentado na medida em que se opera com concentrações maiores de promotor no processo, a fim de manter-se o mesmo perfil de temperatura. Os perfis de fluxos de calor para as quantidades de CCl_4 analisadas neste trabalho são ilustradas na Fig. 10.

Na primeira parte do reator onde tem-se apenas o aquecimento, ocorre uma diminuição no gradiente de temperatura fornalha-reator, reduzindo assim consideravelmente o fluxo de calor, à medida que o craqueamento se inicia o decaimento do fluxo de calor é menos acentuado como mostrado na Fig. 10, isso ocorre devido ao consumo de parte da energia pelas reações que são fortemente endotérmicas.

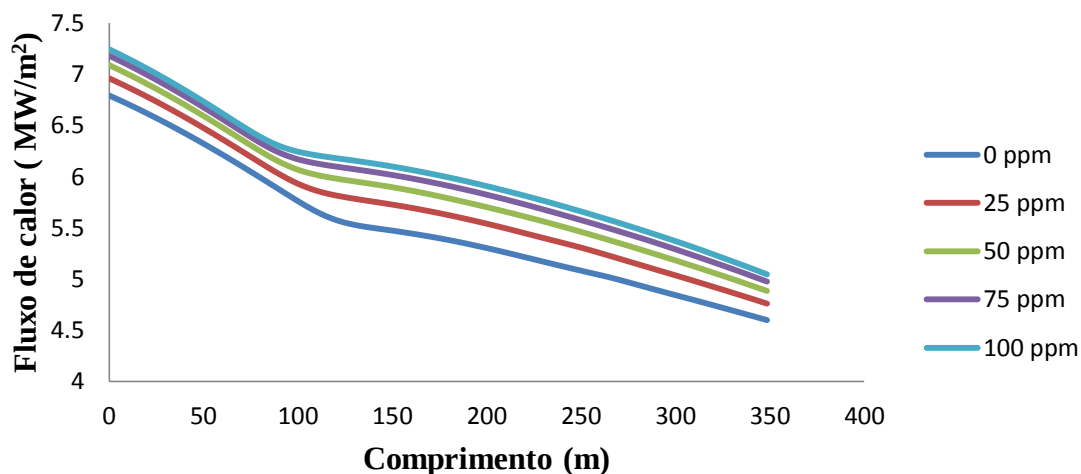


Figura 10. Fluxo de calor ao longo do reator para $t = 0$ s para diferentes quantidades de CCl_4

A quantidade de MVC produzida no início da operação (sem deposição de coque) é mostrado na Fig. 11, observa-se um aumento na produção de MVC de 13,3 % quando alterado a concentração de 0 para 100 ppm.

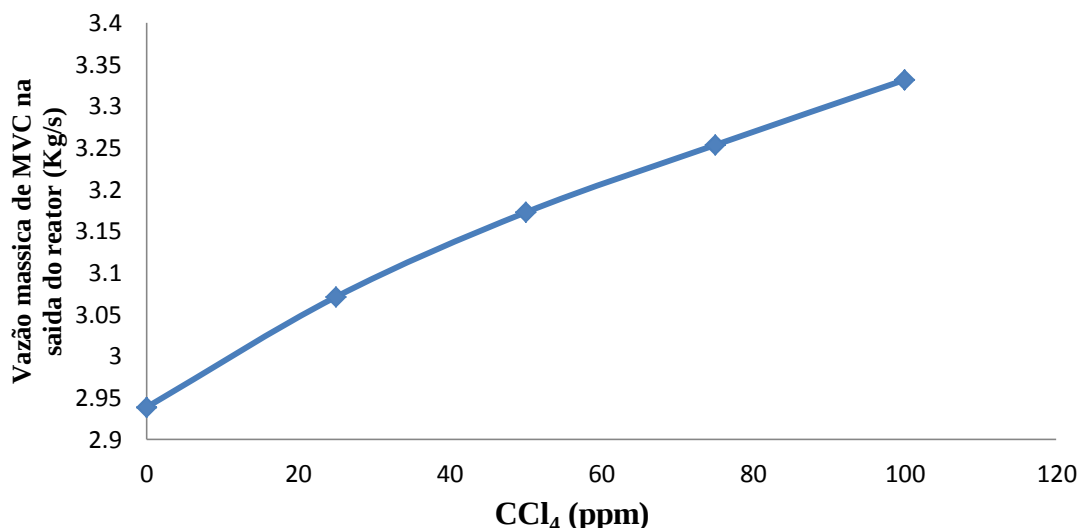


Figura 11. Vazão mássica de MVC em $t = 0$ s para diferentes quantidades de CCl_4

O tempo de operação é reduzido quanto se opera com quantidades maiores de CCl_4 na alimentação da fornalha (Fig.12), efeito esse causado pela deposição de coque no reator.

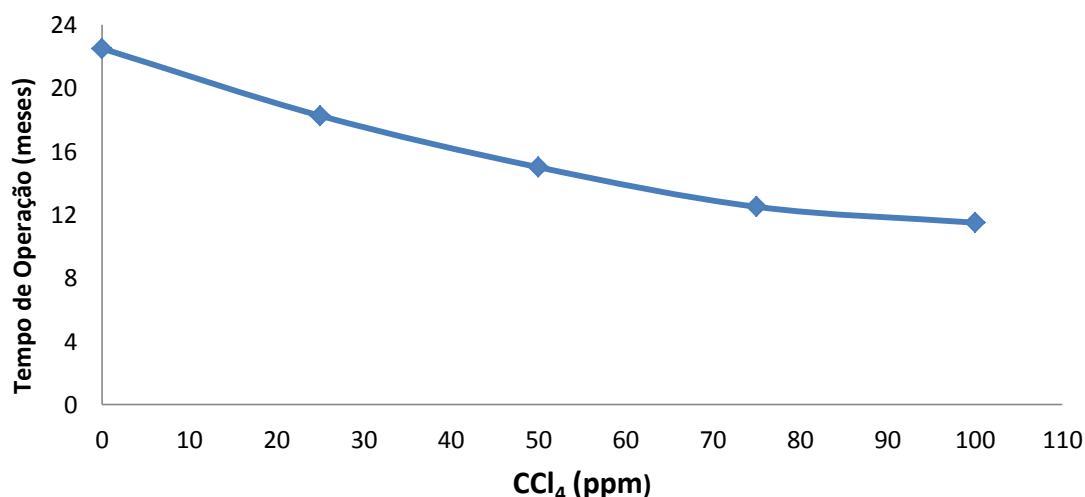


Figura 12. Tempo de operação para diferentes quantidades de CCl_4

Os resultados obtidos sem a adição de promotor (i.e., 0 ppm de CCl_4) estão em concordância com dados industriais disponíveis.

CONCLUSÃO

Os efeitos causados pela adição de CCl_4 no processo de pirólise de EDC foram previstos e quantificados com sucesso neste trabalho. Um esquema reacional envolvendo os principais compostos e radicais para o craqueamento de EDC foi utilizado.

A pirólise de EDC catalisada principalmente pelo radical Cl sendo sua presença na etapa inicial da reação de fundamental importância para o processo justifica o uso do CCl_4 que é uma fonte rica de Cl sendo economicamente viável para uso em escala industrial.

Os resultados da adição de pequenas quantidades de CCl_4 em uma determinada faixa de concentração (0-100 ppm) analisadas nesse estudo, mostraram um aumento da conversão de EDC no processo, podendo ser conseguido um aumento de mais de 12% aumentando a concentração de 0 para 100 ppm, resultando em um aumento de 13,37% na quantidade de MVC produzido, mas como consequência ocorre um aumento da formação de coque acarretando em tempos de operações menores, cerca de 10 meses a menos quanto operado sem adição de promotor.

De acordo com os resultados obtidos, recomenda-se a adição de concentrações de CCl_4 em torno 50 ppm (aumento de 8% na produção de MVC) afim de se obter uma relação ótima entre conversão e tempo de operação, mas deve-se levar em consideração a pureza da alimentação já que a presença de impurezas influencia diretamente no rendimento do craqueamento.

Este trabalho possibilita prever o impacto causado pela adição de CCl_4 em fornalhas de craqueamento de EDC nas variáveis de processo como também no tempo de operação servindo como guia para otimização do processo eliminando os testes em laboratório ou escala piloto que são demorados e possuem elevado custo.

REFERÊNCIAS

- Borsa, A. G., Herring, A. M., McKinnon, J. T., McCormick, R. L., Yamamoto, S., Teraoka, Y., Natori, Y., 1999. Characterization of Coke Formed in Vinyl Chloride Manufacture. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.38, pp.4259.
- Borsa, A.G., 1999. *Industrial Plant/Laboratory Investigation and Computer Modeling of 1,2-dichloroethane Pyrolysis*. Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines. USA.
- Dimian, A.C., Bildea C. S., 2008. *Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies*, Wiley-VCH.
- Knudsen, J. G. and Katz, D. L. *Fluid Dynamics and Heat Transfer*, McGraw-Hill, New York (1958).
- Nekrasov, B. B. *Hydraulics*, Peace Publishers, Moscow (1969).
- Oliveira, T. C. L., 2014. *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 Ciências e Tecnologia.
- Park, Y., Choi, B. S., Yi, J., 2005. Simulation of imbalance reduction between two reactors in an ethylene dichloride cracker, *Chemical Engineering Science*, vol.60, pp. 1237-1249.
- Plehiars, P. M., Reyniers, G. C., Froment, G. F., 1990. Simulation of the Run Length of an Ethane Cracking Furnace. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29, pp.636.
- Ranzi, E., Dente, M., Rovaglio, M., 1992. Pyrolysis and chlorination of small hydrocarbons, *Chem. Eng. Commun.*, vol. 117, pp. 17 - 39.
- Ranzi, E., Grottoli, M. G., Bussani, G., Che, S. C., Zahng G., 1993. A New Simulation Program Predicts EDC Furnace Performances. *Chim. Ind. (Milan)*, vol.75, pp. 261.
- Schirmeister, R.; Kahsnitz, J.; Trager, M., 2009. M. Influence of EDC Cracking Severity on the Marginal Costs of Vinyl Chloride Production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 48, pp. 2801–2809.
- Sundaram, K. M.; Froment, G. F. Kinetics of Coke Deposition in the Thermal Cracking of Propane. *Chem. Eng. Sci.* 1979, 34 (5), 635–644.
- Yaws, C. L., 1999. *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill.

NOMENCLATURA

C_{pi}	Capacidade Calorífica. (J/molK)
Di	Diâmetro interno do reator. (m)
F_i	Vazão molar. (mol/s)
Fr	Fator fricção. (m^{-1})
G	Fluxo mássico. (kg/m^2s)
M_m	Massa molecular média. (kg/kmol)
NC	Número de componentes. (-)
NR	Número de reações. (-)
P	Pressão. (atm)
Q	Fluxo de transferência de calor. (W/m^2)
r_c	Taxa de formação de coque. (Kg/m^3s)
r_j	Taxa de reação. (mol/m^3s)
R	Constante dos gases ideais. (J/molK)
R_b	Raio de curvatura. (m)
Re	Número de Reynolds. (-)
t	Tempo. (s)
T	Temperatura interna do Reator. (K)
z	Coordenada do comprimento do reator. (m)
ΔH_j	Entalpia de reação. (J/mol)
n_{ij}	Coefficiente estequiométrico. (-)
Δt	Intervalo de tempo. (s)
R_b	Raio de curvatura. (m)
Λ	Ângulo de curvatura. ($^\circ$)
ξ	Fator de curvatura. (-)
ρ_c	Densidade do coque. (Kg/m^3)
δ	Espessura da parede de Coque. (m)

AGRADECIMENTOS

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