

Universidade Federal de Santa Maria
Departamento de Engenharia Química
DEQ 1032 – Engenharia das Reações Químicas Avançadas

Aula 02- Cinética de reações não elementares – Intermediários e HEPE

Profa. Dra. Gabriela Carvalho Collazzo
(gabrielacollazzo@gmail.com)



...

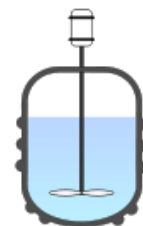
Reações não-elementares: mecanismo reacional (mais de uma etapa)



Surgem os intermediários (moléculas instáveis e altamente reativas)



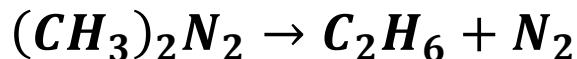
Precisamos definir uma lei de velocidade a partir desse mecanismo suposto que seja coerente com as observações experimentais



Intermediários ativos

Exemplo:

Decomposição do azometano (AZO) em fase gasosa produzindo etano e nitrogênio.



Observações experimentais mostram que:

$r_{N_2} \sim C_{AZO}$ 1º ordem para pressões maiores que 760 mmHg..
altas concentrações

$r_{N_2} \sim C_{AZO}^2$ 2º ordem para pressões menores que 760 mmHg..
baixas concentrações

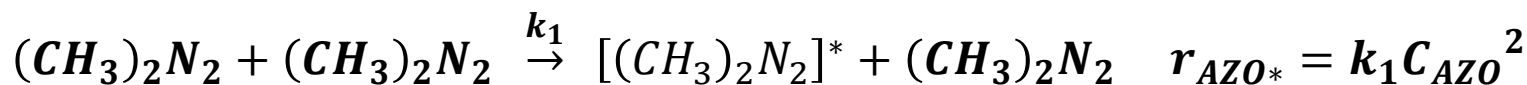
Qual é a explicação para a variação da ordem de reação?

Intermediários



Como surgiria um intermediário neste caso?

Uma molécula ativada $[(CH)_3N_2]^*$ resulta da colisão entre as moléculas:



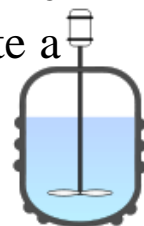
Cada etapa do mecanismo, tem sua lei de velocidade determinada como elementar!

Mas como isto pode ocorrer?

Esta ativação pode ocorrer quando a energia cinética translacional é transferida para a forma de energia armazenada em graus internos de liberdade vibracionais.

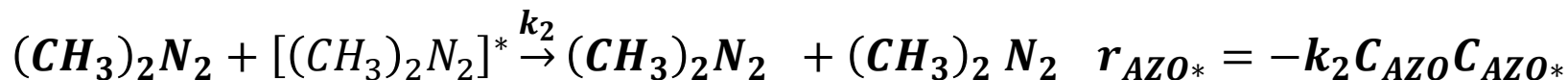
Uma molécula instável, um intermediário, não é formado apenas como uma consequência da molécula se mover em alta velocidade (elevada energia cinética translacional). A energia deve ser absorvida em ligações químicas onde oscilações de grande amplitude levarão a ruptura das ligações, reorganização e decomposição.

Segundo a teoria dos intermediários ativos a decomposição não ocorre instantaneamente após a ativação interna, há um pequeno intervalo de tempo durante o qual a espécie permanece ativa.

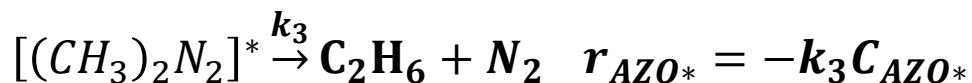


Há dois caminhos de reação que o intermediário ativo pode seguir após ter sido formado.

1° A molécula ativada pode se tornar desativada por meio da colisão com uma outra molécula



2° O intermediário ativo se decompõe espontaneamente para formar etano e nitrogênio



A concentração do intermediário ativo, azo^* , é muito difícil de ser medida porque ele é altamente reativo e de vida muito curta. Logo, a avaliação das leis de velocidade quando ocorre intermediário não é possível.

Precisamos expressar a concentração do intermediário C_{AZO*} em função do que é possível medir, neste caso, concentração de azometano, C_{AZO} .

Surge a HEPE para auxiliar.



Hipótese de estado pseudo-estacionário - HEPE

Sabemos que a velocidade global de formação de uma espécie particular envolvida em muitas reações simultâneas é a soma das velocidades de formação de cada reação para aquela espécie.

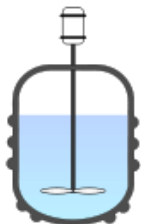
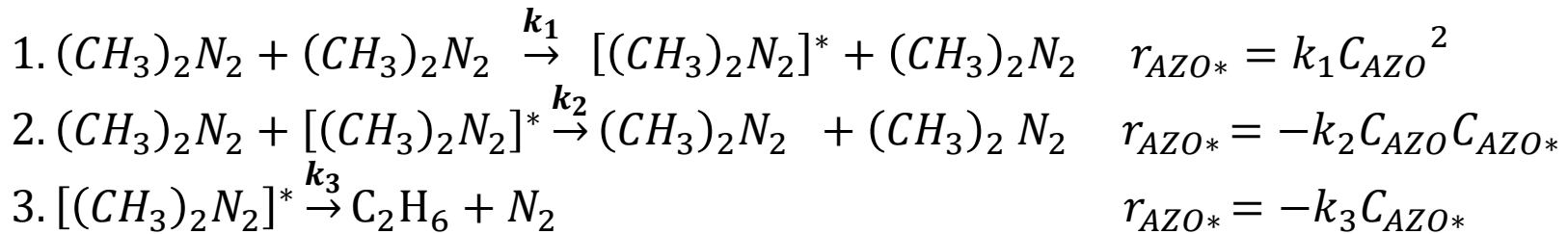
Ou seja,

$$r_j = \sum_{i=1}^n r_{ji} \quad j = \text{espécie}, i = \text{etapa que a espécie está envolvida}$$

Seguindo o exemplo do Azometano, o AZO^* está presente nas três reações no mecanismo de decomposição.



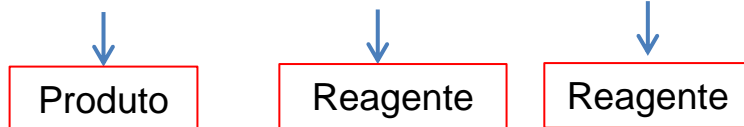
Mecanismo



A velocidade global de formação do AZO^* é a soma das velocidades de cada uma das equações de reação.

$$\begin{bmatrix} \text{Velocidade} \\ \text{de formação} \\ \text{de } AZO^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Velocidade} \\ \text{de formação} \\ \text{de } AZO^* \text{ na (1)} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Velocidade} \\ \text{de formação} \\ \text{de } AZO^* \text{ na (2)} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Velocidade} \\ \text{de formação} \\ \text{de } AZO^* \text{ na (3)} \end{bmatrix}$$

$$r_{AZO^*} = r_{AZO^*}(1) + r_{AZO^*}(2) + r_{AZO^*}(3)$$

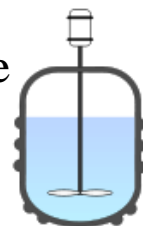


Tratando cada etapa do mecanismo como elementar:

$$r_{AZO^*} = k_1 C_{AZO}^2 - k_2 C_{AZO} C_{AZO^*} - k_3 C_{AZO^*}$$

Essas concentrações não são mensuráveis

Para expressar C_{AZO^*} em termos de concentrações mensuráveis usamos a hipótese de estado pseudo-estacionário.



Considerando que:

- **A molécula de intermediário ativo tem uma vida muito curta devido a sua alta reatividade**
- **A molécula está presente apenas em baixas concentrações**

Estas duas condições levam à aproximação do estado pseudo-estacionário, no qual a velocidade global do intermediário ativo, r^* , é zero

$$r^* = 0$$

Então...

$$r_{AZO*} = k_1 C_{AZO}^2 - k_2 C_{AZO} C_{AZO*} - k_3 C_{AZO*}$$

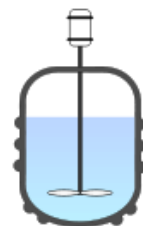
e

$$r_{AZO*} = 0$$

Logo

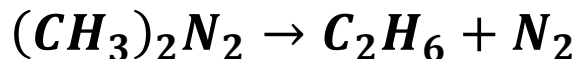
$$0 = k_1 C_{AZO}^2 - k_2 C_{AZO} C_{AZO*} - k_3 C_{AZO*}$$

Posso definir quem é C_{AZO*} em função de concentrações mensuráveis



O que estamos procurando é uma explicação para:

Decomposição do azometano (AZO) em fase gasosa produzindo etano e nitrogênio.



Observações experimentais mostram que:

$r_{N_2} \sim C_{AZO}$ 1° ordem para pressões maiores que 760 mmHg..
altas concentrações

$r_{N_2} \sim C_{AZO}^2$ 2° ordem para pressões menores que 760 mmHg..
baixas concentrações

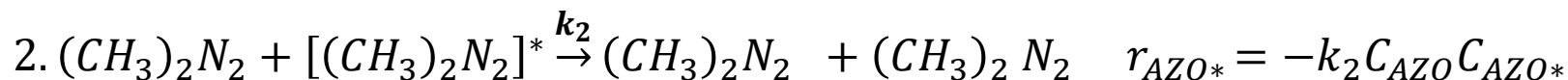
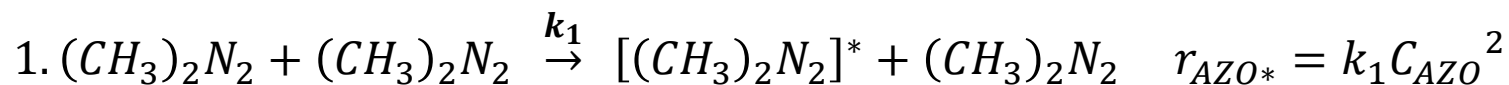
Qual é a explicação para a variação da ordem de reação?



Então foi proposto um mecanismo



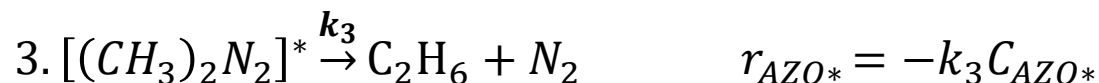
Mecanismo



E eu sei que foi medida a taxa em função do nitrogênio, logo da teoria proposta eu preciso dizer qual é a taxa de formação do nitrogênio.



Do exemplo do azometano, temos que a velocidade de formação de nitrogênio ocorre na etapa 3:



Velocidades relativas

$$\frac{r_{AZO^*}}{-1} = \frac{r_{C_2H_6}}{1} = \frac{r_{N_2}}{1}$$

Logo,

$$r_{N_2} = -k_3 C_{AZO^*}$$

Para comparar com as observações experimentais eu tenho que deduzir a partir do mecanismo a mesma lei, ou seja, da mesma espécie que eu tenho a lei experimental.



Além de definir a

$$r_{N_2} = -k_3 C_{AZO^*}$$

Do mecanismo ainda temos que:

$$r_{AZO^*} = k_1 C_{AZO}^2 - k_2 C_{AZO} C_{AZO^*} - k_3 C_{AZO^*}$$

Usando a HEPE essas equações podem ser combinadas para se obter a lei de velocidade para N_2 unicamente em termos de AZO.

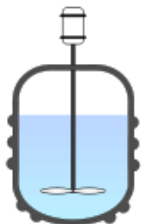
Em primeiro lugar vamos obter a concentração do intermediário AZO^* em termos da concentração de AZO.

Aplicando a HEPE: $r_{AZO^*} = 0$

$$r_{AZO^*} = k_1 C_{AZO}^2 - k_2 C_{AZO} C_{AZO^*} - k_3 C_{AZO^*} = 0$$

Resolvendo para C_{AZO^*}

$$C_{AZO^*} = \frac{k_1 C_{AZO}^2}{k_3 + k_2 C_{AZO}}$$



Substituindo:

$$C_{AZO*} = \frac{k_1 C_{AZO}^2}{k_3 + k_2 C_{AZO}}$$

Em:

$$r_{N_2} = -k_3 C_{AZO*}$$

Temos que:

$$r_{N_2} = \frac{k_1 k_3 C_{AZO}^2}{k_3 + k_2 C_{AZO}}$$

Lei de velocidade de formação de N_2 a partir do mecanismo proposto.

Altas concentrações de AZO:

$$k_2 C_{AZO} \gg k_3$$

$$r_{N_2} = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_{AZO}$$

Primeira ordem

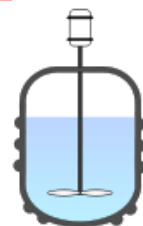
Baixas concentrações de AZO:

$$k_2 C_{AZO} \ll k_3$$

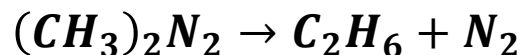
$$r_{N_2} = k_1 C_{AZO}^2$$

Segunda ordem

É coerente com o experimental??



Decomposição do azometano (AZO) em fase gasosa produzindo etano e nitrogênio.



Observações experimentais mostram que:

$r_{N_2} \sim C_{AZO}$ 1° ordem para pressões maiores que 760 mmHg...Altas concentrações

$r_{N_2} \sim C_{AZO}^2$ 2° ordem para pressões menores que 760 mmHg...baixas concentrações

Mecanismo proposto sugere que:

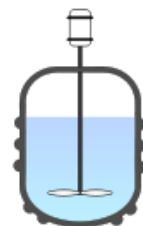
Altas concentrações de AZO $k_2 C_{AZO} \gg k_3$

$$r_{N_2} = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_{AZO}$$

Baixas concentrações de AZO $k_2 C_{AZO} \ll k_3$

$$r_{N_2} = k_1 C_{AZO}^2$$

OK! O Mecanismo proposto
é sim coerente com as
observações experimentais!
Mecanismo validado!



O que fizemos até o momento:

- Partindo de um mecanismo proposto
- Deduzimos a lei de velocidade para cada etapa do mecanismo, tratando como elementar
- Deduzimos uma lei de velocidade (Aplicando a HEPE nos intermediários)
- Verificamos se a lei proposta é coerente com as observações experimentais.

MECANISMO → LEI DE VELOCIDADE



REGRAS PARA DETERMINAÇÃO DE LEI DE VELOCIDADE

1. Assuma um ou vários intermediários
2. Postule um mecanismo
3. Modele cada reação na sequência do mecanismo como uma reação elementar
4. Depois de escrever as leis de velocidade de formação para cada produto desejado, ou até mesmo dos reagentes, escreva a lei de velocidade para cada um dos intermediários
5. Use a HEPE
6. Elimine a concentração das espécies intermediárias na equação da lei de velocidade que deseja deduzir
7. Se a lei de velocidade não concordar com a observação experimental, suponha um novo mecanismo ou intermediários e recomece.

Atenção: Neste primeiro momento a preocupação é apenas deduzir a lei a partir do mecanismo proposto. Em um segundo momento vamos aprender a supor esse mecanismo baseado nas observações experimentais.



Chapter 9: Reaction Mechanisms, Pathways, Bioreactions and Bioreactors

Professional Reference Shelf

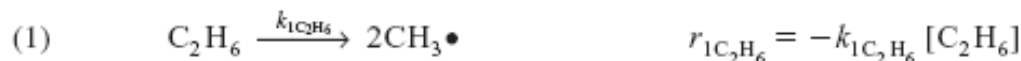
The following information is taken from the 4th edition of Elements of Chemical Reaction Engineering, so the equation numbers correspond to those found in that book

Chain Reactions Example Problem

Example 7-2 PSSH Applied to Thermal Cracking of Ethane

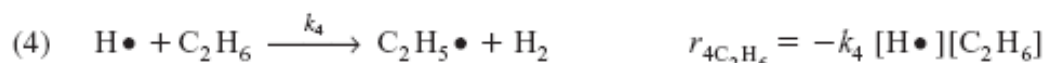
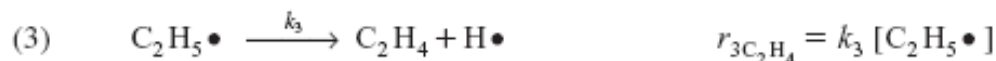
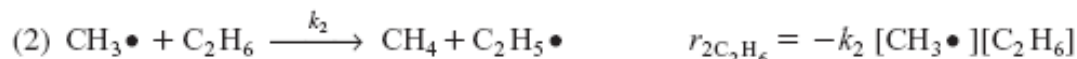
The thermal decomposition of ethane to ethylene, methane, butane, and hydrogen is believed to proceed in the following sequence:

Initiation:

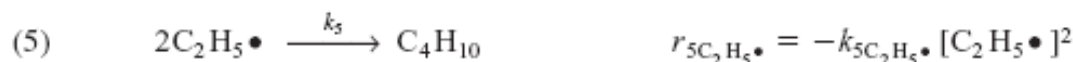


$$\text{Let } k_1 = k_{1\text{C}_2\text{H}_6}$$

Propagation:

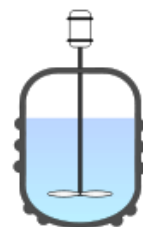


Termination:



$$\text{Let } k_5 \equiv k_{5\text{C}_2\text{H}_5\bullet}$$

- (a) Use the PSSH to derive a rate law for the rate of formation of ethylene.
- (b) Compare the PSSH solution in Part (a) to that obtained by solving the complete set of ODE mole balances.



Solution

Part (a) *Developing the Rate Law*

$$-r_{\text{C}_2\text{H}_6} = (k_1 + 2k_1)[\text{C}_2\text{H}_6] + k_3 \left(\frac{2k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

Part (b) *Testing the PSSH for Ethane Cracking*

The thermal cracking of ethane is believed to occur by the reaction sequence given in Part (a). The specific reaction rates are given as a function of temperature:

$$k_1 = 10e^{(87,500/R)(1/1250 - 1/T)} \text{ s}^{-1} \quad k_2 = 8.45 \times 10^6 e^{(13,000/R)(1/1250 - 1/T)} \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

$$k_3 = 3.2 \times 10^6 e^{(40,000/R)(1/1250 - 1/T)} \text{ s}^{-1} \quad k_4 = 2.53 \times 10^9 e^{(9700/R)(1/1250 - 1/T)} \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

$$k_5 = 3.98 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s} \quad E = 0$$

Part (b): Carry out mole balance on every species, solve, and then plot the concentrations of ethane and ethylene as a function of time and compare with the PSSH concentration–time measurements. The initial concentration of ethane is 0.1 mol/dm^3 and the temperature is 1000 K .



Solution Part (b)

Let 1 = C₂H₆, 2 = CH₃•, 3 = CH₄, 4 = C₂H₅•, 5 = C₂H₄, 6 = H•, 7 = H₂, and 8 = C₄H₁₀. The combined mole balances and rate laws become

$$(\text{C}_2\text{H}_6): \frac{dC_1}{dt} = -k_1C_1 - k_2C_1C_2 - k_4C_1C_6 \quad (\text{E7-2.15})$$

$$(\text{CH}_3\bullet): \frac{dC_2}{dt} = 2k_1C_1 - k_2C_2C_1 \quad (\text{E7-2.16})$$

$$(\text{CH}_4): \frac{dC_3}{dt} = k_2C_1C_2 \quad (\text{E7-2.17})$$

$$(\text{C}_2\text{H}_5\bullet): \frac{dC_4}{dt} = k_2C_1C_2 - k_3C_4 + k_4C_1C_6 - k_5C_4^2 \quad (\text{E7-2.18})$$

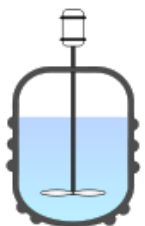
$$(\text{C}_2\text{H}_4): \frac{dC_5}{dt} = k_3C_4 \quad (\text{E7-2.19})$$

$$(\text{H}\bullet): \frac{dC_6}{dt} = k_3C_4 - k_4C_1C_6 \quad (\text{E7-2.20})$$

$$(\text{H}_2): \frac{dC_7}{dt} = k_4C_1C_6 \quad (\text{E7-2.21})$$

$$(\text{C}_4\text{H}_{10}): \frac{dC_8}{dt} = \frac{1}{2} k_5C_4^2 \quad (\text{E7-2.22})$$

The Polymath program is given in Table E7-2.1.



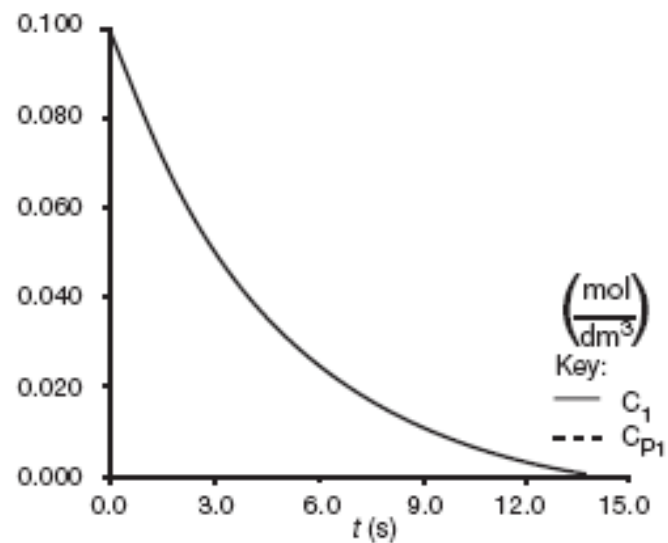


Figure E7-2.2 Comparison of concentration-time trajectories for ethane.

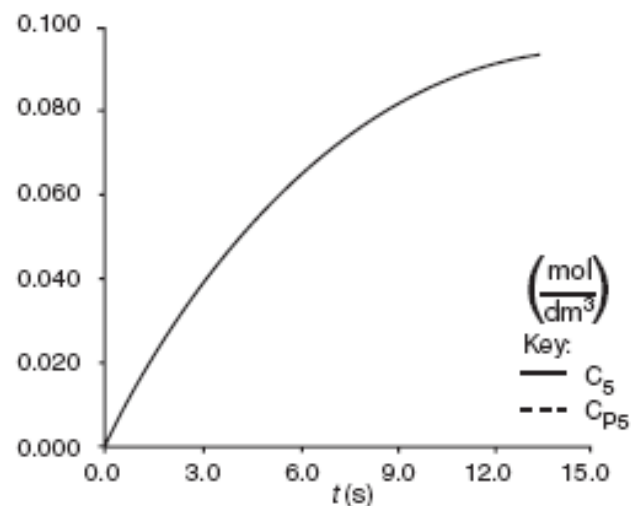
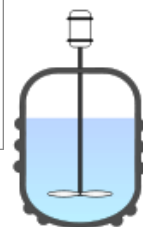
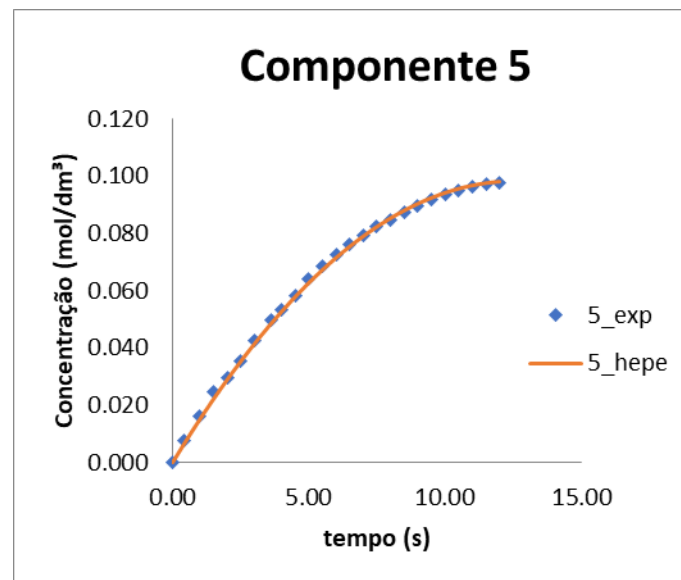
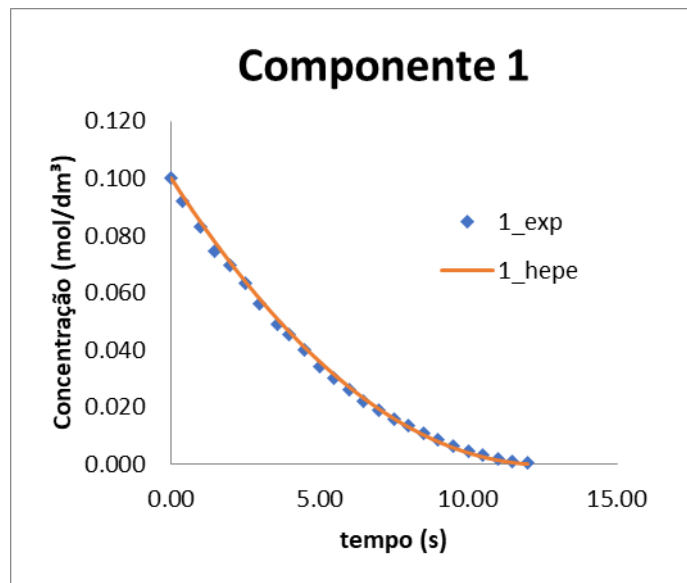


Figure E7-2.3 Comparison of concentration-time trajectory for ethylene.

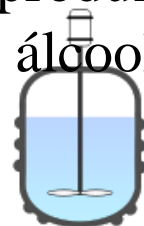


Decomposição térmica do etano, por pirólise, para produção de etileno

O etano é estruturalmente o hidrocarboneto mais simples que contém uma única ligação carbono-carbono. O segundo constituinte mais importante do gás natural, também ocorre dissolvido em óleos de petróleo e como subproduto das operações de refinaria de petróleo e da carbonização de carvão.

A importância industrial do etano baseia-se na facilidade com que pode ser convertido em etileno (C_2H_4) e hidrogênio por pirólise, quando passados por tubos quentes.

Assim como o propano e, em menor grau, o butano, o etano é a principal matéria-prima para a enorme indústria petroquímica de etileno, que produz produtos importantes como polietileno plástico, etileno glicol e álcool etílico.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

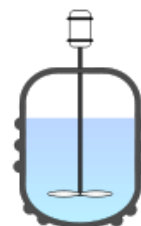
DINÂMICA E CONTROLE DE UM FORNO DE PIROLÍSE DE ETANO

Autor: Gastón Bounous Rodríguez.

Orientador: Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira.

Co-orientador: Prof. Dr. Roger Josef Zemp.

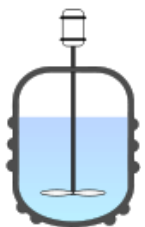
Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.



RESUMO:

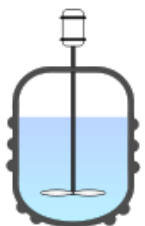
O etileno é um dos principais intermediários da indústria petroquímica, sendo que sua principal rota de obtenção industrial é através da pirólise de etano. A reação de pirólise é realizada em um forno que consiste num longo reator tubular colocado no interior de uma fornalha, sendo que a reação é rápida, altamente endotérmica e a distribuição de produtos é fortemente dependente das condições operacionais. O presente trabalho apresenta a modelagem fenomenológica do forno de pirólise de etano e uma estratégia para o controle do mesmo, utilizando o simulador desenvolvido.

A abordagem empregada consiste na resolução dos balanços transientes de massa, energia e queda de pressão no interior do reator tubular em conjunto com o balanço transiente de energia que descreve a transferência de calor da fornalha para o mesmo. O conjunto de equações diferenciais parciais obtido é resolvido mediante a aplicação do Método das Diferenças Finitas e de Runge-Kutta-Fehlberg em um programa computacional desenvolvido em linguagem Fortran. A simulação do modelo proposto permite obter e analisar a dinâmica do forno de pirólise de etano para diferentes perturbações, assim como os perfis de temperatura, conversão de etano, pressão e distribuição dos produtos ao longo do reator tubular. A seletividade do processo para o etileno, variável importante para a economia do mesmo, é analisada para diferentes condições operacionais, observando-se a dependência da mesma com a carga térmica fornecida a mistura reacional.



A estratégia de controle proposta para o forno de pirólise de etano, consiste em controlar a temperatura dos produtos efluentes do forno de pirólise, que na indústria é um importante indicador do seu funcionamento, atuando na vazão de combustível na fornalha. Inicialmente é utilizada uma técnica de controle convencional empregando-se um controlador PI digital. Em face aos resultados é proposta a aplicação da técnica de controle preditivo por matriz dinâmica (*“Dynamic Matrix Control”* – DMC). A influência dos parâmetros de sintonia no desempenho de ambos controladores é analisada, sintonizando-se os mesmo pelo método da integral do erro absoluto (IAE). Os comportamentos da variável controlada e da variável manipulada obtidos com os controladores PI e DMC propostos são comparados. Observa-se um melhor desempenho do controlador DMC, especialmente devido ao fato de implementar ações de controle menos severas que o controlador PI.

Palavras-chave: pirólise de etano, modelagem transiente, controle DMC



2.3 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL

Industrialmente, a técnica mais utilizada na pirólise consiste em passar uma mistura de hidrocarbonetos e vapor no interior de tubos colocados numa fornalha. A temperatura da mistura reacional é rapidamente elevada até o valor necessário para acontecer a pirólise, permitindo a obtenção dos produtos que na saída do reator são rapidamente resfriados e a continuação separados. O coque que se deposita no interior dos tubos deve ser periodicamente removido por meio de combustão controlada.

A unidade industrial completa de craqueamento com vapor consta de duas seções. A primeira, a chamada seção quente onde se situa o forno de pirólise e é realizado o primeiro condicionamento do efluente do mesmo. A segunda, a chamada seção fria onde se realiza a separação e purificação dos produtos.



A Figura 2.2 mostra o diagrama simplificado da seção quente do processo para uma alimentação com nafta, que é análogo ao da pirólise utilizando etano. O hidrocarboneto é alimentado no forno pela zona de convecção (parte 1) onde é pré-aquecido e logo misturado com o vapor, que também é pré-aquecido nesta seção. A mistura passa, então, através da zona de radiação (parte 2) onde a temperatura é elevada rapidamente atingindo-se assim o valor necessário para que a pirólise aconteça. Assim que o efluente deixa o forno o mesmo é rapidamente resfriado para evitar que a reação prossiga além do ponto desejado. Este resfriamento é feito em duas etapas: inicialmente de modo indireto com água (parte 3), seguido por um resfriamento direto utilizando o reciclo dos componentes mais pesados obtidos na pirólise (parte 4 e 5). A distância entre a saída do forno e o resfriamento deve ser pequena para impedir um tempo de residência adicional. Uma coluna (parte 8) faz a primeira separação dos produtos. Os produtos leves, após serem comprimidos (parte 9) são encaminhados para a seção fria da unidade industrial.



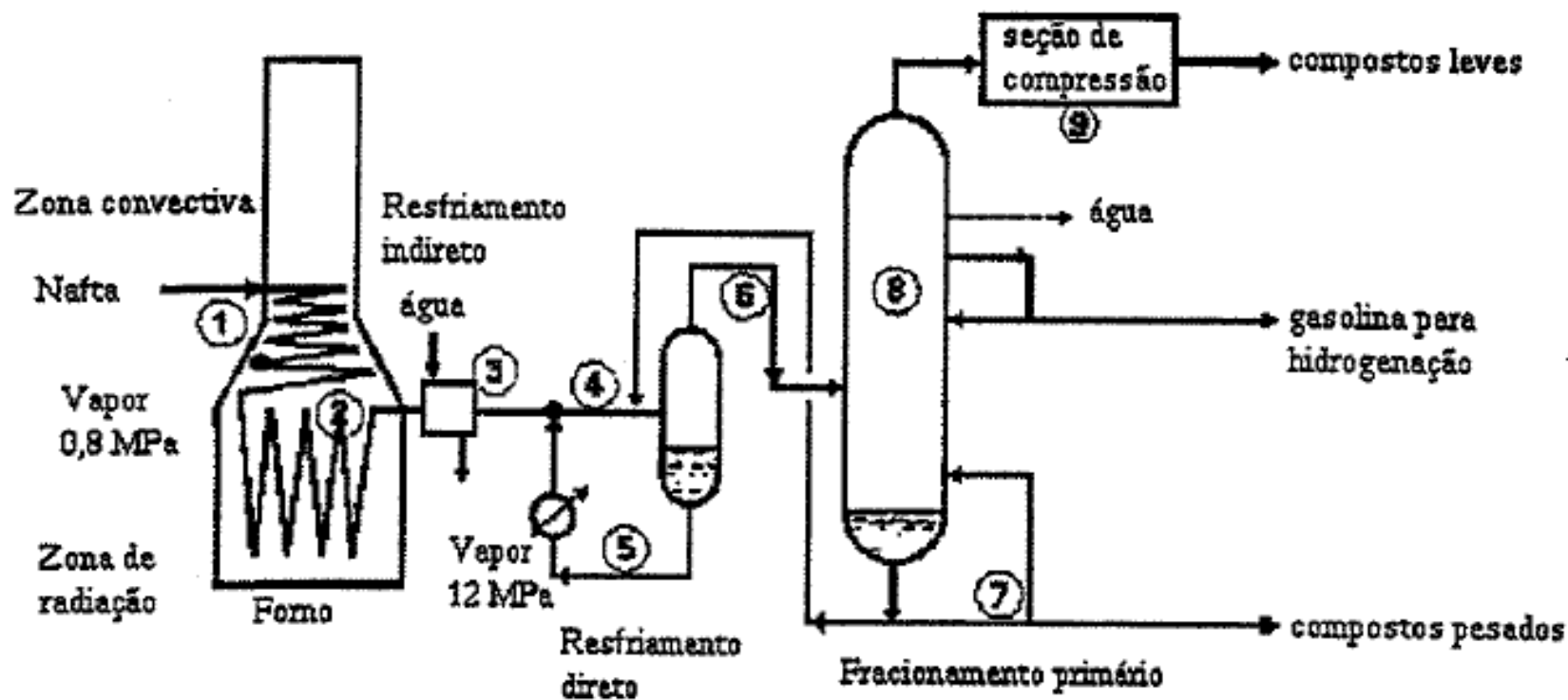


Fig. 2.2: Unidade de craqueamento com vapor
(CHAUVEL e LEFEBVRE, 1986).



ZDONIK, GREEN e HALLEE (1969a) citam alguns itens que devem ser otimizados no projeto e operação de um forno de pirólise:

- Projetar um número de tubos em U em cada forno de modo a se obter o número ótimo de fornos para o tamanho da planta;
- Acomodar as variações antecipadas na quantidade e composição da alimentação;
- Trabalhar de maneira que permita obter um alto rendimento com um alto grau de seletividade das olefinas desejadas, mantendo os produtos secundários em quantidades mínimas;
- Operar da forma mais contínua e econômica possível, e condições de longos períodos entre duas paradas sucessivas para retirada do coque incrustado;
- Permitir uma flexibilidade suficiente para acomodar possíveis mudanças na distribuição desejada dos produtos;
- Prover o aquecimento com combustíveis disponíveis da própria planta, tentando maximizar a eficiência térmica;
- Realizar um projeto que facilite a operação e manutenção da planta.



2.4 – VARIÁVEIS OPERACIONAIS

A produção de etileno e a distribuição dos produtos em um forno de pirólise são muito dependentes das condições operacionais do mesmo. As variáveis principais de operação são a temperatura, que define o grau de ativação do sistema, o tempo de residência, que evita a ocorrência de reações indesejadas posteriores, e a pressão e a razão entre vapor e etano, que regulam a pressão parcial dos hidrocarbonetos.

Além destas variáveis operacionais, um outro fator sumamente importante na distribuição dos produtos obtidos, e até no projeto da planta, é o hidrocarboneto, ou mistura destes, utilizado na alimentação da pirólise. A variedade de hidrocarbonetos que pode ser utilizada com este fim varia desde compostos saturados leves como etano, propano ou a mistura de ambos, até frações mais pesadas do petróleo como nafta e gas oil. MURPHY,



Engineering

Making our world
more productive



About Linde Engineering | Process plants | Plant Components | Services | Innovations | LINDE PLANTSERV® | News & Media | Careers | Contact



Process plants

Air separation plants

LNG and natural gas processing plants

Hydrogen and synthesis gas plants

Petrochemical plants

Adsorption and membrane plants

Cryogenic plants

CO₂ plants

Furnaces, fired heaters and incinerators

Steam reformer furnaces

Cracking furnaces for ethylene

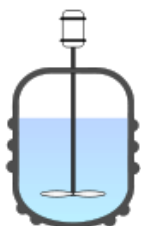
Process plants > Furnaces, fired heaters and incinerators > [Cracking furnaces for ethylene production](#)



Cracking furnaces for ethylene production

Linde Engineering has been leading the way in cracking furnaces for olefin production since the start of the ethylene industry back in the early 1950s.

https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/furnaces_fired_heaters_incinerators_and_t-thermal/cracking_furnaces_for_ethylene_production/index.html



Plantas:

Shell ethane cracker plant (Pittsburgh)

<https://www.youtube.com/watch?v=ydiv34PuSJ8>

Shell Cracker Plant 9-19-19 Monaca Pennsylvania

<https://www.youtube.com/watch?v=Dwk8nIDgXDE>

A First For CB&I – Modularizing Our Patented SRT® Technology

https://www.youtube.com/watch?v=v_NrqdsPGI0

Watch Sasol's ethane cracker and derivatives project come to life

<https://www.youtube.com/watch?v=ZkNH4FmcVnY>

Sasol's Ethane Cracker 101

<https://www.youtube.com/watch?v=whRiROMFjEo>

