



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Propostas de Melhoria da Capacidade de Troca Térmica de um Reator de Polimerização em Leito Fluidizado**

*Autor: Giane Sudbrack Lehmen*

*Orientador: Rafael de Pelegrini Soares*

Porto Alegre, dezembro de 2015



## Sumário

|  |      |
|--|------|
| Sumário  | iii  |
| Agradecimentos   | v    |
| Resumo   | vi   |
| Lista de Figuras   | vii  |
| Lista de Tabelas   | viii |
| Lista de Símbolos  | ix   |
| Lista de Abreviaturas e Siglas                             | x    |
| 1 Introdução   | 1    |
| 2 Revisão Bibliográfica                                    | 3    |
| 2.1 Polietileno  | 3    |
| 2.1.1 Tipos de Polietileno e suas características          | 3    |
| 2.2 Processos de Produção de PE                            | 4    |
| 2.2.1 Modelagem de Processos em Fase Gasosa                | 6    |
| 2.2.2 Processo em Modo Condensado                          | 7    |
| 3 Estudo de Caso   | 9    |
| 3.1 Sistema de estudo                                      | 9    |
| 3.2 Proposta de Melhoria                                   | 10   |
| 4 Metodologia  | 12   |
| 4.1 Modelagem do Sistema                                   | 12   |
| 4.1.1 Simulação 1: sistema sem reciclo e trocador de calor | 12   |
| 4.1.2 Simulação 2: trocador de calor                       | 15   |
| 4.1.3 Simulação 3: sistema com trocador de calor           | 15   |
| 4.1.4 Simulação 4: modelo final                            | 16   |
| 4.2 Validação do Modelo                                    | 17   |
| 4.3 Simulações com propano e isopentano                    | 17   |
| 5 Resultados   | 20   |
| 5.1 Análise do Reator                                      | 20   |
| 5.1.1 Temperaturas   | 20   |
| 5.1.2 Velocidade Superficial e Purga                       | 21   |
| 5.2 Análise do trocador de calor                           | 23   |
| 6 Conclusões e Trabalhos Futuros                           | 26   |
| 7 Referências  | 28   |
| 8 Anexos   | 30   |



## **Agradecimentos**

Agradeço a minha família por não terem poupado dedicação e esforço para sempre estarem presente e apoiarem as minhas decisões. Agradeço a minha mãe e irmã pela paciência em aguentar meus momentos de estresse durante meu percurso acadêmico. Obrigada por sempre acreditarem em mim, por lutarem pela minha educação, por sempre me incentivarem a buscar novos desafios.

Agradeço aos amigos que a Faculdade me deu, estes 6 anos e meio de UFRGS não fariam sentido sem vocês. Obrigada pelo companheirismo e apoio aos meus amigos e colegas de trabalho Luana Variani, Érica Crist Petterle, Luis Felipe Amaral e Gustavo Todescato Dassi e por estarem sempre dispostos a escutar minhas lamentações.

Agradeço ao meu orientador, Rafael de Pelegrini Soares, pela atenção e agilidade em responder meus emails. Obrigada pela calma e pelo incentivo.

Obrigada aos meus amigos e colegas de trabalho da equipe de operações das plantas piloto da Braskem, principalmente ao gerente da equipe e aos engenheiros por auxiliarem na minha formação como engenheira química, por me ensinarem o dia a dia de um engenheiro e me apresentarem os desafios ligados à profissão. Obrigada a todos os integrantes da equipe das plantas piloto, e a todos os grupos de operação por sempre estarem dispostos a ajudar e por me proporcionarem o convívio em um ambiente de trabalho harmonioso e inspirador. Agradeço, também, a equipe de inovação e tecnologia pela boa vontade em prestar auxílio.

Por fim agradeço a UFRGS por me proporcionar um ensino de qualidade, aos professores do departamento de engenharia química pelo empenho em manter o alto nível de aprendizagem. Obrigada também, aos professores do laboratório de reatividade e catálise da UFRGS que me proporcionaram um primeiro contato com o ambiente de pesquisa durante meu trabalho de iniciação científica.

## Resumo

A reação de polimerização é altamente exotérmica, então o controle da remoção de calor do leito é muito importante. Resinas de polietileno de baixa densidade possuem um ponto de fusão mais baixo do que as de alta densidade, assim o gradiente entre a temperatura de operação e a de fusão é menor. Dessa forma a formação de pontos quentes no leito reacional pode gerar a formação de aglomerados de polímero fundido. A fim de evitar a formação de pontos quentes, nesse trabalho foi estudada uma proposta de melhoria da capacidade de troca térmica do sistema reacional de um processo de produção de polietileno em fase gás. Para isso, foi proposto introduzir ao sistema dois componentes de alto poder calorífico: o propano e o isopentano. Para esse estudo foi elaborado um modelo no simulador iiSE, versão acadêmica, desenvolvido em colaboração com o departamento de engenharia química da UFRGS. O modelo apresentou uma boa aproximação dos dados observados em planta. Frente a esse resultado, foram realizadas as simulações com propano e isopentano. Essas foram feitas de forma a respeitar parâmetros importantes de processo, como a pressão parcial de eteno e o balanço de forças na fluidização do reator. Os resultados dessas simulações mostram uma diminuição da temperatura de saída do reator com a inserção dos gases mais pesados. A substância que apresentou melhor resultado foi o isopentano, sendo possível condensar a mistura gasosa no trocador de calor a partir de uma fração de 40% de isopentano em relação ao número total de mols de inertes. No entanto, em aproximadamente 50% de C5 o calor liberado pela reação química no reator não é mais suficiente para evaporar toda parcela líquida, então a partir dessa composição é necessário aumentar a carga da unidade.

**Palavras chave:** polimerização, polietileno, reator de leito fluidizado, poder calorífico, entalpia de polimerização.

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1: Faixas de densidade e índice de fluidez do PE e suas aplicações. Retirada de Xie et al., (1994).....   | 3  |
| Figura 2.2: Esquema das fases presentes em um reator de polimerização em leito fluidizado. Retirada de Khan et al., (2014) .....                                 | 6  |
| Figura 2.3: (a) Perfil de Temperaturas e (b) perfil de concentrações de eteno reator de leito fluidizado. Retirada de (MCAULEY; MACGREGOR; HAMIELEC, 1990) ..... | 7  |
| Figura 3.1: Planta Piloto de polimerização em fase gás.....  | 10 |
| Figura 4.1: <i>Flowsheet</i> simulação 1.....  | 13 |
| Figura 4.2: Modelo final.....  | 16 |
| Figura 4.3: <i>Flowsheet</i> simulações com C3 e C5 .....  | 18 |
| Figura 5.1: Resposta da temperatura de saída do gás do reator .....  | 20 |
| Figura 5.2: Comportamento do $\Delta T$ do reator .....  | 21 |
| Figura 5.3: Resposta da velocidade superficial .....   | 22 |
| Figura 5.4: Resposta da vazão de purga reator .....  | 22 |
| Figura 5.5: Resposta da temperatura de saída do fluido quente no trocador de calor.....  | 23 |
| Figura 5.6: Vazão e gradiente de temperatura fluido quente.....  | 24 |
| Figura 5.9: Força motriz de troca térmica .....  | 25 |

**Lista de Tabelas**

|   |    |
|---|----|
| Tabela 2.1: Processos de Produção de PE (XIE et al., 1994)..... | 4  |
| Tabela 3.1: Capacidade Calorífica Gases Inertes a 298 K.....    | 11 |
| Tabela 4.1: Variáveis especificadas simulação 1.....            | 13 |
| Tabela 4.2: Cálculo calor de reação simulação 1.....            | 14 |
| Tabela 4.3: Resultados da simulação 2.....                      | 15 |
| Tabela 4.4: Modelo versus Planta.....                           | 17 |
| Tabela 4.5: Condições de entrada C3 e C5.....                   | 18 |
| Tabela 4.6: Cálculo da porosidade do leito.....                 | 19 |



**Lista de Símbolos**

F - vazão

$\Delta H$  - delta de entalpia

x - fração molar ou mássica

U - coeficiente global de troca térmica

P - pressão

L - comprimento

$\rho$  - densidade

$\varepsilon$  - porosidade

$v_s$  - velocidade superficial

$\mu$  - viscosidade

$D_p$  - diâmetro de partícula

g - aceleração da gravidade

$C_p$  - calor específico

$C_v$  - coeficiente de vazão

**Lista de Abreviaturas e Siglas**

PE - polietileno

PEMD - polietileno de média densidade

PEBD - polietileno de baixa densidade

PEAD - polietileno de alta densidade

PEBDL - polietileno de baixa densidade linear

PP - polipropileno

CFD - *computational fluid dynamic*

ICA - *inert condensing agent*

C2 - eteno

C6 - 1-hexeno

C3 - propano

C5 - isopentano

PPC2 - pressão parcial de eteno

CWS - *cooling water supply*

CWR - *cooling water return*

CSTR - *continuous stirred-tank reactor*

## 1 Introdução

O polietileno (PE) é o polímero mais utilizado atualmente no mercado de plásticos, isso se deve a sua versatilidade de aplicações e ao seu preço de venda ser mais baixo que outros materiais utilizados para fabricação de embalagens (COSMO, 2012). O PE é produzido a partir do eteno em processos contínuos. A obtenção desse monômero, geralmente, se dá a partir do craqueamento da Nafta. O processo de produção de eteno envolve altos custos de operação, por essa razão normalmente as plantas de polimerização (segunda geração) são situadas no mesmo *site* que a unidade de craqueamento (primeira geração), assim diminuindo os custos de transporte de matérias primas. Atualmente existem diversos estudos de aperfeiçoamento dos processos de segunda geração com a finalidade de diminuir os gastos energéticos das petroquímicas (MUN, 2006).

Processos em fase gás de produção de polietileno têm chamado à atenção de pesquisadores. Esse tipo de processo possui um investimento inicial e custo operacional mais baixo que outras tecnologias de fabricação de resinas poliméricas. Esse modo de operação não envolve a necessidade de muitas operações unitárias e as condições de temperatura e pressão são mais brandas que outros processos de produção de PE. Nesse tipo de processo são utilizados catalisadores de alto desempenho que não necessitam de condições extremas de operação (XIE et al., 1994). Reatores em leito fluidizado são utilizados em processo em fase gasosa, pois, devido ao alto rendimento do catalisador, a taxa de geração de calor da reação química é alta e a fluidização auxilia no fenômeno de transferência convectiva (KUNII, LEVENSPIEL, 1968).

O processo que será estudado nesse trabalho é o de produção de polietileno em leito fluidizado em escala piloto. Plantas piloto exercem um importante papel no desenvolvimento de tecnologias nas áreas de processo, catálise e desenvolvimento de produto na indústria petroquímica. A realização de testes em escala piloto evitam futuros problemas na unidade industrial e auxiliam no aperfeiçoamento de projetos de inovação e tecnologia.

O gargalo operacional de um processo em fase gasosa é a capacidade de o sistema remover o calor da reação de polimerização, por essa razão diversos estudos são realizados com o intuito de aperfeiçoar essa variável. Quando a transferência de calor perde eficiência, há o surgimento de pontos quentes no reator. Devido à temperatura de operação ser próxima da de fusão da resina, nesses pontos pode ocorrer a formação de aglomerados de resina fundida. Esses aglomerados de polímero causam a obstrução do sistema de descarga, podendo levar à parada da planta. Em uma escala piloto, como a de estudo, esse efeito é mais pronunciado que em uma unidade industrial, pois os diâmetros das tubulações são menores.

O objetivo desse trabalho é de propor uma melhoria da capacidade de remoção de calor do reator da unidade piloto de estudo. Para isso, foi proposto verificar a resposta do balanço energético do sistema de reação química com a adição de gases inertes mais pesados que os utilizados normalmente. Atualmente o gás utilizado é o nitrogênio e nesse estudo serão inseridos à mistura gasosa os gases propano e isopentano. Essas substâncias possuem poder calorífico maior que o nitrogênio e, portanto, uma maior capacidade de remover o calor da reação, resultando em uma menor elevação de temperatura no

reator. Esse efeito aumenta a diferença entre as temperaturas de fusão da resina e de operação, assim evitando a formação de aglomerados de polímero.

O presente trabalho está estruturado como segue:

- Capítulo 1: contextualização do tema e objetivo do trabalho.
- Capítulo 2: revisão de aspectos gerais sobre o assunto e apresentação de trabalhos realizados na área.
- Capítulo 3: apresentação da planta, problemática de estudo e proposta de melhoria.
- Capítulo 4: metodologia utilizada para elaboração do modelo que descreve a planta e das simulações com propano e isopentano.
- Capítulo 5: respostas das variáveis de processo frente ao distúrbio aplicado na composição do gás.
- Capítulo 6: conclusões sobre o estudo e propostas de trabalhos futuros.

## 2 Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo será feita uma revisão de aspectos gerais sobre propriedades do polietileno e formas de obtenção. Posteriormente, serão abordados mais detalhadamente processos de polimerização em fase gasosa e relatados estudos sobre modelagem e simulação do sistema. Também, serão apresentados trabalhos sobre os efeitos da transferência de calor em reatores de produção de polímero em leito fluidizado e estudos sobre formas de operação que proporcionam melhorias na troca térmica do sistema reacional.

### 2.1 Polietileno

O polietileno é um dos termoplásticos mais utilizados na indústria, sendo utilizado em aplicações de filme, injeção, sopro, rotomoldagem, etc. O PE é classificado de acordo com a sua densidade: baixa (PEBD) está na faixa de 0,910 – 0,930 g/cm<sup>3</sup> e o de alta (PEAD) na faixa de 0,931 – 0,970 g/cm<sup>3</sup>. O PEBD ainda é classificado de acordo com a microestrutura e o processo de síntese em linear (PEBDL) e não-linear (PEBD). Na Figura 2.1 são apresentadas as aplicações do PE e suas faixas de especificação de densidade e índice de fluidez. (XIE et al., 1994)

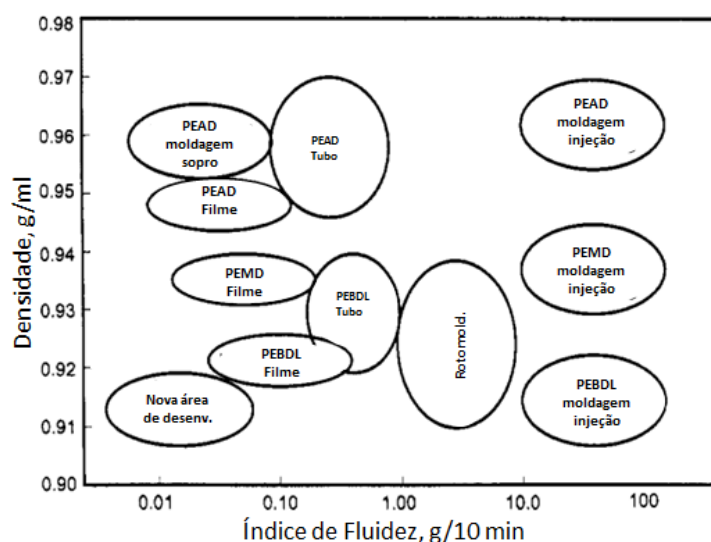


Figura 2.1: Faixas de densidade e índice de fluidez do PE e suas aplicações. Adaptada de Xie et al., (1994).

#### 2.1.1 Tipos de Polietileno e suas características

A seguir serão listados os principais tipos de PE e suas formas e produção e aplicação.

- Polietileno de Baixa Densidade: esse tipo de PE é produzido em processos a altas pressões e com alta liberação de calor, gerando ramificações que formam uma resina com baixa densidade. Esse polímero possui as propriedades de tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1990). Esse conjunto de características proporciona a utilização em aplicações de moldagem por sopro e injeção.
- Polietileno de alta densidade: esse tipo de resina é produzido à pressão mais baixa que o PEBD. A reação química de obtenção desse polímero é catalisada

por compostos organometálicos, notadamente catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Um tipo de processo utilizado para produção de PEAD é o *slurry*. Esse tipo de PE é mais cristalino que o PEBD devido à linearidade dessa resina. O PEAD é utilizado em moldagens de sopro e injeção assim como o PEBD, contudo o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente (COUTINHO; MELLO; 2003).

- Polietileno de baixa densidade linear: essas resinas apresentam diferente  $\alpha$ -olefinas, como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. Esse tipo de resina pode ser produzida em processo em fase gás. Existe uma ampla gama de catalisadores de metais de transição utilizados para a produção de PEBDL (Ziegler-Natta, Metalocênicos, etc). Essa resina apresenta cadeias lineares com ramificações curtas e distribuição de peso molecular estreita quando comparada ao PEBD. As aplicações do polietileno de baixa densidade linear são inúmeras, mais notadamente é utilizado para filmes industriais. (COUTINHO; MELLO; 2003).

Ainda existem tipos de polietileno com características especiais, como o polietileno de ultra alto peso molecular que apresenta boa resistência a corrosão e abrasão, resistência a fadiga cíclica, etc, e o polietileno de ultra baixa densidade que é notadamente utilizado em embalagens de líquidos pois apresenta alta resistência ao rasgo (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

## 2.2 Processos de Produção de PE

O PE é produzido em processos contínuos. Os principais processos de produção de PE estão apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Processos de Produção de PE. Adaptada de XIE et al. (1994).

|                                   | Processo Convencional em Alta Pressão | Processo de Polimerização em Alta Pressão em Massa | Polimerização em Solução | Polimerização em Lama | Polimerização em Fase Gás         |
|-----------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| <b>Tipo de reator</b>             | Tubular ou autoclave                  | Autoclave  | CSTR                     | Loop ou CSTR          | Leito fluidizado ou leito agitado |
| <b>Pressão [atm]</b>              | 1200 - 3000                           | 600 - 800  | 100                      | 30 - 35               | 30 - 35                           |
| <b>Temperatura [°C]</b>           | 130 - 350                             | 200 - 300  | 140 - 200                | 85 - 110              | 80 - 100                          |
| <b>Mecanismo de polimerização</b> | Radical livre                         | Coordenação  | Coordenação              | Coordenação           | Coordenação                       |
| <b>Meio de polimerização</b>      | Fase do monômero                      | Fase do monômero                                   | Solvente                 | Sólido                | Sólido                            |
| <b>Densidade</b>                  | 0,910 - 0,930                         | 0,910 - 0,955                                      | 0,910 - 0,970            | 0,930 - 0,970         | 0,910 - 0,970                     |
| <b>IF</b>                         | 0,1 - 100                             | 0,8 - 100  | 0,5 - 105                | 0,01 - 80             | 0,01 - 200                        |

O fenômeno de fluidização é amplamente utilizado em reatores de polimerização. Esse é um fenômeno físico-químico baseado na passagem de um fluido através de um leito de partículas sólidas. Se a velocidade do fluido que passa pelo leito sólido for baixa, o fluido apenas se infiltrará através dos espaços vazios, isto é conhecido como leito fixo. Quando a velocidade de passagem aumenta, ocorre o deslocamento de partículas. Se a força de flutuação das partículas equilibrar a força gravitacional, não ocorrendo transporte pneumático, esse fenômeno é chamado de fluidização. Esse equilíbrio entre o fluido e a fase sólida possui características específicas que trazem benefícios em

processos envolvendo fenômenos de transporte (GELDART, 1969). Devido à ampla área de contato entre partículas sólidas e fluido, a fluidização gera altas taxas de transferência de calor e massa (KUNII, D, LEVENSPIEL, 1968). Por essa razão, reatores em leito fluidizado são notadamente utilizados em processo de produção de polietileno.

O polietileno é produzido a partir do monômero eteno, esse é geralmente produzido através do craqueamento de derivados do petróleo. Normalmente nos polos petroquímicos a refinaria e a planta de polimerização encontram-se no mesmo *site*. Esse processo demanda um alto investimento, no entanto o produto final não possui um alto valor agregado. Por essa razão, melhorias nos processos de polimerização são importantes para diminuir os custos de produção (MUN, 2006).

A polimerização em leito fluidizado necessita de um investimento inicial e custo operacional mais baixo que outros processos, por essa razão essa tecnologia vem sendo amplamente estudada. Na Tabela 2.1 é possível observar que os processos em fase gás apresentam as menores pressões e temperaturas de operação (ROKKAM; FOX; MUHLE, 2010). As principais vantagens desse tipo de processo estão listadas a seguir (XIE et al., 1994).

- Não envolve separação de solvente. Uma importante característica desse processo é de não apresentar nenhuma fase líquida na etapa de polimerização; essa ocorre na interface entre o catalisador sólido e a matriz polimérica, que é encharcada de monômero gasoso.
- Ótima transferência de calor e massa; resultado da boa mistura reacional causada pelo fenômeno de fluidização.
- Possibilidade de operar com vários tipos de catalisadores (Ziegler-Natta, Metaloceno e Cromo).
- Ampla faixa de especificação de produtos; nesse processo é possível produzir *grades* de PEBDL até PEAD.

A primeira planta de polimerização de leito fluidizado foi concedida pela Union Carbide em 1968 (ROKKAM; FOX; MUHLE, 2010). Essa tecnologia inicialmente foi desenvolvida para produção de PEAD. A produção de PEBDL em fase gás é mais difícil que PEAD devido à diferença de temperatura entre o ponto de fusão da resina e a temperatura de polimerização ser menor; isto leva a uma maior propensão de formação de aglomerados. Porém, após melhorias no processo e no sistema catalítico, em 1975 começou a ser comercializada resina PEBDL com essa tecnologia. Em 1985 esse processo ainda foi aperfeiçoado e foi incluído ao portfólio de produtos resinas de polipropileno (PP) (XIE et al., 1994).

Em 1975, BP Chemicals comissionou sua primeira planta de polimerização em fase gás. A principal diferença do processo BP Chemicals e o da Union Carbide é uma fase de pré-polimerização anterior à entrada no reator fase gás. Essa tecnologia faz a combinação de um CSTR (*continuous stirred-tank reactor*) e um reator de leito fluidizado. Uma das principais vantagens da fase de pré-polimerização é controlar a atividade catalítica antes de entrar no reator de polimerização, assim evitando a formação de pontos quentes seguido da formação de aglomerados no início da reação. A fase no tanque agitado pode ser conduzida em um meio líquido de hidrocarbonetos ou em meio gasoso (XIE et al., 1994).

### 2.2.1 Modelagem de Processos em Fase Gasosa

A fim de estudar o comportamento de diversas variáveis de processo em um reator de leito fluidizado, diversos modelos são propostos na literatura. Para formulação dos modelos, normalmente assume-se um sistema de 2 fases, emulsão e bolha de gás. Na emulsão é considerada que as partículas de catalisador, polímero e gás estão bem misturadas, assim, então sendo assumida como uma única fase. Para a fase da bolha de gás é considerada que não há presença de sólido. Um esquema das fases é apresentado na Figura 2.2 (KHAN et al., 2014).

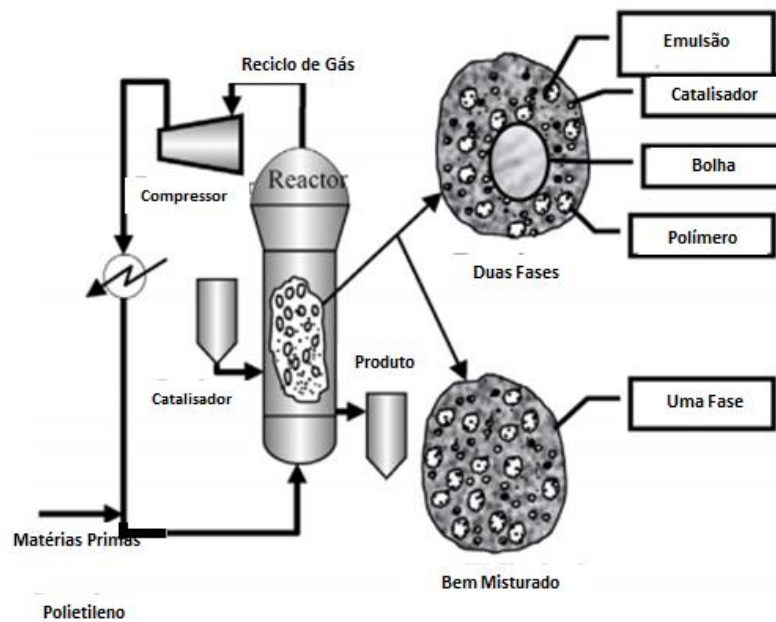


Figura 2.2: Esquema das fases presentes em um reator de polimerização em leito fluidizado. Adaptada de Khan et al., (2014).

Kaneko, Shiojima e Horio, (1999) estudaram o comportamento da temperatura do gás e do sólido ao longo do reator de leito fluidizado para produção de PE e de PP. Foi proposto um modelo numérico e realizadas simulações para estudar o comportamento das fases emulsão e bolha de gás. Na análise do artigo foi comprovada a importância da placa distribuidora de gás do reator, na simulação foram encontrados pontos de temperatura mais alta do gás e do sólido logo acima da placa.

McAuley, MacGregor e Hamielec, (1990) estudaram, a distribuição de temperatura ao longo do eixo axial de um reator de escala piloto. Foi constatado o aumento de temperatura devido ao calor liberado na reação de polimerização. O autor também traçou o perfil de concentração ao longo do reator, demonstrando a redução de eteno devido ao consumo na reação. Os perfis estão apresentados na Figura 2.3.



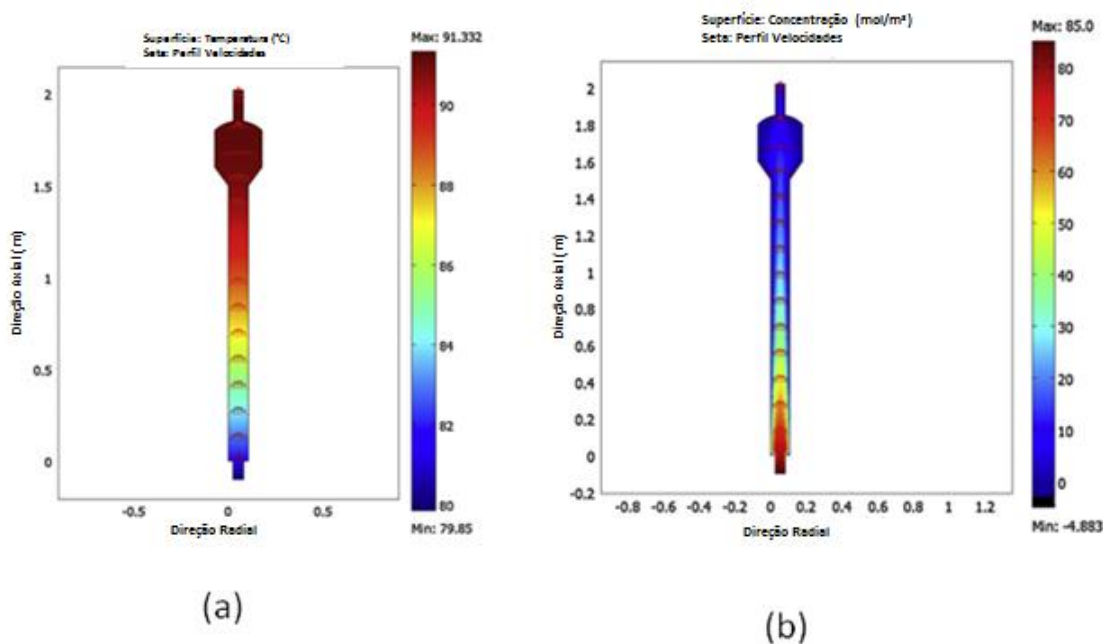


Figura 2.3: (a) Perfil de Temperaturas e (b) perfil de concentrações de eteno reator de leito fluidizado. Adaptada de MCAULEY; MACGREGOR; HAMIELEC (1990)

Um reator de polimerização de leito fluidizado foi modelado por Behjat, Shahhosseini e Hashemabadi, (2008) utilizando técnicas de CFD (*Computational fluid dynamic*). Os autores investigaram a hidrodinâmica do reator e a transferência de calor. Eles estudaram a distribuição de temperatura em duas geometrias diferentes de reator, um com zona de degasagem (seção expandida) e outro em forma cilíndrica sem seção expandida. Os resultados mostraram a distribuição de temperatura no reator com seção expandida são mais uniformes levando a uma menor propensão de formação de pontos quentes (ver Anexo 1). Nesse estudo, também, foi analisado o efeito do aumento da velocidade superficial de fluidização na transferência de calor. Os resultados mostraram que, com o aumento da velocidade do gás, devido ao aumento do coeficiente de troca térmica entre o gás e o sólido, a temperatura do gás aumenta e a do sólido diminui. Nas simulações, também é percebido que o gradiente de temperatura entre as duas fases aumenta ao longo do reator devido à alta transferência de calor.

Tioni, Broyer, Spitz, Monteil e McKenna, (2009) estudaram a transferência de calor durante o estado transiente em um reator de polimerização de PE em leito fluidizado utilizando catalisador do tipo Ziegler-Natta. Durante o início da reação é que se tem a maior propensão de formação de pontos quentes no leito. A partir de dados experimentais, foi verificada a influência da composição do gás na temperatura de saída do reator. Foram utilizados dois inertes com condutividade térmica maior que a do eteno a fim de verificar a resposta da temperatura do gás de saída com o tempo. Foram realizados testes com hélio e nitrogênio como inertes e verificou-se uma diminuição na temperatura do gás com adição dessas substâncias a mistura gasosa.

### 2.2.2 Processo em Modo Condensado

Devido à reação de polimerização ser altamente exotérmica, em um processo em fase gasosa, o calor produzido na reação é removido através de um reciclo de gás que passa por um sistema de resfriamento antes de retornar para o reator. Para melhorar a capacidade de troca térmica no leito polimérico, pode ser utilizada a operação em modo

condensado. Nesse tipo de processo, o gás de reciclo retorna para o reator parcialmente condensado, então a temperatura de alimentação do reator é menor que a de ponto de orvalho da mistura gasosa. Dessa forma, aumenta significativamente a capacidade de troca térmica do processo, pois parte do calor é removido pela evaporação da parcela líquida (ZHOU et al., 2013).

Para possibilitar a condensação da mistura de gás são adicionados agentes de condensação induzida (ICA), como n-pentano e n-hexano, que são gases mais pesados, que aumentam a temperatura de orvalho da mistura. A vaporização dessa parcela condensada ajuda prevenir a formação de pontos quentes no leito do reator. Um fator importante no modo de operação condensado é que a parcela líquida deve “flashear” logo ao entrar no reator, pois a presença de gotículas líquidas no leito pode causar efeitos indesejados ao processo (ALIZADEH; MCKENNA, 2014).

Alizadeh e McKenna em 2013 realizaram a modelagem do sistema de troca térmica de um reator de leito fluidizado para produção de PE operando em modo condensado. Os autores estudaram o comportamento da vaporização do gás ao longo do comprimento do leito e chegaram à conclusão que o gás evapora completamente logo nos primeiros metros de reator.

Alcanos de cinco ou seis carbonos, usados normalmente como ICAs, são mais solúveis no PE que o eteno, por essa razão o polímero formado pode conter uma quantidade considerável desses compostos. Esse efeito pode ajudar a prevenir a formação de aglomerados de polímero no caso de ocorrer um aumento de temperatura local nas partículas sólidas; a dessorção desses compostos pesados auxilia na troca térmica evitando, então a formação do ponto quente (ALIZADEH; MCKENNA, 2014).

Alizadeh, Namkajorn, Somsook e Mckenna (2014) estudaram o efeito do agente de condensação induzida na taxa de polimerização utilizando catalisador do tipo Ziegler-Natta na produção de PE. Nesse estudo foi observado que a taxa instantânea de polimerização é promovida na presença dos compostos pesados de condensação. Esse efeito é atribuído ao aumento da concentração de eteno na fase amorfa do PE no entorno dos sites ativos do catalisador. No entanto, esse comportamento é mais acentuado no início da polimerização, com o desenvolver do processo esse efeito diminui gradualmente.

### 3 Estudo de Caso

Nesse capítulo será introduzida a planta e a problemática de estudo. Também, será apresentada a melhoria de processo proposta para esse trabalho.

#### 3.1 Sistema de estudo

O objetivo desse trabalho é de propor uma alternativa de melhoria da capacidade de troca térmica do sistema de reação de uma planta de polimerização em fase gasosa. Um dos principais gargalos de uma planta de polimerização é a remoção do calor liberado na reação química, pois essa é altamente exotérmica. O controle de temperatura do reator em leito fluidizado é de suma importância, pois o sistema tem a tendência de formação de pontos quentes. Esses pontos quentes podem atingir o ponto de fusão do polímero e, então, levam a formação de aglomerados. Esses pedaços de resina fundida causam distúrbios no processo, pois obstruem as tubulações e vasos de descarga de produto. Além disso, os aglomerados podem ter o formato de folha e podem estar localizados em cima de um medidor de temperatura do reator (principalmente em termopares de parede). Dessa forma, o instrumento passa a fornecer um valor falso de temperatura podendo causar descontrole operacional da unidade. Esses problemas causados pela formação de aglomerados levam à necessidade de parada da planta. As perdas econômicas de uma parada de produção são altas, por essa razão é importante propor melhorias que previnam a formação de pontos quentes.

A planta de estudo desse trabalho é em escala piloto. A unidade estudada é multipropósito, ou seja, existe a possibilidade de operar a planta em diferentes condições de processo. A planta piloto exerce um forte papel no desenvolvimento de tecnologias, produção de novos produtos e aperfeiçoamento de processos já existentes. Realizar testes diretamente na planta industrial possui um alto risco econômico, alguns dias de parada de produção podem significar custos significativos. Programar uma janela de testes no cronograma de uma planta de alta produção pode ser bastante difícil, então, além de prevenir futuros problemas, a planta piloto supre a necessidade de um longo período de testes na unidade industrial.

Para esse trabalho será estudado o sistema de reação química da planta. Na Figura 3.1 está apresentado um fluxograma do sistema de reação da unidade em questão.

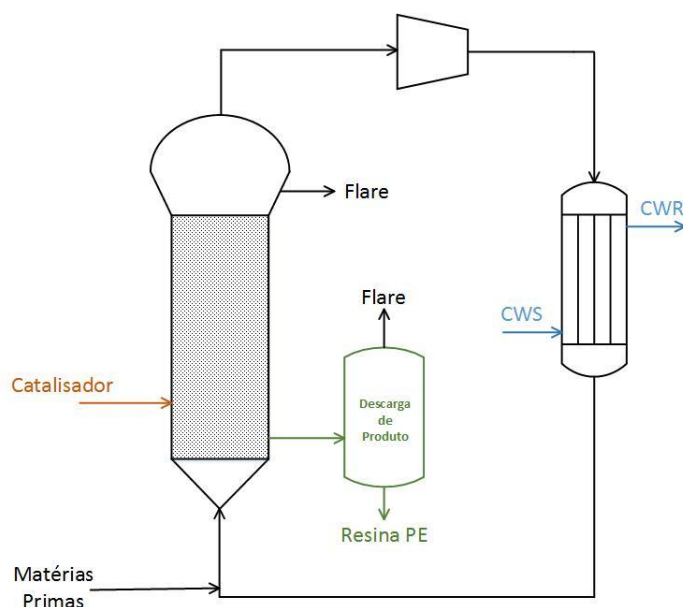


Figura 3.1: Planta Piloto de polimerização em fase gás.

O sistema em estudo consiste em um reator de leito fluidizado de produção de polietileno. O sistema reacional possui uma seção reta onde deve encontrar-se o leito de resina e após possui uma expansão. Essa seção de área maior diminui a velocidade do gás, assim finas partículas que são arrastadas pelo gás perdem velocidade. Dessa forma, essa seção evita o transporte de partículas para os equipamentos posteriores ao reator.

Nesse processo, os gases são alimentados de forma contínua pelo fundo do reator que contém um leito de resina polimérica. Através da força exercida pelo fluxo de gás, o leito permanece fluidizado. Pela lateral do reator é feita a dosagem de catalisador. As matérias primas, ao entrarem no sistema reacional, encontram os sítios ativos do catalisador e começam a formação da cadeia polimérica. De acordo com a formação do polímero, o nível do leito do reator aumenta e, assim, o sistema de controle de descargas é acionado e é feita a transferência de produto para o vaso de descarga. Nesse recipiente é feita a remoção do gás que ficou junto ao polímero; esses gases são enviados para queima na *flare*.

O gás remanescente da reação vai para um sistema de reciclo. O fluido perde pressão durante o trajeto devido à perda de carga, então o gás de reciclo passa por um compressor. Em seguida, o calor que a mistura gasosa absorveu da reação química e na etapa de compressão é removido em um trocador de calor do tipo casco tubos. O fluido de resfriamento utilizado é a água que é proveniente da torre de resfriamento. Essa água passa por um sistema de aquecimento com vapor de acordo com a necessidade do processo. Antes de retornar ao reator, é feita a dosagem de matérias primas na linha de reciclo de gás. No sistema reacional ainda existe uma purga para controle de pressão.

### 3.2 Proposta de Melhoria

As tubulações da planta de estudo são de pequeno diâmetro, logo a formação de aglomerados de polímero facilmente leva à obstrução do sistema de descarga de produto. Os distúrbios causados pela formação de pontos quentes são mais pronunciados em uma escala piloto do que em uma escala industrial. A parada da planta devido à formação de aglomerados é frequente, então, como a causa desses problemas é a capacidade do sistema remover o calor liberado na reação, nesse trabalho será estudada uma proposta de melhoria da troca térmica no sistema reacional.

O calor de reação é removido através da passagem da mistura gasosa pelo reator. E essa capacidade limita a carga da unidade. A composição da mistura de gases exerce forte influência na troca térmica. A fase gasosa é composta de uma mistura de eteno, um comonômero (1-hexeno ou 1-buteno), hidrogênio e um gás inerte. O comonômero atua na formação de ramificações na cadeia poliméricas, assim diminuindo a densidade da resina; o hidrogênio atua na terminação da cadeia regulando o índice de fluidez; e o inerte auxilia no controle de pressão parcial de eteno e na troca térmica do sistema.

Alguns catalisadores possuem uma alta reatividade, então o controle de temperatura se torna ainda mais difícil. Resinas que utilizam 1-hexeno também são mais difíceis de produzir devido ao calor de polimerização do hexeno ser mais alto que o do 1-buteno. (KRENTSEL, B.A.; KISSIN, Y.V.; KLRINER, V.J.; STOTSKAYA, 1997).

A proposta desse trabalho é de estudar a influência na troca térmica no reator substituindo o gás inerte nitrogênio por um gás de maior capacidade calorífica ( $C_p$ ). Para isso, será estudada a influência de dois gases inertes: propano e isopentano. Na Tabela 3.1 estão apresentados os valores de  $C_p$  para os gases de estudo.

Tabela 3.1: Capacidade Calorífica a Pressão Constante dos Gases Inertes a 298 K.

| Inerte     | $C_p$ [J/gmolK] |
|------------|-----------------|
| Nitrogênio | 29,1            |
| Propano    | 73,6            |
| Isopentano | 120,0           |

Modificando a gás inerte, espera-se que a temperatura do gás de saída do reator seja menor comparado com a mistura com nitrogênio. Se aplicada uma mesma quantidade de calor em dois gases de  $C_p$ s diferentes, a substância com maior  $C_p$  absorverá o calor e produzirá um aumento de temperatura menor que a substância de menor  $C_p$ . A proposta desse trabalho é de verificar a influência do aumento do  $C_p$  quantitativamente na temperatura do gás do reator, assim diminuindo a temperatura de saída do gás do leito reacional.

## 4 Metodologia

Uma usual ferramenta de engenharia utilizada para estudos de processos da indústria química atualmente são os softwares de simulação. Com esse método de análise é possível prever respostas dos processos frente a um distúrbio. Esse tipo de estudo é amplamente utilizado na implementação de novos projetos e melhorias nos existentes. No presente trabalho foi utilizado o software iiSE, versão acadêmica, desenvolvido em colaboração com o departamento de engenharia química da UFRGS. Esse simulador permite a elaboração de modelos estáticos para simular processos de diversos ramos da indústria.

O desenvolvimento desse trabalho foi realizado de acordo com os passos descritos a seguir.

- Elaboração de um modelo no simulador iiSE que descreva o sistema de reação da planta em estudo.
- Validação do modelo com dados de referência.
- Simulações com propano e isopentano variando a composição desses inertes no gás de reciclo.

O estudo foi realizado de acordo com condições de processo de um caso base. Para estes foram utilizados dados de operação da planta para produção de uma resina de PEBDL, que utiliza como comonômero 1-hexeno.

### 4.1 Modelagem do Sistema

Foram realizadas simulações em estado estacionário para modelagem do sistema. De acordo com a natureza dos compostos em questão, o pacote termodinâmico utilizado foi o Peng-Robson e, para regra de mistura, foi utilizado o modelo de Van der Waals para hidrocarbonetos.

Os softwares de simulação em blocos não possuem um equipamento que represente um reator em leito fluidizado. Como o interesse no presente trabalho é de avaliar o balanço energético do sistema, para solucionar esse problema foi colocado no lugar do reator um aquecedor onde o calor fornecido a esse equipamento é igual ao calor liberado na reação química. Os gases utilizados nessa simulação foram o eteno, 1-hexeno e o nitrogênio; o gás hidrogênio não foi considerado pois a sua concentração no reator é muito pequena.

Para chegar ao modelo final da planta, foram feitas 4 simulações de acordo com a sequência descrita nos próximos tópicos.

#### 4.1.1 Simulação 1: sistema sem reciclo e trocador de calor

Como não existem dados suficientes para a modelagem completa do trocador de calor da unidade estudada, um modelo preliminar foi construído para obter as informações faltantes. Para isso, foi elaborado um modelo sem sistema de reciclo e que no lugar do trocador de calor foi utilizado um sistema de *cooler e heater*. O *flowsheet* do modelo está apresentado na Figura 4.1.

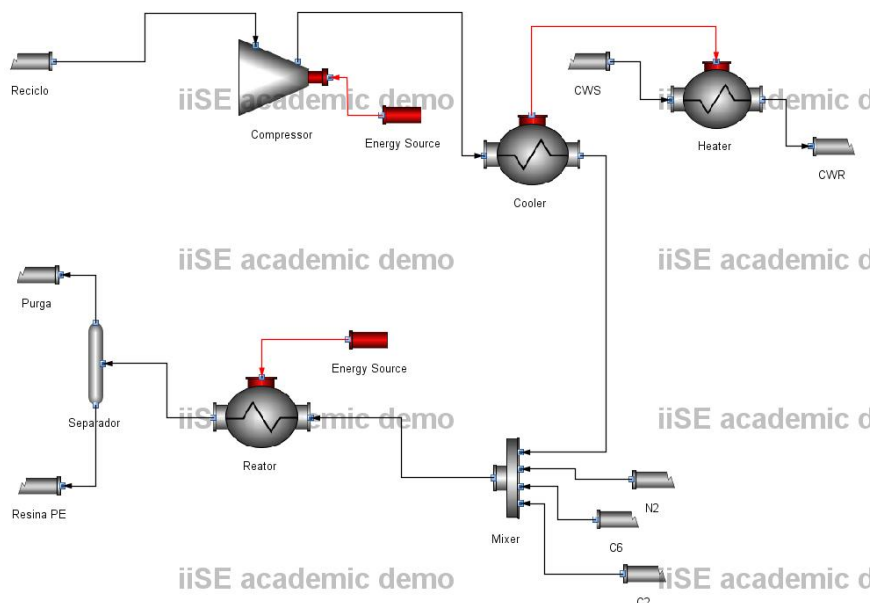


Figura 4.1: Flowsheet simulação 1.

A fim de representar a corrente de descarga de polímero, após o reator foi colocado um separador. Esse equipamento permite separar uma corrente em outras que tenham composições e vazões especificadas. Então, a corrente de fundo (resina PE) desse separador representa a saída de polímero e a de topo (purga) é a saída de gás do sistema. A corrente de fundo foi especificada de acordo com a composição do produto PEBDL que está sendo usado como caso base para o estudo. A partir de análises em laboratório é possível determinar a incorporação de comonômero da resina; como o PEBDL de estudo é formado por eteno e 1-hexeno chega-se à composição do produto.

Para o simulador resolver o sistema de equações do modelo, esse deve ter zero graus de liberdade. Algumas variáveis especificadas foram obtidas a partir de cálculos que serão descritos a seguir e outras foram estimadas. Na Tabela 4.1 estão apresentadas essas especificações. Os outros parâmetros estão no Anexo 2.

Tabela 4.1: Variáveis especificadas simulação 1.

| EQUIPAMENTO                    |        |                     | FONTE    |
|--------------------------------|--------|---------------------|----------|
| <b>Reciclo</b>                 |        |                     |          |
| Vazão                          | 5216   | kg/h                | Cálculo  |
| <b>Sistema de Resfriamento</b> |        |                     |          |
| CWS                            |        |                     |          |
| Vazão                          | 1000   | kg/h                | Estimado |
| Temperatura                    | 35     | °C                  | Estimado |
| Pressão                        | 5      | atm                 | Estimado |
| Cooler                         |        |                     |          |
| Pressão de saída do gás        | 21     | kgf/cm <sup>2</sup> | Estimado |
| <b>Reator</b>                  |        |                     |          |
| Energy Source                  | 5803   | cal/s               | Cálculo  |
| Delta P                        | 0      |                     | Estimado |
| <b>Separador</b>               |        |                     |          |
| Split topo C2                  | 0,9929 | kg/kg               | Cálculo  |
| Split topo C6                  | 0,9848 | kg/kg               | Cálculo  |
| Split topo N2                  | 1      | kg/kg               | Cálculo  |

Para elaborar um modelo em um simulador de blocos que contenha uma corrente de reciclo é necessário, primeiramente, rodar o sistema sem reciclo. Para isso, na simulação 1 foi especificada uma corrente de alimentação chamada “reciclo”. Essa alimentação representa no sistema real a corrente de saída do topo do reator que é encaminhada para o compressor. Não existe medição de vazão nesse ponto, apenas de pressão, composição e temperatura. No entanto, existe a indicação de vazão logo na entrada do fundo do reator, depois da entrada de matérias primas. Então, a partir do balanço de massa entre essa medição de vazão e as indicações das fontes de nitrogênio, eteno e hexeno chega-se a vazão que deve entrar na corrente de reciclo. A seguinte equação fornece esse balanço de massa, onde  $F_{inreator}$  é a indicação de vazão do gás que entra no reator:

$$F_{reciclo} = F_{inreator} - (F_{C2} + F_{N2} + F_{C6}) \quad (4.1)$$

Um ponto importante no presente trabalho é a entalpia de reação de polimerização. Na literatura existem diversos autores que determinaram o calor de polimerização de  $\alpha$ -olefinas; dessa forma, para encontrar o calor da reação, basta que se saiba a composição do polímero e os respectivos calores de polimerização. Para o caso de estudo, a resina é formada por eteno e 1-hexeno, logo a equação que gera o calor liberado na reação é apresentada a seguir. Onde  $x_{C6}$  e  $x_{C2}$  são dados em razão mássica.

$$\Delta H_{reação} = F_{resinaPE} \times (\Delta H_{polC2} \times x_{C2} + \Delta H_{polC6} \times x_{C6}) \quad (4.2)$$

Os dados utilizados para especificar a energia fornecida ao aquecedor, que representa o reator, estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Cálculo calor de reação simulação 1.

| Energia de Reação              |       |         |
|--------------------------------|-------|---------|
| $\Delta H$ de polimerização C2 | 920*  | kcal/kg |
| $\Delta H$ de polimerização C6 | 104** | kJ/mol  |
| Massa molar Hexeno             | 85    | g/mol   |
| $\Delta H$ de polimerização C6 | 1166  | kcal/kg |
| $x_{C2}$                       | 0,88  | kg/kg   |
| $x_{C6}$                       | 0,12  | kg/kg   |
| $F_{resinaPE}$                 | 22    | kg/h    |
| $\Delta H$ de reação           | 5803  | cal/s   |

\* Fonte: (ROBERTS, 1950)

\*\* Fonte: (KRENTSEL, B.A.; KISSIN, Y.V.; KLRINER, V.J.; STOTSKAYA, 1997)

A fração de hexeno no polímero pode variar de 8 a 12% em massa e a produção da planta pode variar de 21 à 25 kg/h. Então, para essa primeira simulação, foram determinadas as composições e vazões mostrada na Tabela 4.2. Posteriormente será feita uma correção desses valores de acordo com o resultado do balanço de massa final do modelo.

Para determinar o *split* do separador, foi primeiramente rodada a simulação com um *split* qualquer e então com os dados da corrente que sai do reator foi determinado o *split* real de acordo com a equação apresentada a seguir. Onde o subscrito “outreator” faz referência à corrente que alimenta o separador. As razões “x” são dadas em massa.



$$Split_{top,i} = 1 - \frac{F_{resinaPE} \times x_{resinaPE,i}}{F_{outreator} \times x_{outreator,i}} \quad (4.3)$$

A corrente de resina PE foi considerada que é composta apenas do polímero. Na operação normal da planta, quando é feita o descarregamento de produto existe uma perda de gás da atmosfera do reator, que é posteriormente retirado na etapa de degasagem. Para facilitar a análise do modelo essa perda foi embutida na corrente de purga.

Os dados para o *heater* do sistema de resfriamento foram estimados. Esses valores não influenciam na resposta do sistema nessa simulação, eles foram especificados apenas para dar destino ao calor liberado no *cooler* e, assim, fechar o balanço de energia. Quanto à perda de carga no sistema, para facilitar a análise, essa foi toda concentrada no sistema de resfriamento, de forma que o delta de pressão no reator foi dado como sendo zero. Essa aproximação é plausível, pois existem dados de queda de pressão no leito do reator e esses são muito menores que a perda de carga ao longo da linha de reciclo.

#### 4.1.2 Simulação 2: trocador de calor

Nessa simulação foi feita a modelagem do trocador de calor. Dessa simulação foram determinadas duas importantes variáveis que não têm indicações em planta: a vazão de água e o coeficiente global de troca térmica (U). Esse permutador é do tipo casco tubos; o fluido quente (gás de reciclo) passa nos tubos e o fluido frio (água) passa no casco. O modo de operação é em contracorrente e ele possui apenas um passo. O equipamento possui 31 tubos e possui uma área de troca térmica de 3,4 m<sup>2</sup>.

Para determinar esses parâmetros foram utilizados os dados obtidos na simulação 1 para a corrente de saída do compressor, pois essa é que deve ser resfriada no trocador. Foram especificadas as temperaturas e pressões de entrada e saída do fluido quente e frio e a área de troca térmica. Nessa simulação, manteve-se a mesma lógica da anterior de concentrar a perda de carga no sistema de resfriamento. Os valores de entrada dessa simulação estão apresentados no Anexo 3 e no Anexo 4 está o *flowsheet*.

Os resultados de vazão de água de resfriamento e coeficiente global de troca térmica estão na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados da simulação 2.

| Resultados                          |         |                    |
|-------------------------------------|---------|--------------------|
| Coeficiente Global de troca térmica | 644,3   | W/m <sup>2</sup> K |
| Vazão de água de resfriamento       | 20493,5 | kg/h               |

#### 4.1.3 Simulação 3: sistema com trocador de calor

Nessa simulação foi inserido o trocador de calor ao sistema da simulação 1. Foi especificado o coeficiente global de troca térmica e a vazão de água encontrados na simulação 2. Dessa forma, o sistema calcula a temperatura de saída dos dois fluidos, o quente e o frio no trocador de calor. Foram então inseridos mais dois equipamentos, um *mixer* e um *splitter*.

- *Splitter*: esse separador foi adicionado ao sistema para que a corrente que sai no topo do reator seja dividida em duas; uma de purga e outra que é alimentada para o *mixer*;
- *Mixer*: esse foi inserido para que na simulação 4 seja possível fechar a corrente de reciclo.

O “*flowsheet*” dessa simulação está apresentado no Anexo 5.

#### 4.1.4 Simulação 4: modelo final

A última etapa para finalizar o modelo é fechar o reciclo. Para isso foi zerada a vazão da corrente “reciclo” da simulação 3 e ajustada uma vazão de 5216 kg/h na saída do *splitter* que alimenta o *mixer*. Com o sistema fechado retirou-se o *mixer* e a corrente “reciclo” que no sistema real não existem. O *flowsheet* do modelo final está apresentado na Figura 4.2.

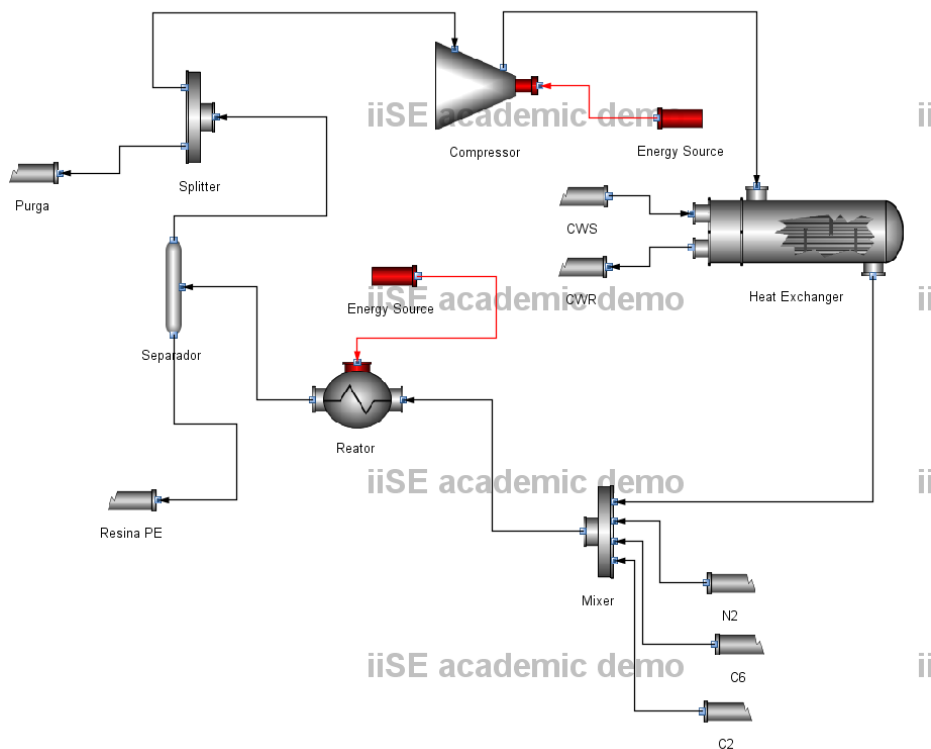


Figura 4.2: Modelo final.

Com o sistema fechado ainda foram feitos ajustes no *split* do separador para estabelecer a carga da planta (resina PE) e a composição do polímero. Assim chegou-se a uma produção de 23,6 kg/h e uma incorporação de comonômero de 3% molar. Então, foi retirada a especificação de *split* de C2 e C6 e no lugar foi especificada a fração molar de hexeno na corrente de fundo e a vazão da corrente resina PE. Também em função dessas variáveis foi refeito o cálculo de calor de reação chegando a uma entalpia de 6163 cal/s, especificada na fonte de energia do reator.

## 4.2 Validação do Modelo

Os resultados da simulação do modelo final e os dados comparativos de referência estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Modelo versus Planta.

| Planta versus Simulação                                |          |        |
|--|----------|--------|
| Variável   | Planta   | Modelo |
| Temperatura saída do gás do trocador de calor [°C]     | 76 ± 2   | 75,9   |
| Temperatura de saída do gás do reator [°C]             | 86,4 ± 1 | 86,5   |
| Temperatura de saída da água do trocador de calor [°C] | 63,4 ± 3 | 63,4   |
| Pressão Parcial de Eteno [kgf/cm <sup>2</sup> ]        | 13 ± 1   | 13,7   |
| ΔT no reator [°C]                                      | 10,5 ± 1 | 11,1   |

Os resultados obtidos com o modelo ficaram dentro da faixa das condições de processo. O modelo foi validado ainda com diferentes dados de operação e os resultados foram sempre satisfatórios, apresentando um erro de aproximadamente 1% entre o dado real e o simulado. Dessa forma, pode-se afirmar que o modelo indica o comportamento das variáveis de processo estudadas nesse trabalho.

## 4.3 Simulações com propano e isopentano

Em virtude de sua funcionalidade, a planta piloto possui uma variedade de possibilidades de alinhamento. Por essa razão, para análise com os inertes C3 e C5, foi escolhido estudar o comportamento desses em dois pontos de alimentação: a montante do trocador de calor e junto com a entrada das outras matérias primas (jusante do trocador de calor). Cada ponto de dosagem foi analisado separadamente para os dois inertes propostos, assim totalizando quatro casos. Na Figura 4.3 estão apresentadas as duas possibilidades de alinhamento no modelo da planta.

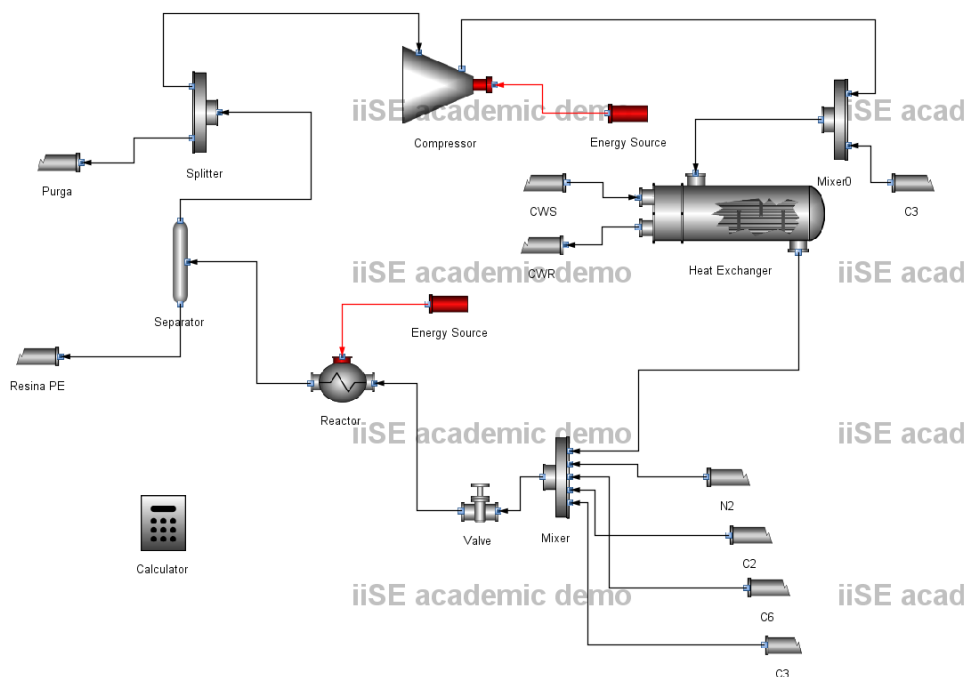


Figura 4.3: Flowsheet simulações com C3 e C5.

As condições de alimentação do C3 e C5 estão apresentadas na Tabela 4.6. Essas foram definidas de acordo com dados de um caso base.

Tabela 4.5: Condições de entrada C3 e C5.

| Substância | Pressão [kgf/cm <sup>2</sup> ] | Temperatura [°C] | Composição |
|------------|--------------------------------|------------------|------------|
| Propano    | 45                             | 25               | puro       |
| Isopentano | 29,95                          | 25               | puro       |

Durante a operação de um processo de produção de polietileno em fase gasosa, uma variável importante que deve ser controlada é a pressão parcial de eteno (PPC2). Essa especificação está ligada à cinética da reação química, visto que a PPC2 influencia no processo de difusão do eteno até o sítio catalítico. A pressão parcial é dada pela multiplicação da fração molar do componente pela pressão total do sistema. Dessa forma, para o sistema de estudo, essa variável foi calculada de acordo com a seguinte equação, onde “x” é a fração molar da corrente de topo do separador:

$$PP_{C2} = x_{recicloC2} \times P_{reator} \quad (4.4)$$

Com o objetivo de não alterar a pressão parcial de eteno a adição do gás inerte mais pesado (C3 e C5) foi realizada de forma a não alterar o número total de mols de compostos inertes no sistema, assim não modificando a fração molar de eteno. A vazão molar de nitrogênio para o caso em estudo é de 0,1 kgmol/h e, para manter a composição dos monômeros na corrente gasosa, a vazão total molar de N<sub>2</sub> mais C3 ou C5 deve ser igual a esse valor. Dessa forma, na especificação de vazão de nitrogênio foi inserida a fórmula apresentada a seguir, onde “i” é igual a 3 ou 5. Para o acompanhamento da variável PPC2 foi utilizada a ferramenta do iSE “calculator” onde foi inserida a equação (4.4).

$$F_{nN2} = 0,1 - F_{nCi} \quad (4.5)$$

O equilíbrio de forças no reator é um aspecto importante que deve se manter constante. Para que ocorra a fluidização do leito é necessário que a queda de pressão se iguale ao peso do próprio leito (FOUST; WENZEL; CLUMP, 1979). Dessa forma, a velocidade de ascensão do gás é um parâmetro que deve ser bem controlado em operação. O balanço de forças no reator é dado pela seguinte equação:

$$\frac{(-\Delta P)g_c}{L} = (1 - \varepsilon)(\rho_s - \rho)g \quad (4.6)$$

Onde  $\rho_s$ ,  $\rho$ ,  $\varepsilon$  e L são, respectivamente, densidade do sólido, densidade do gás, porosidade do leito e comprimento do leito. Aplicando a equação de Ergun para o cálculo da queda de pressão chega-se à seguinte equação:

$$(\rho_s - \rho)g = 150 \frac{(1-\varepsilon)\mu v_s}{\varepsilon^3 D_p^2} + 1,75 \frac{\rho_m v_s^2}{D_p} \quad (4.7)$$

Quando o diâmetro da partícula é pequeno,  $v_s$ , também é pequeno. Assim o segundo termo da equação (4.7) se torna desprezível frente ao primeiro, então esse pode ser

desconsiderado (FOUST; WENZEL; CLUMP, 1979). Dessa forma chega-se à equação final que relaciona a densidade e a velocidade do gás no leito fluidizado. Onde  $\mu$ ,  $v_s$  e  $D_p$  são, respectivamente, viscosidade, velocidade superficial e diâmetro da partícula.

$$\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)} = \frac{150\mu v_s}{(\rho_s - \rho)gD_p^2} \quad (4.8)$$

Na simulação com a adição dos inertes propano e isopentano, a densidade do gás se altera, dessa forma, de acordo com o balanço de forças no reator, a velocidade superficial também deve ser alterada. Para que a equação (4.8) possa ser aplicada na simulação de estudo, é necessário encontrar a porosidade do leito e essa variável depende da altura do leito.

Com os dados do caso base, foi encontrado o  $\varepsilon$ . A altura do leito não deve mudar tanto na operação com  $N_2$  quanto com C3 e C5, pois esse parâmetro influencia numa variável importante de processo que é o tempo de residência. Dessa forma, a porosidade não deve se alterar na operação com os gases mais pesados.

Os dados utilizados para determinar o  $\varepsilon$  estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Cálculo da porosidade do leito.

| Caso Base     |             |                   |
|---------------|-------------|-------------------|
| $\mu$         | 1,29E-05    | kg/ms             |
| $v_s$         | 0,42        | m/s               |
| $\rho_s$      | 918         | kg/m <sup>3</sup> |
| $\rho$        | 24,7        | kg/m <sup>3</sup> |
| $g$           | 9,8         | m/s <sup>2</sup>  |
| $D_p$         | 0,00097     | m                 |
| $\varepsilon$ | <b>0,39</b> |                   |

Para implementar a equação que calcula a velocidade superficial de acordo com a densidade do gás, foi adicionado entre o *mixer* de entrada de matérias primas e o reator uma válvula, como mostra na Figura 4.3. Essa foi projetada de forma a obter um valor alto de coeficiente de vazão ( $C_v$ ), assim produzindo uma perda de carga da ordem de  $10^{-2}$  atm. Nessa válvula foi definido o  $C_v$  e a abertura.

Para que o sistema respeite o balanço de forças, de acordo com a equação (4.8), os termos viscosidade, porosidade, aceleração da gravidade, diâmetro da partícula e a constante de proporcionalidade foram agrupados em um termo constante. Essa equação ainda foi multiplicada pela área da seção transversal do leito. A equação apresentada a seguir (4.9) foi inserida na especificação de vazão volumétrica da válvula, assim de acordo com a densidade do gás que passa por esse equipamento é determinada a vazão volumétrica. Para fechar os graus de liberdade do sistema, foi retirada a especificação da vazão mássica de reciclo no *splitter*.

$$F_v = 6,9 \times 10^{-5} \times (918 - \rho) \quad (4.9)$$

Nas simulações com propano e isopentano foi mantida constante a vazão e a temperatura da água para o trocador de calor. Dessa forma, é possível estabelecer uma comparação entre as condições de processo com os inertes  $N_2$ , C3 e C5.

## 5 Resultados

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos para as simulações dos quatro casos propostos: propano e isopentano aplicados aos pontos de dosagem anterior e posterior ao trocador de calor. Foram extraídos dados variando a vazão de entrada do inerte pesado (C3 e C5) e ao mesmo tempo diminuindo a de N<sub>2</sub>.

### 5.1 Análise do Reator

#### 5.1.1 Temperaturas

A resposta da temperatura de saída do reator de acordo com o aumento da dosagem dos inertes C3 e C5 está apresentada na Figura 5.1.

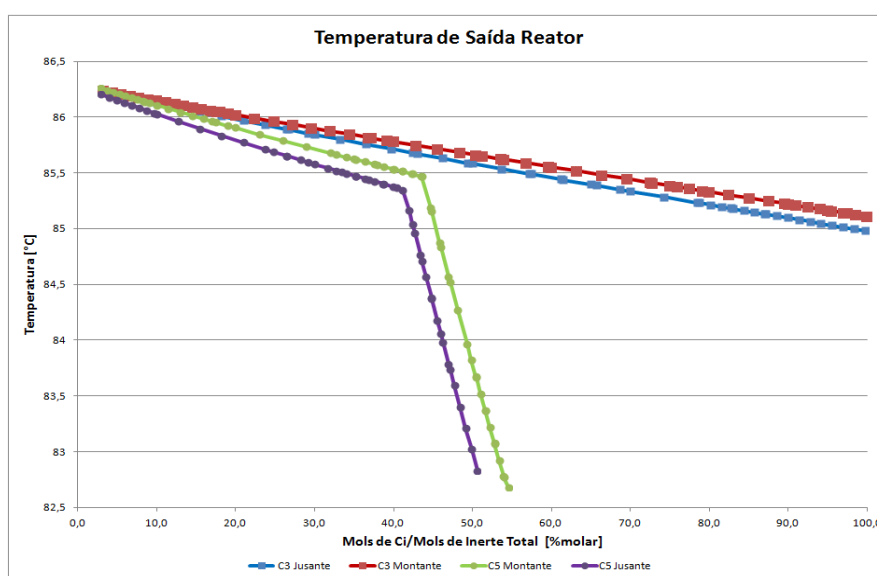


Figura 5.1: Resposta da temperatura de saída do gás do reator.

No gráfico é possível observar a redução da temperatura na saída do reator com o aumento da concentração de gás pesado. Como já esperado, para o gás com maior poder calorífico, o isopentano, a redução da temperatura é mais pronunciada se comparado com o propano.

Nas curvas com C5 observa-se uma mudança de inclinação em torno de 40%. Isso se deve ao fato que, a partir desse ponto, o gás começa a condensar no trocador de calor. Dessa forma, a absorção de calor no reator é mais eficiente, pois passa a existir a troca de calor latente pela evaporação da parcela líquida. A análise com o isopentano foi feita até aproximadamente 50%, pois nessa concentração de C5 o calor de reação não é mais suficiente para evaporar toda parcela líquida. Na corrente de reciclo não pode existir condensado, pois, como não há um equipamento que faça a separação das fases, essa parcela líquida é alimentada para o compressor. Para que isso não ocorra é necessário aumentar a carga da unidade, assim produzindo mais calor no reator. No entanto, para elevar a produção da unidade diversos fatores devem ser levados em consideração, como a disponibilidade de matérias primas, utilidades e capacidade dos equipamentos.

Quanto ao ponto em que foi feita a dosagem dos inertes pesados, não se observa diferença expressiva entre a alimentação a montante e a jusante do trocador de calor. Há, apenas, uma melhora sutil da temperatura com a dosagem a jusante.

A variação de temperatura entre a saída e entrada de gás do reator está apresentado na Figura 5.2.

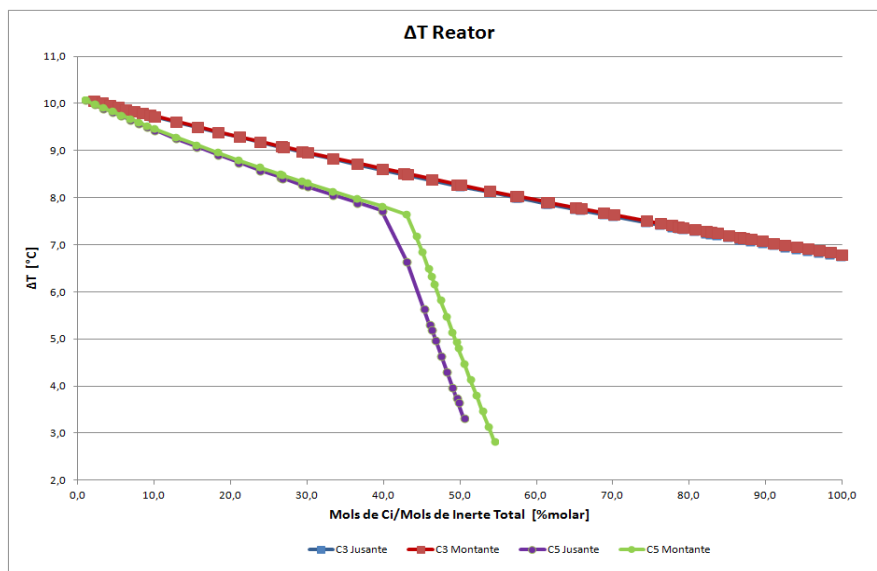


Figura 5.2: Comportamento do gradiente de temperaturas do reator.

A resposta da variação de temperatura no reator possui o mesmo comportamento que a temperatura de saída do reator. A redução nesse parâmetro é atribuída a dois fatores:

- O gás com maior poder calorífico quando submetido a uma fonte de calor gera um gradiente de temperatura menor que um fluido de menor calor específico;
- Nas simulações observou-se a elevação da temperatura de entrada do reator com o aumento do gás pesado.

### 5.1.2 Velocidade Superficial e Purga

A mudança nas propriedades físicas do gás altera alguns parâmetros que são importantes para o processo. Nesse tópico será abordada a velocidade superficial e a vazão de purga do reator. As análises dessas variáveis estão apresentadas apenas para o ponto de dosagem a jusante do trocador de calor, pois não foi observada diferença de resultado entre os pontos de alimentação. Nas Figura 5.3 e Figura 5.4 está apresentado o comportamento desses parâmetros com o aumento da vazão dos inertes C3 e C5 no sistema.

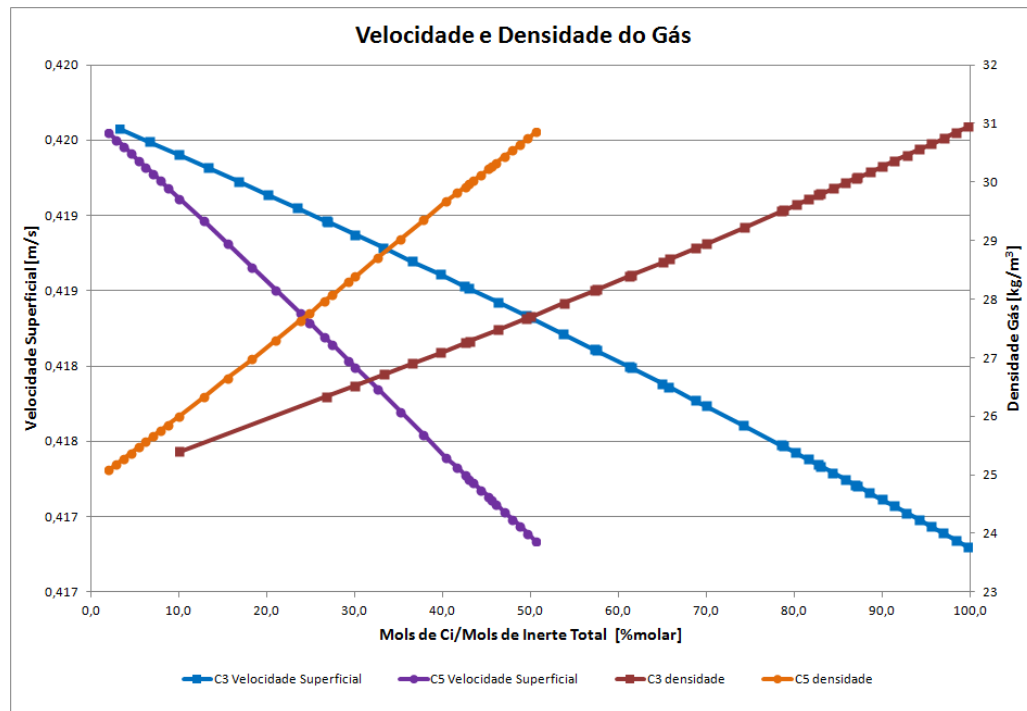


Figura 5.3: Resposta da velocidade superficial e densidade do gás.

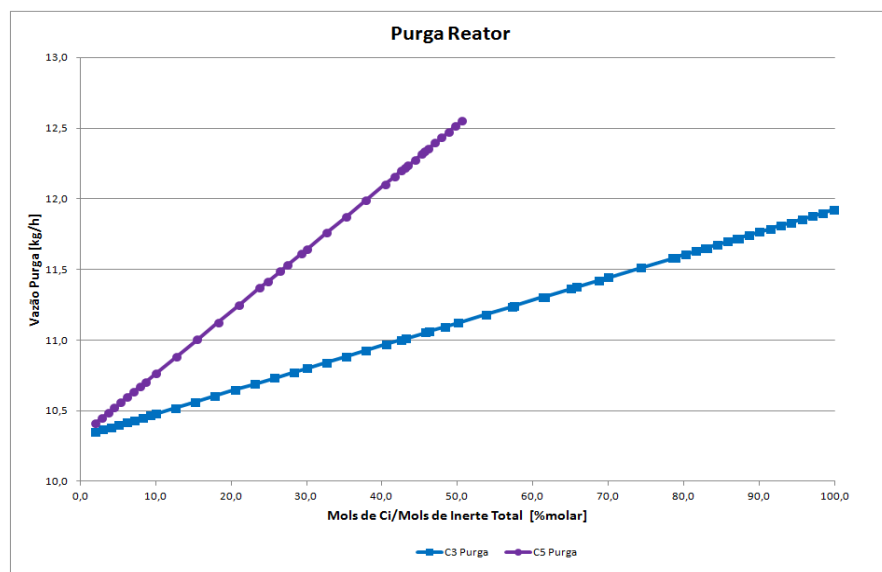


Figura 5.4: Resposta da vazão de purga reator.

No gráfico de análise da velocidade superficial é possível observar a redução desse parâmetro com o aumento da inserção dos gases pesados. Na mesma figura está apresentado o aumento da densidade da mistura gasosa causada pela presença dos inertes C3 e C5 no sistema, que são mais pesados que o  $N_2$ . De acordo com o balanço de forças do reator, equação (4.9), o aumento na concentração de um gás pesado ao sistema diminui a diferença entre as densidades das fases presentes. Dessa maneira, a velocidade superficial necessária para fluidização é menor. Isso está associado à queda de pressão necessária que gás exerça para que seja possível equilibrar o peso do sólido e, então, expandir do leito.



Na Figura 5.4 é possível verificar o aumento da vazão de gás que sai do sistema através da purga. O aumento da densidade da mistura gasosa gera uma elevação na vazão mássica que passa pela linha de reciclo, assim a perda de gás necessária para manter o balanço de massa do sistema, é maior.

## 5.2 Análise do trocador de calor

A resposta das variáveis que envolvem o trocador de calor foi analisada com o objetivo de estudar o efeito de aumento da temperatura do gás de saída quando adicionado os gases de maior poder calorífico. Na Figura 5.5 é possível observar esse efeito.

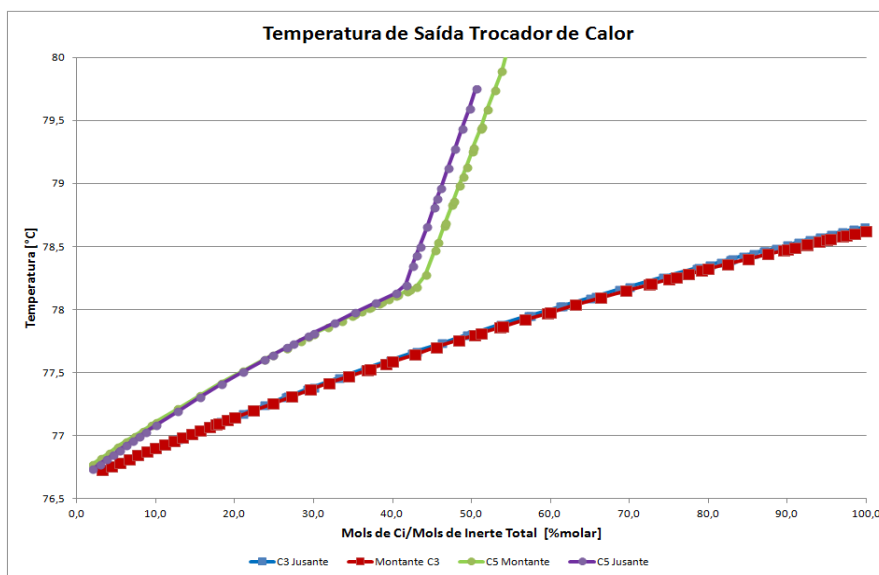


Figura 5.5: Resposta da temperatura de saída do fluido quente no trocador de calor.

Existe mais de uma variável que pode estar causando esse aumento de temperatura. Cabe salientar que nessa análise a temperatura de entrada e a vazão do fluido frio foram mantidos constantes.

- Poder calorífico: o  $C_p$  da mistura gasosa pode gerar uma diminuição no gradiente de temperatura do fluido quente.
- Vazão de gás: o aumento da densidade do gás gera uma elevação da vazão que passa pelo trocador de calor, assim o equipamento precisa resfriar uma quantidade maior de gás.
- Força Motriz: o gradiente de temperaturas de entrada dos fluidos quente e frio é a força que impulsiona a troca térmica.

Na Figura 5.6 está apresentado o comportamento do gradiente de temperatura e a vazão do fluido quente no trocador de calor. É possível observar que, mesmo com o gás entrando mais frio no trocador, devido à diminuição da temperatura de saída do reator, o fluido sai mais quente. Nesse gráfico, também, está apresentado o aumento da vazão de gás, fator que junto a outras variáveis pode estar causando o aumento de temperatura.

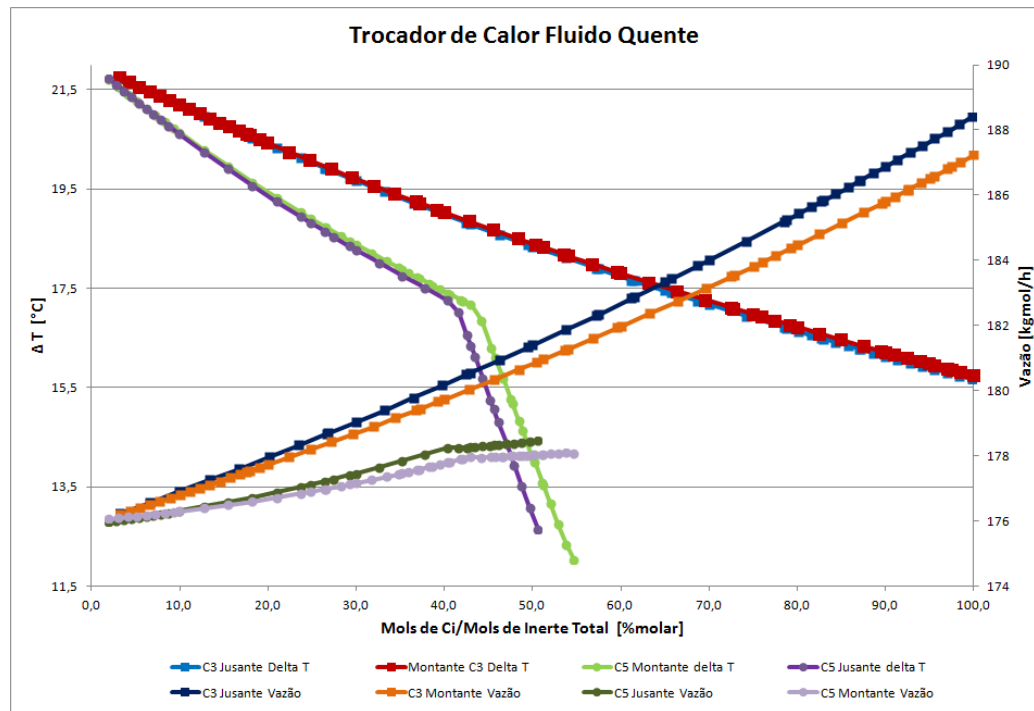


Figura 5.6: Vazão e gradiente de temperatura fluido quente.

Para avaliar o trocador de calor é importante verificar o comportamento do calor trocado entre o fluido quente e o fluido frio. Na Figura 5.7 está apresentada essa variável, e como já esperado, devido aos efeitos citados acima, o calor diminui com o aumento do C3 e C5.

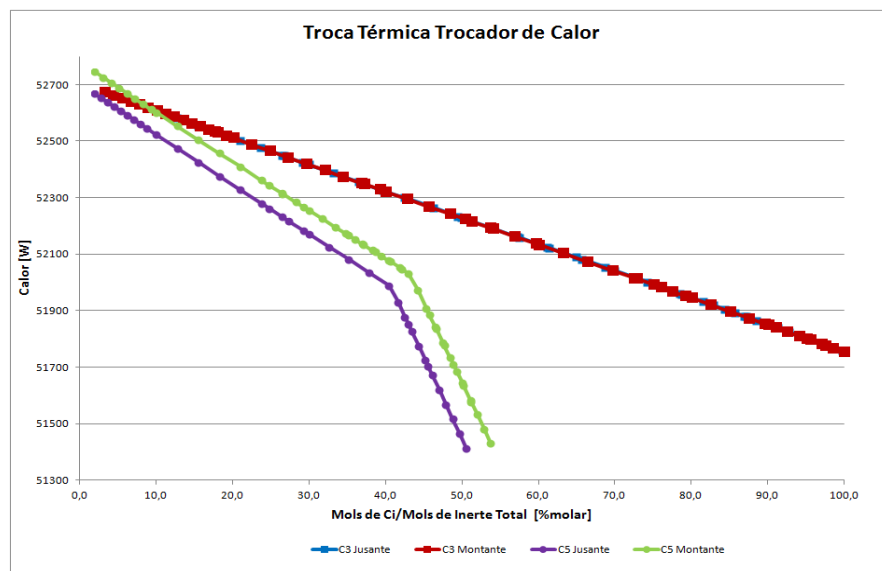


Figura 5.7: Calor trocado no trocador de calor.

O calor trocado está diretamente ligado à média logarítmica dos deltas de temperatura do lado quente e do lado frio (LMTD) no trocador de calor, já que a área de troca térmica e o coeficiente global foram mantidos constantes. Na Figura 5.8 está apresentado o comportamento do LMTD no trocador de calor. Esse resultado explica a diminuição do calor trocado.

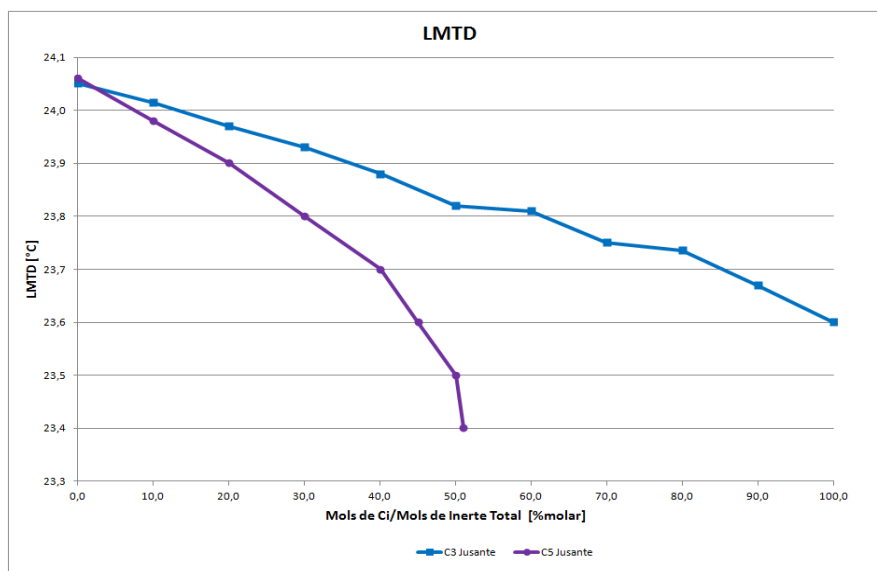


Figura 5.8: Comportamento LMTD trocador de calor.

Como já mencionado a força motriz para a troca térmica em um permutador de calor é o gradiente de temperaturas entre o fluido quente e o fluido frio. Na Figura 5.9 está apresentado o comportamento dessa variável.

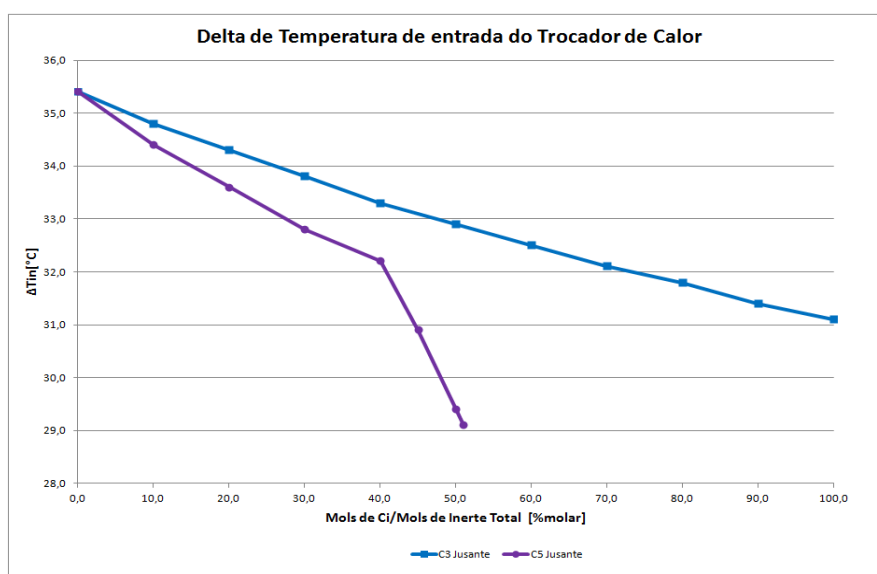


Figura 5.9: Força motriz de troca térmica.

A temperatura de entrada do gás no trocador diminui com o aumento da concentração dos inertes propano e isopentano, pois essa corrente é proveniente da saída de gás do reator. Dessa forma, como a temperatura de entrada da água foi mantida constante, a diferença de temperatura entre o fluido quente e o frio diminui. Como esse gradiente é a força motriz da troca térmica, isso é um fator que influencia no desempenho do trocador de calor.

## 6 Conclusões e Trabalhos Futuros

No presente trabalho foi estudado o efeito da adição dos inertes propano e isopentano no balanço energético do sistema de reação química de uma planta de produção de polietileno em escala piloto. O estudo atingiu o objetivo de fornecer informações sobre a resposta do processo frente à modificação da composição do gás.

Para estudar as variáveis em questão nesse trabalho, foi elaborado um modelo no simulador iiSE versão acadêmica, desenvolvido em colaboração com o departamento de engenharia química da UFRGS. Esse modelo descreve o sistema de reação química da planta em estudo. Esse apresentou repostas similares aos dados de referência utilizados para validação, apresentando erros entre o valor real e o simulado na faixa de 1%. Foi possível também simular as condições com propano e isopentano respeitando variáveis de processo, como a pressão parcial de eteno e o balanço de forças no reator. Dessa forma, pode se dizer que o modelo representa a operação da planta.

Quanto aos resultados das simulações com propano e isopentano, algumas conclusões podem ser feitas. Cabe salientar que essas afirmações são válidas para as condições de processo que foi realizado o estudo.

- A adição do inerte mais pesado ao sistema melhora a remoção de calor no reator. Como já esperado, o isopentano apresenta o melhor resultado.
- Não foi observada diferença significativa na resposta do sistema com o ponto de dosagem de C3 e C5.
- É possível condensar a mistura gasosa com a adição de aproximadamente 40% de razão molar de isopentano em relação ao número total de mols de inerte. No entanto, essa fração pode ser aumentada até no máximo 55% sem que seja necessário aumentar a carga da planta.
- O aumento da densidade da mistura gasosa gera uma elevação na vazão mássica de gás na corrente de reciclo, com isso há a necessidade de aumentar a vazão de purga do reator.
- Com o aumento de inertes pesados no sistema o calor trocado no trocador de calor diminui.
- A vazão de reciclo do sistema aumenta devido ao aumento da densidade do gás. Esse fator afeta a eficiência de alguns equipamentos.
- O aumento do poder calorífico da mistura gasosa, diminui a temperatura de entrada do gás no trocador de calor. Esse efeito diminui a força motriz de troca térmica, pois reduz a diferença de temperaturas entre o fluido quente e frio.

A adição dos inertes gerou uma redução de temperatura de saída do reator de no máximo 3,5°C. Esse resultado já é satisfatório, pois uma redução brusca de temperatura afetaria no desempenho do catalisador, já que esse possui condições ótimas para que se tenha um bom rendimento.

A melhora na capacidade do sistema trocar calor, evidenciada pelas simulações, pode evitar a formação de pontos quentes. Dessa forma, são reduzidos os gastos por dia de planta parada e de manutenção dos equipamentos obstruídos por aglomerados de polímero.

O modelo elaborado para o sistema de reação química da planta de estudo pode ser utilizado para realizar projetos futuros que complementam esse trabalho. Deve ser estudado o impacto do aumento de carga para que seja possível operar com uma quantidade maior de isopentano. Também, é interessante realizar um estudo modificando as condições de alimentação da água para o trocador de calor.

É interessante realizar estudos semelhantes ao desse trabalho com inertes diferentes como n-hexano ou ciclopentano. A viabilidade econômica de operar com esses inertes deve ser avaliada, assim como o impacto nas operações unitárias posteriores à reação química.

## 7 Referências

ALIZADEH, A. et al. Condensed Mode Cooling for Ethylene Polymerization : Part I . The Effect of Different Induced Condensing Agents on Polymerization Rate. **Macromolecular Chemistry and Physics**, p. 903–913, 2014.

ALIZADEH, A.; MCKENNA, T. F. L. Condensed Mode Cooling in Ethylene Polymerisation: Droplet Evaporation. **Macromolecular Symposia**, v. 333, n. 1, p. 242–247, 2013.

ALIZADEH, A.; MCKENNA, T. F. L. Condensed Mode Cooling for Ethylene Polymerization: The Influence of the Heat of Sorption. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 8, n. 5, p. 419–433, 2014.

BEHJAT, Y.; SHAHHOSSEINI, S.; HASHEMABADI, S. H. CFD modeling of hydrodynamic and heat transfer in fluidized bed reactors ☆. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 35, p. 357–368, 2008.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. [s.l: s.n.]. v. 12

COSMO, A. **Trabalho de Conclusão RESINAS METALOCÊNICAS DE POLIETILENO: controle de variáveis de processo**. [s.l.] UEZO, 2012.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. D. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades E Aplicações. **Polímeros: Ciência E Tecnologia**, v. 13, p. 1–13, 2003.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W. **Principles of Unit Operations 2ed**. 2ed. ed. [s.l: s.n.].

GELDART, D. Fluidization Engineering. **Powder Technology**, v. 3, n. 1, p. 255–256, 1969.

KANEKO, Y.; SHIOJIMA, T.; HORIO, M. DEM simulation of fluidized beds for gas-phase olefin polymerization. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 24, p. 5809–5821, 1999.

KHAN, M. J. H. et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry CFD simulation of fluidized bed reactors for polyolefin production – A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 3919–3946, 2014.

KRENTSEL, B.A.; KISSIN, Y.V.; KLRINER, V.J.; STOTSKAYA, L. L. **Polymers ans copolymers of higher olefins**. [s.l: s.n.].

KUNII, D, LEVENSPIEL, O. Bubbling bed model for kinetic processes in fluidized beds. **I&EC Process Design and Developmemnt**, v. 7, n. 4, p. 481–492, 1968.

MCAULEY, K. B.; MACGREGOR, J. F.; HAMIELEC, A. E. A kinetic model for industrial gas-phase ethylene copolymerization. **AIChE Journal**, v. 36, n. 6, p. 837–850, 1990.

MUN, T. C. Production of Polyethylene Using Gas Fluidized Bed Reactor. v. 12, p. 1–20, 2006.

ROBERTS, D. E. Heats of polymerization - a summary of published values and their relation to structure. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 44, n. 3, p. 221, 1950.

ROKKAM, R. G.; FOX, R. O.; MUHLE, M. E. Computational fluid dynamics and electrostatic modeling of polymerization fluidized-bed reactors. **Powder Technology**, v. 203, n. 2, p. 109–124, 2010.

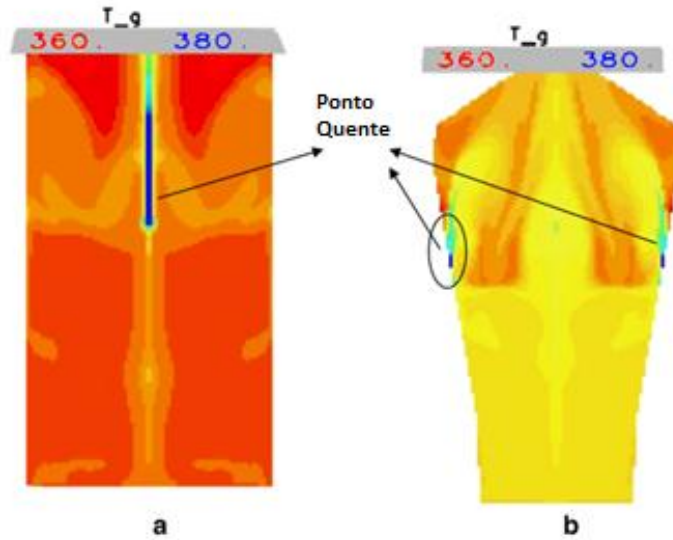
TIONI, E. et al. Heat Transfer in Gas Phase Olefin Polymerisation. **Macromolecular Symposia**, v. 285, n. 1, p. 58–63, 2009.

XIE, T. et al. Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 449–479, 1994.

ZHOU, Y. et al. Modeling of the Temperature Profile in an Ethylene Polymerization Fluidized-Bed Reactor in Condensed-Mode Operation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 4455–4464, 2013.

## 8 Anexos

Anexo 1: perfil de temperatura em um reator de polimerização de acordo com a geometria. Adaptada de BEHJAT; SHAHHOSSEINI; HASHEMABADI (2008)





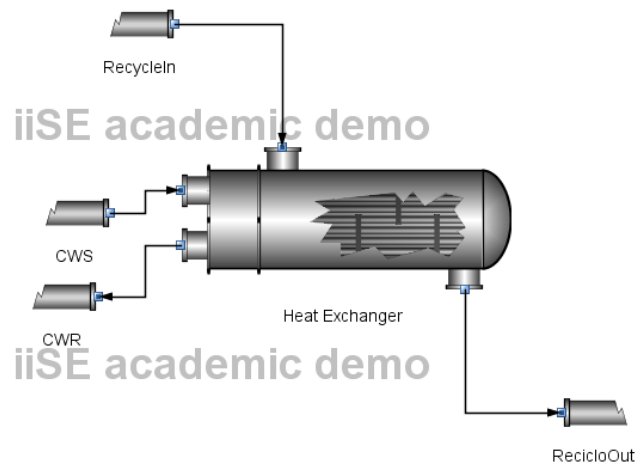
## Anexo 2: condições de entrada simulação 1

| EQUIPAMENTO                    |        |                     | FONTE          |
|--------------------------------|--------|---------------------|----------------|
| <b>Reciclo</b>                 |        |                     |                |
| Vazão                          | 5216   | kg/h                | Cálculo        |
| Temperatura                    | 86     | C                   | Dado de Planta |
| Pressão                        | 21     | kgf/cm <sup>2</sup> | Dado de Planta |
| %C <sub>2</sub>                | 53,1   | mol/mol             | Dado de Planta |
| %C <sub>6</sub>                | 1,1    | mol/mol             | Dado de Planta |
| %N <sub>2</sub>                | 45,8   | mol/mol             | Dado de Planta |
| <b>Compressor</b>              |        |                     |                |
| Delta de Pressão               | 2,4    | kgf/cm <sup>2</sup> | Dado de Planta |
| Eficiência Isoentrópica        | 0,5    |                     | Dado de Planta |
| <b>Sistema de Resfriamento</b> |        |                     |                |
| Cooler                         |        |                     |                |
| Temperatura de saída do gás    | 76     | °C                  | Dado de Planta |
| Pressão de saída do gás        | 21     | kgf/cm <sup>2</sup> | Dado de Planta |
| Heater                         |        |                     |                |
| Pressão de saída do fluido     | 4      | atm                 | estimado       |
| CWS                            |        |                     |                |
| Vazão                          | 1000   | kg/h                | Estimado       |
| Temperatura                    | 35     | C                   | Estimado       |
| Pressão                        | 5      | atm                 | Estimado       |
| <b>Mixer</b>                   |        |                     |                |
| N <sub>2</sub>                 |        |                     |                |
| Vazão                          | 2,8    | kg/h                | Dado de Planta |
| Pressão                        | 35     | kgf/cm <sup>2</sup> | Dado de Planta |
| Composição mássica             | puro   |                     | Dado de Planta |
| C <sub>6</sub>                 |        |                     |                |
| Vazão                          | 3,5    | kg/h                | Dado de Planta |
| Pressão                        | 28     | kgf/cm <sup>2</sup> | Dado de Planta |
| Composição mássica             | puro   |                     | Dado de Planta |
| C <sub>2</sub>                 |        |                     |                |
| Vazão                          | 28     | kg/h                | Dado de Planta |
| Pressão                        | 32     | kgf/cm <sup>2</sup> | Dado de Planta |
| Composição mássica             | puro   |                     | Dado de Planta |
| <b>Reator</b>                  |        |                     |                |
| Energy Source                  | 5803   | cal/s               | cálculo        |
| Delta P                        | 0      |                     | Estimado       |
| <b>Separador</b>               |        |                     |                |
| Split topo C <sub>2</sub>      | 0,9929 | kg/kg               | cálculo        |
| Split topo C <sub>6</sub>      | 0,9848 | kg/kg               | cálculo        |
| Split topo N <sub>2</sub>      | 1      | kg/kg               | cálculo        |

Anexo 3: condições de entrada simulação 2

| Trocador de calor                  |           |         | Fonte          |
|------------------------------------|-----------|---------|----------------|
| RecycleIn                          |           |         |                |
| Vazão                              | 5216      | kg/h    | Simulação 1    |
| Temperatura                        | 101,5     | C       | Simulação 1    |
| Pressão                            | 23,4      | Kgf/cm2 | Simulação 1    |
| %C2                                | 53,1      | mol/mol | Simulação 1    |
| %N2                                | 45,8      | mol/mol | Simulação 1    |
| %C6                                | 1,1       | mol/mol | Simulação 1    |
| Heat Exchanger                     |           |         |                |
| área de troca térmica              | 3,4       | m2      | Dado de planta |
| Temperatura de saída fluido quente | 76        | C       | Dado de planta |
| Temperatura de saída fluido frio   | 63,4      | C       | Dado de planta |
| Pressão de saída fluido quente     | 21        | Kgf/cm2 | Dado de planta |
| Pressão de saída fluido frio       | 4         | atm     | Dado de planta |
| CWS                                |           |         |                |
| Temperatura                        | 61,3      | C       | Dado de planta |
| Pressão                            | 4,5       | atm     | Dado de planta |
| Composição                         | água pura |         |                |

Anexo 4: *flowsheet* simulação 2



Anexo 5: *flowsheet* simulação 3

