

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

LUIZA HILDEBRANDO DE FREITAS

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE OBTENÇÃO DE DICICLOPENTADIENO A  
PARTIR DE UMA TORRE DE DESTILAÇÃO DE C5 DA EMPRESA  
PETROQUÍMICA BRASKEM, LOCALIZADA EM TRIUNFO, RS**

Porto Alegre, 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

LUIZA HILDEBRANDO DE FREITAS

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE OBTENÇÃO DE DICICLOPENTADIENO A  
PARTIR DE UMA TORRE DE DESTILAÇÃO DE C5 DA EMPRESA  
PETROQUÍMICA BRASKEM, LOCALIZADA EM TRIUNFO, RS**

Monografia apresentada junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares  
Orientador

Porto Alegre, 2015.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares pela disponibilidade, orientação, paciência e conhecimento compartilhado durante este período.

Aos meus pais, por me incentivarem incansavelmente, mostrando-me a importância dos estudos; por me oferecerem toda a estrutura necessária para eu seguir em frente; pelo amor, pelos conselhos, pelos puxões de orelha. Foi tudo por vocês. Obrigada é pouco.

Às minhas amigas e aos colegas de faculdade, por tornarem esta etapa mais leve e divertida. Um agradecimento especial ao meu ex-namorado e amigo Artur Luiz Guedes Rocha por todo o apoio durante boa parte da jornada acadêmica.

À Braskem S.A pela oportunidade de estágio em um ambiente de trabalho agradável e acolhedor. Aos meus líderes: Milla Beatrice E. de Oliveira Garcia, Carlos Augusto Becker e Fátima Moura Guterres, por toda contribuição no meu desenvolvimento profissional e pessoal. Ao Walter Aedo Schwarzbald e a Carolina Vicente Moraes, pelos dados e informações fornecidas para a elaboração deste trabalho.

## RESUMO

O Diciclopentadieno (DCPD) é um composto amplamente utilizado na indústria química, principalmente para a obtenção de resinas, devido à sua alta capacidade de polimerização. É formado indiretamente no processo de craqueamento da nafta para a obtenção de matérias-primas para o plástico (como eteno e propeno) por meio da reação de dimerização do Ciclopentadieno, que ocorre espontaneamente. Em 2014, um cliente da Indústria Petroquímica Braskem S.A, localizada em Triunfo, RS, solicitou que fosse feito um estudo de viabilidade de obtenção de DCPD - com pureza mínima de 73 % em massa e teores de benzeno e tolueno equivalentes a 0,05 e 0,1 % em massa, respectivamente - considerando as correntes disponíveis para tal na Planta Petroquímica de Triunfo. Atualmente, já existem métodos consolidados de obtenção de DCPD a partir de frações da gasolina de pirólise, que é um subproduto do processo de craqueamento da nafta. No entanto, como cada planta petroquímica opera a condições diferentes e processa naftas com composições diferentes, a quantidade de DCPD que é formada durante o processo varia muito, sendo necessário um estudo específico considerando as peculiaridades de cada processo. Com a implantação de uma torre de destilação de compostos C5 em 2014, a Braskem S.A identificou a corrente de fundo desta torre como uma matéria-prima promissora para a obtenção de DCPD, visto que a mesma possui quantidade considerável do composto (em torno de 11 % em massa). Neste contexto, foi proposta uma rota de obtenção de Dicitlopentadieno que consiste em duas etapas de destilação a vácuo, sendo a primeira com a utilização de um gás de stripping. Para chegar a tal resultado, primeiramente verificou-se o comportamento da fração utilizada como carga frente a destilações atmosféricas e a vácuo realizadas em laboratório. A partir dos resultados obtidos, aperfeiçoou-se uma das rotas desenvolvidas em laboratório com o auxílio do Software iiSE, otimizando as condições de operação do processo considerando as variáveis da Planta Petroquímica. Os resultados obtidos mostraram que é possível obter DCPD com um grau de pureza de aproximadamente 96,4 % em massa, com teores de benzeno e tolueno equivalentes a respectivamente 0,0071 e 0,0745 % em massa a partir de corrente de fundo da torre despentanizadora da Braskem S.A, localizada em Triunfo, RS. Foram avaliados ainda os custos de investimento do projeto, considerando o dimensionamento básico dos equipamentos necessários para implantação do mesmo.

**Palavras-chave:** Dicitlopentadieno. Torre despentanizadora. Simulação.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Propriedades físicas do Diciclopentadieno puro .....	14
TABELA 2 - Composição típica de uma fração C5 obtida a partir da destilação da gasolina de pirólise de uma planta petroquímica.....	18
TABELA 3 - Especificação do Diciclopentadieno comercializado pela empresa Dow Chemical.....	25
TABELA 4 - Especificação do Diciclopentadieno Grau Resina comercializado pela empresa Sunny Industrial System GMBH.....	25
TABELA 5 - Condições das principais correntes da torre de destilação de C5 da Braskem...	28
TABELA 6 - Composição da corrente de fundo da torre despentanizadora (T01).....	35
TABELA 7 - Composição dos produtos obtidos na primeira rota de obtenção.....	37
TABELA 8 - Composição dos produtos obtidos na segunda rota de obtenção .....	38
TABELA 9 - Composição dos produtos obtidos na terceira rota de obtenção.....	40
TABELA 10 - Efeito da variação da pressão de topo ( $P_{top}$ ) na temperatura de fundo da coluna ( $T_{bot}$ ) da T02, bem como nas concentrações de DCPD, tolueno e benzeno na corrente de fundo.....	43
TABELA 11 - Influência da variação do número de pratos teóricos na temperatura e nas vazões molares de DCPD, tolueno e benzeno na corrente de fundo da T02.....	45
TABELA 12 - Influência da variação do número do prato de alimentação da T02 na temperatura e nas vazões molares de DCPD, tolueno e benzeno na corrente de fundo da T02 .....	46
TABELA 13 - Condições utilizadas para operar o sistema construído para a terceira simulação, sendo T02 e T03 duas colunas de destilação a vácuo. ....	47
TABELA 14 - Influência na concentração de DCPD, benzeno e tolueno na corrente de topo da T03, bem como na $T_{bot}$ da mesma, conforme variação do $N_{trays}$ , mantendo-se $N_{feed}$ no meio da coluna cada um dos casos.. ....	50
TABELA 15 - Condições otimizadas para as T02 e T03 e respectivos resultados obtidos para as concentrações de DCPD, benzeno e tolueno.....	53
TABELA 16 - Tipos de estimativas de projetos de engenharia e as respectivas precisões.. ...	55
TABELA 17 - Dados necessários para os cálculos do dimensionamento das colunas, fornecidos pelo Software iiSE.....	56

TABELA 18 - Resultados obtidos vazão volumétrica do vapor, a velocidade máxima do vapor, a área superficial e o diâmetro para as T02 e T03.....	56
TABELA 19 - Custo dos principais equipamentos necessários para a implantação do projeto.. .....	57

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Reação de dimerização do 1,3-Ciclopentadieno..	14
FIGURA 2 - Estereoisômeros do Diciclopentadieno: a) Endo-DCPD; b) Exo-DCPD.....	15
FIGURA 3 - Principais reações de codimerização que competem com a reação de dimerização do CPD: a) reação entre CPD + PP; b) reação entre CPD + IP; c) reação entre CPD + m-CPD..	17
FIGURA 4 - Típico esquema de uma coluna de destilação fracionada.....	20
FIGURA 5 - Principais tipos de pratos existentes: a) prato perfurado; b) prato com borbulhador; c) prato valvulado. ....	22
FIGURA 6 - Sistema de Reciclagem de Solvente de Alta Pureza modelo 9600 da Br Instrument Corporation .....	32

## LISTA DE FLUXOGRAMAS

FLUXOGRAMA 1 - Resumo dos métodos de obtenção tradicionais de DCPD.....	18
FLUXOGRAMA 2 - Fluxograma de processo da torre despentanizadora da Braskem .....	27
FLUXOGRAMA 3 - Proposta tecnológica para a obtenção de DCPD.....	18
FLUXOGRAMA 4 - Resumo da primeira rota de obtenção testada em laboratório e a respectiva identificação dos produtos obtidos.....	36
FLUXOGRAMA 5 - Resumo da segunda rota de obtenção testada em laboratório e a respectiva identificação dos produtos obtidos.....	38
FLUXOGRAMA 6 - Resumo da terceira rota de obtenção testada em laboratório e a respectiva identificação dos produtos obtidos.....	39
FLUXOGRAMA 7 - Sistema montado para a realização da primeira simulação com uma coluna de destilação atmosférica.....	42
FLUXOGRAMA 8 - Sistema montado para a terceira simulação, com duas colunas de destilação a vácuo.....	47
FLUXOGRAMA 9 - Sistema utilizado para a quarta simulação, com duas colunas de destilação a vácuo e uma entrada de gás stripping na primeira coluna... ..	49

## LISTA DE ABREVIACOES

DCPD – Diciclopentadieno

CPD – 1,3-Ciclopentadieno

UPR – Resinas insaturadas de poliéster (do inglês, *unsaturated polyester resins*)

C4 – Corrente de compostos com 4 carbonos

C5 – C12 – Corrente de compostos com 5 a 12 carbonos

C9+ - Corrente de compostos com 9 ou mais carbonos

PP – Piperilenos

IP - Isopreno

m-CPD – Metil-diciclopentadieno

C5 – Corrente de compostos com 5 carbonos

T01 – Torre despentanizadora da Braskem S.A

C6 + - Corrente de compostos de 6 ou mais carbonos

GC – Cromatografia Gasosa (do inglês, *Gas Chromatography*)

FID – Detector de ionização por chama (do inglês, *Flame Ionization Detector*)

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (do inglês, *Gas Chromatography – Mass Spectrometry*)

PTFE – Politetrafluoretileno

PR – Peng-Robinson

VDW – Van der Waals

OME – Estimativa de Ordem de Magnitude

## LISTA DE SÍMBOLOS

$F$  – Alimentação da coluna

$D$  – Taxa de destilado, produto de topo

$R$  – Vazão de refluxo

$B$  – Taxa de resíduo, produto de fundo

$H$  – Altura de coluna

$l_t$  – Espaçamento entre pratos

$N_{\text{trays}}$  - Número de pratos

$D_c$  – Diâmetro da coluna

$V_{\text{max}}$  – Fluxo máximo de vapor na coluna

$u_v$  – Velocidade máxima permitida do vapor na coluna

$A$  - Área superficial da coluna

$\rho_{\text{liq}}$  – Massa específica do líquido

$\rho_{\text{vap}}$  - Massa específica do vapor

$V_{\text{vm,vap}}$  – Vazão volumétrica do vapor

$\text{Vol}_{\text{,vap}}$  – Volume de vapor correspondente ao fluxo máximo de vapor

$P_{\text{top}}$  - Pressão no topo da coluna

$\Delta P_{\text{tray}}$  - Diferença de pressão entre dois pratos teóricos

$\Delta P_{\text{top}}$  - Diferença de pressão no topo do condensador

$N_{\text{feed}}$  - Número do prato em que a torre será alimentada

$T_{\text{bot}}$  – Temperatura no fundo da coluna

$Q_{\text{cond}}$  – Calor trocado no condensador

$Q_{\text{reb}}$  – Calor trocado no refeedor

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
2.1 DICICLOPENTADIENO E SUAS PROPRIEDADES .....	14
2.2 REAÇÃO DE DIELS-ALDER .....	14
2.3 APLICAÇÕES.....	15
2.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO .....	16
2.4.1 <i>Métodos tradicionais</i> .....	16
2.4.2 <i>Outros métodos</i> .....	19
2.2.3 <i>Limitações</i> .....	19
2.5 DESTILAÇÃO FRACIONADA .....	19
2.5.1 <i>Descrição do processo</i> .....	20
2.5.2 <i>Tipos de internos</i> .....	21
2.5.2.1 <i>Torres com pratos ou bandejas</i> .....	21
2.5.2.2 <i>Tipos com recheios</i> .....	21
2.6 DIMENSIONAMENTO APROXIMADO DE COLUNA .....	23
2.6.1 <i>Altura de coluna</i> .....	23
2.6.2 <i>Diâmetro de coluna</i> .....	23
<b>3 ESPECIFICAÇÃO DO PRODUTO .....</b>	<b>27</b>
<b>4 TORRE DE DESTILAÇÃO DE C5 DA BRASKEM .....</b>	<b>27</b>
<b>5 OBJETIVOS .....</b>	<b>29</b>
<b>6 PROPOSTA TECNOLÓGICA .....</b>	<b>30</b>
<b>7 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
7.1 COLETA DAS AMOSTRAS E ARMAZENAMENTO .....	31
7.2 DESTILAÇÕES REALIZADAS EM LABORATÓRIO .....	31
7.3 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS .....	31
7.4 SIMULAÇÕES.....	31
<b>8 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>34</b>
8.1 COMPOSIÇÃO DO FUNDO DA TORRE DESPENTANIZADORA .....	31
8.2 ROTAS TESTADAS EM LABORATÓRIO.....	31

8.1.1 Primeira rota de obtenção.....	36
8.1.2 Segunda rota de obtenção .....	37
8.1.2 Terceira rota de obtenção .....	39
8.3 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO.....	40
8.4 SIMULAÇÃO.....	41
8.4.1 Considerações iniciais.....	41
8.4.2 Primeira simulação: destilação atmosférica.....	42
8.4.3 Segunda simulação: destilação a vácuo.....	43
8.4.3.1 Segunda simulação: otimização da taxa de refluxo (R) .....	44
8.4.3.2 Segunda simulação: otimização do número de pratos teóricos ( $N_{trays}$ ) e do numero do prato de alimentação da T02 ( $N_{feed}$ ) .....	45
8.4.4 Terceira simulação: duas colunas de destilação a vácuo.....	46
8.4.5 Quarta simulação: duas colunas de destilação a vácuo com um gás de stripping.....	48
8.4.5.1 Quarta simulação: otimização das condições da T02.....	49
8.4.5.2 Quarta simulação: otimização das condições da T03.....	50
8.4.6 Condições otimizadas e resultados obtidos.....	53
8.5 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS nas simulações.....	53
<b>9 CUSTOS .....</b>	<b>55</b>
9.1 DEFINIÇÃO DO TIPO DE INTERNO .....	55
9.2 DIMENSIONAMENTO DAS TORRES DE DESTILAÇÃO .....	56
9.3 ESTIMATIVA DE CUSTO DOS EQUIPAMENTOS .....	57
<b>10 CONCLUSÃO.....</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Diciclopentadieno (DCPD) é um composto com alto valor agregado no mercado, sendo a sua utilização majoritária como monômero para obtenção de resinas. Atualmente, existem métodos já consolidados para a obtenção do mesmo, e outros vêm sendo desenvolvidos conforme as demandas do mercado. A principal limitação quanto à implantação desses métodos está relacionada ao processo de formação do DCPD. O mesmo é formado indiretamente por meio de uma reação de dimerização do 1,3-Ciclopentadieno (CPD) durante o processo de craqueamento da nafta para a obtenção de eteno e propeno. Dessa forma, o sucesso da implantação depende muito da composição inicial da nafta e das condições de temperatura e pressão do processo. A maioria dos métodos já existentes utiliza como matéria-prima a fração de compostos C5 obtida da gasolina de pirólise. No entanto, devido à peculiaridade de cada planta petroquímica, o processo de produção de DCPD exige que estudos sejam realizados para selecionar a matéria-prima mais adequada e desenvolver o método mais efetivo.

Frente à solicitação de um cliente da Braskem para importar DCPD da Planta Petroquímica de Triunfo, RS, estudos foram necessários para avaliar a viabilidade de obtenção do mesmo. Aliado a isso, em 2014 foi instalada uma torre de destilação de C5, cujo produto de fundo apresentava quantidade considerável de DCPD devido às condições de operação da mesma. O produto é, até então, enviado para ser hidrogenado, não tendo alto valor agregado.

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo geral estudar a viabilidade de se produzir Diciclopentadieno com pureza mínima de 73 % em massa a partir da corrente de fundo de uma torre de destilação de C5 (despentanizadora) da Indústria Petroquímica Braskem, localizada em Triunfo, RS. Além disso, tem como objetivos específicos: verificar a viabilidade de obtenção em laboratório, através de destilações atmosféricas e a vácuo, utilizando os resultados obtidos para propor uma rota de obtenção otimizada na Planta Petroquímica, com o auxílio do simulador iiSE; avaliar a metodologia desenvolvida considerando as especificações requeridas pelo cliente, bem como a facilidade de obtenção e os custos aproximados envolvidos na implantação do projeto.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DICICLOPENTADIENO E SUAS PROPRIEDADES

O Diciclopentadieno (DCPD) é um composto cíclico de fórmula molecular  $C_{10}H_{12}$ , cujo nome IUPAC é Triciclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] deca-3,8-dieno. Também é conhecido como 3a,4,7,7a-Tetrahidro-4,7-metanoindeno e é comercializado na forma de um sólido branco cristalino<sup>1</sup>, com odor similar à cânfora. Suas propriedades podem ser vistas na tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físicas do Diciclopentadieno puro.

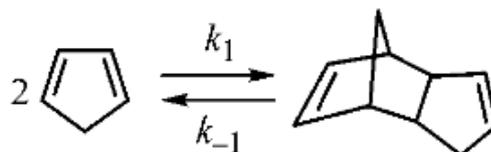
Propriedade física	Valor
Índice de refração (a 35°C)	1,5061
Ponto de ebulição	170 °C
Ponto de fusão	33,6 °C
Temperatura de autoignição (no ar)	503 °C
Densidade (a 35°C)	0,977
Calor específico (a 20°C)	1,44 kJ / Kg K
Entalpia de vaporização (a 32 °C)	342 kJ / Kg
Entalpia de craqueamento	2800 kJ / Kg

Fonte: DOW CHEMICAL PRODUCT DATA SHEET, 2014.

### 2.2 REAÇÃO DE DIELS-ALDER

O DCPD é formado por meio da reação de dimerização do 1,3-Ciclopentadieno (CPD), conforme figura 1, em que duas moléculas de CPD reagem para formar uma molécula de DCPD.

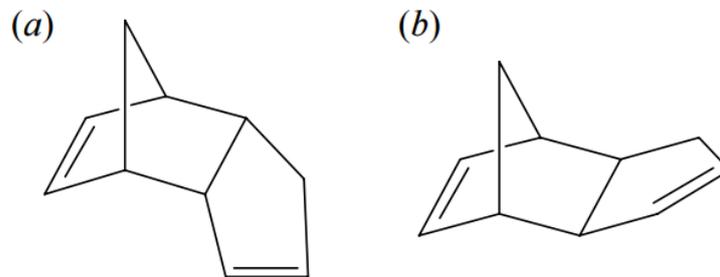
Figura 1 – Reação de dimerização do 1,3-Ciclopentadieno, formando o Diciclopentadieno.



Fonte: NURRULINA E. *et al.*, 2001.<sup>2</sup>

A reação ocorre através do mecanismo de ciclo adição de Diels-Alder, formando dois produtos estereoisômeros: o endo-DCPD e o exo-DCPD, mostrados na figura 2. O primeiro é formado majoritariamente, numa proporção aproximada de 99,5% da forma endo para 0,5 % da forma exo.<sup>3,4</sup> Isso ocorre porque, embora o estereoisômero exo seja termodinamicamente mais estável, a forma endo forma-se mais rapidamente<sup>1,5</sup>, pois a energia do estado de transição envolvida para a formação deste estereoisômero é mais baixa.<sup>6</sup> Na conformação endo, os dois anéis de 5 carbonos estão um abaixo do outro, enquanto que, na conformação exo, eles encontram-se um ao lado do outro.<sup>7</sup>

Figura 2 – Estereoisômeros do Diciclopentadieno: a) Endo-DCPD; b) Exo-DCPD.



Fonte: MAULDIN T. *et al.*, 2007.<sup>2</sup>

A reação de dimerização do CPD é uma reação exotérmica e ocorre mesmo à temperatura ambiente<sup>7</sup> a uma taxa consideravelmente alta.<sup>4</sup>

Já a reação inversa, chamada de craqueamento do DCPD ou de monomerização do DCPD, ocorre a temperaturas que variam de 130 a 170 °C<sup>4,7,8</sup>, dependendo do grau de pureza do composto.

### 2.3 APLICAÇÕES

O Diciclopentadieno, por ser um composto muito reativo, é amplamente utilizado na fabricação de resinas de todos os tipos, como resinas fenólicas, alquídicas, epóxi, além de acrilatos, resinas hidrocarbônicas aromáticas e resinas insaturadas de poliéster.<sup>9,10</sup> Além das resinas, ele também é usado nos processos de manufatura de tintas, vernizes, inseticidas, metalocenos, elastômeros e retardadores de chama para plásticos.<sup>9</sup>

É comercializado em três diferentes graus: DCPD Grau Resina, DCPD UPR (do inglês, *unsaturated polyester resins*) e DCPD Alta Pureza. Cada grau possui propriedades físico-químicas particulares, e isso definirá qual a aplicação mais adequada para cada um.<sup>1</sup>

O DCPD Grau Resina possui uma pureza que varia de 73 a 83 % em massa e é comumente utilizado para fazer resinas hidrocarbônicas e resinas insaturadas de poliéster.<sup>8</sup>

O DCPD UPR também é desenvolvido para uso em resinas insaturadas de poliéster e possui uma menor quantidade de codímeros e trímeros do CPD, tendo melhores propriedades se comparado ao DCPD Grau Resina.<sup>9</sup> Sua pureza varia de 83 a 88 % em massa.

Já o DCPD Alta Pureza, com percentual de DCPD acima de 90 %, é usado na produção de fragrâncias, antioxidantes e copolímeros de olefinas cíclicas e também pode ser utilizado para fazer resinas insaturadas de poliéster.<sup>9</sup> Além disso, a alta pureza desse composto permite que ele seja usado na produção das chamadas “water-white” resinas<sup>8</sup>, que não possuem cor.

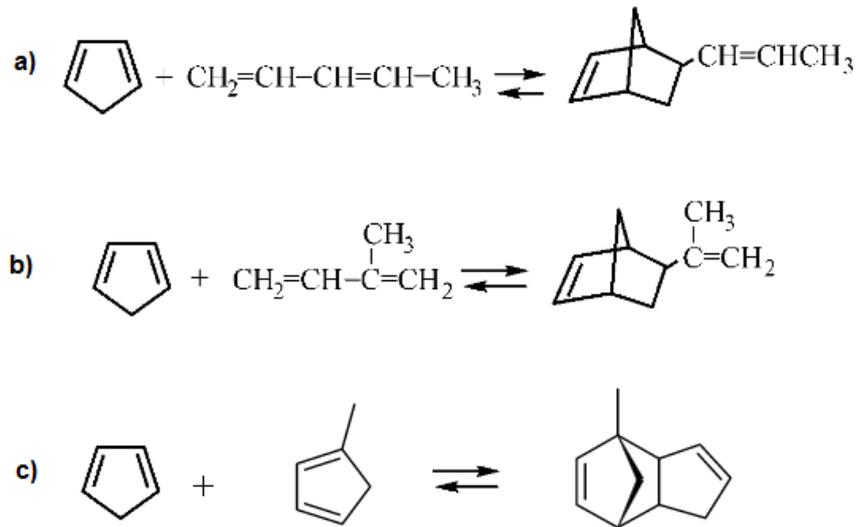
## 2.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO

### 2.4.1 Métodos tradicionais

No processo de craqueamento da nafta, além da produção de eteno e propeno, também são obtidos outros produtos que possuem valor agregado, dentre eles o óleo combustível e a gasolina de pirólise. Esta última é obtida como produto de fundo de colunas desbutanizadoras, sendo o produto de topo a fração C4 (compostos com 4 carbonos).<sup>10</sup>

A gasolina de pirólise, por sua vez, contém compostos com 5 a 12 carbonos (C5-C12), sendo os compostos com número de carbonos acima de 9 (C9+) formados secundariamente durante os diversos processos de separação, por meio de reações químicas de termo-dimerização e termo-codimerização, que ocorrem espontaneamente.<sup>1</sup> A quantidade desses compostos, bem como a natureza deles, depende tanto da composição da gasolina de pirólise - que, por sua vez, depende da composição da nafta e, conseqüentemente, da composição do petróleo -, quanto das condições de temperatura e pressão utilizadas no processo. O DCPD é um destes compostos, formado através da dimerização do CPD, conforme já citado. Normalmente, os outros compostos são derivados de reações entre o CPD com piperilenos (PP), isopreno (IP) e metil-ciclopentadieno (m-CPD), como mostrado na figura 3, embora o CPD reaja majoritariamente para formar DCPD<sup>1</sup>, visto que a constante dessa reação é maior.<sup>2</sup>

Figura 3 – Principais reações de codimerização que competem com a reação de dimerização do CPD:  
 a) reação entre CPD + PP; b) reação entre CPD + IP; c) reação entre CPD + m-CPD.



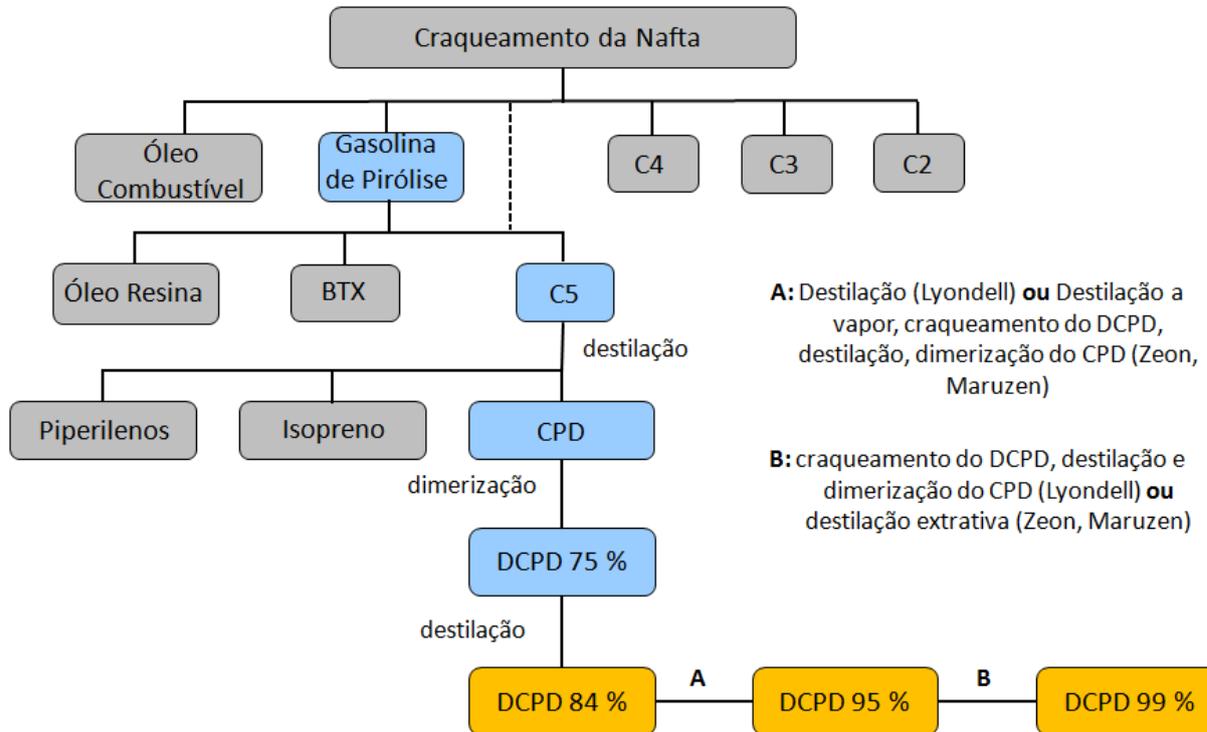
Fonte: adaptado de NURRULINA E. *et al.*, 2001. e KRUPKA J., 2010.

Os processos tradicionais de obtenção de DCPD utilizam como fonte a fração C5 obtida por meio da destilação da gasolina de pirólise, que produz ainda o óleo-resina (corrente rica em compostos com 9 e 10 carbonos) e uma mistura dos aromáticos benzeno, tolueno e xilenos (BTX), posteriormente separados e vendidos. Da fração C5 então, obtém-se, por destilação, correntes de piperilenos, isopreno e CPD. Da última, por meio de uma série de reações de dimerização e de destilações é obtido DCPD com diferentes graus de pureza. No fluxograma 1 estão exemplificados os métodos utilizados pelas empresas *LyondellBasell Industries*, *ZEON* e *Maruzen Petrochemical*.

Outras empresas que também atuam no mercado global de DCPD são: *Braskem S.A*, *The Dow Chemical Company*, *Chevron Phillips*, *ExxonMobil Chemical*, *Cymetech*, *JSR*, *JX Nippon Oil & Energy Corporation*, *Fushun Yikesi*, *JX Nippon Chemical Texas Inc.*, *Jinhai Deqi*, *KOLON*, *LUHUA*, *Shandong Qilong*, *NOVA Chemicals*, *Shell Chemicals*, *Sinopec Shanghai Petrochemical Company Limited (SPC)*, *Shandong Yuhuang* e *Texmark*.<sup>9</sup>

Como já dito, a composição da fração C5 varia bastante quantitativamente, mas qualitativamente normalmente não há tanta variação. A tabela 2 mostra uma composição típica da mesma.

Fluxograma 1 - Resumo dos métodos de obtenção tradicionais de DCPD.



Fonte: própria.

Tabela 2 – Composição típica de uma fração C5 obtida a partir da destilação da gasolina de pirólise de uma planta petroquímica.

Component	Content, wt %
3-Methyl-1-butene	0.09
1,4-Pentadiene	1.30
Isopentane	12.94
<i>n</i> -Pentane	24.81
1-Pentene	4.08
2-Methyl-1-butene	8.70
<i>trans</i> -2-Pentene	3.59
<i>cis</i> -2-Pentene	2.48
2-Methyl-2-butene	1.87
Piperylene ( <i>cis</i> and <i>trans</i> )	11.91
Isoprene	12.58
Cyclopentadiene	13.14
Cyclopentene	2.51

Fonte: NURRULINA E. *et al.*, 2001.

### 2.4.2 Outros métodos

Além dos métodos tradicionais, Nakamura *et al.*<sup>11</sup> and Shen *et al.*<sup>12</sup> mostraram que é possível obter DCPD Alta Pureza através das seguintes etapas: 1) dimerização direta da fração C5; 2) craqueamento do DCPD; 3) destilação para retirada de compostos leves; 4) nova dimerização do CPD; 5) destilação para retirada de compostos pesados. No entanto, existem algumas diferenças entre os dois processos: no primeiro, o craqueamento de DCPD a CPD é feito através da temperatura, enquanto que no segundo o craqueamento é catalisado por um ácido.

Além desses dois métodos tradicionais, outros também foram desenvolvidos ao longo do tempo: Cheng *et al.*<sup>13</sup> proporam a separação do DCPD da fração C5 após apenas uma única etapa de dimerização, obtendo um produto com 94 % de pureza em massa. Em contraste com o método de Cheng *et al.*<sup>13</sup>, Anzick *et al.*<sup>14</sup> propôs a separação do CPD da fração C5, seguida da dimerização do mesmo em reatores com condições controladas, garantindo simultaneamente elevadas eficiências de conversão e pureza de 90 % de DCPD em massa.

Além disso, Li *et al.*<sup>15</sup> proporam um método de obtenção de DCPD apenas com a utilização de inúmeros reatores de dimerização. Os resultados apresentaram elevados índices de recuperação, mas concentrações moderadas.

### 2.4.3 Limitações

A principal dificuldade em desenvolver um método para obtenção de DCPD consiste no fato de que o mesmo é formado no processo de craqueamento da nafta. Isso faz com que as composições das frações C5 de cada Planta Petroquímica difiram muito em entre si, tanto pela origem da nafta, que remete à origem do petróleo, quando pelas condições do processo<sup>7,2</sup>, fazendo com que a aplicação dos métodos já existentes não seja tão eficiente ou fidedigna aos resultados esperados. Esta limitação faz com que seja necessário que cada indústria teste os métodos de obtenção já existentes ou desenvolva novos métodos, considerando suas peculiaridades com relação à composição e a condições de processo.

## 2.5 DESTILAÇÃO FRACIONADA

### 2.5.1 Descrição do processo

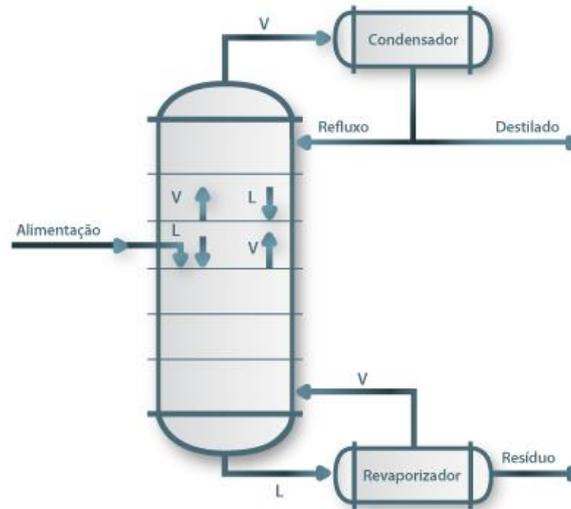
A destilação fracionada é a operação unitária mais utilizada na Indústria Química para promover a separação de componentes químicos presentes em uma mistura.<sup>16</sup> A separação ocorre devido à diferença de volatilidade entre os compostos, e o equipamento utilizado para tal chama-se torre ou coluna de destilação. A coluna é alimentada com uma carga (F) de composição específica e, no interior da mesma, ocorre o contato (em contracorrente ou fluxo cruzado) entre as fases líquida e gasosa, havendo transferência de massa e calor entre ambas. A fase vapor sobe devido à diferença de pressão, se enriquecendo nos componentes mais voláteis, enquanto que a fase líquida desce por força da gravidade, se enriquecendo nos componentes menos voláteis.<sup>17</sup>

O vapor que sai no topo da coluna é geralmente condensado em um condensador, sendo que parte da corrente é reenviada para a coluna (refluxo) e segue no sentido descendente, e parte é recuperada como produto de topo (destilado). Se o condensador for parcial e não total, somente parte do vapor de topo é condensado, de modo que o destilado é composto por uma fase vapor e uma fase líquida em equilíbrio. A razão entre o refluxo e o destilado (D) chama-se razão de refluxo (R). No fundo da coluna sai a corrente líquida, que normalmente passa por um revaporizador (refervedor), sendo parte dela vaporizada. A fração vapor retorna à coluna e segue no sentido ascendente, e a fração líquida deixa a coluna, sendo esta última o produto de fundo, chamado de resíduo (B). A figura 4 mostra o esquema de uma coluna de destilação fracionada típica.

As destilações podem ser por batelada ou contínuas. No primeiro caso, a coluna de destilação é alimentada de modo intermitente, sendo este processo normalmente utilizado para separar pequenas quantidades de componentes. Já no segundo, a alimentação é contínua, podendo ser aplicado para grandes vazões.

Além disso, as destilações podem ser atmosféricas ou a vácuo (pressão reduzida). Na segunda opção, como a temperatura de ebulição de um líquido é atingida quando a pressão de vapor se iguala à pressão externa, ao se diminuir artificialmente a pressão sobre o líquido consegue-se realizar a destilação a uma temperatura inferior ao ponto de ebulição normal. É normalmente utilizada quando existem restrições quanto à temperatura de operação do sistema devido à decomposição de compostos ou quando a temperatura de ebulição do componente a ser destilado é muito elevada

Figura 4 – Típico esquema de uma coluna de destilação.



Fonte: LABORATÓRIO VIRTUAL DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2015.<sup>18</sup>

## 2.5.2 Internos de uma coluna

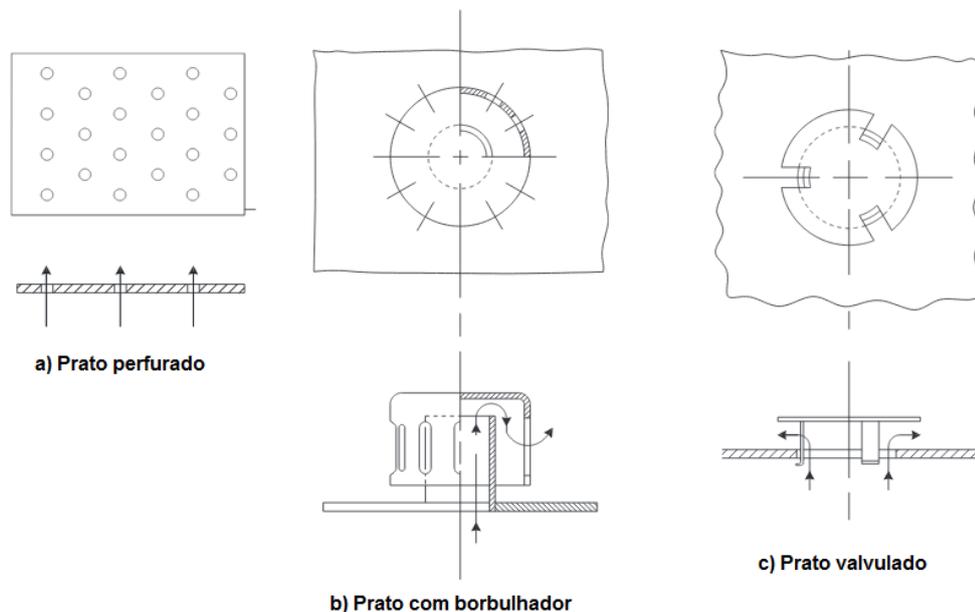
As torres de destilação podem ser preenchidas com diferentes internos a fim de que seja promovido o contato entre as fases líquida e gasosa da maneira mais eficiente possível.<sup>19</sup> Os dois principais tipos de internos são: pratos ou bandejas e recheios (randômicos ou estruturados), podendo haver torres com os dois tipos de internos, chamadas de torres mistas ou combinadas.

### 2.5.2.1 Torres com pratos ou bandejas

No interior da torre são montadas as bandejas ou pratos em número variado e com um espaçamento determinado, de acordo com a função da torre. Os pratos possuem vertedores com as funções de formar um nível de líquido sobre o prato e direcionar o líquido que transborda para o prato abaixo. Na superfície do prato existem dispositivos de passagem para o vapor, formando assim uma corrente descendente de líquido e outra corrente ascendente de vapor e gases que se cruzam perpendicularmente. O vapor borbulha no meio do líquido, na superfície do prato, promovendo o arraste pelo líquido de substâncias mais pesadas que se condensam. Há diversos tipos de pratos ou bandejas, classificados quanto ao princípio de funcionamento dos dispositivos, que proporcionam o contato entre vapor e líquido.

- a) Pratos perfurados: consistem basicamente em uma chapa com furos. É um dos mais baratos dispositivos de contato, e também apresenta uma baixa perda de carga.<sup>17</sup>
- b) Pratos com borbulhadores: consistem de uma chapa com furos, sobre os quais são montados os borbulhadores circulares ou retangulares (chamados de *caps*), como pequenas chaminés cobertas.<sup>17</sup>
- c) Pratos valvulados: contém furos nos quais são montadas as válvulas, cuja abertura varia com o fluxo de vapor, de maneira a não permitir vazamentos de líquidos. Possuem menor custo com relação aos pratos com borbulhadores e aos pratos perfurados e alto rendimento.<sup>17</sup>

Figura 5 – Principais tipos de pratos existentes: a) prato perfurado; b) prato com borbulhador; c) prato valvulado.



Fonte: adaptado de KISTER H., 1992.

### 2.5.2.2 Torres com recheios

Nas torres recheadas, a fase líquida é dispersa no topo através da ação de um distribuidor de líquido, escoando na forma de um filme líquido na superfície dos elementos de recheio. A seção transversal da torre é completamente ocupada por estes elementos, formando

um leito poroso através do qual o líquido e o gás escoam em contracorrente. O contato líquido-gás é feito de maneira contínua. O recheio cumpre a função de sustentar o filme da fase líquida da mesma forma que permite um adequado contato entre as fases<sup>17,19</sup>, podendo ser de dois tipos: estruturados e randômicos (aleatórios).

- a) Recheios estruturados: são montados no interior da coluna em blocos, formados por estruturas de chapas, às vezes corrugadas e perfuradas, dobradas e montadas, encaixadas em diferentes geometrias complexas. Podem ser encontrados em diversos materiais metálicos e não metálicos.<sup>19</sup>
- b) Recheios randômicos: são peças de diversas geometrias, das mais simples até as mais complexas, como as em forma de anéis lisos ou recortados, selas, brita, malhas e telas. As peças são colocadas na seção a ser recheada de maneira aleatória até que a seção esteja cheia. Podem ser também metálicos e não metálicos (inclusive cerâmicos).<sup>19</sup>

## 2.6 DIMENSIONAMENTO APROXIMADO DE COLUNA

O dimensionamento aproximado de coluna é necessário para estimar o custo de investimento para avaliação de um projeto. Para uma estimativa inicial, dois parâmetros são essenciais: altura de coluna e diâmetro de coluna.<sup>17</sup>

### 2.6.1 Altura de coluna

Para calcular a altura de coluna (H), primeiramente é necessário determinar qual será o espaçamento entre os pratos ( $l_i$ ) que compõem o interno. Isso dependerá majoritariamente das condições de operação da coluna e do diâmetro da mesma. Normalmente, arbitra-se um valor aproximado, que será posteriormente revisado quando o projeto do design do prato for feito detalhadamente. Sabendo-se o número de pratos necessários ( $N_{\text{trays}}$ ) para a separação dos compostos em questão e tendo-se arbitrado o espaçamento entre os mesmos, pode-se então calcular a altura de coluna multiplicando ambos.

### 2.6.2 Diâmetro de coluna

O principal fator a ser levado em consideração no cálculo do diâmetro de coluna ( $D_c$ ) é o fluxo máximo de vapor ( $V_{max}$ ) no interior da coluna, pois a velocidade do vapor deve ser tal qual não haja arraste excessivo de líquido ou alta queda de pressão.<sup>17</sup> Calculando-se a velocidade máxima permitida do vapor ( $u_v$ ), é possível calcular a área superficial da coluna ( $A$ ) e, conseqüentemente, seu diâmetro. Os dados necessários para os cálculos são o espaçamento entre os pratos, as massas específicas das correntes de líquido e vapor na coluna ( $\rho_{liq}$  e  $\rho_{vap}$ , respectivamente), a vazão volumétrica do vapor ( $V_{vm,vap}$ ) e o volume correspondente ao fluxo máximo de vapor ( $Vol_{vap}$ ).

Primeiramente, calcula-se a vazão volumétrica do vapor na coluna:

$$V_{vm,vap} = V_{max} \cdot Vol_{vap} \quad (\text{Equação 1})$$

Em segundo lugar, calcula-se a velocidade máxima do vapor na coluna. Para isso, pode-se utilizar a equação de Souders e Brown<sup>20</sup>, conforme mostrado abaixo.<sup>20</sup>

$$u_v = (-0.171l_t^2 + 0.27l_t - 0.047) \left[ \frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v} \right]^{1/2} \quad (\text{Equação 2})$$

A partir da velocidade obtida, calcula-se a área superficial da coluna (equação 3) e, conseqüentemente o diâmetro da mesma (equação 4).

$$A = \frac{V_{vm,vap}}{u_v} \quad (\text{Equação 3})$$

$$D_c = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (\text{Equação 4})$$

### 3 ESPECIFICAÇÃO DO PRODUTO

A especificação do Diciclopentadieno depende do uso para qual o mesmo será destinado. Os três tipos de DCPD disponíveis no mercado (Grau resina, UPR e de Alta Pureza) possuem uma especificação definida quanto ao grau de pureza, mas a especificação quanto à quantidade máxima de outros compostos possivelmente presentes varia de fabricante para fabricante. A tabela 3 mostra a especificação dos produtos produzidos pela empresa Dow Chemical, e a tabela 4 do produto produzido pela Sunny Industrial System GMBH, comprovando que, de fato, a composição pode variar muito.

Tabela 3 – Especificação do Diciclopentadieno comercializado pela empresa Dow Chemical.

<b>Componente</b>	<b>% massa</b>		
	<b>DCPD Grau Resina</b>	<b>DCPD Grau UPR</b>	<b>DCPD Alta Pureza</b>
Endo-DCPD	73 - 83	83 - 88	90 - 95
Exo-DCPD	0,5 - 1	0,5 - 1	0 - 1
CPD-mCPD codímeros	7 - 13	2 - 6	0 - 1
Isopreno-CPD codímeros	1 - 5	1 - 5	1 - 5
Butadieno-CPD codímeros	0 - 5	0 - 5	0 - 1
Piperileno-CPD codímeros	0 - 2	0 - 2	0 - 1
CPD trímeros	0 - 1	0 - 0,1	0 - 1
CPD	0 - 1	0 - 1	0 - 1
m-Bicyclononadieno	0 - 2	0 - 2	0 - 1
Benzeno	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Tolueno	< 0,02	< 0,01	< 0,0005

Fonte: DOW CHEMICAL PRODUCT DATA SHEET, 2014.

Tabela 4 – Especificação do Diciclopentadieno Grau Resina comercializado pela empresa Sunny Industrial System GMBH.

<b>Componente</b>	<b>DCPD Grau Resina (% massa)</b>
Diciclopentadieno (endo + exo)	> 78
CPD-mCPD codímeros	7 - 13
Isopreno-CPD codímeros	0 - 1,5
Outros codímeros	0 - 5
CPD trímeros	0 - 0,3
CPD	0 - 1
C10+	0 - 2
Benzeno	0 - 2
Tolueno	0 - 1

Fonte: SUNNY INDUSTRIAL SYSTEM GMBH, 2010.

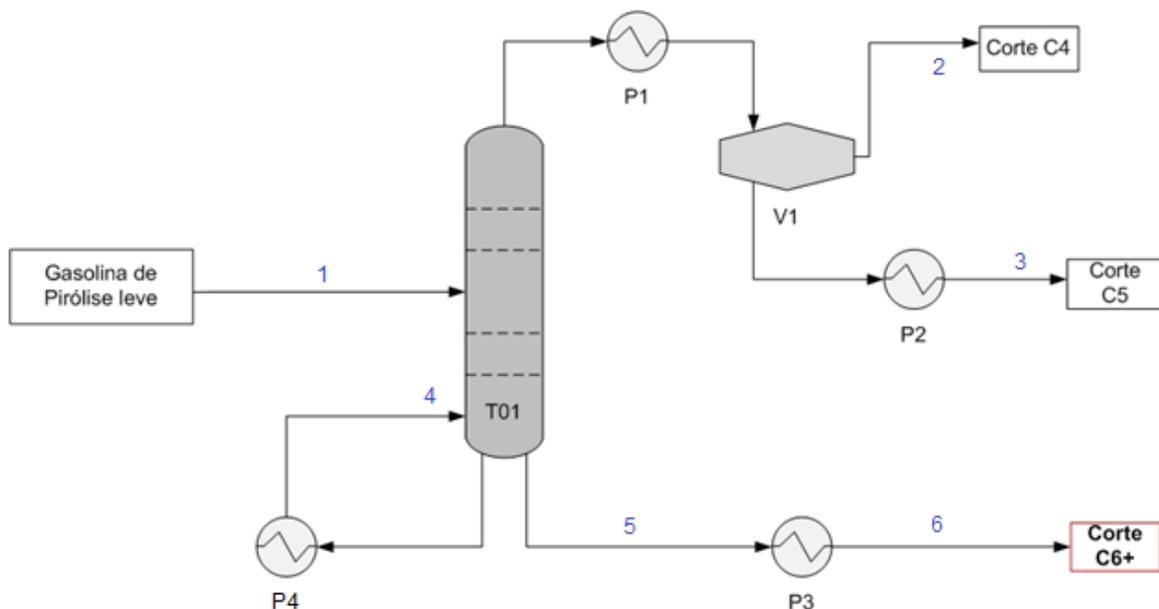
Em outubro de 2014, uma das empresas clientes da Braskem (denominada de Cliente A, por questões de sigilo) demonstrou interesse em importar Diciclopendadieno, solicitando que um estudo de viabilidade de obtenção do produto fosse feito. A especificação exigida foi de no mínimo 73 % de pureza em massa, com teores de benzeno e tolueno equivalentes a 0,05 e 0,1 % em massa, respectivamente. Não foi solicitada especificação quanto a outros possíveis compostos presentes, embora se saiba que a presença de codímeros possa afetar o desempenho do DCPD frente a polimerizações.<sup>21</sup>

#### 4 TORRE DE DESTILAÇÃO DE C5 DA BRASKEM

A torre de destilação de C5 da Braskem (ou torre despentanizadora) foi, na verdade, instalada em 1998 para separar eteno do corte C3 de refinaria, mas acabou nunca entrando em atividade para este fim.

Em setembro de 2014, um novo projeto foi definido para ela, e a torre foi reprojetaada, com o objetivo de separar o corte C5 das gasolinas de pirólise provenientes do fundo de colunas desbutanizadoras, a fim de exportá-lo. O esquema atual da torre (T01) é mostrado no fluxograma 2. A carga é a gasolina de pirólise leve, composta majoritariamente de benzeno, n-pentano, isopentano e CPD. O corte C5-, produto de topo, troca calor com o permutador 1 (P1) e é enviado ao vaso 1 (V1), onde há a separação do corte C4 (condensado) do corte C5. O primeiro é enviado para outra área e se tornará gás combustível. O segundo troca calor com o permutador 2 (P2), sendo posteriormente enviado para estocagem em esferas. O produto de fundo (corte C6+), por sua vez, é enviado, após trocar calor com o permutador 3 (P3), para a Unidade de Hidrogenação de Gasolina de Pirólise. A torre possui ainda uma recirculação de carga, que ocorre através do permutador 4 (P4).

Fluxograma 2 – Fluxograma de processo da torre despentanizadora da Braskem.



Fonte: própria.

Frente à solicitação realizada à Braskem pelo Cliente A, conforme já citado, a corrente de fundo da T01 tornou-se promissora para a obtenção de DCPD, visto que a mesma contém quantidade considerável do composto (em torno de 11 % em massa). A carga da T01 possui uma quantidade ínfima de DCPD, mas o mesmo é formado devido às condições de operação da torre, enriquecendo a corrente de fundo da mesma.

A tabela 5 mostra as condições das principais correntes da torre conforme numeração no fluxograma 2. A corrente de interesse desta torre é a número 6.

Tabela 5 – Condições das principais das correntes da torre de destilação de C5 da Braskem.

	<b>Correntes</b>					
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Vazão (kg h<sup>-1</sup>)</b>	36100,00	16,10	16081,09	111023,07	20002,81	20002,81
<b>Temperatura (°C)</b>	90,00	73,91	74,20	114,72	114,72	40,00
<b>Pressão (kgf cm<sup>-2</sup>)</b>	30,30	2,68	5,58	3,40	3,40	3,40
<b>Entalpia (kcal kg<sup>-1</sup>)</b>	- 27,37	- 16,10	- 103,92	- 39,46	39,46	1,59

Fonte: própria.

## 5 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo geral estudar a viabilidade de se produzir Diciclopentadieno com pureza mínima de 73 % em massa a partir da corrente de fundo de uma torre de destilação de C5 (despentanizadora) da Indústria Petroquímica Braskem, localizada em Triunfo, RS. Além disso, tem como objetivos específicos:

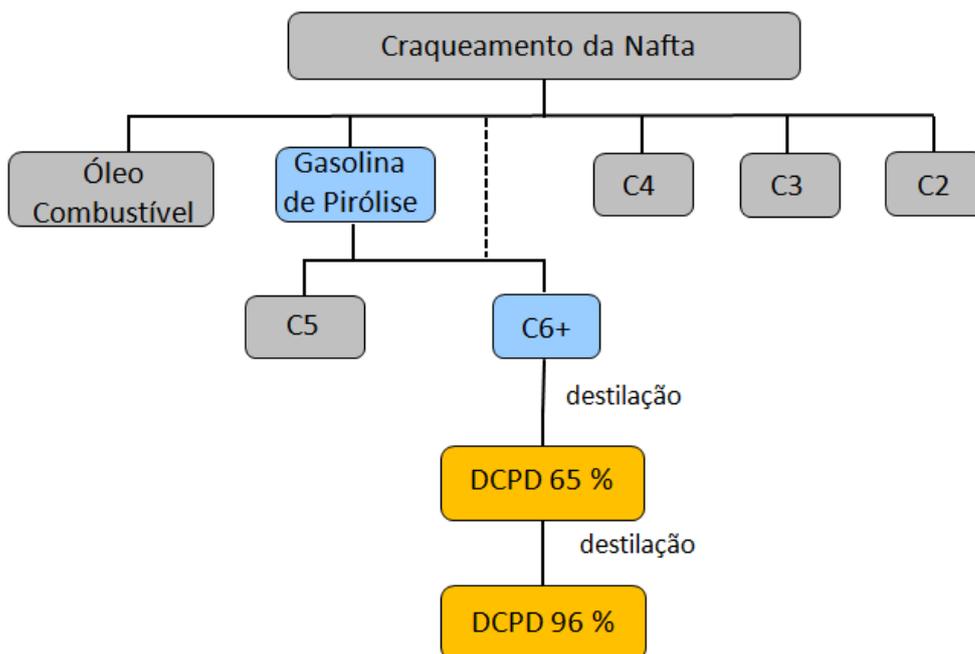
- Verificar a viabilidade de obtenção de Diciclopentadieno em laboratório, através de destilações atmosféricas e a vácuo;
- Utilizar os resultados obtidos em Laboratório para propor uma rota de obtenção otimizada na Planta Petroquímica, utilizando o simulador iiSE;
- Avaliar a metodologia considerando as especificações requeridas pelo cliente, bem como a facilidade de obtenção e os custos aproximados envolvidos na implantação do projeto.

## 6 PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta tecnológica consiste em sugerir uma rota de obtenção de Diciclopentadieno através de uma série de destilações atmosféricas e a vácuo, partindo-se do produto de fundo de uma coluna despentanizadora (corte C6+), da Indústria Petroquímica Braskem, localizada em Triunfo, RS. Para propor uma rota fidedigna às condições em que a Planta Petroquímica opera, será utilizado o Simulador iiSE, baseando-se em resultados obtidos em rotas testadas em laboratório.

O método proposto, mostrado no fluxograma 3, difere dos métodos tradicionais por partir de uma fração diferente da Gasolina de Pirólise (corte C6+ em vez de corte C5), além de não exigir um reator de dimerização, tornando o processo mais simples e barato.

Fluxograma 3 – Proposta tecnológica para a obtenção de DCPD.



Fonte: própria.

## 7 MATERIAIS E MÉTODOS

### 7.1 COLETA DAS AMOSTRAS E ARMAZENAMENTO

A amostra utilizada como carga nas destilações feitas em laboratório (corte C6+ obtido da corrente de fundo da T01) foi coletada na Planta Petroquímica em banho de gelo, para evitar a dimerização do CPD a DCPD, sendo esta analisada por Cromatografia Gasosa logo após a coleta. Foram coletados 300 litros, que foram armazenados em geladeira sob temperatura de 10°C e utilizados conforme demanda.

Os produtos obtidos ao longo das destilações foram analisados logo após terem sido produzidos, sendo também armazenados em geladeira sob temperatura de 10 °C quando a análise imediata não foi possível de ser realizada.

### 7.2 DESTILAÇÕES REALIZADAS EM LABORATÓRIO

Para a realização das destilações, utilizou-se o Sistema de Reciclagem de Solvente de Alta Pureza modelo 9600 da Br Instrument Corporation, mostrado na figura 6, modificado com uma bomba de vácuo de membrana de politetrafluoretileno (PTFE), original do analisador ANTEK NS 9000, capaz de resistir ao arraste de compostos hidrocarbonetos, dispensando o uso de um trap de gelo seco. O sistema utiliza um balão com capacidade de 12 litros para fazer as destilações, sendo os produtos de topo recolhidos em balão de 5 litros, ambos da Br Instrument Corporation. O monitoramento da pressão foi realizado conectando um analisador de PVR Grabner Minivap VPS, que em condição de stand-by indica a pressão em kPa de zero até uma atmosfera. Para realizar o controle do vácuo foi instalada uma válvula de ajuste fino Swagelok Nupro com a função de quebra de vácuo.

Para cada uma das etapas, partiu-se de um volume aproximado de 10 litros de amostra, sendo que o sistema atua em batelada, sendo possível coletar no topo no máximo 2,5 litros por batelada, por questões de segurança. Os produtos de topo foram coletados sempre em banho de gelo.

Figura 6 - Sistema de Reciclagem de Solvente de Alta Pureza modelo 9600 da Br Instrument Corporation, utilizado para a realização das destilações em laboratório.



Fonte: própria.

### 7.3 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Os produtos obtidos foram quantificados por Cromatografia Gasosa (GC) em um equipamento *Agilent Technologies 7890B* com sistema criogênico, utilizando uma coluna capilar HP-1, com dimensões de 40m x 0,1mm x 0,4  $\mu\text{m}$ ,  $\text{N}_2$  como gás de arraste, temperatura do injetor = 150°C, temperatura do detector = 250°C, detector de ionização por chama (FID), razão de Split 300:1 e rampa de temperatura programada iniciando em 10°C por 12 minutos até 200 °C (7 °C  $\text{min}^{-1}$ ) por 5 minutos.

A análise qualitativa foi realizada por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS), sendo o Espectrômetro da *Agilent Technologies 5977A* MSD. As condições de análise cromatográfica foram as mesmas que as utilizadas na quantificação, sendo a corrida no modo scan, com razão massa/carga de 18 a 350.

Os resultados de composição serão apresentados com 4 casas depois da vírgula visto que existem compostos que estão presentes em quantidades muito pequenas.

#### 7.4 SIMULAÇÕES

As condições e especificações da corrente utilizada como carga para fazer as simulações foram estipuladas de acordo com as condições da corrente de fundo da torre de destilação de C5, mostradas na tabela 5 (vazão de 20002,8115 kg h<sup>-1</sup>; temperatura de 40 °C, pressão de 3,4 kg F cm<sup>-2</sup>) e composição equivalente à do fundo da T01, mostrada na tabela 6.

Para rodar a simulação, o Software iiSE exige que alguns parâmetros da torre de destilação sejam especificados, sendo eles: vazão de refluxo (R), taxa de destilado (D), pressão no topo da coluna ( $P_{top}$ ), diferença de pressão entre dois pratos teóricos ( $\Delta P_{tray}$ ), diferença de pressão no topo do condensador ( $\Delta P_{top}$ ), número de pratos teóricos ( $N_{trays}$ ) e número do prato em que a torre será alimentada ( $N_{feed}$ ).

Primeiramente, estipula-se valores arbitrários para  $N_{trays}$  e  $N_{feed}$ , que posteriormente serão otimizados conforme as condições de operação da torre forem especificadas.

O primeiro parâmetro a ser especificado é a taxa de destilado. Estipulando que o DCPD saia pela corrente de fundo da torre e considerando composição da corrente de entrada e os respectivos pontos de ebulição de cada composto, bem como os estudos feitos em laboratório, sabe-se quais compostos destilam pelo topo e quais destilam pelo fundo, de modo que se pode arbitrar através de balanço de massa simples, qual a taxa do destilado e, conseqüentemente, da corrente de fundo.

Especificando-se essa quantidade, pode-se então definir qual será a pressão em que a torre operará (isso significa otimizar tanto  $P_{top}$ , quanto  $\Delta P_{tray}$  e  $\Delta P_{top}$ ), caso não seja possível trabalhar à pressão atmosférica. Alterando a pressão, altera-se conseqüentemente a temperatura de operação da torre, fator esse que deve ser considerado, caso haja uma limitação quanto à temperatura a ser utilizada devido à decomposição térmica de compostos.

Depois disso, pode-se especificar a vazão de refluxo da torre, otimizando-a para se obter uma melhor purificação.

A cada nova torre criada, o mesmo procedimento é realizado, com a diferença de que como as torres estarão interligadas e suas condições de operação relacionadas, alguns parâmetros já serão especificados pelo próprio software.

O resultado final deve ser otimizado estipulando-se valores viáveis para os parâmetros, respeitando a especificação do produto e suas limitações, e levando em consideração que todos os parâmetros estão interligados entre si.

Para a realização das simulações, o software iiSE utilizou a equação cúbica de Peng-Robinson (PR) como equação de estado e a equação de Van der Waals (VDW) como regra de mistura.

Os resultados obtidos por meio das simulações serão apresentados com 4 casas depois da vírgula devido a algumas diferenças sutis entre um resultado e outro.

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1 COMPOSIÇÃO DO FUNDO DA TORRE DESPENTANIZADORA

O corte C6+, coletado do fundo da torre despentanzadora, foi analisado por Cromatografia Gasosa. Sua composição pode ser vista na tabela 6. Os resultados foram expressos em termo dos compostos majoritários e de interesse, sendo os outros agrupados conforme o número de carbonos. Os compostos identificados como *pesados* possuem massa molar maior que a massa molar do DCPD e interferem diretamente nos resultados obtidos nas destilações.

Tabela 6 – Composição da corrente de fundo da torre despentanzadora (T01).

<b>Compostos</b>	<b>Composição (% massa) Amostra Fundo da T01</b>
C4	0,0000
Isopreno	0,0784
1,3-trans-pentadieno	0,1899
1,3-cis-pentadieno	0,2125
1,3-ciclopentadieno	0,2660
2-metil-pentano	4,4923
3-metil-pentano	1,8956
Outros C5	0,7659
n-hexano	5,7305
Ciclohexano	2,2149
1-metil-1,3-ciclopentadieno	1,3754
5-metil-1,3-ciclopentadieno	1,0550
Metil-ciclopentano	2,9926
Benzeno	45,9294
Outros C6	7,0358
Tolueno	3,3531
n-heptano	0,6012
Outros C7+	4,1565
Diciclopentadieno (endo + exo)	11,9306
Pesados	5,7244

Fonte: própria.

## 8.2 ROTAS TESTADAS EM LABORATÓRIO

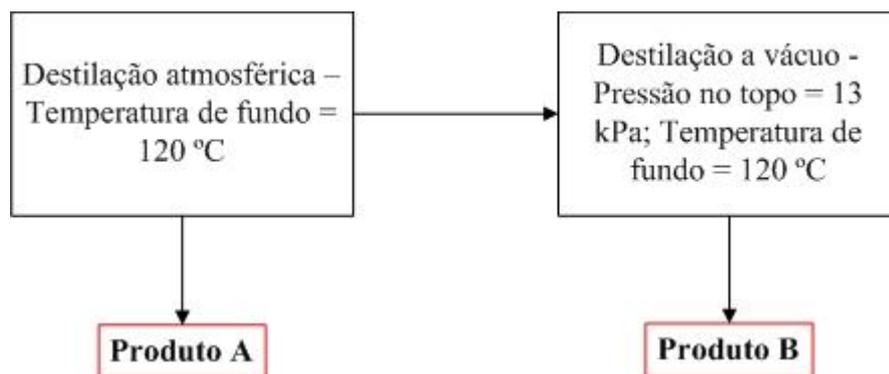
### 8.2.1 Primeira rota de obtenção

A primeira rota de obtenção prevista consistia em duas etapas: 1) destilação atmosférica; 2) destilação a vácuo.

Na primeira etapa, o controle para o corte da destilação atmosférica foi a temperatura de fundo do balão, considerando um limite superior de 120°C, visto que a literatura indica que temperatura do início da decomposição do DCPD é em torno de 130°C<sup>8</sup>, conforme já citado. A corrente de topo, rica em benzeno, tolueno e outros compostos leves foi descartada por não ser o foco do trabalho. O fundo da destilação atmosférica (produto A) apresentou composição conforme tabela 7.

Na segunda etapa (destilação a vácuo), utilizou-se como carga 10 litros do produto de fundo obtido na destilação atmosférica (volume obtido em quatro bateladas de 2,5 litros cada). A destilação a vácuo foi conduzida a uma pressão de 13 kPa (0,1283 atm), até que a temperatura de fundo atingisse novamente 120°C.

Fluxograma 4 – Resumo da primeira rota de obtenção testada em laboratório e a respectiva identificação dos produtos obtidos.



Fonte: própria.

O resultado obtido (produto B), mostrado também na tabela 5, não atingiu a especificação requerida pelo Cliente A quanto à concentração de benzeno e tolueno, e a

pureza, 58 % em massa, ficou abaixo da desejada em função da elevada concentração de compostos mais pesados que o DCPD.

Tabela 7 - Composição dos produtos obtidos na primeira rota de obtenção.

Compostos	Composição (% massa)	
	Produto A	Produto B
C4	0,0000	0,0000
Isopreno	0,0000	0,0000
1,3-trans-pentadieno	0,0000	0,0000
1,3-cis-pentadieno	0,0000	0,0000
1,3-ciclopentadieno	0,0950	0,0961
2-metil-pentano	0,0297	0,0000
3-metil-pentano	0,0253	0,0000
Outros C5	0,0099	0,0000
n-hexano	0,1795	0,0000
Ciclohexano	0,8837	0,0062
1-metil-1,3-ciclopentadieno	0,1328	0,0206
5-metil-1,3-ciclopentadieno	0,0999	0,0166
Metil-ciclopentano	0,2715	0,0000
<b>Benzeno</b>	<b>16,5179</b>	<b>0,0803</b>
Outros C6	0,6729	0,0000
<b>Tolueno</b>	<b>6,9445</b>	<b>0,7185</b>
n-heptano	0,4584	0,0075
Outros C7+	6,1951	4,2995
<b>Diciclopentadieno (endo + exo)</b>	<b>43,8247</b>	<b>58,3671</b>
Pesados	23,6592	36,3873

Fonte: própria.

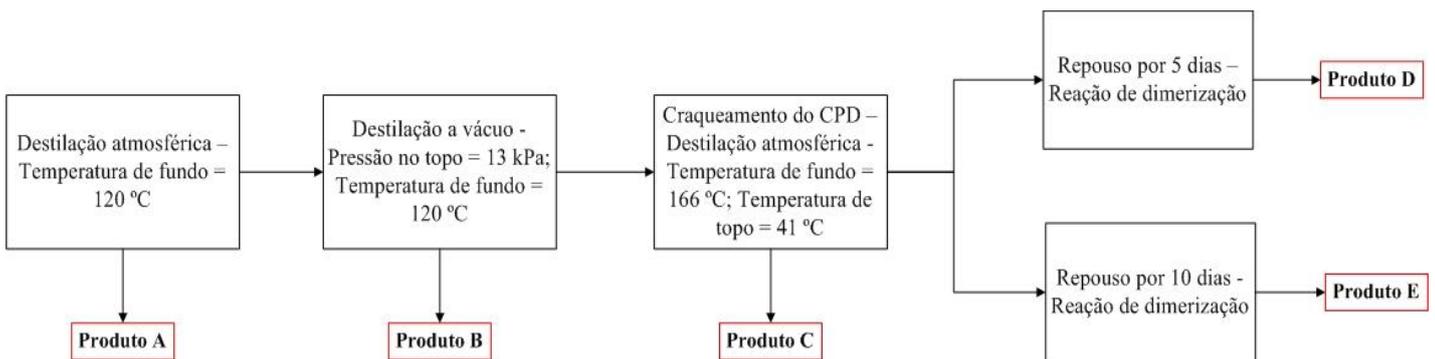
### 8.2.2 Segunda rota de obtenção

Em busca de uma nova rota de obtenção de DCPD, foi então conduzida uma destilação atmosférica com temperatura de fundo acima da temperatura de decomposição do DCPD, que varia de 130 a 170 °C conforme efeitos de matriz<sup>4</sup>, de modo a efetuar o craqueamento do mesmo. A carga utilizada foi o produto de fundo obtido na destilação a vácuo (produto B), segunda etapa da primeira rota de obtenção, com 58 % de pureza. O perfil de temperatura foi programado para 166°C no fundo, controlando-se o topo para não

ultrapassar 42°C, visto que o ponto de ebulição do CPD é 41,5 °C<sup>8</sup>. O destilado obtido (produto C) apresentou os valores mostrados na tabela 8.

Desta forma, obteve-se um CPD de elevada pureza. A amostra foi então mantida à temperatura ambiente e analisada através da técnica de Cromatografia Gasosa após intervalos de cinco (produto D) e dez dias (produto E), a fim de se acompanhar a conversão do CPD a DCPD, por meio da reação de dimerização. Os resultados podem ser vistos na tabela 8. A especificação foi atingida em ambos os produtos, tendo o produto D apresentado uma pureza de 83,2 % em massa, e o produto E de 93,2 % em massa. O fluxograma 5 mostra o resumo desta rota.

Fluxograma 5 – Resumo da segunda rota de obtenção testada em laboratório e a respectiva identificação dos produtos obtidos.



Fonte: própria.

Tabela 8 - Composição dos produtos obtidos na segunda rota de obtenção.

Compostos	Composição (% massa)		
	Produto C	Produto D	Produto E
C4	0,0299	0,0260	0,0202
Isopreno	0,1669	0,1618	0,1339
1,3-trans-pentadieno	0,0244	0,0219	0,0186
1,3-cis-pentadieno	0,0000	0,0254	0,0196
1,3-ciclopentadieno	95,1206	12,7857	3,0397
2-metil-pentano	0,0127	0,0135	0,0151
3-metil-pentano	0,0070	0,0080	0,0000
Outros C5	0,5087	0,4943	0,3397
n-hexano	0,0228	0,0233	0,0253
Ciclohexano	0,0090	0,0095	0,0000
1-metil-1,3-ciclopentadieno	1,0025	0,0941	0,0342
5-metil-1,3-ciclopentadieno	0,5598	0,1391	0,0354
Metil-ciclopentano	0,0175	0,0174	0,0418
<b>Benzeno</b>	<b>0,0063</b>	<b>0,0064</b>	<b>0,0128</b>
Outros C6	0,2082	0,2006	0,2289
<b>Tolueno</b>	<b>0,0205</b>	<b>0,0222</b>	<b>0,0292</b>
n-heptano	0,0000	0,0000	0,0000
Outros C7+	0,2551	0,3018	0,3095
<b>Diciclopentadieno (endo + exo)</b>	<b>1,7613</b>	<b>83,1608</b>	<b>93,2103</b>
Pesados	0,2668	2,4881	2,5302

Fonte: própria.

### 8.2.3 Terceira rota de obtenção

Além das rotas de obtenção já citadas, desenvolveu-se ainda uma terceira rota (mostrada no fluxograma 6), que consiste em três etapas de destilação, a primeira atmosférica e as duas subsequentes a vácuo, eliminando-se a etapa que envolve a reação de dimerização.

Como os resultados obtidos na segunda rota foram satisfatórios, as duas primeiras etapas da terceira rota de obtenção foram exatamente as mesmas da segunda: destilação atmosférica com o fundo a 120 °C e destilação a vácuo, controlando a pressão a 13 kPa e a temperatura de fundo a 120 °C.

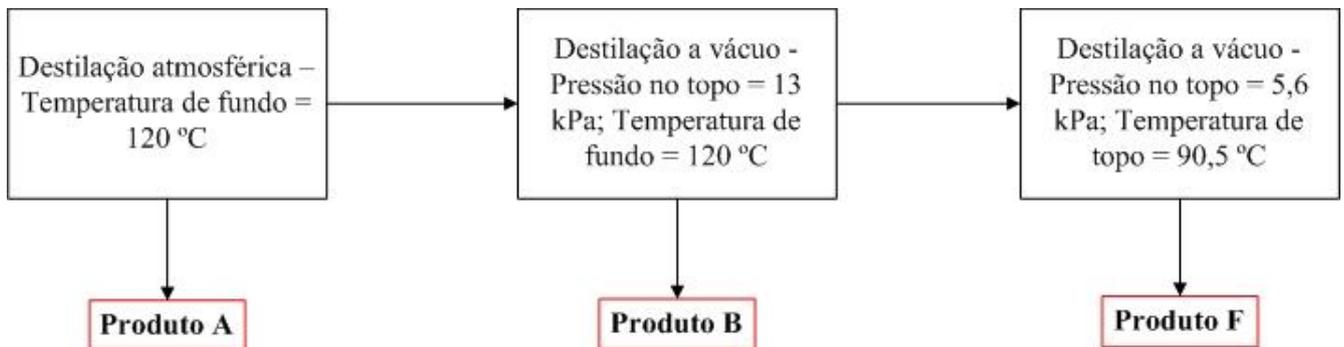
A terceira etapa consistiu de uma segunda destilação a vácuo, com o objetivo de destilar o DCPD pelo topo e manter os compostos mais pesados no fundo. Conforme já citado, o DCPD tem uma faixa de ebulição que varia de 160 a 180 °C<sup>8</sup>, dependendo da

pureza. Com esta informação, a terceira etapa foi conduzida a 5,6 kPa (0,0553 atm), com um corte de topo a 90,5 °C.

Devido a limitações do equipamento utilizado, o DCPD foi retirado em batelada pelo topo, em frações de aproximadamente 2 litros. Os resultados destas três frações, bem como a média das mesmas, podem ser observados na tabela 9.

A primeira batelada concentrou os leves presentes no produto B, principalmente o tolueno. Já a última batelada concentrou os compostos pesados, diminuindo a porcentagem de DCPD. A segunda batelada atingiu a especificação quanto à concentração de benzeno (0,05 % em massa) e DCPD (73 % em massa) e chegou bem próxima da especificação do tolueno (0,1 % em massa). Na média, os valores obtidos chegaram bem próximos da especificação desejada pelo Cliente A.

Fluxograma 6 – Resumo da terceira rota de obtenção testada em laboratório e a respectiva identificação dos produtos obtidos.



Fonte: própria.

Tabela 9 - Composição dos produtos obtidos na terceira rota de obtenção.

Compostos	% massa			Média
	1ª batelada	2ª batelada	3ª batelada	
C4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Isopreno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,3-trans-pentadieno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,3-cis-pentadieno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,3-ciclopentadieno	0,2422	0,1115	0,0964	0,1500
2-metil-pentano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3-metil-pentano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Outros C5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-hexano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ciclohexano	0,0127	0,0000	0,0000	0,0042
1-metil-1,3-ciclopentadieno	0,0973	0,0284	0,0335	0,0531
5-metil-1,3-ciclopentadieno	0,0729	0,0211	0,0251	0,0397
Metil-ciclopentano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Benzeno</b>	<b>0,0043</b>	<b>0,0081</b>	<b>0,0010</b>	<b>0,0045</b>
Outros C6	0,1607	0,0000	0,0000	0,0536
<b>Tolueno</b>	<b>1,5932</b>	<b>0,1693</b>	<b>0,0084</b>	<b>0,5903</b>
n-heptano	0,0171	0,0000	0,0000	0,0057
Outros C7+	7,0678	5,7555	3,4826	5,4353
<b>Diciclopentadieno (endo + exo)</b>	<b>72,0500</b>	<b>74,3009</b>	<b>67,2164</b>	<b>71,1891</b>
Pesados	18,2057	19,5790	29,1366	22,3071

Fonte: própria.

### 8.3 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO

Os resultados obtidos em laboratório mostraram que é possível obter o DCPD com a especificação desejada pelo Cliente A a partir da corrente de fundo da T01 através da segunda rota testada: 1) destilação atmosférica; 2) destilação a vácuo; 3) craqueamento do DCPD; 4) dimerização do CPD. No entanto, para operação na Planta Petroquímica, esta rota exigiria um reator de dimerização, o que acarretaria em um custo maior, além de tornar o processo mais complexo.

Já a terceira rota de obtenção testada em laboratório seria muito mais simples de ser implantada, pelo fato de envolver menos etapas. Os resultados obtidos não atingiram a especificação, mas chegaram muito próximos dela.

Os testes realizados em laboratório apresentam uma série de limitações, listadas abaixo, que não são verificadas na Planta Petroquímica.

- 1) O equipamento opera em batelada, diferentemente da Planta, onde o processo é contínuo.
- 2) Não é possível simular as condições equivalentes ao fundo da T01, que seria a carga para as destilações.
- 3) Não é possível controlar a taxa de refluxo exata, apenas estimá-la.
- 4) A quantidade de pratos teóricos possíveis é muito menor que na Planta.

Todos estes fatores influenciam diretamente nos resultados obtidos. Por este motivo, acredita-se que, caso a terceira rota de obtenção fosse de fato implantada na Planta, os resultados poderiam ser melhores.

Considerando todos estes quesitos, optou-se por otimizar a terceira rota de obtenção utilizando o software iiSE, a fim de se obter resultados mais próximos aos que seriam verificados na Planta, já que o mesmo permite simular condições mais próximas das industriais.

A segunda rota de obtenção testada em laboratório não foi otimizada utilizando o iiSE pelos motivos já citados e também pelo fato de que esta rota envolve conversões químicas, sendo necessário conhecer todas as constantes das reações envolvidas para se obter resultados próximos dos reais.

## 8.4 SIMULAÇÕES

### 8.4.1 Considerações iniciais

Para a realização das simulações, algumas considerações iniciais foram feitas. A primeira delas é que a temperatura limite utilizada será de 130 °C, 10 °C maior do que a temperatura limite utilizada nos testes em laboratório. As destilações foram realizadas conforme dados da literatura, que indicavam que a decomposição do DCPD inicia em torno de 130 °C. No entanto, a temperatura de decomposição varia muito conforme a composição da mistura que se tem. Posteriormente à realização das destilações, foi realizado em laboratório um experimento para definir a temperatura de decomposição do DCPD considerando os efeitos de matriz provenientes da composição de fundo da T01. O grau de DCPD foi acompanhado por Cromatografia Gasosa conforme o aumento da temperatura,

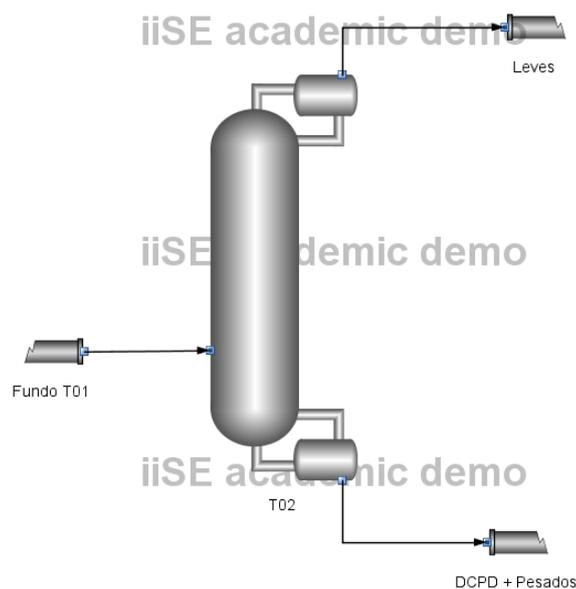
indicando que a temperatura de decomposição do DCPD inicia em torno de 140 °C. Como resultado, adotou-se a temperatura limite para as simulações como 130 °C.

Além disso, utilizou-se um  $\Delta P_{\text{top}}$  e um  $\Delta P_{\text{trays}}$  equivalentes a 0,01 atm para todas as simulações, que são valores baixos mas necessário para que a temperatura de fundo da coluna não se eleve muito.

#### 8.4.2 Primeira simulação: destilação atmosférica

Com base nos resultados obtidos em laboratório, esperava-se conseguir reduzir a terceira rota a apenas duas etapas: 1) destilação atmosférica; 2) destilação a vácuo. Simulando-se primeiramente a destilação atmosférica e considerando as condições da carga mostradas na tabela 5, construiu-se a simulação mostrada no fluxograma 7, em que os compostos leves são retirados na corrente de topo, e o DCPD na corrente de fundo, juntamente com os compostos mais pesados. Estipulou-se inicialmente uma taxa de destilado (D) de 201 kgmol h<sup>-1</sup>, que é equivalente à vazão de compostos leves presentes na carga, considerando a fração molar de cada um e a vazão de entrada na T02.

Fluxograma 7 – Sistema montado para a realização da primeira simulação com uma coluna de destilação atmosférica.



Fonte: SIMULADOR iiSE, 2015.

Trabalhar à pressão atmosférica não se mostrou viável, pois a temperatura de fundo ( $T_{\text{bot}}$ ) da coluna acaba ultrapassando a temperatura limite de 130 °C. As duas únicas maneiras de se manter a temperatura abaixo da limite operando a torre a 1,0 atm seriam:

- 1) Trabalhar com uma baixa razão de refluxo (0,1) e com um pequeno número de pratos teóricos ( $N_{\text{trays}} = 3$ ). Nesse caso, a temperatura de fundo chegaria a 111 °C. No entanto, a corrente de fundo da torre teria uma pureza de apenas 37,6 % em massa de DCPD, valor esse muito baixo.
- 2) Diminuir a taxa de destilado. Nesse caso, ocorre o mesmo problema da opção 1. Diminuindo a taxa de destilado, mais compostos leves sairão no fundo junto com o DCPD, diminuindo a pureza da corrente de fundo.

Estipulando as condições  $R = 0,5$ ,  $N_{\text{trays}} = 8$ , e  $D = 201 \text{ Kgmol h}^{-1}$ , a temperatura de fundo chegaria a 127 °C. A pureza máxima obtida seria então 49,8 % em massa, o que mostra que a destilação atmosférica não é uma boa opção para ser utilizada na Planta Petroquímica.

### 8.4.3 Segunda simulação: destilação a vácuo

Na segunda simulação, partiu-se do mesmo fluxograma utilizado no primeiro teste (fluxograma 8), mas testou-se uma destilação a vácuo, a fim de se obter uma separação mais eficiente sem elevar tanto a temperatura de fundo da coluna.

Mantendo  $D = 201 \text{ Kgmol h}^{-1}$ , para que a temperatura de fundo não ultrapasse 130 °C, a pressão mínima com que se pode trabalhar é 0,2 atm (20,26 kPa), conforme resultados mostrados na tabela 10. A concentração de DCPD não se altera muito conforme a pressão é reduzida, mas as concentrações de benzeno e tolueno diminuem bastante, o que deve ser levado em consideração, visto que esses dois compostos são parte da especificação.

Para facilitar as simulações futuras, ainda otimizou-se os parâmetros  $R$ ,  $N_{\text{trays}}$  e  $N_{\text{feed}}$ .

Tabela 10 – Efeito da variação da pressão de topo ( $P_{top}$ ) na temperatura de fundo da coluna ( $T_{bot}$ ) da T02, bem como nas concentrações de DCPD, tolueno e benzeno na corrente de fundo. Condições utilizadas:  $N_{trays} = 8$ ,  $N_{feed} = 6$ ,  $R = 0,5$ ,  $D = 201 \text{ Kg mol h}^{-1}$ .

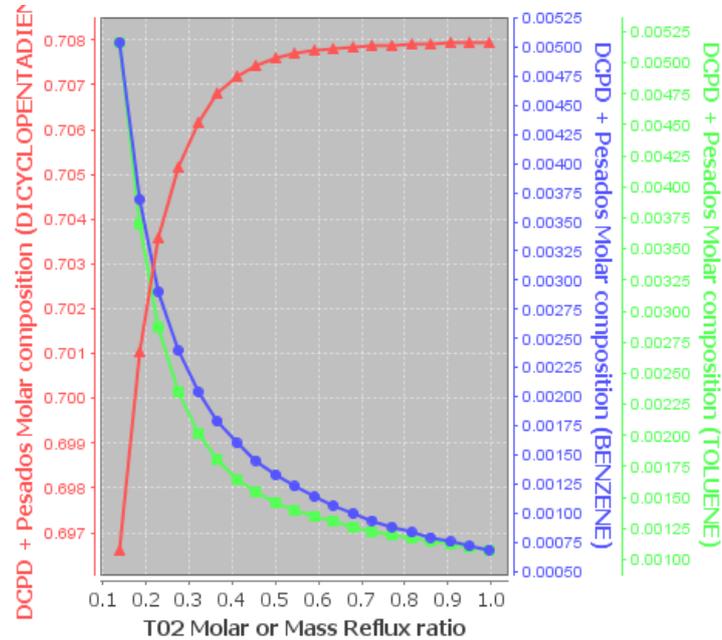
$P_{top}$ (atm)	$T_{bot}$ (°C)	DCPD	% massa	
			Benzeno	Tolueno
0,8	169,4392	65,2959	0,2228	0,1738
0,7	164,7100	65,3594	0,1966	0,1606
0,6	159,3568	65,4215	0,1708	0,1473
0,5	153,3365	65,4816	0,1455	0,1339
0,4	146,3625	65,5382	0,1208	0,1205
0,3	138,0193	65,5878	0,0966	0,1074
<b>0,2</b>	<b>127,5236</b>	<b>65,6242</b>	<b>0,0728</b>	<b>0,0946</b>
0,1	113,0820	65,6411	0,0482	0,0788

Fonte: própria.

#### 8.4.3.1 Segunda simulação: otimização da taxa de refluxo (R)

Quanto à taxa de refluxo da T02, variou-se a mesma de 0,1 a 1,0, observando-se a composição de fundo quanto à quantidade de DCPD, benzeno e tolueno. Como pode ser visto no gráfico 1, a partir de  $R = 0,5$  a composição de DCPD começa a ficar constante, e as concentrações de benzeno e tolueno variam pouco, indicando que esse é valor mínimo que pode ser usado como a taxa de refluxo. É interessante trabalhar com a vazão mínima, pois isso influenciará no diâmetro da coluna e, conseqüentemente, no custo associado.

Gráfico 1 – Composição molar dos compostos DCPD (em vermelho), benzeno (em azul) e tolueno (em verde) na corrente de fundo da T02 conforme a vazão de refluxo. Condições utilizadas:  $N_{\text{trays}} = 8$ ,  $N_{\text{feed}} = 6$ ,  $P_{\text{top}} = 0,2 \text{ atm}$ ,  $D = 201 \text{ Kg mol h}^{-1}$ .



Fonte: SIMULADOR iiSE, 2015.

#### 8.4.3.2 Segunda simulação: otimização do número de pratos teóricos ( $N_{\text{trays}}$ ) e do número do prato de alimentação da T02 ( $N_{\text{feed}}$ )

Para encontrar o número de estágios ideais, variou-se o mesmo de 6 a 14 e avaliou-se as vazões de DCPD, tolueno e benzeno na corrente de fundo, bem como a temperatura de fundo da coluna, que também é afetada neste caso. Para realizar as simulações, manteve-se a alimentação da torre no meio da coluna para cada um dos casos, assim se mantém a mesma proporção entre número de pratos teóricos e número do prato de alimentação, podendo-se avaliar apenas o efeito do aumento do número de pratos. Os resultados podem ser vistos na tabela 11. Acima de 10 pratos, a temperatura da coluna extrapola a temperatura limite, não sendo possível trabalhar nessas condições. Com 6 pratos, a quantidade de tolueno na corrente de fundo é muito grande, o que poderá fazer com que a especificação não seja atingida nem com o uso de uma nova coluna. Com isso, sugere-se trabalhar com um número de estágios equivalente a 8.

Tabela 11 – Influência da variação do número de pratos teóricos na temperatura e nas vazões molares de DCPD, tolueno e benzeno na corrente de fundo da T02. Condições utilizadas:  $N_{trays} = 8$ ,  $P_{top} = 0,2$  atm,  $D = 201 \text{ Kgmol h}^{-1}$ ,  $R = 0,5$ .

$N_{trays}$	$N_{feed}$	Vazão ( $\text{kgmol h}^{-1}$ )			$T_{bot}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
		DCPD	Tolueno	Benzeno	
6	3	17,9659	0,0645	0,0127	125,16
8	4	18,0395	0,0271	0,0020	128,22
10	5	18,0461	0,0139	0,0004	130,67
12	6	18,0466	0,0065	0,0001	132,93
14	7	18,0467	0,0080	0,0000	135,06

Fonte: própria.

Quanto ao número do prato de alimentação da torre, realizou-se simulações mantendo-se o número de pratos teóricos igual a 8 e variando-se o  $N_{feed}$  de 1 a 8, avaliando-se a influência nos mesmos parâmetros analisados anteriormente. Pelos resultados mostrados na tabela 12, pode-se concluir que o prato ideal para alimentação é o número 5, um pouco abaixo do meio da torre. Do prato 4 ao prato 1, a quantidade de DCPD na corrente de fundo começa a diminuir, descartando-se essas possibilidades. Alimentando a torre nos pratos 8 e 7, tem-se uma quantidade de DCPD muito pequena.

Tabela 12 - Influência da variação do número do prato de alimentação da T02 na temperatura e nas vazões molares de DCPD, tolueno e benzeno na corrente de fundo da T02. Condições utilizadas:  $N_{trays} = 8$ ,  $P_{top} = 0,2$  atm,  $D = 201 \text{ Kgmol h}^{-1}$ ,  $R = 0,5$ .

$N_{feed}$	Vazão ( $\text{kgmol h}^{-1}$ )			$T_{bot}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
	DCPD	Tolueno	Benzeno	
8	14,8706	0,3158	1,9309	92,82
7	17,6492	0,1014	0,2640	122,14
6	18,0329	0,0373	0,0339	127,63
5	18,0406	0,0309	0,0069	128,14
4	18,0395	0,0271	0,0020	128,22
3	18,0316	0,0245	0,0007	128,22
2	17,9825	0,0273	0,0004	128,03
1	16,4301	0,8322	0,0069	120,47

Fonte: própria.

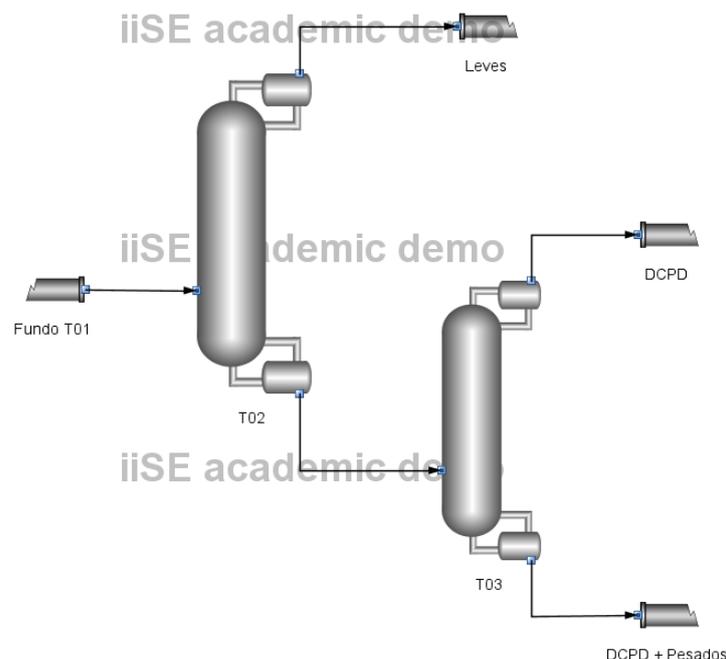
Com isso, restam como possibilidades os pratos 6 ou 5, sendo o segundo uma melhor opção pois, embora a vazão de DCPD no fundo não seja muito diferente da vazão de DCPD obtida utilizando o prato 6 como alimentação, as vazões de benzeno e tolueno diminuem em torno de 80 e 17 %, respectivamente.

Com esses resultados prévios, conforme já esperado, constatou-se que seria necessário mais uma coluna de destilação a vácuo para atingir a especificação requerida. Ainda, concluiu-se que, trabalhando-se a vácuo, a pressão de trabalho teria que ser em torno de 0,2 atm. Os outros parâmetros de especificação foram otimizados a  $R = 0,5$ ,  $N_{\text{trays}} = 8$  e  $N_{\text{feed}} = 5$ .

#### 8.4.4 Terceira simulação: duas colunas de destilação a vácuo

A terceira simulação consistiu em um sistema com duas colunas de destilação a vácuo, conforme mostrado no fluxograma 8. A ideia inicial era retirar o DCPD pelo fundo da primeira coluna (T02), separando-o dos compostos leves, e posteriormente retirá-lo pelo topo da segunda coluna (T03), deixando os compostos mais pesados no fundo da mesma. Esse esquema seria semelhante ao que foi desenvolvido na terceira rota testada em laboratório, com exceção de que a etapa de destilação atmosférica foi suprimida nesse caso.

Fluxograma 8 – Sistema montado para a terceira simulação, com duas colunas de destilação a vácuo.



Fonte: SIMULADOR iiSE, 2015.

A tabela 13 mostra as condições com as quais se trabalhou para operar o sistema. Os valores destacados em azul foram especificados, e os outros foram calculados pelo software. A quantidade de  $18 \text{ kgmol h}^{-1}$  especificada para a T03 é equivalente à quantidade de DCPD que sai no fundo da T01 e que, conseqüentemente, entra na T03.

Tabela 13 – Condições utilizadas para operar o sistema construído para a terceira simulação, sendo T02 e T03 duas colunas de destilação a vácuo.

	<b>T02</b>	<b>T03</b>
<b>R</b>	0.5	0.5
<b>D</b>	201 kgmol h <sup>-1</sup>	18 kgmol h <sup>-1</sup>
<b>B</b>	25,4848 kgmol h <sup>-1</sup>	7,4848 kgmol h <sup>-1</sup>
<b>T<sub>top</sub></b>	33,1864 °C	76,447 °C
<b>T<sub>bot</sub></b>	12,1352 °C	136,8722 °C
<b>P<sub>top</sub></b>	0,2 atm	0,05 atm
<b>P<sub>top,2</sub></b>	0,21 atm	0,06 atm
<b>P<sub>bot</sub></b>	0,27 atm	0,12 atm
<b>ΔP<sub>tray</sub></b>	0,01 atm	0,01 atm
<b>ΔP<sub>top</sub></b>	0,01 atm	0,01 atm
<b>Q<sub>cond</sub></b>	- 949229,8 W	- 118663,9 W
<b>Q<sub>reb</sub></b>	2824788,0 W	268913,1 W
<b>N<sub>trays</sub></b>	8	8
<b>N<sub>feed</sub></b>	5	5
<b>DCPD<sub>fundo</sub></b>	65,6244 % massa	5,144 % massa
<b>Benzeno<sub>fundo</sub></b>	0,0148 % massa	0 % massa
<b>Tolueno<sub>fundo</sub></b>	0,0785 % massa	0 % massa
<b>DCPD<sub>topo</sub></b>	0,0049 % massa	97,5691 % massa
<b>Benzeno<sub>topo</sub></b>	56,1503 % massa	0,0226 % massa
<b>Tolueno<sub>topo</sub></b>	4,0821 % massa	0,1199 % massa

Fonte: própria.

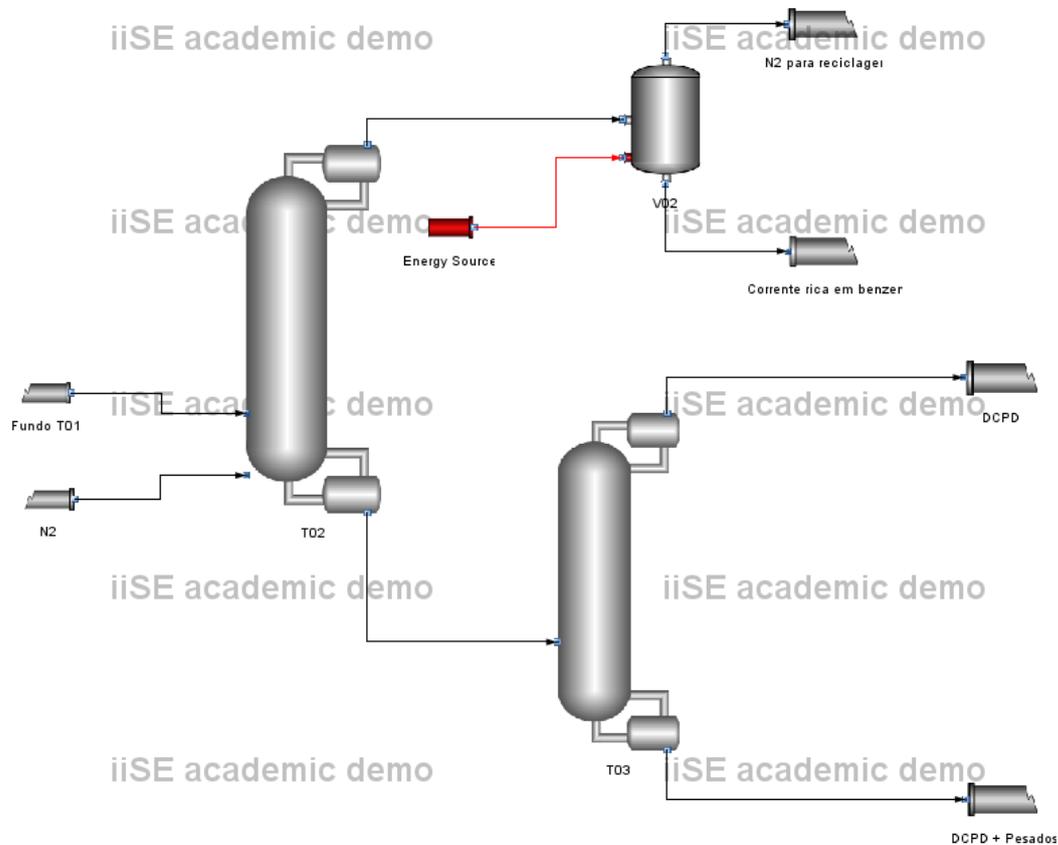
Mesmo trabalhando-se a uma pressão muito baixa na T03 ( $P_{\text{top}} = 0,05 \text{ atm} = 5,0 \text{ kPa}$ ), a temperatura de fundo chega a quase  $137 \text{ °C}$ , acima de temperatura limite estipulada. Além disso, com essas condições, embora a pureza da corrente de topo da T03 seja de  $97,57 \%$  em massa de DCPD, a quantidade de tolueno está acima da especificação desejada. Estes compostos, por possuírem pontos de ebulição menores que o DCPD ( $T_{\text{eb}}$ , benzeno =  $80,1 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{eb}}$ , tolueno =  $110,6 \text{ °C}$ ), sempre sairão no topo com ele. Para que as quantidades de benzeno e tolueno atinjam a especificação, é necessário retirá-los completamente no topo da T02,

assim os mesmos não entrarão como carga da T03. No entanto, devido à limitação da temperatura de fundo, que pode ser no máximo 130 °C, a pressão mínima que se consegue trabalhar na T02 é 0,2 atm, como já mostrado, e nessas condições não se consegue retirar todo o benzeno e tolueno pelo topo. Com isso, concluiu-se que com um sistema com duas torres de destilação a vácuo não é possível especificar o produto, embora obtenha-se uma pureza de DCPD em torno de 97 %.

#### **8.4.5 Quarta simulação: duas colunas de destilação a vácuo utilizando um gás de stripping**

A quarta simulação foi construída com duas colunas de destilação a vácuo, tendo a primeira uma entrada de gás de stripping, nesse caso N<sub>2</sub> (as colunas também foram denominadas de T02 e T03, respectivamente, pois se considera que a quarta simulação é uma otimização da terceira). A presença de um gás não condensável teria o mesmo efeito da diminuição da pressão, ou seja, faria com que os compostos mais leves que o DCPD (principalmente benzeno e tolueno) saíssem em maior quantidade no topo da T02, com a vantagem de que a temperatura de fundo não seria tão elevada. Isso ocorre pois o equilíbrio de fases depende das pressões parciais de cada componente no vapor; com a presença de um gás não condensável, as pressões parciais dos demais compostos são diminuídas, reduzindo assim a temperatura de equilíbrio. A carga da segunda coluna seria então praticamente apenas DCPD e os compostos mais pesados que o DCPD, sendo possível retirar o DCPD pelo topo com alta pureza e com as quantidades de benzeno e tolueno especificadas. O esquema utilizado para simular esse sistema pode ser visto no fluxograma 9.

Fluxograma 9 - Sistema utilizado para a quarta simulação, com duas colunas de destilação a vácuo e uma entrada de gás stripping na primeira coluna.



Fonte: SIMULADOR iiSE, 2015.

#### 8.4.5.1 Quarta simulação: otimização das condições da T02

As condições utilizadas para a T02 foram as já otimizadas na segunda simulação:  $N_{trays} = 8$ ,  $N_{feed} = 5$ ,  $R = 0,5$ ,  $P_{top} = 0,2$  atm. A única diferença é que, nesse caso, como a torre opera com a entrada de  $N_2$ , a vazão do gás que entra na torre deve ser levada em consideração na taxa de destilado da mesma, visto que o  $N_2$  é um gás leve e sai na corrente de topo. Foi utilizada uma quantidade de  $N_2$  equivalente a  $200 \text{ kgmol h}^{-1}$ , gerando um destilado de  $201 \text{ kgmol h}^{-1} + 200 \text{ kgmol h}^{-1} = 401 \text{ kgmol h}^{-1}$ . Essa quantidade foi suficiente para retirar quase todo o benzeno e o tolueno pelo topo da T02, que, nessa simulação, é a função dessa torre.

#### 8.4.5.2 Quarta simulação: otimização das condições da T03

A função da T03 é retirar o DCPD pelo topo com a maior pureza possível, especificando o benzeno (0,05 % em massa) e o tolueno (0,1 % em massa), respeitando a temperatura limite de fundo de 130°C.

Para a otimização das condições da T03, utilizou-se algumas premissas básicas.

- 1) Optou-se por trabalhar com uma  $P_{top} = 0,1$  atm (10,1325 kPa), pois acredita-se que pressões menores que essa dificultariam a operação da torre na Planta.
- 2) Como se esperava que a composição de topo (basicamente DCPD) e de fundo (compostos pesados) da T03 fossem bastante diferentes da composição da carga, escolheu-se trabalhar com uma alimentação exatamente no meio, para facilitar a separação.
- 3) A taxa de destilado foi reduzida de  $18 \text{ kgmol h}^{-1}$  para  $17 \text{ kgmol h}^{-1}$ . Trabalhando-se com  $18 \text{ kgmol h}^{-1}$ , que é equivalente à quantidade de DCPD que entra na T03, perde-se muito pouco de DCPD na corrente de fundo da T03. No entanto, como restam apenas compostos pesados no fundo, a  $T_{bot}$  aumenta muito, visto que esses compostos possuem uma temperatura de equilíbrio muito maior.
- 4) Partiu-se de  $R = 1$  para fazer a simulação e otimizar o número de pratos teóricos, pois esse é um valor típico e razoável. Esse valor foi posteriormente otimizado.

A partir dessas considerações, realizou-se diversas simulações variando-se o número de pratos teóricos e avaliando-se os resultados obtidos. Os mesmos podem ser vistos na tabela 14.

Tabela 14 – Influência na concentração de DCPD, benzeno e tolueno na corrente de topo da T03, bem como na  $T_{bot}$  da mesma, conforme variação do  $N_{trays}$ , mantendo-se  $N_{feed}$  no meio da coluna cada um dos casos. Condições utilizadas:  $R = 1,0$ ;  $P_{top} = 0,1$  atm;  $D = 17 \text{ kgmol h}^{-1}$ .

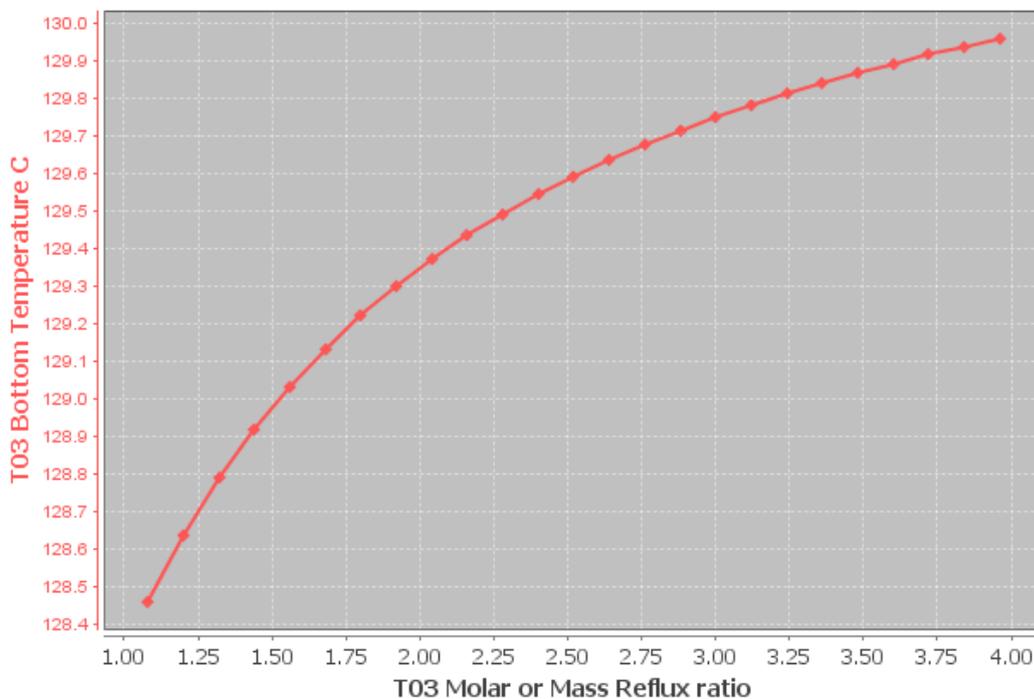
$N_{trays}$	$N_{feed}$	Concentração (% massa)			$T_{bot}$ (°C)
		DCPD	Benzeno	Tolueno	
12	6	98,2437	0,0071	0,0747	146,2773
10	5	98,1718	0,0071	0,0747	139,2614
8	4	97,9840	0,0071	0,0747	139,2614
6	3	97,4361	0,0071	0,0747	134,7754
<b>4</b>	<b>2</b>	<b>95,4782</b>	<b>0,0071</b>	<b>0,0747</b>	<b>128,3226</b>

Fonte: própria.

Os resultados mostraram que, acima de 4 estágios, a temperatura de fundo da T03 ultrapassa a temperatura limite, indicando que 4 estágios, nessas condições, é o ideal. A pureza obtida na corrente de topo é então aproximadamente 95 %, sendo o benzeno e o tolueno especificados.

Esta pureza obtida pode ser melhorada aumentando-se a taxa de refluxo. No entanto, com isso, a  $T_{bot}$  também aumenta. O gráfico 2 mostra que o R máximo que se pode trabalhar para que a temperatura de fundo da T03 não ultrapasse 130°C é 4,0.

Gráfico 2 – Influência da variação da taxa de refluxo (R) na temperatura de fundo da T03. Condições utilizadas:  $N_{trays} = 4$ ,  $N_{feed} = 2$ ;  $P_{top} = 0,1$  atm,  $D = 17$  Kgmol  $h^{-1}$ .

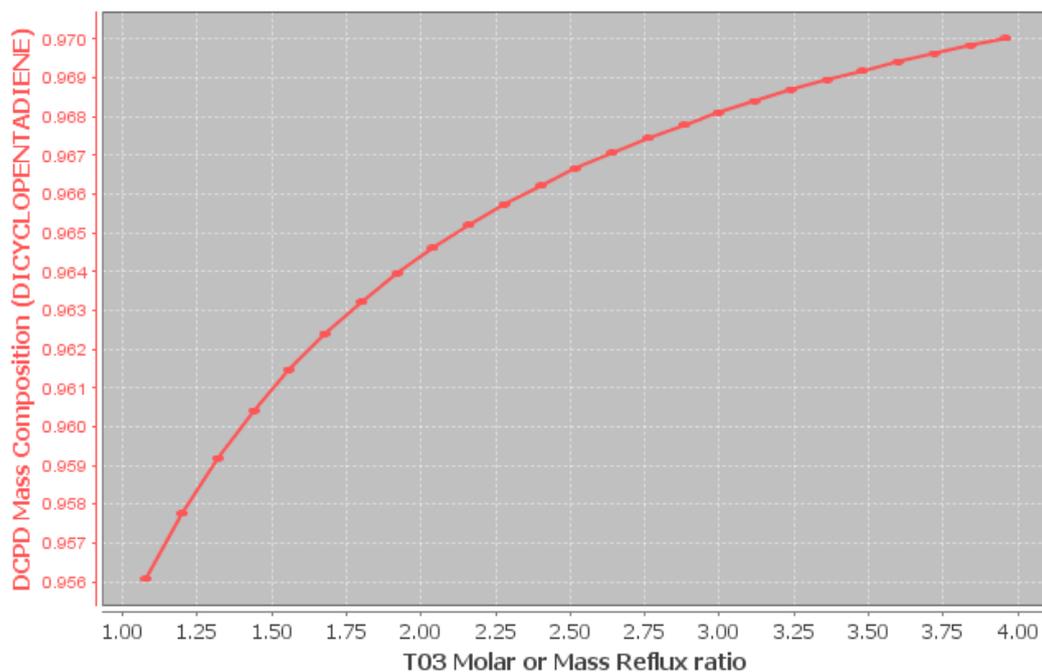


Fonte: SIMULADOR iiSE, 2015.

Por outro lado, o aumento da taxa de refluxo implica em um aumento de custo do projeto, por dois motivos: 1) é necessário um diâmetro de coluna maior; 2) mais energia é requerida, pois como a vazão de líquido que retorna à torre aumenta, mais calor deve ser trocado no condensador. Considerando esses fatores, avaliou-se quanto o aumento da taxa de refluxo influencia na pureza da corrente de topo da T03, conforme gráfico 3. De uma pureza de quase 95,5 % a uma  $R = 1,0$  consegue-se chegar a uma pureza de 97,0 %, o que é um ganho significativo. No entanto, a uma  $R = 2,0$ , se consegue a uma pureza de aproximadamente 96,5

%, que é um resultado bom considerando que a taxa de refluxo diminui bastante, diminuindo também os custos. Esta taxa foi escolhida então como a taxa otimizada. Com isso, a concentração de DCPD aumenta para 91,3852 % em massa, e a de benzeno e tolueno é respectivamente equivalente a 0,0066 e 0,0687 % em massa.

Gráfico 3 – Influência da variação da taxa de refluxo (R) na composição mássica de DCPD na corrente de topo da T03. Condições utilizadas:  $N_{\text{trays}} = 4$ ,  $N_{\text{feed}} = 2$ ;  $P_{\text{top}} = 0,1 \text{ atm}$ ,  $D = 17 \text{ Kg/mol h}^{-1}$ .



Fonte: SIMULADOR iiSE, 2015.

Com isso, a concentração de DCPD aumenta para 96,4398 % em massa, e a de benzeno e tolueno é respectivamente equivalente a 0,0071 e 0,0745 % em massa.

#### 8.4.6 Condições otimizadas e resultados obtidos

A tabela 15 mostra os resultados otimizados tanto para a T02 quanto para a T03, e os resultados obtidos quanto à concentração de DCPD, benzeno e tolueno.

Tabela 15 – Condições otimizadas para as T02 e T03 (os valores em azul foram estipulados, e os valores em preto calculados pelo software) e respectivos resultados obtidos para as concentrações de DCPD, benzeno e tolueno.

	<b>T02</b>	<b>T03</b>
<b>R</b>	0,5	2,0
<b>D</b>	401 kgmol h <sup>-1</sup>	17 kgmol h <sup>-1</sup>
<b>B</b>	25,4848 kgmol h <sup>-1</sup>	8,4848 kgmol h <sup>-1</sup>
<b>T<sub>top</sub></b>	17,6642 °C	93,7973 °C
<b>T<sub>bot</sub></b>	128,2539 °C	129,3464 °C
<b>P<sub>top</sub></b>	0,2 atm	0,1 atm
<b>P<sub>top,2</sub></b>	0,21 atm	0,11 atm
<b>P<sub>bot</sub></b>	0,27 atm	0,13 atm
<b>ΔP<sub>tray</sub></b>	0,01 atm	0,01 atm
<b>ΔP<sub>top</sub></b>	0,01 atm	0,01 atm
<b>Q<sub>cond</sub></b>	- 2009610,0 W	- 417118,9 W
<b>Q<sub>reb</sub></b>	3634464,0 W	569319,9 W
<b>N<sub>trays</sub></b>	8	4
<b>N<sub>feed</sub></b>	5	2
<b>DCPD<sub>fundo</sub></b>	65,6268 % massa	15,4582 % massa
<b>Benzeno<sub>fundo</sub></b>	0,0044 % massa	0 % massa
<b>Tolueno<sub>fundo</sub></b>	0,0462 % massa	0 % massa
<b>DCPD<sub>topo</sub></b>	0,0016 % massa	96,4398 % massa
<b>Benzeno<sub>topo</sub></b>	41,8346 % massa	0,0071 % massa
<b>Tolueno<sub>topo</sub></b>	3,0466 % massa	0,0745 % massa

Fonte: própria.

## 8.5 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS SIMULAÇÕES

Os resultados das simulações confirmaram o que já havia sido observado em laboratório: a destilação atmosférica não é uma boa opção, pois não se consegue retirar os compostos leves em grande quantidade pelo topo sem que a temperatura de fundo da coluna ultrapasse 130° C. Além disso, a ideia de reduzir a terceira rota de obtenção testada em laboratório a duas etapas de destilação a vácuo não apresentou resultados satisfatórios pelo mesmo motivo: os compostos benzeno e tolueno não foram especificados no produto final devido à restrição de temperatura, mesmo utilizando uma pressão bem baixa na primeira coluna. Com isso, restringiu-se a terceira rota a duas etapas de destilação a vácuo, sendo a primeira com a utilização de um gás de stripping, que possui o mesmo efeito do abaixamento

da pressão. Esta rota apresentou um produto com 96,4 % em massa de pureza, sendo os teores de benzeno e tolueno equivalentes a 0,0071 e 0,0745 % em massa, respectivamente, atingindo a especificação requerida pelo Cliente A.

O gás escolhido para a realização da simulação foi o  $N_2$ , mas poderia ter sido qualquer gás leve não-condensável que os resultados seriam similares, pois o mesmo sairia facilmente na corrente de topo da T02. Inclusive, a fim de reduzir os custos do projeto, poderiam ser utilizadas correntes de gases produzidos em excesso na própria Planta Petroquímica, como, por exemplo, propeno. No esquema mostrado no fluxograma 9, o gás é recuperado em um vaso de flash para posterior reciclo. Além disso, o processo gera uma corrente rica em benzeno, que é um produto de alto valor agregado, e a mesma poderia ser enviada para a Área de Fracionamento de Benzeno da Braskem, na Unidade de Aromáticos, aumentando a produção desse solvente.

Os resultados obtidos na simulação foram satisfatórios; no entanto, acredita-se que na prática os mesmos seriam um pouco menores devido à possibilidade de ocorrência de reações químicas entre o CPD e outros monômeros reativos. Além disso, as simulações foram realizadas sem que houvesse a identificação de todos os compostos mais pesados que o DCPD. O teor desses compostos desconhecidos foi somado e, para a realização das simulações, foram utilizadas as propriedades físico-químicas do Metil-diciclopentadieno (m-DCPD), que é um dos compostos cuja existência é confirmada na composição da alimentação da coluna. No entanto, poderia haver outros compostos que não foram considerados com propriedades ainda mais próximas às do DCPD, o que dificultaria os processos de destilação, acarretando em um produto menos puro.

Ainda assim, sabe-se que a especificação requerida pelo cliente seria atingida, visto que em laboratório obteve-se um produto com uma especificação muito próxima, e na planta as condições de operação podem ser extremamente otimizadas, favorecendo a obtenção do produto com grau de pureza maior.

## 9 CUSTOS

Estimativas de custos de capital são normalmente constituídas de custos diretos e indiretos. Os custos diretos contemplam os itens de construção do projeto, incluindo propriedade, equipamentos e material. Já os custos indiretos incluem serviços de projeto, como sobrecarga e lucro, serviços de engenharia e taxas administrativas. Neste trabalho serão apresentados os custos relativos à aquisição dos principais equipamentos necessários para a realização do projeto, que fazem parte dos custos diretos, pois esses custos representam o maior percentual do custo final de um projeto de engenharia. Não serão contemplados os custos de operação do projeto.

Além disso, existem diferentes tipos de estimativas, conforme mostrado na tabela 16. Como o nome implica, a principal diferença entre estes tipos de estimativas é a precisão associada a cada um. Os primeiros três tipos servem como um indicador de custo numa fase muito precoce da concepção do projeto, pois são desenvolvidos com uma quantidade mínima de detalhamento de engenharia. Este trabalho abordará apenas a Estimativa de Ordem de Magnitude do projeto.

Tabela 16 – Tipos de estimativas de projetos de engenharia e as respectivas precisões.

<b>Tipos de estimativas</b>	<b>Precisão</b>
Estimativa de Ordem de Magnitude (OME)	± 50 %
Estimativa de Estudo	± 30 %
Estimativa Preliminar	± 20 %
Estimativa Definitiva	± 10 %
Estimativa Detalhada	± 5 %

Fonte: própria.

### 9.1 DEFINIÇÃO DO TIPO DE INTERNO

As colunas recheadas apresentam baixos  $\Delta P^{19}$ , o que seria ideal para o projeto em questão, visto que as simulações foram construídas utilizando-se um  $\Delta P_{\text{trays}} = 0,01 \text{ atm}$ , que é um valor considerado baixo. No entanto, a escolha de um recheio de uma coluna requer um estudo complexo que envolve inúmeros cálculos. Por este motivo, para os cálculos de custo, optou-se por utilizar pratos como internos das colunas.

Para a escolha do tipo de prato a ser usado, os principais fatores a serem considerados são: custo, capacidade, flexibilidade de operação, eficiência e queda de pressão. Em termos de capacidade, eficiência e flexibilidade de operação não há muita diferença entre os pratos com borbulhadores, os pratos perfurados e os pratos valvulados, pois o desing de cada prato pode ser adaptado para otimizar esses quesitos. Com relação ao custo, os pratos com borbulhadores são os mais caros, seguido dos valvulados e dos perfurados, em uma proporção aproximada de 3,0:1,5:1,0. Para a queda de pressão, tem-se a mesma ordem, sendo os pratos com borbulhadores os que apresentam a maior queda de pressão, o que não é desejado.<sup>17</sup>

Seguindo essas premissas, optou-se pelos pratos perfurados para estimar os custos.

## 9.2 DIMENSIONAMENTO DAS T02 E T03

O dimensionamento das colunas de destilação foi feito conforme procedimento descrito no item 2.6. Normalmente, o espaçamento entre os pratos varia de 0,15m a 1,0 m, tendo sido arbitrado um espaçamento inicial de 0,5 m para ambas as colunas, conforme recomendado por Kister.<sup>17</sup> Os dados da tabela 17 foram retirados do próprio software iiSE.

Tabela 17 – Dados necessários para os cálculos do dimensionamento das colunas, fornecidos pelo Software iiSE.

	<b>T02</b>	<b>T03</b>
<b>Fluxo máximo de vapor (<math>V_{\max}</math>)</b>	600,00 kgmol h <sup>-1</sup>	50 kgmol h <sup>-1</sup>
<b>Massa específica da fase líquida (<math>\rho_{\text{liq}}</math>)</b>	684352,94 g m <sup>3</sup>	7332230,00 g m <sup>3</sup>
<b>Massa específica da fase vapor (<math>\rho_{\text{vap}}</math>)</b>	990,13 g m <sup>3</sup>	5284,49 g m <sup>3</sup>
<b>Volume molar da fase vapor (<math>Vol_{\text{vap}}</math>)</b>	117,5 m <sup>3</sup> kgmol <sup>-1</sup>	277,5 m <sup>3</sup> kgmol <sup>-1</sup>

Fonte: própria.

Com esses dados, calculou-se a vazão volumétrica do vapor, a velocidade máxima do vapor, a área superficial da coluna e o diâmetro da mesma, conforme as equações 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Os resultados podem ser vistos na tabela 18.

Para o cálculo da altura de coluna, considerou-se um número de pratos maior que o fornecido pelo Software iiSE, por questões de segurança. O Software considera que em cada estágio ocorre um equilíbrio perfeito, sendo que na prática isto não é verificado, sendo necessário trabalhar com um número de estágio maior para alcançar os resultados desejados. Sendo assim, trabalhou-se com um  $N_{\text{trays}} = 12$  para a T02 e um  $N_{\text{trays}} = 8$  para a T03, resultando em uma  $H = 6$  m para a T02 e um  $H = 4$  m para a T03.

Tabela 18 – Resultados obtidos vazão volumétrica do vapor, a velocidade máxima do vapor, a área superficial e o diâmetro para as T02 e T03.

	<b>T02</b>	<b>T03</b>
<b>Vazão volumétrica da fase vapor (V<sub>vm,vap</sub>)</b>	70500,00 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	13875,00 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>
<b>Velocidade máxima do vapor (uv)</b>	1,18 m s <sup>-1</sup>	1,68m s <sup>-1</sup>
<b>Área superficial da coluna (A)</b>	16,47 m <sup>2</sup>	2,28 m <sup>2</sup>
<b>Diâmetro da coluna (Dc)</b>	4,58 m	1,70 m

Fonte: própria.

### 9.3 ESTIMATIVA DE CUSTO DOS EQUIPAMENTOS

Para a estimativa do custo dos principais equipamentos necessários para o projeto, utilizou-se o simulador online “Plant Design and Economics for Chemical Engineers” de Peters *et al.*<sup>22</sup> As simulações requerem o valor do Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) para que o custo dos equipamentos possa ser atualizado segundo o ano. Foi utilizado um CEPCI de 578, conforme literatura.<sup>23</sup> O custo dos condensadores e refervedores foi calculado baseado na troca de calor efetuada por cada um, considerando os dados fornecidos pelo Software iiSE mostrados no item 8.6.3. A tabela 19 mostra o custo de cada equipamento considerando as especificações básicas de cada um. O material de construção foi escolhido baseado em projetos semelhantes já realizados pela Braskem S.A.

Tabela 19 - Custo dos principais equipamentos necessários para a implantação do projeto.

<b>Equipamento</b>	<b>Especificação</b>	<b>Material</b>	<b>Valor (\$)</b>
Coluna de destilação - T02	H = 6 m, Dc = 5 m	Aço Inoxidável 316	258345,00
Coluna de destilação - T03	H = 4 m, Dc = 2 m	Aço Inoxidável 316	86302,00
Pratos perfurados - T02	Ntrays = 12, Dc = 5 m	Aço Inoxidável 316	75083,00
Pratos perfurados - T03	Ntrays = 8, Dc = 2 m	Aço Inoxidável 316	36451,00
Condensador - T02	Q = 2500 kW	Aço Carbono	101853,00
Condensador - T03	Q = 500 kW	Aço Carbono	29840,00
Refervedor - T02	Q = 4000 kW	Aço Carbono	145774,00
Refervedor - T03	Q = 600 kW	Aço Carbono	34292,00
Equipamento para vácuo - T02	V <sub>max</sub> = 8000 lb h <sup>-1</sup>	Aço Inoxidável	300452,00
Equipamento para vácuo - T03	V <sub>max</sub> = 1000 lb h <sup>-1</sup>	Aço Inoxidável	144486,00
<b>VALOR TOTAL</b>			<b>1212878,00</b>

Fonte: própria.

O valor de investimento para a aquisição dos principais equipamentos é da ordem de magnitude de \$ 1.200.000,00.

## 10 CONCLUSÃO

Neste trabalho, apresentou-se uma proposta de metodologia para a obtenção de Diciclopentadieno na Planta Petroquímica da Indústria Braskem S.A, localizada em Triunfo, RS. Das rotas testadas em laboratório, apenas uma atingiu a especificação requerida pelo Cliente A, sendo ela composta pelas seguintes etapas: 1) destilação atmosférica; 2) destilação a vácuo; 3) craqueamento do DCPD; 4) dimerização do CPD. O produto final desta rota apresentou pureza aproximada de 93,2 % em massa e teores de benzeno e tolueno equivalentes a 0,0128 e 0,0292 % em massa.

A terceira rota testada em laboratório apresentou resultados muito próximos da especificação requerida (71,2 % de DCPD, 0,0045 % de benzeno, 0,5903 % de tolueno em massa), e por ser mais simples, foi escolhida para ser utilizada como base para as simulações realizadas no simulador iiSE, a fim de se otimizar as condições para implantação na Planta Petroquímica. A mesma consistia de três etapas, sendo a primeira uma destilação atmosférica, e as duas seguintes destilações a vácuo.

Os resultados obtidos nas simulações mostraram que a ideia de reduzir a terceira rota testada em laboratório a apenas duas etapas de destilação a vácuo não é eficaz, visto que não se consegue retirar todo o benzeno e o tolueno na primeira coluna, tendo o produto final teores de tolueno acima da especificação. Isso ocorre devido à limitação da temperatura de fundo, que não pode ultrapassar 130°C para que não haja decomposição do DCPD. Frente a isso, esta rota foi otimizada a duas etapas de destilação a vácuo, sendo a primeira com a utilização de um gás de stripping, reduzindo assim a temperatura de equilíbrio dos componentes da mistura. Os resultados obtidos apresentaram pureza de 96,4 % em massa, sendo os teores de benzeno e tolueno equivalentes a 0,0071 e 0,0745 % em massa.

O custo de investimento em equipamentos para implantação do projeto foi calculado considerando as dimensões e especificações de cada equipamento, sendo na ordem de \$ 1.200.000,00.

## REFERÊNCIAS

1. DOW CHEMICAL COMPANY. Dicyclopentadiene Products: A Guide to Product Handling and Use. Disponível em <[http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_046d/0901b8038046d43a.pdf?filepath=aromatics/pdfs/noreg/778-04301.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_046d/0901b8038046d43a.pdf?filepath=aromatics/pdfs/noreg/778-04301.pdf&fromPage=GetDoc)> Acesso em: 3 de outubro de 2015.
2. NURRULINA E. V. *et al.* Production of High-purity Dicyclopentadiene from the C5 Fraction of Hydrocarbon Pyrolysis. **Russ J Appl Chem**, v. 74, n. 9, p. 1590–1593, 2001.
3. ZANG X., *et al.* Novel endo- to exo- isomerization of dicyclopentadiene. **Chinese Chem Lett**, v. 18, n. 6, p. 673–6, 2007.
4. JAMRÓZ M. E., GALKÁ S., DOBROWOLSKI J. C. On Dicyclopentadiene Isomers. **J Mol Struct**, v. 634, p 225–233, 2003.
5. KRUPKA J. Kinetics of Thermal Dimerization of Cyclopentadiene and Methylcyclopentadiene and their Codimerization. **Pet Coal**, v. 52, n. 4, p 290–306, 2010.
6. UNIVERSITY OF LIVERPOOL. Chem tube 3D. Disponível em <<http://www.chemtube3d.com/cycloaddition1.html>> Acesso em: 10 de novembro de 2015.
7. SZEKERES G., SIKLOS P., NAGY P., JELINEK L. Thermal Dimerization of Cyclopentadiene and its Reaction with Isoprene, p. 13-16, 1976.
8. DOW CHEMICAL COMPANY. Product Data Sheet. Disponível em <[http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_090c/0901b8038090cbe1.pdf?filepath=aromatics/pdfs/noreg/778-00101.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_090c/0901b8038090cbe1.pdf?filepath=aromatics/pdfs/noreg/778-00101.pdf&fromPage=GetDoc)> Acesso em: 15 de outubro de 2015.
9. Transparency Market Research: Dicyclopentadiene (DCPD) Market for Unsaturated Polyester Resins, Hydrocarbon Resins, EPDM Elastomers, Cyclic Olefin Copolymer & Cyclic Olefin Polymer, Poly-DCPD, and Other Applications - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast Disponível em <<http://www.transparencymarketresearch.com/dicyclopentadiene-market.html>> Acesso em: 12 de novembro de 2015.
10. KRUPKA J, PASEK J. Chromatographic Characteristics and Identification of

- Methyldicyclopentadiene and Dimethyldicyclopentadiene Isomers. **Pet Coal.**, v.52, n. 4, p 227–234, 2010.
11. NAKAMURA T., KAWAKITE M., MINOMIYA K. **Process for the Vapor-Phase Thermal Cracking of Dicyclopentadiene and a Process for the Manufacture of High Pure Dicyclopentadiene.** US, US 5321177, 1994.
  12. SHEN L., *et al.* **A High-Purity Dicyclopentadiene Production Technology.** China, CN1781887A, 2006.
  13. CHENG J, *et al.* **Method for Preparing Dicyclopentadiene by Carbon 5 Fraction.** China, CN101450886A, 2009.
  14. ANZICK RK, BLACKBOURN RL, NAYARAJAN SK. **Method of Treating a Hydrocarbon Stream Comprising Cyclopentadiene and One or More Diolefins.** US, US20110178349 A1, 2011.
  15. LI Z. X., *et al.* **Method for Separating Carbon 5 Fraction by One-stage Extraction and Rectification.** China, CN101450885 B, 2012.
  16. STRIGLE R. F. **Random Packing and Packed Towers: Design and Applications.** 1. ed. Gulf Publishing Company. Houston, Texas, USA. 1987.
  17. KISTER H. **Distillation Design.** 2 ed. Mc Graw-Hill Inc. Alhambra, California, USA. 1992. 260-362 p.
  18. Laboratório Virtual de Processos Químicos. Disponível em: <[http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com\\_content&task=view&id=223&Itemid=413](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=223&Itemid=413)> Acesso em: 15 de novembro de 2015.
  19. CALDAS J. N. **Internos de Torres: Pratos e Recheios.** 1. ed. UERJ Rio de Janeiro, RJ, BR. 2003.
  20. SOUDERS M., GEORGE B. G. Design of Fractioning Columns. **Ind Eng Chem Res.**, v. 26, n. 1, p. 98-103, 1934.
  21. WORZAKOSKA M. Thermal, Viscoelastic and Mechanical Properties of DCPD-containing Polymers. **J Therm Anal Calorim.**, v. 108, n. 2, p 461-466, 2012.
  22. PETERS M., TIMMERHAUS K., WEST R. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. Disponível em <<http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/>> Acesso

em: 17 de novembro de 2015.

23. Economic Indicators. Disponível em <  
<http://www.isr.umd.edu/~adomaiti/chbe446/literature/ChECostIndexJan2015.pdf>>  
Acesso em: 17 de novembro de 2015.