



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



# Simulação e Análise de Operação de uma *Stripper* de Eteno

*Autor: Renata Lorencini Simões*

*Orientador: Rafael de Pelegrini Soares*

Porto Alegre, julho de 2016

## Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Polipropileno	3
2.2	Processo de Produção de Polipropileno	4
2.3	Termodinâmica e Modelos	5
2.3.1	Equações de Estado	8
2.3.2	Regras de Mistura	9
2.4	Destilação	10
3	Estudo de Caso	12
3.1	Stripper de Eteno	12
3.2	Parâmetros Operacionais	14
4	Metodologia	15
4.1	Softwares utilizados	15
4.2	Escolha do Modelo Termodinâmico	15
4.3	Simulação da Stripper de Eteno	17
5	Resultados e Discussões	20
5.1	Modelo Termodinâmico	20
5.2	Validação da Simulação da Stripper de Eteno	24
5.3	Simulação e Análise de Operação	26
5.3.1	Simulação	26
5.3.2	Otimização	27
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	29
7	Referências	31

## Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus colegas por todo o apoio ao longo do período do estágio realizado na área de Engenharia de Produção. Ao final do curso de engenharia química todos nós esperamos responder aquela pergunta que há 5 anos atrás fazíamos: como será o nosso dia-a-dia daqui a alguns anos? Hoje posso dizer que vocês me proporcionaram o conhecimento mínimo para responder a esta pergunta e, não somente isso, mas posso responder com empolgação ao pensar no que me espera pela frente. Obrigada aos engenheiros Silvio Dorneles, João Arnoldo, Ricardo Brasil, Adriano Amarante e aos grupos da operação, por todo o conhecimento que me passaram, momentos de atenção que me deram e pelo próprio dia-a-dia que com certeza foi ótimo. Obrigada a estagiária Ani que compartilhou comigo estes momentos também. Agradeço também ao apoio das demais áreas, como Engenharia de Processo, Ensaque, LCQ, e aqui prefiro não citar nomes, pois teria inúmeros, mas muito obrigada por tudo. Gostaria de agradecer a área de GDI, que me proporcionou a oportunidade de continuar aprendendo dentro da empresa e ter uma visão diferente daquela que vinha tendo. Obrigada especial ao Luciano Caldasso que se mostrou muito atencioso e pronto para explicar sempre que solicitei (e você já deve ter percebido que pergunto muito rsrs), espero dar o melhor de mim nesta nova etapa.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, com certeza vocês têm um grande peso na minha formação, não apenas acadêmica, mas como pessoa. Em especial, ao meu orientador Rafael e a professora Paula, com quem tive a oportunidade de conviver bastante no período de iniciação científica. Obrigada por toda a atenção, conselhos e momentos descontraídos também. Agradeço aos meus colegas, Guilherme e Felipe, que conheci na Iniciação Científica e até hoje quando passo pelo DEQUI trocamos alguns minutos de conversa. Um muito obrigada a todos os amigos que conheci ao longo dos 5 anos, em especial, Amanda, Thamy e Rafa. Desde o primeiro dia da faculdade conhecemos inúmeras novas pessoas, mas apenas algumas com quem podemos contar, compartilhar nossos momentos (bons e ruins), e diminuir um pouco da carga que carregamos e tornar este período da nossa vida agradável e inesquecível. Obrigada a vocês que ajudaram e tornaram estes últimos 5 anos inesquecíveis para mim. Obrigada ao meu namorado, por todo apoio, toda compreensão e momentos descontraídos que ajudaram a passar por este período também.

Por último, e não menos importante, com certeza, gostaria de agradecer a minha mãe. Aqui agradeço não apenas o apoio que tive nestes últimos 5 anos, mas a tudo até o momento e a tudo que ainda virá. Boa parte do que sou hoje é graças a você. Agradeço a todas as oportunidades que me deu para chegar até aqui, por me aconselhar da melhor forma e mostrar que, apesar dos momentos difíceis que passamos, tudo tem solução e tudo passa. Obrigada por compartilhar os momentos bons e ruins, os bons ficam na memória e os ruins nos fazem crescer como pessoa. Mãe, você é com certeza uma pessoa com uma luz enorme, nunca esqueça isso.

E, antes de finalizar, deixo aqui um agradecimento a UFRGS de uma forma geral. Sabemos que temos muito o que desenvolver dentro da Universidade, mas desde já tenho muito orgulho de estar me formando nesta instituição, composta de ótimos professores, funcionários e alunos. Um obrigada a todos os demais que conheço e de alguma forma me ajudaram neste período, não consigo citar todos em uma página, mas saibam que considero todos.

## Resumo

Diante da necessidade de produtos cada vez mais competitivos e produção nos pilares da sustentabilidade, é de grande interesse das indústrias otimizarem seus processos para reduzirem consumo dos recursos e operarem com custos mais baixos. As indústrias de processamento são responsáveis por um terço do consumo total de energia no Brasil, sendo que, dentro destas, os processos de separação são responsáveis por 43% do consumo. As colunas de destilação são predominantemente utilizadas em separação de misturas, garantindo elevadas taxas de transferência de massa, alta eficiência em relação a outros processos de separação, além de ser possível obter um elevado grau de pureza do produto desejado. É de grande importância a otimização da operação destes equipamentos, visto que requerem grandes quantidades de energia. Neste trabalho realizou-se o estudo de uma *stripper* de eteno inserida no processo de produção de polipropileno. Este equipamento é responsável pela separação da matéria-prima não reagida, retornando esta de volta ao processo. Para realização do estudo, utilizou-se o simulador IISE, tanto para o estudo do modelo termodinâmico adequado quanto para a realização das simulações da coluna. Após o estudo para verificar o modelo termodinâmico a ser utilizado, optou-se por simular a coluna usando a equação de estado Peng Robinson com a regra de mistura van der Waals modificada. Primeiramente validou-se a simulação com dado de projeto da planta e, após escolher um período de operação estável em produção de copolímero heterofásico, validou-se a simulação com dados reais. A *stripper* de eteno foi simulada e verificou-se o impacto da alteração da temperatura de alimentação e razão de refluxo na especificação das correntes. Observou-se que existe a possibilidade de operar a coluna com uma temperatura de alimentação maior e uma razão de refluxo menor, sem perda da especificação da corrente de fundo em relação a quantidade de eteno, perdendo a mínima quantidade de propeno pela corrente de topo que, em parte, é vendida como *offgas* (gás de refinaria). A partir da otimização da operação da coluna no simulador IISE, verificou-se a condição ótima de temperatura de alimentação e razão de refluxo, sendo possível uma economia de vapor de 75 Kg/h, o que representa 22% do consumo atual.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Configurações estereoquímicas do polipropileno. ....	3
<b>Figura 2.2:</b> Diagrama de blocos do processo produtivo de polipropileno.....	4
<b>Figura 2.3:</b> Estágio teórico de equilíbrio .....	11
<b>Figura 3.1:</b> Fluxograma da área de recuperação de monômeros e alinhamentos da <i>stripper</i> de eteno. ....	13
<b>Figura 4.1:</b> Flowsheet da simulação de um vaso de Flash para determinação do equilíbrio líquido-vapor. ....	16
<b>Figura 4.2:</b> Diagrama de processo da simulação da <i>stripper</i> de eteno no simulador IISE..	18
<b>Figura 4.3:</b> Variáveis do processo durante campanha de copolímero heterofásico para validação da simulação da <i>stripper</i> de eteno. ....	18
<b>Figura 5.1:</b> Equilíbrio líquido vapor para a mistura binária etano propano a -17,8 °C.....	20
<b>Figura 5.2:</b> Equilíbrio líquido vapor para a mistura binária eteno propeno a 10,07 °C.....	21
<b>Figura 5.3:</b> Equilíbrio líquido vapor para a mistura binária hidrogênio eteno a -73,3 °C...	22
<b>Figura 5.4:</b> Equilíbrio líquido vapor para a mistura binária hidrogênio propano a 0 °C. ....	22
<b>Figura 5.5:</b> Composição do líquido em condições de equilíbrio líquido vapor de uma mistura complexa contendo hidrogênio, etano, eteno, propano, propeno e metano a 34 atm e -17,78 °C.....	23
<b>Figura 5.6:</b> Composição do vapor em condições de equilíbrio líquido vapor de uma mistura complexa contendo hidrogênio, etano, eteno, propano, propeno e metano a 34 atm e -17,78 °C.....	24
<b>Figura 5.7:</b> Comparação da composição (fração molar) da corrente de fundo da <i>stripper</i> de eteno entre dados de projeto e a simulação .....	24
<b>Figura 5.8:</b> Comparação da composição (fração molar) da corrente de topo da <i>stripper</i> de eteno entre dados de projeto e a simulação .....	24
<b>Figura 5.9:</b> Comparação da composição (fração molar) da corrente de fundo da <i>stripper</i> de eteno entre dados reais da planta durante campanha de copolímero heterofásico e a simulação.....	25
<b>Figura 5.10:</b> Comparação da composição (fração molar) da corrente de topo da <i>stripper</i> de eteno entre dados reais da planta durante campanha de copolímero heterofásico e a simulação.....	26
<b>Figura 5.11:</b> Calores trocados no condensador e refeedor e composição de eteno e etano no fundo da coluna em função da temperatura de alimentação da coluna .....	26
<b>Figura 5.12:</b> Calores trocados no condensador e refeedor e composição de eteno e etano no fundo da coluna em função da razão de refluxo .....	27
<b>Figura 5.13:</b> Variação de propeno na corrente de offgás com a variação da temperatura de alimentação da coluna .....	28

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 3.1:</b> Especificação do propeno grau químico de retorno.....	14
<b>Tabela 4.1:</b> Dados experimentais de equilíbrio líquido vapor para o sistema complexo contendo hidrogênio, metano, eteno, etano, propeno e propano (Benhan e Katz, 2004)	17
<b>Tabela 4.2:</b> Dados de processo utilizados na simulação da <i>stripper</i> de eteno em campanha de copolímero heterofásico. ....	19
<b>Tabela 5.1:</b> Erros entre as frações molares dos modelos e dos dados experimentais para a mistura binária etano propano a -17,8 °C.....	20
<b>Tabela 5.2:</b> Erros entre as frações molares dos modelos e dos dados experimentais para a mistura binária eteno propeno a 10,07 °C.....	21
<b>Tabela 5.3:</b> Erros entre as frações molares dos modelos e dos dados experimentais para a mistura binária hidrogênio eteno a -73,3 °C.....	22
<b>Tabela 5.4:</b> Erros entre as frações molares dos modelos e dos dados experimentais para a mistura binária hidrogênio propano a 0 °C.....	23

## Lista de Símbolos

$P^L$	Pressão da fase líquida (Pa)
$P^V$	Pressão da fase vapor (Pa)
$T^L$	Temperatura da fase líquida (K)
$T^V$	Temperatura da fase vapor (K)
$\mu^L$	Potencial químico da fase líquida ( $\text{Jmol}^{-1}$ )
$\mu^V$	Potencial químico da fase vapor ( $\text{Jmol}^{-1}$ )
$\mu_i$	Potencial químico do componente i ( $\text{Jmol}^{-1}$ )
$\mu_i^\circ$	Potencial químico do componente i em um estado padrão ( $\text{Jmol}^{-1}$ )
$\mu_i^{GI}$	Potencial químico do componente i em uma mistura de gases ideais ( $\text{Jmol}^{-1}$ )
R	Constante universal dos gases ( $\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
T	Temperatura do sistema (K)
$f_i$	Fugacidade do componente i puro
$\hat{f}_i$	Fugacidade do componente i em mistura
$\hat{f}^\circ$	Fugacidade do componente i em mistura em um estado padrão
$\hat{f}_i^L$	Fugacidade do componente i em mistura na fase líquida
$\hat{f}_i^V$	Fugacidade do componente i em mistura na fase vapor
$\hat{f}_i^{Id}$	Fugacidade do componente i em uma solução ideal
$\hat{\Phi}_i$	Coefficiente de fugacidade do componente i em mistura
$y_i$	Fração molar do componente i na fase vapor
P	Pressão do sistema (Pa)
$\bar{G}_i^{res}$	Energia de Gibbs parcial molar residual do componente i (J)
$\bar{V}_i$	Volume parcial molar do componente i ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$x_i$	Fração molar do componente i na fase líquida
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade do componente i
$\bar{G}_i^E$	Energia de Gibbs em excesso da solução (J)
$P_i^{sat}$	Pressão de saturação do componente i (Pa)
a	Parâmetro atrativo da equação cúbica de estado ( $\text{Pa m}^6 \text{mol}^{-2}$ )
b	Parâmetro de co-volume da equação de estado cúbica ( $\text{m}^6 \text{mol}^{-2}$ )
v	Volume molar ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$a_c$	Contribuição para o parâmetro atrativo de equações cúbicas ( $\text{Pa m}^6 \text{mol}^{-2}$ )
$T_c$	Temperatura crítica (K)

$m$	Constante dependente do fator acêntrico para cálculo do termo atrativo de equações cúbicas
$\omega$	Fator acêntrico
$A_0$	Constante de regras de misturas baseadas em $G^E$
$K$	Parâmetro de interação binária
$\alpha_{AB}$	Volatilidade relativa entre os componentes A e B de uma mistura
$x_{Ae}$	Fração molar do componente A na fase líquida em equilíbrio com vapor
$x_{Be}$	Fração molar do componente B na fase líquida em equilíbrio com vapor
$y_{Ae}$	Fração molar do componente A na fase vapor em equilíbrio com líquido
$y_{Be}$	Fração molar do componente B na fase vapor em equilíbrio com líquido
$R$	Razão de refluxo
$L$	Vazão de refluxo (Kg/h)
$D$	Vazão de destilado (Kg/h)



## 1 Introdução

As indústrias de processamento químico cada vez mais vêm evoluindo e desenvolvendo novas tecnologias a fim de inserir no mercado produtos com maior competitividade. Atualmente existe uma grande preocupação com os impactos ambientais dos processos industriais, o que requer o estudo dos mesmos a fim de aprimorá-los, reduzindo o consumo excedente de matérias-primas e fazendo o uso adequado dos recursos naturais. Dentro deste contexto, é constante a busca por alternativas que permitam reduzir os custos de produção e sejam, ao mesmo tempo, sustentáveis.

A energia é um importante insumo básico para as indústrias. É responsável por grande parte do custo de produção, podendo chegar até 60% do preço final de produção, quando mal administrada. Segundo dados do Ministério de Minas e Energia, as indústrias, de uma forma geral, são responsáveis por um terço do consumo energético do Brasil, sendo em 2014 responsável por 32,9% (EPE, 2015). Fica claro que a indústria é um setor que deve ter o comprometimento de reduzir a utilização deste recurso, implementando programas de gestão energética, reduzindo custos e aumentando a produtividade.

Os processos de separação são responsáveis pela maior demanda de energia dentro das indústrias. Estima-se que a destilação seja utilizada em 95% dos processos de separação de misturas (Engelien e Skogestad, 2005), respondendo por 3% do consumo energético mundial. Segundo Kister (1992), a predominância do uso da destilação deve-se a razões cinéticas e termodinâmicas: a destilação garante elevadas taxas de transferência de massa, alta eficiência em relação a outros processos de separação, além de ser possível obter um elevado grau de pureza do produto desejado.

O alto custo ligado a processos de separação e o consumo excedente de recursos são fatores que motivam estudos nas indústrias de processamento. O conhecimento da eficiência dos equipamentos presentes nos processos é muito importante para obter condições operacionais mais atrativas economicamente. A alteração de parâmetros operacionais nos processos, entretanto, deve ser feita após um estudo prévio dos impactos resultantes. Simuladores de processos são ferramentas de grande utilidade no estudo de plantas, desde a fase de seu projeto, até o estudo da operabilidade e otimização. Para garantir que uma simulação representa a realidade de um processo, um passo primordial é a escolha de um modelo termodinâmico adequado. A exatidão na predição da interação entre as substâncias é crucial para obtenção de resultados fieis.

O processo de produção de polipropileno possui diversas etapas de separação até obtenção do polímero final. Estas etapas em sua grande maioria objetivam a recuperação de matéria-prima não reagida de volta para o processo. A matéria-prima essencial para produção de polipropileno é o propeno grau polímero (pureza maior que 99,5%), o qual possui uma demanda crescente impulsionada principalmente pela produção deste polímero. O processo de produção de polipropileno deve apresentar altas taxas de conversão em conjunto com baixos índices de perda, sendo a eficiência dos processos de separação altamente responsáveis por este ponto.

A stripper de eteno é um dos equipamentos responsáveis pela recuperação de matéria-prima não reagida ao processo e a baixa eficiência de operação dele implica na perda de

propeno ou ainda consumo energético desnecessário. O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sobre a operação da *stripper* de eteno presente no processo de produção de polipropileno, a fim de aumentar a eficiência da sua operação. Para isso, foi realizada a simulação da *stripper* de eteno em período de produção de copolímero heterofásico e após executada uma otimização a fim de reduzir o seu consumo energético perdendo o mínimo possível de matéria-prima.

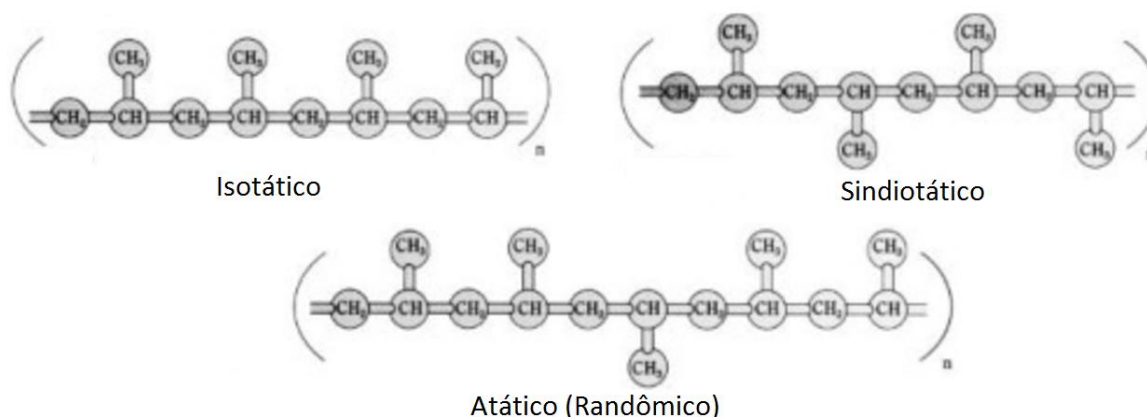
No Capítulo 1 deste trabalho uma introdução do assunto foi apresentada, mostrando a motivação do mesmo. O Capítulo 2 contém a revisão bibliográfica onde são detalhados assuntos relacionados ao tema em estudo, como o polipropileno, o processo *produtivo* modelos termodinâmicos e a operação de destilação. No Capítulo 3 é apresentado um estudo de caso, abordando a operação da *stripper* de eteno. No Capítulo 4 é descrita a metodologia utilizada no estudo da coluna, bem como softwares empregados e passos executados. Por fim, no Capítulo 5 são mostrados os resultados obtidos das simulações realizadas, assim como discussões pertinentes, e no Capítulo 6 é feita a conclusão e proposta de trabalhos futuros.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Polipropileno

O polipropileno é um termoplástico produzido a partir da polimerização do monômero propeno, o qual forma as unidades da cadeia polimérica. É um polímero muito versátil que foi submetido a um fenomenal crescimento de produção e utilização em todo o mundo durante a segunda metade do século XX. (KARIAN, 2003)

Conforme a localização dos radicais metilas na estrutura molecular espacial do polímero, este pode ter três diferentes formas. As diferentes configurações estereoquímicas do polipropileno podem ser verificadas na Figura 2.1. A estrutura isotática é aquela em que os grupos metilas estão do mesmo lado da cadeia, formando uma estrutura cristalina; sindiotática quando as metilas estão alternadas na estrutura, formando, também, um sólido cristalino; e atática (randômica), quando as metilas estão posicionadas de forma aleatória, originando um polímero amorfo (Maier e Calafut, 1998)



**Figura 2.1:** Configurações estereoquímicas do polipropileno.

O polipropileno pode ser classificado de quatro formas distintas quanto a presença ou não de comonômero, as quais são: homopolímero, copolímero randômico, copolímero heterofásico e terpolímero.

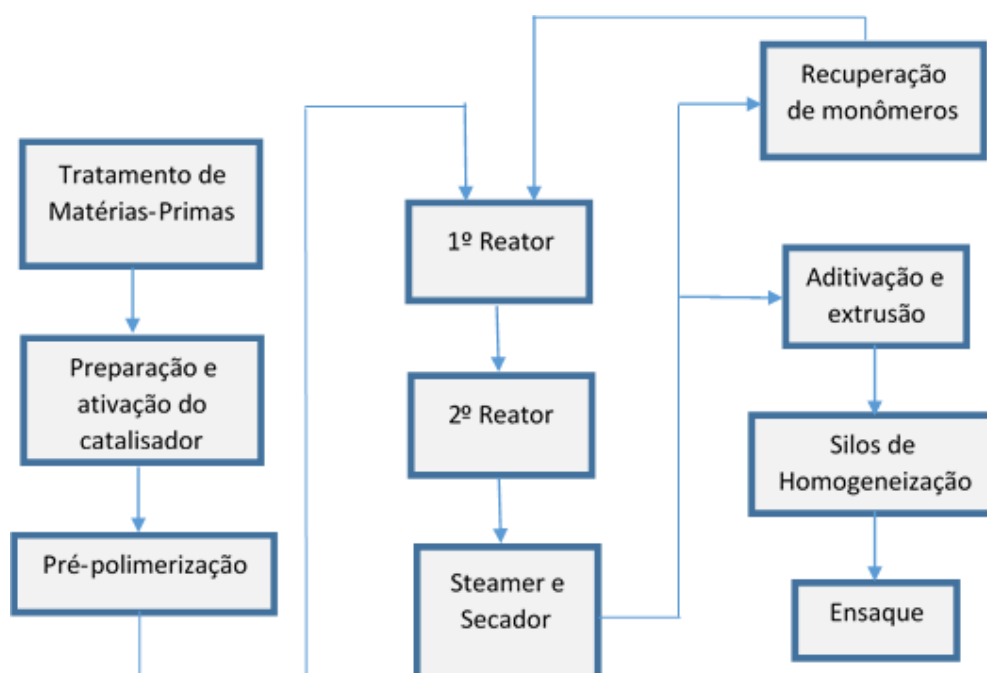
- Os homopolímeros são produzidos a partir da polimerização única do propeno e apresentam elevado grau de cristalinidade, alta rigidez, dureza e resistência ao calor, sendo utilizados na produção de rafia para sacaria industrial, móveis plásticos e utilidades domésticas (Telemaco, 2008)
- Os copolímeros randômicos são obtidos adicionando-se um segundo monômero, o eteno, junto ao propeno de forma aleatória, reduzindo assim a cristalinidade do polímero. Os copolímeros randômicos apresentam maior transparência, menor temperatura de fusão e são mais resistentes ao impacto e à temperatura ambiente do que os homopolímeros, propriedades importantes para aplicações que requeiram alta transparência, como embalagens rígidas, utilidades domésticas e flexíveis para a indústria alimentícia (Telemaco, 2008);

Os copolímeros heterofásico são produzidos em duas etapas, onde primeiramente polimeriza-se somente o propeno, formando o homopolímero, e após adiciona-se uma fase elastomérica composta de propeno e eteno em outro reator. Estes polímeros, por apresentarem duas fases, acabam perdendo a transparência, mas apresentam elevada resistência ao impacto tanto em temperaturas ambiente como em baixas. Aplicações dos copolímeros heterofásico podem ser encontradas em peças automobilísticas, embalagens rígidas e aplicações industriais (Telemaco, 2008);

- Os terpolímeros são produzidos a partir da copolimerização de uma quantidade pequena de dieno com eteno e propeno. O polímero final possui as principais características do polipropileno, mas alterações no grau de cristalinidade, ponto de fusão e ainda nas propriedades mecânicas, devido à incorporação dos comonômero (Quental, 2000).

## 2.2 Processo de Produção de Polipropileno

A descrição do processo apresentada nesta seção foi baseada no Descritivo de Processo de uma indústria produtora de polipropileno localizada no Polo Petroquímico de Triunfo. Um diagrama de blocos do processo pode ser verificado na Figura 2.2:



**Figura 2.2:** Diagrama de blocos do processo produtivo de polipropileno

O processo de produção de polipropileno utiliza catalisadores de alta seletividade, possui alto rendimento e morfologia controlada. O catalisador utilizado no processo passa por uma etapa de dispersão em óleo e graxa, onde adquire uma consistência de pasta. Um dos objetivos da dispersão é garantir uma dosagem constante de catalisador, já que as quantidades a serem dosadas são baixas. Após, a pasta segue para um vaso onde é realizada a mistura com dois co-catalisadores, um sendo responsável pela ativação dos sítios ativos e outro responsável pela estereoespecificação.

O complexo catalítico entra em um reator tipo “*loop*” onde ocorre a pré-polimerização com propeno. O catalisador sai desta etapa encapsulado com uma capa de PP, para evitar que quando entre no reator de polimerização, com condições de operação severas, acabe se partindo e perdendo o formato esférico. Após esta etapa, a mistura passa por uma polimerização em dois reatores *loop* em série. Além de propeno, são injetados nesses reatores hidrogênio (como agente terminador de cadeia), eteno (em campanhas de copolímero randômico) e buteno (em campanhas de terpolímero).

A mistura que sai do segundo reator segue para um vaso de *flash* onde é feita a separação das fases sólida-gasosa. A fase gasosa segue para uma área de recuperação, onde o monômero é recuperado e volta para o processo. O polímero, em campanhas de Copolímero Heterofásico, é descarregado para um reator fase gás (onde o leito formado pelo o polímero é fluidizado com eteno e propeno). O produto gerado nesta reação segue para o filtro de mangas onde ocorre a degasagem do polímero. Já em campanhas de Homopolímero, Copolímero Randômico e Terpolímero a fase sólida é descarregada diretamente no filtro de mangas. A partir deste ponto, o polímero segue para o *Steamer*, onde ocorre desativação do catalisador e remoção do monômero e outros hidrocarbonetos dissolvidos no polímero, através da injeção de vapor em fluxo ascendente ao leito.

O vapor de água e hidrocarbonetos removidos do PP seguem para uma área de separação e recuperação do monômero, sendo este reciclado para o processo, enquanto que o polímero úmido é descarregado para um secador, onde uma corrente ascendente de nitrogênio aquecido percorre o leito.

O produto seco segue para aditivação e extrusão. Nesta área, o polímero é aditivado, a fim de modificar suas propriedades. O agente nucleante, por exemplo, favorece o aumento da cristalinidade, que influencia propriedades óticas como a transparência. As quantidades e a presença de aditivos como agentes deslizantes, agentes anti-bloqueio, estabilizantes e neutralizantes, variam de acordo com a aplicação final e com o tipo (homopolímero, copolímero randômico ou copolímero heterofásico). Após aditivado, o polímero segue para a extrusora de dupla rosca. Na extrusora, a mistura é fundida e passa por uma matriz onde o granulador corta a massa em pequenos grãos chamados pellets, passando por uma corrente de água ascendente, para resfriar e transportar os grãos de polímero. Por fim, o polímero passa por uma seção de secagem e peneiração, seguindo para os silos de homogeneização e, em seguida, o ensaque.

### 2.3 Termodinâmica e Modelos

Nas indústrias químicas, petroquímicas e farmacêuticas, processos de mistura e separação, transferência de componentes de uma fase para outra e reações químicas são responsáveis pela alteração de composição de líquidos e gases multicomponentes. Variáveis como temperatura, pressão, composição, entre outras, são de grande importância para o entendimento dos processos e, desta maneira, a termodinâmica se torna base para o fornecimento de informações teóricas para o cálculo de propriedades físico-químicas de substâncias e misturas, bem como cálculo de equilíbrio químico e de fases (Abreu et al., 2005).

Modelos termodinâmicos possuem um papel importante no projeto e otimização de processos através das mais diversas aplicações da engenharia química e ciências físicas,

podendo afetar o custos e viabilidade de uma dada operação unitária (Dufal et al., 2014). A predição de propriedades termodinâmicas e do equilíbrio entre fases é uma necessidade no meio industrial e um grande desafio para o meio científico, visando o desenvolvimento de modelos flexíveis, precisos e confiáveis. Os modelos termodinâmicos podem ser classificados em diversas categorias gerais: equações de estado (EOS), coeficiente de atividade, com propostas especiais e modelos para sistemas aquosos eletrolíticos (Hill e Justice, 2011).

Um importante conceito a ser definido quando fala-se de processos de separação é o equilíbrio. Segundo Smith et al. (2007), o equilíbrio é uma condição estática em que não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo, como consequência temos que todos os potenciais que possam causar mudanças estão em igualdade. Microscopicamente as condições do equilíbrio não são estáticas, visto que moléculas de uma fase passam para a outra e vice-versa, mas essa transição ocorre na mesma taxa em ambas as direções, não havendo transferência líquida de matéria entre as fases. Nos processos ocorre a existência de três tipos de equilíbrio: equilíbrio mecânico, térmico e químico. As equações a seguir representam estes equilíbrios, onde P, T e  $\mu$  são a pressão, temperatura e potencial químico, respectivamente, nas fases líquida (L) e vapor (V).

$$P^L = P^V \quad (2.1)$$

$$T^L = T^V \quad (2.2)$$

$$\mu^L = \mu^V \quad (2.3)$$

O equilíbrio químico é definido como a igualdade de potenciais químicos de cada componente nas diferentes fases. O potencial químico, entretanto, apresenta algumas características que desencorajam sua utilização, como o desconhecimento de valores absolutos. A introdução do conceito de fugacidade facilita a aplicação de critérios de equilíbrio e esta propriedade é interpretada como uma “tendência de escapar”. O equilíbrio pode ser então definido matematicamente substituindo o conceito de potencial químico pelo de fugacidade, conforme a seguinte equação:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \right) \quad (2.4)$$

Onde:

$\mu_i$  = potencial químico do componente i (J/mol)

$\mu_i^\circ$  = potencial químico padrão do componente i (J/mol)

R = constante universal de gases ideais (8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$\hat{f}_i$  = fugacidade do componente i em mistura (Pa)

$\hat{f}_i^\circ$  = fugacidade do componente i em mistura em um estado padrão (Pa)

No equilíbrio químico temos a igualdade das fugacidades nas fases líquida ( $\hat{f}_i^L$ ) e vapor ( $\hat{f}_i^V$ ):

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2.5)$$

O coeficiente de fugacidade ( $\hat{\Phi}_i$ ) da substância  $i$  na mistura pode ser definido utilizando o gás ideal como estado de referência, conforme equação a seguir, onde,  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase vapor:

$$\hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (2.6)$$

O coeficiente de fugacidade pode ser calculado através da equação que define a energia de Gibbs parcial residual ( $\bar{G}_i^{res}$ ), a qual é uma propriedade que mede o afastamento do gás ideal:

$$\mu_i - \mu_i^{GI} = \bar{G}_i^{res} = RT \ln(\hat{\Phi}_i) = \int_0^P \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.7)$$

Onde:

$\mu_i^{GI}$  = Potencial químico do componente  $i$  em uma mistura de gases ideais;

$\bar{V}_i$  = Volume parcial molar do componente  $i$ .

Considerando o conceito de coeficiente de fugacidade para ambas as fases ( $\hat{\Phi}_i^L$  e  $\hat{\Phi}_i^V$ ), o equilíbrio líquido vapor pode ser equacionado através do método  $\hat{\Phi} - \hat{\Phi}$ , com  $x_i$  representando a fração molar do componente  $i$  na fase líquida:

$$y_i \hat{\Phi}_i^V = x_i \hat{\Phi}_i^L \quad (2.8)$$

Este método utiliza equações de estado para o cálculo dos coeficientes de fugacidade em ambas as fases. Entretanto, quando estamos tratando de soluções na fase líquida, a referência de um gás ideal pode ser inconveniente por ser muito distante da realidade. Devido a isso, pode-se introduzir o conceito de coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ), o qual é uma correção responsável por desvios de sistemas reais de uma solução ideal. Podemos definir o coeficiente de atividade do componente  $i$  em mistura como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.9)$$

Assim, o equilíbrio líquido-vapor pode ser resolvido utilizando uma equação de estado para a fase vapor e um modelo de atividade para a fase líquida. Assumindo condições de pressões baixas e que a fugacidade do componente puro é igual a sua pressão de saturação, a equação de equilíbrio químico se reduz à Lei de Raoult Modificada, conforme equação a seguir:

$$P y_i = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.10)$$

No presente trabalho a Lei de Raoult Modificada não é válida, visto que a pressão de operação da coluna em estudo não é baixa e, neste caso, o modelo de gás ideal não é representativo. Logo não será utilizado nenhum modelo de coeficiente de atividade. Será

utilizado uma equação de estado em conjunto com uma regra de mistura, as quais serão explicadas nas próximas seções.

### 2.3.1 Equações de Estado

As equações de estado são expressões matemáticas que relacionam pressão, temperatura e volume a fim de avaliar propriedades termodinâmicas de fluidos. Estas relações possuem vasta aplicação e sua utilização vai desde a descrição do comportamento PVT de fluidos puros até a predição deste comportamento para fluidos onde não há disponibilidade de dados experimentais. Dentre os diversos modelos termodinâmicos existentes, as equações cúbicas de estado são amplamente utilizadas, sendo modelos relativamente simples e podendo ser facilmente estendidas de substâncias puras a misturas multicomponentes a partir do uso de uma regra de mistura (Staudt, 2010).

Em 1873 van der Waals propôs a primeira equação de estado capaz de prever a existência simultânea de uma fase líquida e uma vapor:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.11)$$

Nesta equação, o primeiro termo representa uma contribuição repulsiva entre moléculas, enquanto o segundo termo representa as interações atrativas e os termos  $a$  e  $b$  são constantes características de cada substância e  $v$  o volume molar.

A equação apresentada por van der Waals, mesmo predizendo a existência de fases simultâneas, possui limitações visto que ela prediz com precisão a fase vapor apenas para uma pequena quantidade de substâncias. Sendo assim, após van der Waals, muitas modificações têm sido propostas a fim de melhorar a predição de propriedades volumétricas, termodinâmicas e equilíbrio de fases. Redlich e Kwong em 1949 propuseram uma nova equação, conhecida atualmente simplesmente como RK, onde o termo atrativo passou a ter dependência com a temperatura:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.12)$$

Anos depois, novas propostas de modificações foram feitas com o objetivo de aumentar a precisão das equações de estado. Entre elas, podemos citar a proposta de Wilson em 1966, o qual propôs uma dependência linear do termo atrativo com a temperatura reduzida, conforme mostrado a seguir:

$$a(T) = a_c \left( 1 + m \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \right) \quad (2.13)$$

$$m = 0,57 + 1,62\omega \quad (2.14)$$

Onde:

$a_c$  = Contribuição para o parâmetro atrativo

$T_c$  = Temperatura crítica

$m$  = Constante dependente do fator acêntrico para cálculo do termo atrativo



$\omega$  = Fator acêntrico

Em 1972, seguindo a mesma linha, Soave apresentou a equação SRK, modificando o termo atrativo proposto na equação RK com base em dados experimentais de pressão de saturação e determinando o coeficiente  $m$  com dados gerados diretamente da definição de fator acêntrico:

$$a(T) = a_c \left( a + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (2.15)$$

$$m = 0,480 + 1,57\omega - 0,157\omega^2 \quad (2.16)$$

Peng e Robinson apresentaram em 1976 uma das equações cúbicas mais utilizadas atualmente. A equação PR tomou como base o método de Soave e observou deficiências da equação RK, resultando em uma equação que permite uma melhor estimativa do volume molar de substâncias puras e uma melhor representação do equilíbrio líquido vapor para muitas misturas:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.17)$$

Estas duas últimas equações são as mais utilizadas em simulações e cálculo de equilíbrio líquido-vapor, devido a fácil implementação e baixo recurso computacional exigido, além de serem generalizadas tanto para substâncias puras como misturas multicomponentes (Staudt, 2010).

### 2.3.2 Regras de Mistura

Para estender o uso das equações de estado de componentes puros para misturas multicomponentes é necessário a adição de uma variável que represente a composição do sistema. Regras de misturas são propostas com o objetivo de relacionar os parâmetros de misturas com os parâmetros de substâncias puras (Smith et al., 2007). A utilização destas regras é necessária em função do diferente comportamento que as substâncias apresentam em uma mistura se comparadas a elas puras. Entre estas regras podemos citar a regra clássica de van der Waals, recomendada para misturas apolares e pouco polares:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.18)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.19)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.20)$$

Nesta regra de mistura  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binária entre os componentes  $i$  e  $j$  e independente da composição de sistema. Na forma clássica da regra de mistura de van der Waals este parâmetro é nulo. Em 1985, foi proposta uma correlação do parâmetro de mistura binária ( $k_{ij}$ ) entre o soluto hidrogênio e uma mistura de hidrocarbonetos com a temperatura crítica do solvente (Gray et al., 1985), conforme segue:

$$k_{ij} = 0,0067 + \frac{0,63375S^3}{1+S^3} \quad (2.21)$$

$$S = \frac{\frac{T_{c,j}-50}{K}}{100-\frac{T_{c,j}}{K}} \quad (2.22)$$

A regra de mistura de van der Waals, porém, não consegue prever de forma satisfatória sistemas polares como água, etanol e acetona. Desta maneira, novas propostas surgiram, sendo que as regras de misturas a partir de modelos de energia livre de Gibbs em Excesso são uma boa ferramenta preditiva quando em conjunto com equações de estado.

As regras de mistura que acoplam modelos de Gibbs em Excesso a equações de estados têm o objetivo de descrever o equilíbrio líquido-vapor em amplas faixas de temperatura e pressão incluindo fluidos em condições supercríticas. O pioneiro a desenvolver este tipo de regras de mistura foi Vidal (1978) propondo as expressões mostradas pelas equações 2.23 e 2.24. Vidal aplicou no desenvolvimento da sua regra de mistura a condição limite de pressão tendendo ao infinito, esta condição, entretanto, faz com que a correlação de equilíbrio líquido-vapor fique prejudicada em condições de baixa pressão (Staudt, 2010).

$$\frac{G^E}{RT} = A_0 \left[ -\left(\frac{a}{bRT}\right) + \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_iRT}\right) \right] \quad (2.23)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.24)$$

Dentro desta categoria, outros exemplos podem ser citados:

- PSRK (Holderbaum e Gmehling, 1991): apresenta bom desempenho no cálculo de solubilidade de gases e equilíbrio de sistemas de hidrocarbonetos em ampla faixa de temperatura e pressão, entretanto, apresenta limitações na predição do equilíbrio líquido-vapor e outras propriedades de sistemas compostos de alcanos\água e misturas assimétricas;
- UMR (Voutsas et al., 2004): possui resultados satisfatórios de equilíbrio de fases para misturas simétricas e assimétricas, incluindo soluções poliméricas.

## 2.4 Destilação

A operação de separação de componentes de uma mistura através da destilação é um processo muito antigo e tem sido amplamente utilizado por milhares de anos. Sua origem exata é incerta e pode-se dizer que a destilação foi descoberta pela primeira vez por várias tribos primitivas em diferentes datas e locais, passando por alquimistas alexandrinos, árabes, chineses, entre outros povos (Forbes, 1948). As primeiras aplicações da destilação eram com o objetivo de concentrar o teor alcoólico de bebidas. Durante o primeiro quarto do século XX a aplicação da destilação se expandiu de uma ferramenta para aumentar o teor alcoólico para uma técnica de separação privilegiada nas indústrias químicas. Essa expansão se acelerou, uma vez que a destilação foi reconhecida como um meio eficaz de separar o óleo bruto em diferentes produtos, e se espalhou pelos mais diversos processos químicos (Kister, 1992).

A destilação é um processo físico de separação de uma mistura em dois ou mais produtos na qual os componentes são separados devido diferença de volatilidade relativa

( $\alpha_{AB}$ ). A destilação contínua utiliza fase líquida e vapor fluindo em contracorrente, durante o qual ocorre transferência de massa de uma fase para outra. O efeito final do processo é o aumento da concentração dos componentes mais voláteis na fase vapor e dos menos na fase líquida (Foust et al., 1982). A volatilidade relativa é definida por:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_{Ae}/x_{Be}}{y_{Be}/x_{Ae}} \quad (2.25)$$

Onde:

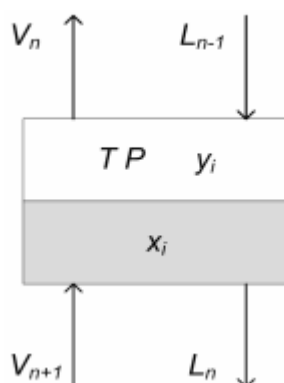
$x_{Ae}$  = fração molar do componente A na fase líquida em equilíbrio com vapor

$x_{Be}$  = fração molar do componente B na fase líquida em equilíbrio com vapor

$y_{Ae}$  = fração molar do componente A na fase vapor em equilíbrio com líquido

$y_{Be}$  = fração molar do componente B na fase vapor em equilíbrio com líquido

Existem vários tipos de dispositivos que promovem o contato íntimo entre o líquido e vapor dentro de colunas de destilação, entre eles estão os recheios randômicos, estruturados, pratos ou bandejas. Cada etapa de contato que ocorre dentro de uma coluna é chamada de estágio de equilíbrio, onde acontece a mistura das fases e a separação de componentes após ter atingido o equilíbrio termodinâmico. A representação de um estágio de equilíbrio pode ser verificada na Figura 2.3. Nos processos reais nem sempre é possível proporcionar o tempo de contato e dispersão das fases para que ocorra o equilíbrio termodinâmico, portando, as alterações das composições em um estágio real geralmente são menores do que as previstas no equilíbrio.



**Figura 2.3:** Estágio teórico de equilíbrio

Na coluna de destilação o vapor gerado no refeedor se desloca para o topo devido a diferença de pressão, enquanto que o líquido condensado no topo é conduzido ao fundo pela força da gravidade. No fundo da coluna o líquido rico em componentes pesados é parcialmente recuperado como produto de fundo, parte é conduzido ao refeedor, onde recebe energia e retorna a coluna como vapor. No topo da coluna o vapor enriquecido no componente mais volátil da mistura passa pelo condensador, onde parte da mistura forma o destilado e o restante retorna à coluna como refluxo (Kister, 1992). Os condensadores podem ser parciais, na qual o produto desejado está na fase vapor e o condensador atua como um estágio de equilíbrio, ou totais, os quais condensam o fluxo total de vapor. A

razão de refluxo é a razão entre a vazão de refluxo (L) que retorna à coluna e a vazão de destilado (D) que sai como produto de topo.

$$R = \frac{L}{D} \quad (2.26)$$

Um conceito importante a definir quando se trata de destilação de mistura multicomponentes são os componentes chaves da destilação, que são os dois componentes cuja separação desejada é mais difícil de ser atingida. Segundo King (1980), os componentes chaves são aqueles que aparecem de forma significativa em ambos os produtos, sendo o leve recuperado em grande parte no topo da coluna enquanto o pesado é recuperado na sua maioria pelo fundo. Os componentes que têm ponto de ebulição menor que o chave leve ou maior que o chave pesado são separados praticamente todo ou no topo ou no fundo da coluna.

Segundo Kister (1992) a destilação é em geral o melhor método e com menor custo para separar uma mistura líquida em seus componentes, exceto quando:

- A diferença de volatilidade entre os componentes é pequena;
- Uma pequena quantidade do componente com o maior ponto de ebulição deve ser recuperada, visto que toda a alimentação deverá ser vaporizada para tanto;
- Algum componente da mistura é termicamente instável;
- A mistura é altamente corrosiva ou forma incrustações.

Embora a destilação seja um processo de separação amplamente utilizado nas indústrias, ela é um processo que demanda um alto consumo energético. Segundo Humphrey e Seibert (1992), 43% da energia consumida por indústrias de processamento químico são gastos em processos de separação. Devido isso, é extremamente importante otimizar o design e operação de colunas de destilação, a fim de aumentar a eficiência do processo.

### 3 Estudo de Caso

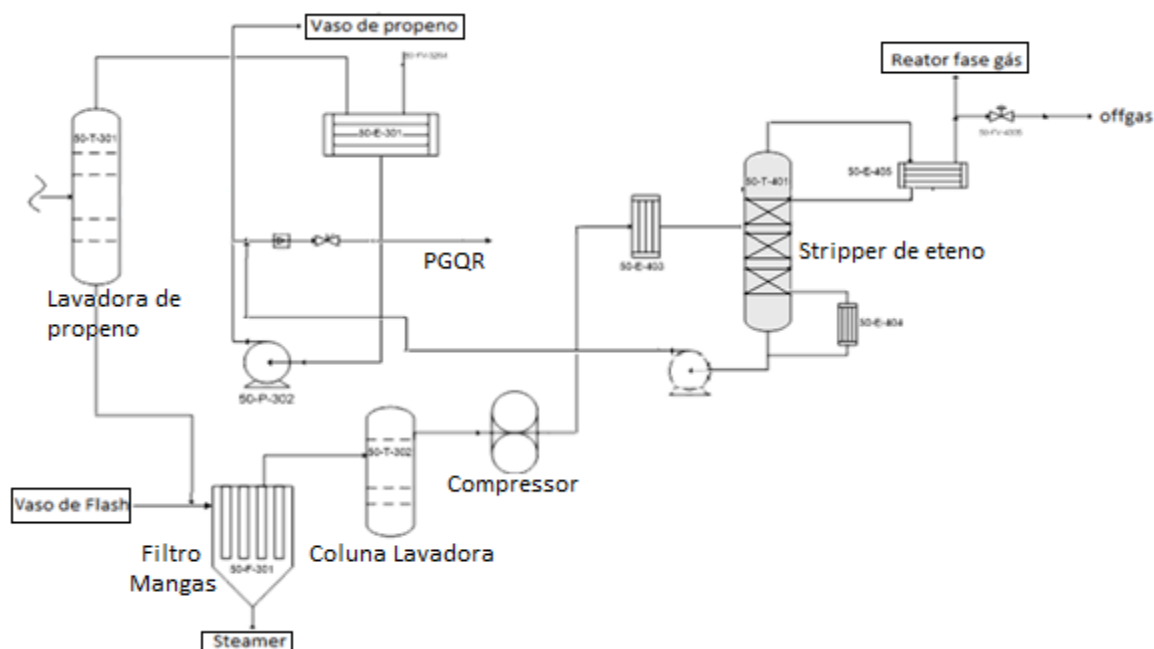
#### 3.1 Stripper de Eteno

A coluna de esgotamento (ou *stripper*) de eteno, objetivo de estudo deste trabalho, está inserida em uma planta de produção de polipropileno localizada em Triunfo, Rio Grande do Sul. Ela consiste em uma torre recheada (Anéis de Rashing) com três seções de recheios e 31 estágios teóricos. A alimentação da coluna é feita no 10° estágio (iniciando a contagem do topo para o fundo) e é composta de uma mistura de etano, eteno, propano, propeno e hidrogênio, provenientes da unidade de recuperação de monômeros da planta.

A *stripper* de eteno foi projetada com o objetivo de operar em campanhas de copolímero heterofásico. A produção deste tipo de polímero ocorre em duas etapas. Primeiramente polimeriza-se o propeno em dois reatores tipo *loop* em série a fim de produzir homopolímero. Hidrogênio é injetado na corrente de propeno enviado aos

reatores *loop* como controlador da viscosidade intrínseca do polímero atuando sobre o comprimento das cadeias. O hidrogênio atua como agente de transferência de cadeia de polímero (termina uma cadeia polimérica e começa uma nova no mesmo sítio ativo de catalisador), sendo que quanto maior sua concentração, maior a transferência de cadeias, resultando numa massa molar média mais baixa e, conseqüentemente, uma viscosidade mais baixa de polímero fundido. O homopolímero produzido nos reatores *loop* é descarregado juto com uma grande quantidade de monômeros líquidos para a linha de flash, onde ocorre evaporação completa do líquido. O homopolímero é separado da mistura gasosa em um vaso de flash e enviado ao reator fase gás, onde ocorre a segunda etapa de produção: uma fase borracha de eteno e propeno é incorporada ao homopolímero para obter alto-impacto.

Recentemente a *stripper* de eteno passou a operar continuamente, não apenas em produção de copolímero heterofásico, mas nas demais famílias também. Para o melhor entendimento da operação da *stripper* de eteno, primeiramente será explicado o funcionamento da área de recuperação de monômeros da planta. Um fluxograma desta área pode ser verificado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** A mistura gasosa separada do vaso de flash é enviada diretamente a torre lavadora de propeno. Em campanhas de copolímero heterofásico, o polímero que sai do reator fase gás é enviado ao filtro mangas, já para a produção das demais famílias, o polímero do vaso flash é descarregado diretamente nele. O filtro mangas separa o polímero para ser enviado ao *steamer* e posterior secagem. O gás separado no filtro é enviado a uma coluna onde é lavado a fim de remover resquícios de pó e resíduos da reação do gás recuperado. O gás que deixa esta coluna é comprimido, resfriado e enviado a *stripper* de eteno.



**Figura 3.1:** Fluxograma da área de recuperação de monômeros e alinhamentos da *stripper* de eteno.

Em campanhas de copolímero, o objetivo da *stripper* de eteno é promover a especificação do propeno da corrente de fundo quanto ao teor de hidrogênio, propeno,

propano, eteno e etano. Em produção de copolímero heterofásico todo o fundo da coluna é enviado ao vaso de propeno da planta, devendo conter um limite máximo de eteno nesta corrente para não ocorrer a copolimerização nos reatores tipo *loop*. Já em produção de copolímero randômico, parte do fundo da coluna é enviada a unidade de insumos básicos, onde é classificada como propeno grau químico de retorno (PGQR). Essa corrente de retorno líquido deve obedecer a uma série de especificações quanto à sua composição, as quais podem ser verificadas na Tabela 3.1:

**Tabela 3.1:** Especificação do propeno grau químico de retorno.

Componente	Unidade	Especificação
Propeno	% mol	60,0 (mín)
Propano	% mol	40,0 (máx.)
Metano + Etano + Nitrogênio	ppm/mol	2000 (máx)
Eteno	ppm/mol	100
Propadieno	ppm/mol	5
Metilacetileno	ppm/mol	5
1,3 - Butadieno	ppm/mol	20
C4	ppm/mol	1000
Hidrogênio	ppm/mol	5
Oxigênio	ppm/mol	2
Monóxido de Carbono	ppm/mol	10
Dióxido de Carbono	ppm/mol	10
Água	ppm/mol	10
Enxofre Total	ppm/mol	5

No topo da *stripper* de eteno, a mistura gasosa é parcialmente condensada e é separado uma mistura rica em eteno, a qual parte é reciclada ao reator fase gás em campanhas de copolímero heterofásico, e o restante é enviado para *offgas* (corrente de purga gasosa) com o objetivo de desconcentrar inertes, principalmente etano, no sistema fase gás. Em campanhas de copolímero randômico o reator fase gás não opera e toda a corrente de topo da coluna é enviada para *offgas*. Quanto maior o teor de propeno contido nesta corrente, menor é a recuperação promovida pela *stripper* e, conseqüentemente, maior a perda de monômero associada. Já em campanhas de homopolímero, o principal objetivo da *stripper* de eteno é especificar a corrente de propeno no fundo da coluna, sendo o topo da coluna retornado como refluxo e os incondensáveis ou excessos de H<sub>2</sub> são purgados para *offgas*.

### 3.2 Parâmetros Operacionais

O gás de alimentação da *stripper* de eteno proveniente dos compressores da área de recuperação de monômeros é resfriado antes de ser alimentado a torre. Qualquer variação da temperatura altera a relação de líquido-gás da corrente de alimentação e afeta a divisão das correntes da *stripper*, com conseqüente modificação do equilíbrio. Deve-se estipular uma faixa ótima, visando uma separação eficiente e minimizando gastos de energia no condensador e refeedor da coluna.

A temperatura de topo afeta o refluxo interno da *stripper* de eteno e, conseqüentemente, afeta a composição do gás de topo. Um aumento na temperatura causa um aumento na porcentagem de propeno e de propano no produto de topo. Reciprocamente, uma diminuição na temperatura causa um refluxo excessivo com possível

inundação da coluna. Deve-se otimizar a operação da coluna de tal maneira que não ocorra perda de propano na corrente de topo, utilizando uma razão de refluxo adequada, evitando gastos excedentes de energia. Já a temperatura de fundo deve ser controlada de modo a assegurar que o resíduo de eteno na fase líquida não retire da especificação o produto de fundo. Uma vez que a pressão da coluna estiver em um valor fixo, a temperatura de fundo sofrerá pequenas variações de acordo com a eteno residual que pode ser detectado pelo cromatógrafo. As correções de temperatura através das vazões de vapor e água para o refervedor e condensador devem ser feitas sabendo que uma diminuição na temperatura de fundo causa um aumento da eteno residual no fundo da coluna, e vice-versa.

A pressão de operação determina a eficiência de separação da coluna. Sob as mesmas condições, uma diminuição da pressão causa um aumento da fração pesada no gás de topo, ou seja, pressões baixas causam o aumento de propano e propano nesta corrente. Por outro lado, pressões baixas dificulta o descarregamento do fundo da coluna.

## 4 Metodologia

### 4.1 Softwares utilizados

A simulação da *stripper* de eteno foi realizada no software IISE (*Industrial Integrated Simulation Environment*), o qual é um simulador em estado estacionário e apresenta as mais importantes operações unitárias presentes nas indústrias químicas. O IISE possui um banco de dados físico e termodinâmico formado por mais de 1200 compostos e dados específicos para água e sistemas complexos. Além disso, os mais recentes modelos termodinâmicos (equações de estado, regras de mistura, modelos de coeficiente de atividade) estão implementados para garantir uma boa representação do comportamento de substâncias puras e misturas.

As variáveis de processo utilizadas neste trabalho foram coletadas através do *software* PI-ProcessBook e o suplemento PI-DataLink para Microsoft Excel. O PI é um sistema de gerenciamento das informações de processo que coleta dados das diversas fontes, armazenando em um banco de dados histórico e disponibilizado estes dados através de gráficos ou planilhas eletrônicas. É uma grande ferramenta no dia-a-dia do engenheiro, visto que através do PI é possível monitorar e analisar dados da planta em tempo real ou ainda rastrear seu histórico. O PI-DataLink é um suplemento para Microsoft Excel através do qual é possível exportar dados do PI na forma de planilha eletrônica, além de outras vantagens, como realizar cálculos com as variáveis de processo.

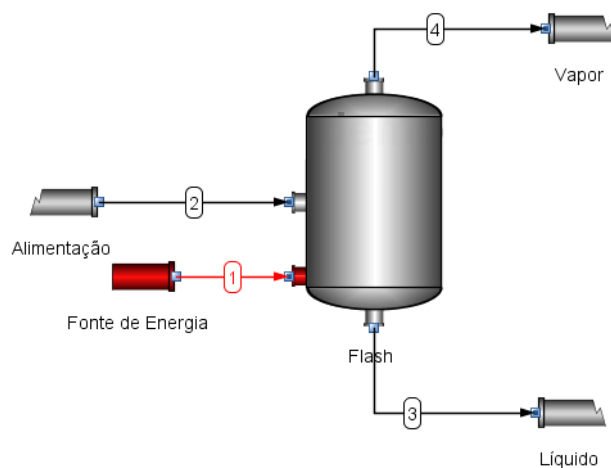
### 4.2 Escolha do Modelo Termodinâmico

Uma parte importante para o início de uma simulação de colunas de destilação é a escolha de um modelo termodinâmico adequado. A termodinâmica irá fornecer as informações para o cálculo das propriedades dos componentes envolvidos bem como para determinar o equilíbrio entre fases. Desta forma, a escolha de um bom modelo termodinâmico é um passo primordial para garantir que a simulação de uma coluna de destilação represente a realidade do processo.

O sistema em estudo deste trabalho é composto por uma mistura de hidrocarbonetos leves e hidrogênio em condições de pressão moderada. Devido as condições de pressão do sistema não é possível aproximar a fase vapor pelo modelo de gás ideal e, conseqüentemente, a Lei de Raoult Modificada não é válida neste caso. Desta forma, devemos escolher uma equação de estado para representar o sistema em questão e uma regra de mistura para estender o uso da equação de estado para uma mistura multicomponente.

. A equação de Peng Robinson, indicada na Equação 2.17, representa de forma satisfatória substâncias apolares ou pouco polares, que é o caso de hidrocarbonetos e gases leves, como hidrogênio. Desta maneira, decidiu-se iniciar as simulações utilizando a equação de Peng Robinson por representar bem o sistema em questão, bastando apenas escolher uma regra de mistura adequada.

A fim de verificar a predição do modelo termodinâmico escolhido, comparou-se dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor com os resultados obtidos a partir da simulação de um vaso de *flash* no simulador IISE, conforme a Figura 4.1. Os dados experimentais de equilíbrio líquido vapor foram retirados do site <https://www.therich.org/research/kdb/hcvle/hcvle.php>, buscando misturas binárias contendo os componentes do sistema em estudo deste trabalho.



**Figura 4.1:** Flowsheet da simulação de um vaso de Flash para determinação do equilíbrio líquido-vapor.

O processo de separação flash é realizado em um único estágio, onde uma mistura sofre queda de pressão ao passar através de uma válvula e, ao entrar no vaso de flash, forma uma mistura íntima de líquido e vapor em equilíbrio termodinâmico. Para simular o vaso de flash, arbitrou-se uma vazão de alimentação de 10 kgmol/h e determinou-se a composição molar de alimentação sendo a média das composições experimentais do líquido e do vapor. Para cada mistura binária, manteve-se constante a temperatura e variou-se a pressão de operação. Uma fonte de energia foi adicionada ao vaso de flash para garantir, independente das condições de alimentação, que dentro do vaso as condições de temperatura e pressão estivessem de acordo com os dados experimentais.

Todas as simulações foram realizadas utilizando a equação de estado de Peng Robinson junto com uma regra de mistura. Foram comparadas duas regras de misturas neste



trabalho. Primeiramente utilizou-se a regra de mistura clássica de van der Waals (VDW), indicada nas Equações 2.18 a 2.20, visto que possuem resultados satisfatórios para misturas apolares. Além desta, utilizou-se a regra de mistura de van der Waals Modificada (VDV H2-HC)

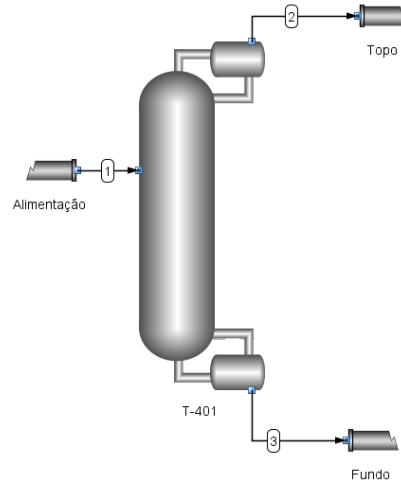
A fim de verificar a predição do modelo escolhido para uma mistura multicomponente, realizou-se o mesmo procedimento de comparação de dados experimentais de equilíbrio líquido vapor com os resultados obtidos a partir da simulação de um flash. Para tanto, utilizou-se os dados experimentais retirados do trabalho de Benhan e Katz (2004) de equilíbrio líquido vapor contendo os seguintes componentes: hidrogênio, metano, eteno, etano, propeno e propano. Os dados experimentais utilizados na comparação da simulação podem ser verificados na Tabela 4.1:

**Tabela 4.1:** Dados experimentais de equilíbrio líquido vapor para o sistema complexo contendo hidrogênio, metano, eteno, etano, propeno e propano (Benhan e Katz, 2004)

Temperatura, °F		0	-100	-100	0	-100
Pressão, lb/sq.in		500	500	500	1,000	1,000
Composição da fase líquida (% molar)	H <sub>2</sub>	1.04	1.34	1.48	2.36	1.97
	H <sub>4</sub>	7.67	14.84	12.77	16.45	17.82
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9.42	9.06	18.23	17.32	17.97
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.07	4.66	4.21	4.02	3.74
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	8.39	7.77	7.07	6.67	6.00
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	68.41	62.33	56.24	53.18	52.50
Composição da fase vapor (% molar)	H <sub>2</sub>	38.28	65.79	68.60	46.93	77.26
	CH <sub>4</sub>	31.37	30.45	25.45	35.18	19.66
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8.56	2.00	4.06	9.64	2.09
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.44	0.65	0.60	1.73	0.38
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.63	0.26	0.24	0.86	0.10
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	15.72	0.85	1.05	5.66	0.51

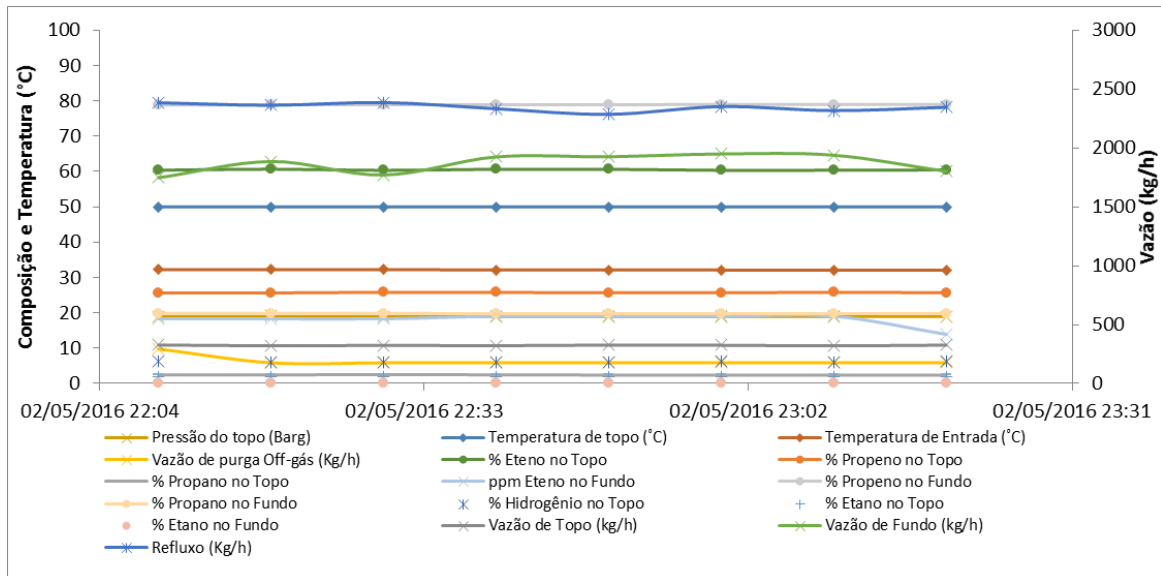
### 4.3 Simulação da *Stripper* de Eteno

A simulação da *stripper* de eteno foi iniciada com base em dados de projeto da planta retirados do PDP (*Process Design Package*) do processo. Verificou-se o balanço de massa de projeto e as condições de operação, tais como: temperatura, pressão e composição de alimentação, temperatura de topo e fundo da coluna, pressão de operação da coluna, perda de carga e vazão de refluxo. Para validação, simulou-se apenas a coluna de destilação com condensador parcial, ignorando a divisão da corrente de topo e fundo para envio de offgás e propeno grau químico de retorno, respectivamente, conforme a Figura 4.2:



**Figura 4.2:** Diagrama de processo da simulação da *stripper* de eteno no simulador IISE

Para realização da simulação, as seguintes variáveis de processo foram especificadas: vazão, frações molares, temperatura e pressão de alimentação, refluxo, vazão molar de destilado, pressão de topo e queda de pressão ao longo da coluna. Após validada a simulação com dados de projeto, realizou-se uma segunda validação utilizando dados reais da planta. As variáveis de processo foram coletadas períodos estáveis de operação durante campanha de copolímero heterofásico. Um período coletado pode ser verificado na Figura 4.3:



**Figura 4.3:** Variáveis do processo durante campanha de copolímero heterofásico para validação da simulação da *stripper* de eteno.

Para validar a simulação com dados reais de processo os seguintes passos e considerações foram feitos:

- Realizou-se um balanço de massa na coluna a fim de descobrir a composição de alimentação, visto que a coluna possui analisadores na corrente de topo e fundo, mas não na alimentação;

- Os analisadores de composição da coluna entregam as composições em % molar, com exceção da composição de eteno na corrente de fundo. Devido a isso, transformou-se esta composição em % molar antes de iniciar o balanço de massa;
- Devido a pequenos erros nos analisadores, realizou-se normalização dos % molares de composição, através das seguintes relações:

$$x_{i,n} = \frac{x_{i\text{ medido}}}{\sum x_{i\text{ medido}}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$y_{i,n} = \frac{y_{i\text{ medido}}}{\sum y_{i\text{ medido}}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Onde  $x_{i,n}$  e  $y_{i,n}$  são os percentuais molares normalizados a partir das composições medidas. As variáveis de processo que foram utilizadas na simulação podem ser verificadas na Tabela 4.2: Após validação das simulações, uma análise de operação da *stripper* de eteno foi realizada a fim de otimizar sua operação, reduzindo o consumo energético e obtendo uma separação eficiente dos componentes.

**Tabela 4.2:** Dados de processo utilizados na simulação da *stripper* de eteno em campanha de copolímero heterofásico.

Vazão de Alimentação (Kgmol/h)	54,97	Estágios	31
Hidrogênio (% molar)	1,24%	Estágio de alimentação	10
Etano (% molar)	0,41%	Temperatura de Alimentação (°C)	32,15
Eteno (% molar)	12,28%	Pressão de Topo (bar)	20,02
Propano (% molar)	16,62%	Razão de Refluxo	7,10
Propeno (% molar)	69,46%		

A fim de quantificar a vazão de vapor utilizada no refeedor da coluna, utilizou-se o consumo energético do refeedor na simulação em conjunto com a entalpia do vapor condensante nas condições reais da planta, da seguinte forma

$$\dot{m}_{\text{vapor}} = \frac{E}{h_{fg}} \quad (4.3)$$

Onde  $m_{\text{vapor}}$  é a vazão de vapor em kg/h, E é o consumo energético no refeedor em kJ/h e  $h_{fg}$  é a entalpia do vapor condensante nas condições do limite de bateria da planta (6 bar e 160 °C), ou seja, 2082,6 kJ/Kg. A fim de otimizar as condições de operação da *stripper* de eteno, utilizou-se uma ferramenta do simulador IISE para minimizar uma função que considera quantidade de propeno perdida na corrente de *offgas* e consumo de vapor para o refeedor. Vale ressaltar que as duas parcelas da função objetivo são opostas, ou seja, diminuindo a vazão de vapor para o refeedor, aumenta-se a quantidade de propeno perdida no topo da coluna.

$$\text{Função}_{\text{objetivo}} = m_{\text{offgas}} \cdot w_{\text{prop}} \cdot P_{\text{prop}} + m_{\text{vapor}} \cdot P_{\text{vapor}} \quad (4.4)$$

Onde:

$m_{\text{offgas}}, m_{\text{vapor}}$  = vazão mássica de offgás e vapor para o refeedor

$w_{\text{prop}}$  = fração mássica de propeno no topo da coluna

$P_{prop}, P_{vapor}$  = preços de propeno e vapor

## 5 Resultados e Discussões

### 5.1 Modelo Termodinâmico

Dados experimentais de equilíbrio líquido vapor de misturas binárias contendo os componentes do sistema em estudo foram comparados com a simulação de um vaso de flash, a fim de estabelecer os resultados de equilíbrio líquido vapor de diferentes modelos termodinâmicos. Pode-se verificar os resultados obtidos utilizando a equação de Peng Robinson com duas diferentes regras de misturas nas Figuras 5.1 a 5.4, bem como os erros entre os modelos e os dados experimentais nas Tabelas 5.1 a 5.4:

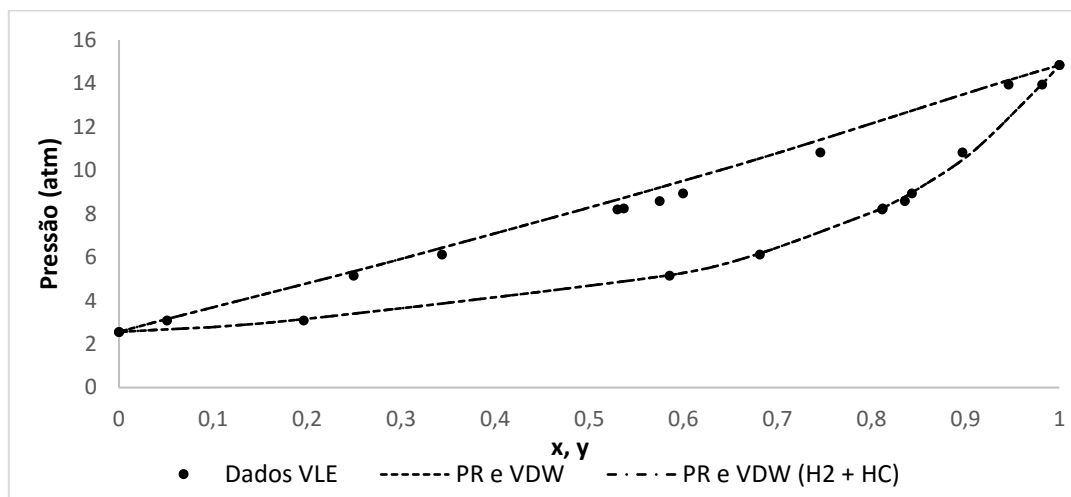
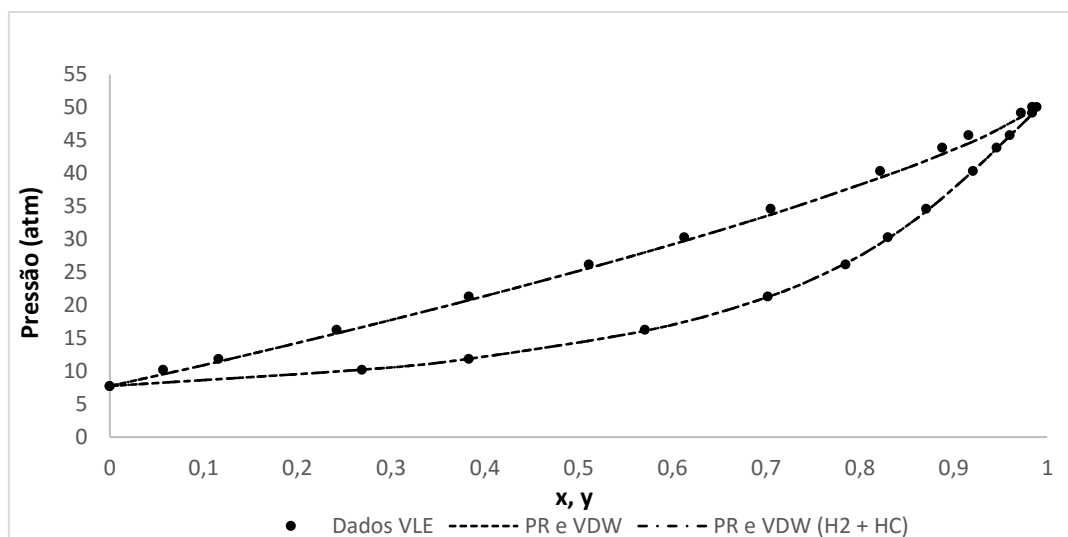


Figura 5.1: Equilíbrio líquido vapor para a mistura binária etano propano a -17,8 °C.

Tabela 5.1: Erros entre as frações molares dos modelos e dos dados experimentais para a mistura binária etano propano a -17,8 °C.

Pressão (atm)	PR e VDW		PR e VDW (H2 + HC)	
	x	y	x	y
2,56	0,000	0,000	0,000	0,000
3,08	-0,018	-0,015	-0,006	-0,015
5,14	-0,026	-0,005	-0,018	-0,005
6,12	-0,037	-0,004	-0,026	-0,004
8,20	-0,042	-0,002	-0,037	-0,002
8,23	-0,051	-0,002	-0,042	-0,002
8,58	-0,047	-0,009	-0,051	-0,009
8,93	-0,044	-0,002	-0,047	-0,002
10,82	-0,016	0,010	-0,044	0,010
13,94	0,000	-0,001	-0,016	-0,001
14,83	0,000	0,000	0,000	0,000



**Figura 5.2:** Equilíbrio líquido vapor para a mistura binária eteno propeno a 10,07 °C.

**Tabela 5.2:** Erros entre as frações molares dos modelos e dos dados experimentais para a mistura binária eteno propeno a 10,07 °C.

Pressão (atm)	PR e VDW		PR e VDW (H2 + HC)	
	x	y	x	y
7,74	0,000	0,000	0,000	0,000
10,22	0,022	0,000	0,022	0,000
11,87	0,013	0,000	0,013	0,000
16,30	0,017	0,006	0,017	0,006
21,34	0,016	0,002	0,016	0,002
26,18	0,014	-0,002	0,014	-0,002
30,31	0,013	0,002	0,013	0,002
34,64	0,020	0,003	0,020	0,003
40,37	0,020	0,000	0,020	0,000
43,90	0,017	0,001	0,017	0,001
45,81	0,020	0,001	0,020	0,001
49,18	0,008	0,001	0,008	0,001
50,06	0,003	0,001	0,003	0,001

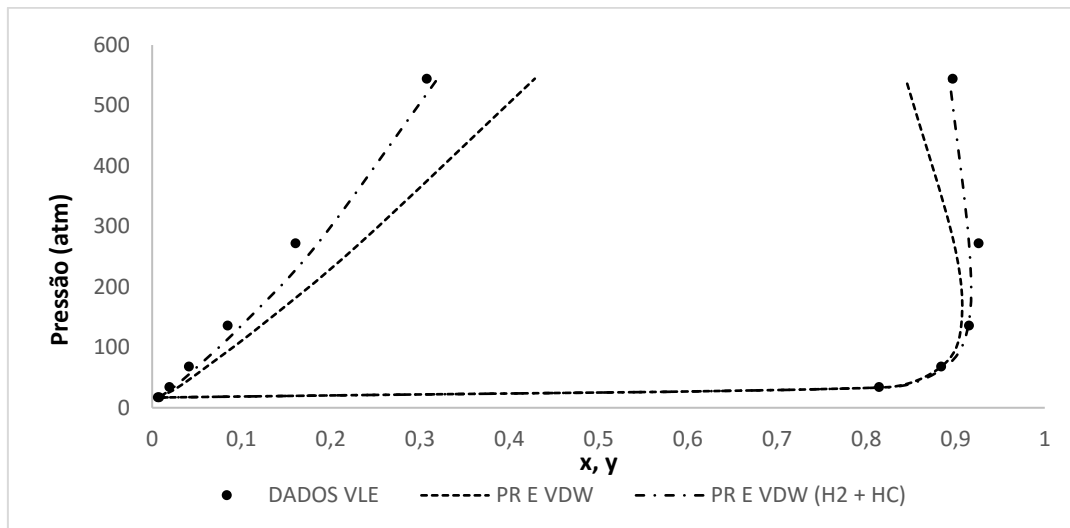


Figura 5.3: Equilíbrio líquido vapor para a mistura binária hidrogênio eteno a  $-73,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 5.3: Erros entre as frações molares dos modelos e dos dados experimentais para a mistura binária hidrogênio eteno a  $-73,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Pressão (atm)	PR e VDW		PR e VDW (H2 + HC)	
	x	y	x	y
17,01	0,009	0,009	0,005	0,012
34,02	0,037	0,000	0,009	0,005
68,05	0,072	-0,009	0,015	-0,001
136,09	0,121	-0,028	0,025	-0,011
272,18	0,000	-0,053	0,012	-0,004
544,37	0,000	0,000	0,000	0,000

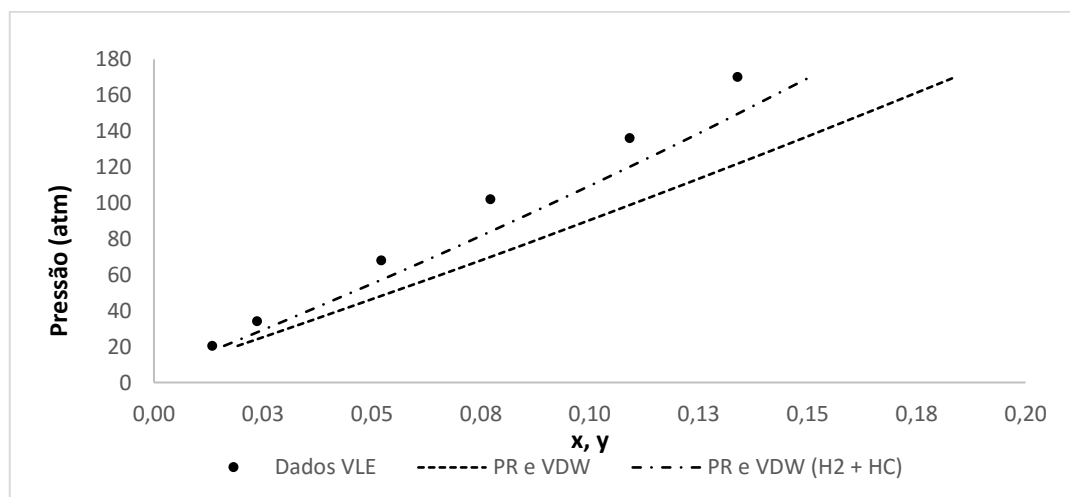


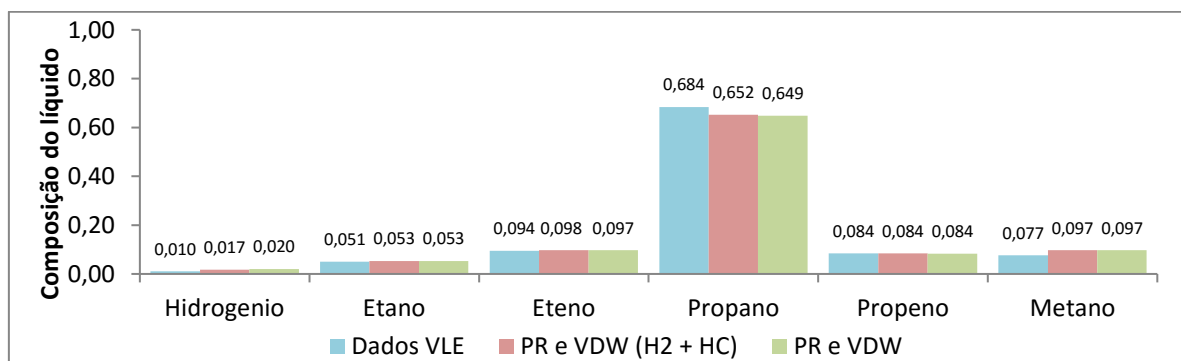
Figura 5.4: Equilíbrio líquido vapor para a mistura binária hidrogênio propano a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Tabela 5.4:** Erros entre as frações molares dos modelos e dos dados experimentais para a mistura binária hidrogênio propano a 0 °C.

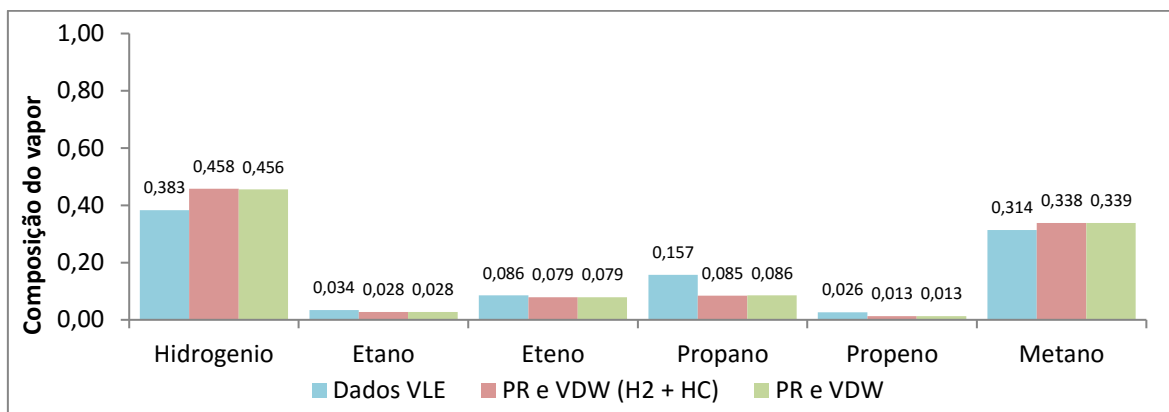
	PR e VDW	PR e VDW (H2 + HC)
Pressão (atm)	x	y
20,41	0,006	0,003
34,02	0,012	0,006
68,05	0,023	0,010
102,07	0,035	0,016
136,09	0,040	0,014
170,12	0,050	0,017

As Figura 5.2 representam o equilíbrio líquido vapor de misturas binárias contendo apenas hidrocarbonetos, enquanto as Figuras 5.3 e 5.4 contêm hidrogênio em equilíbrio com um hidrocarboneto. Verificou-se através da análise destes resultados que, para misturas contendo apenas hidrocarbonetos, ambos os modelos resultam nos mesmos valores para o equilíbrio líquido vapor. Para as misturas contendo hidrogênio, os modelos possuem resultados diferentes quando comparados com os dados experimentais, sendo que o modelo utilizando a equação de Peng Robinson com a regra de mistura de van der Waals modificada (H2-HC) apresentou resultados mais próximos dos dados experimentais. Esta análise está de acordo com o esperado, visto que a regra de mistura H2-HC possui uma modificação do parâmetro de interação binária entre hidrogênio e hidrocarbonetos, a fim de aprimorar a predição do equilíbrio líquido vapor para misturas entre estes componentes.

Uma comparação similar pode ser verificada nas Figuras 5.5 e 5.6 para uma mistura complexa contendo todos os componentes presentes no sistema em estudo deste trabalho e metano. Os dados experimentais estão indicados na Tabela 4.1. Verificou-se que ambos os modelos possuem um comportamento similar, mas optou-se por seguir neste trabalho utilizando o modelo de Peng Robinson junto com a regra de mistura de van der Waals modificada devido a maior aproximação do modelo aos dados experimentais, principalmente a verificada nos resultados com misturas binárias.



**Figura 5.5:** Composição do líquido em condições de equilíbrio líquido vapor de uma mistura complexa contendo hidrogênio, etano, eteno, propano, propeno e metano a 34 atm e -17,78 °C



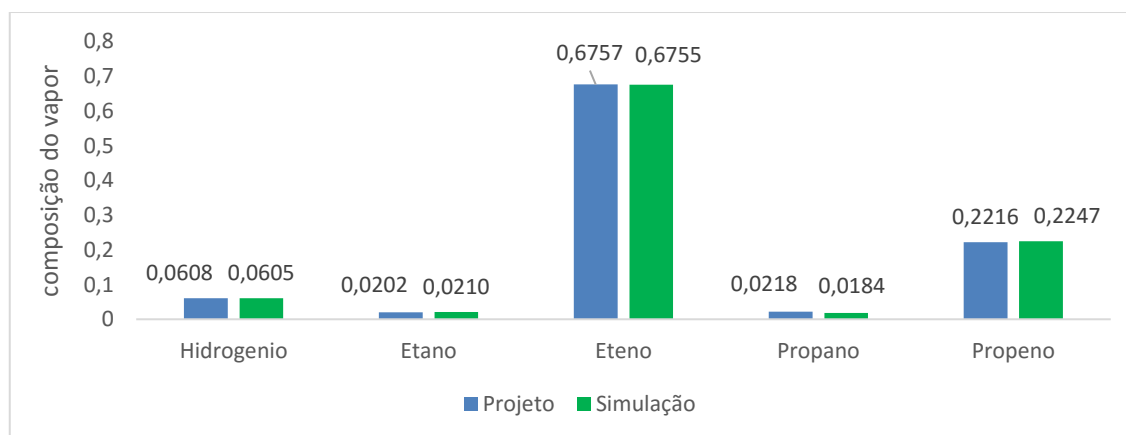
**Figura 5.6:** Composição do vapor em condições de equilíbrio líquido vapor de uma mistura complexa contendo hidrogênio, etano, eteno, propano, propeno e metano a 34 atm e -17,78 °C

## 5.2 Validação da Simulação da *Stripper* de Eteno

A validação da simulação da *stripper* de eteno foi realizada primeiramente com dados de projeto da planta. Uma comparação entre as composições de topo e fundo da coluna obtidas com a simulação e dados de projeto pode ser verificada nas Figuras 5.7 e 5.8:



**Figura 5.7:** Comparação da composição (fração molar) da corrente de fundo da *stripper* de eteno entre dados de projeto e a simulação



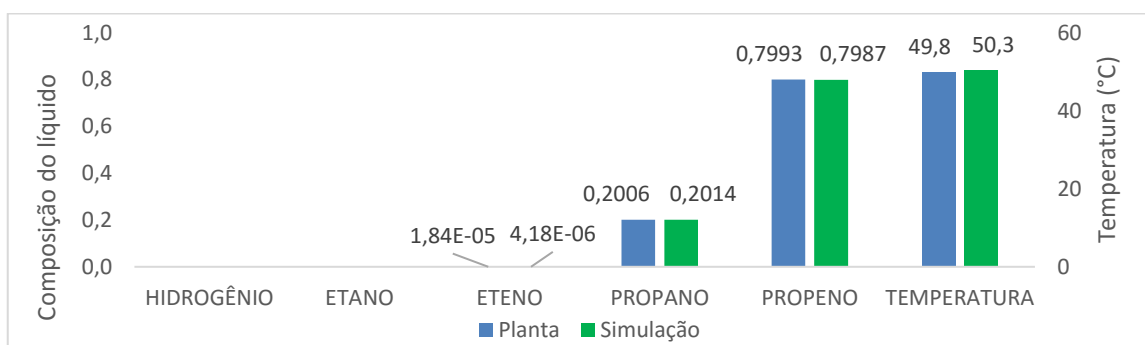
**Figura 5.8:** Comparação da composição (fração molar) da corrente de topo da *stripper* de eteno entre dados de projeto e a simulação



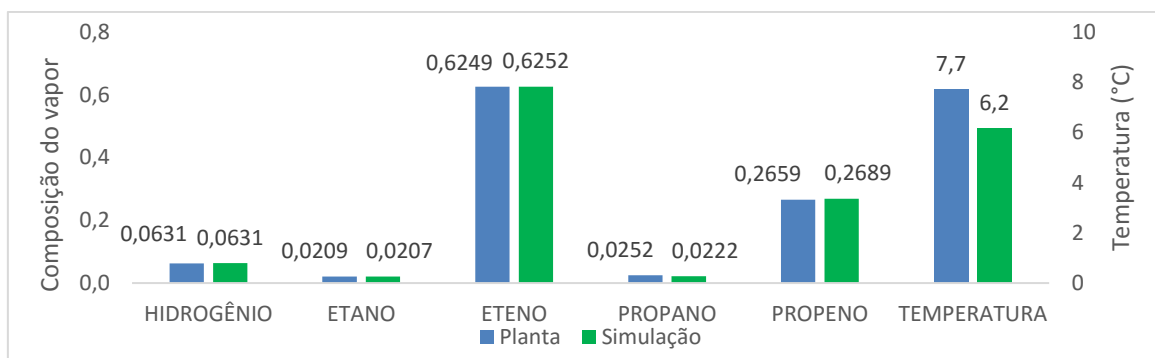
Através destes resultados verificou-se que o modelo termodinâmico utilizado representa satisfatoriamente o sistema em estudo, visto os pequenos erros obtidos. Outra validação foi realizada utilizando dados reais de planta em campanha de copolímero heterofásico.

As mesmas comparações realizadas com dados de projeto foram feitas com os dados reais do processo, as quais podem ser verificadas nas Figuras 5.9 e 5.10. Além das composições das correntes de topo e fundo, comparou-se as temperaturas destas correntes, visto que é outro bom indicador para a validação das simulações, já que é uma variável calculada pelo simulador e dependente do modelo termodinâmico escolhido. Realizou-se uma correção na razão de refluxo para ajustar a composição de eteno no fundo da coluna e a quantidade de vapor gasta no refeedor, visto que os medidores de vazão da corrente de refluxo são Vortex e possuem baixa confiabilidade, além da coluna apresentar um comportamento instável. O ajuste realizado na razão de refluxo foi de 7.1 para 4.1, a partir do qual foi possível ajustar teor de eteno no fundo da coluna e vazão de vapor para o refeedor mais próximos do real.

Verificou-se através das comparações que a simulação representa de forma satisfatória, além das condições de projeto da planta, as condições reais do processo. Observou-se que os erros em comparação com os dados reais de processo das temperaturas de topo foram maiores do que as de fundo, provavelmente devido a maior concentração de hidrogênio no topo da coluna, erros que também foram verificados nas comparações do equilíbrio líquido vapor com dados experimentais.



**Figura 5.9:** Comparação da composição (fração molar) da corrente de fundo da *stripper* de eteno entre dados reais da planta durante campanha de copolímero heterofásico e a simulação.



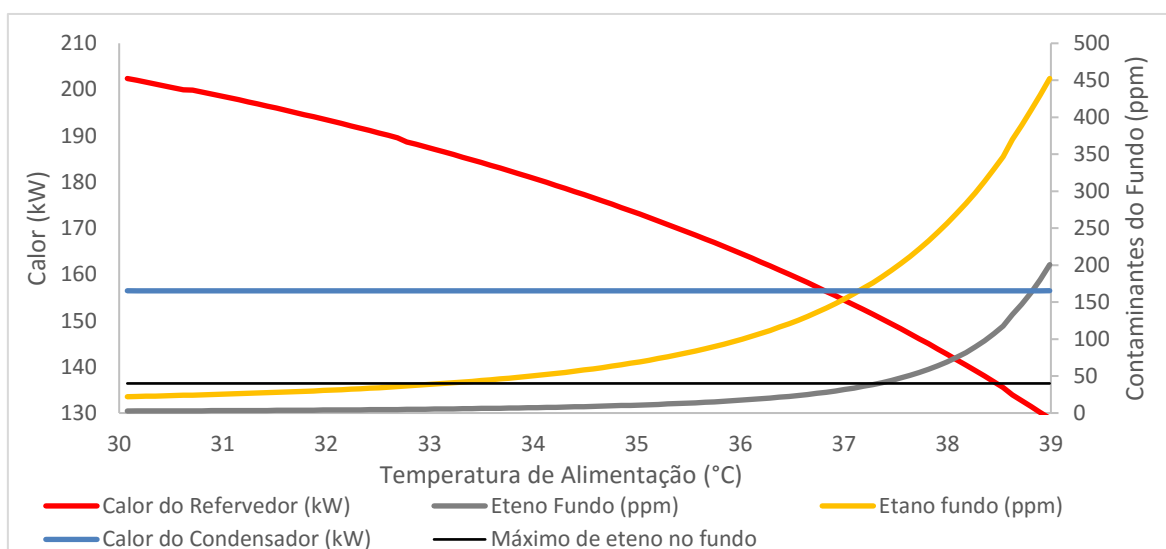
**Figura 5.10:** Comparação da composição (fração molar) da corrente de topo da *stripper* de eteno entre dados reais da planta durante campanha de copolímero heterofásico e a simulação

### 5.3 Simulação e Análise de Operação

#### 5.3.1 Simulação

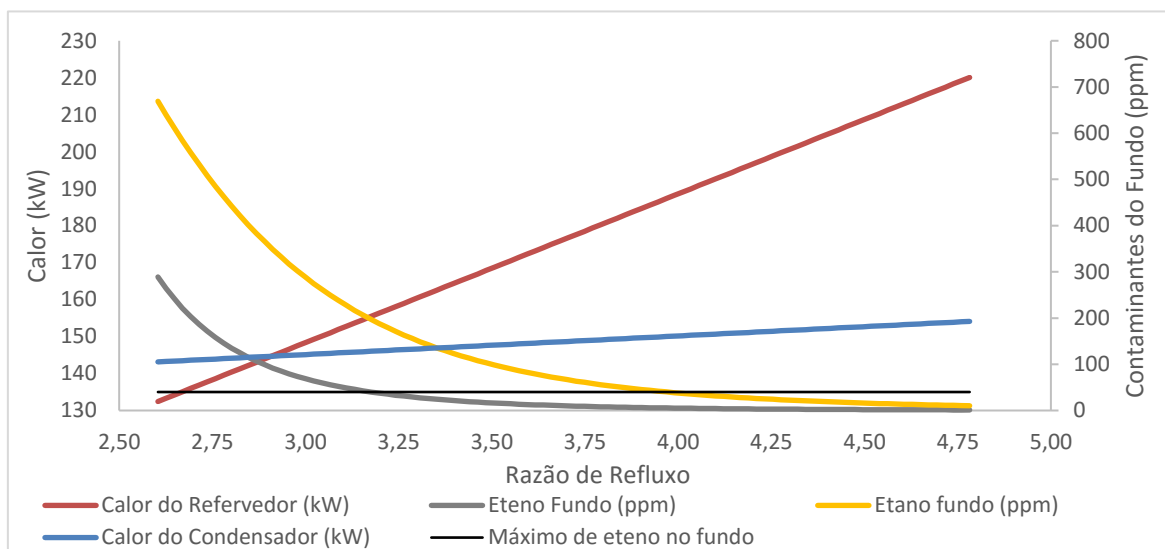
Para analisar a operação da *stripper* de eteno estudou-se o impacto que algumas variáveis do processo possuem em relação a outras que podem modificar a eficiência do mesmo. Primeiramente, variou-se a temperatura de alimentação e analisou-se o impacto nos calores trocados no refeedor, condensador e nas composições de eteno e etano no fundo da coluna, visto que são contaminantes. Conforme pode-se observar na Figura 5.11, quanto menor o resfriamento da corrente de alimentação, menor é o calor necessário no refeedor da coluna, mas o teor de contaminantes na corrente aumenta.

Na condição de alimentação do período analisado, ou seja, 32°C, a pureza da corrente de fundo é elevada e resulta em um maior consumo energético do que o necessário. É possível observar que acima de 37,5°C o teor de contaminantes aumenta rapidamente, passando do limite de especificação no caso do eteno, sendo esta portanto uma faixa instável de operação. Uma temperatura de alimentação adequada seria em torno de 37°C, pois ocorre um consumo energético em relação a operação no período analisado e garante-se a especificação da corrente de fundo em relação ao teor de eteno. A corrente de fundo retorna ao processo para os reatores tipo *loop* e o envio de eteno causaria a copolimerização nestes reatores, alterando as propriedades finais do produto desejado. Uma composição em torno de 40 ppm de eteno no fundo foi considerada com base na operação de outra planta de polipropileno e levando em consideração uma margem de segurança, visto que no processo esta composição varia em condições estáveis de operação. Analisou-se um período estável de operação da *stripper* de eteno e verificou-se que o desvio padrão da composição de eteno no fundo da coluna é em torno de 15 ppm.



**Figura 5.11:** Calores trocados no condensador e refeedor e composição de eteno e etano no fundo da coluna em função da temperatura de alimentação da coluna

Outra variável do processo relevante no estudo de redução do consumo energético em colunas de destilação é a razão de refluxo. Em muitas situações pode-se reduzir a razão de refluxo mantendo a pureza do produto dentro do patamar desejável, reduzindo desta forma o consumo energético em processos de separação. Na Figura 5.12 pode-se observar o impacto da variação da razão de nas condições do período coletado. Verificou-se que com uma razão de refluxo abaixo de 3,2 a corrente de fundo perde sua especificação, já que o teor de eteno ultrapassa 40 ppm.

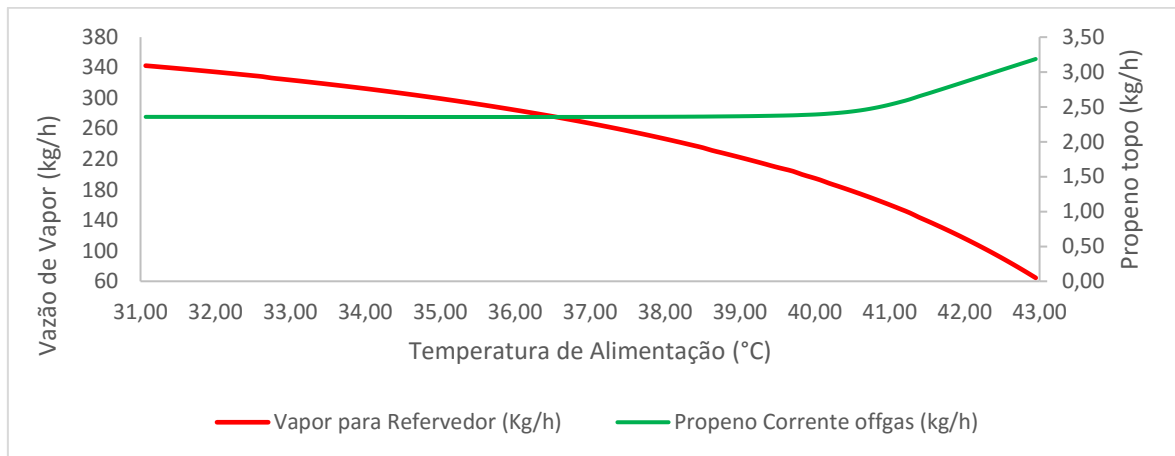


**Figura 5.12:** Calores trocados no condensador e refeedor e composição de eteno e etano no fundo da coluna em função da razão de refluxo

### 5.3.2 Otimização

A ferramenta de otimização do simulador IISE foi utilizada a fim de minimizar o consumo de vapor no refeedor alterando a temperatura de entrada e razão de refluxo. Considerou-se uma função objetivo utilizando as quantidades e preços de propeno e vapor para o refeedor, além de uma restrição de 40 ppm de eteno no máximo permitido na corrente de fundo da coluna. Na ferramenta do simulador buscou-se minimizar a função objetivo indicada na Equação 4.4.

Verifica-se que, reduzindo a vazão de vapor para o refeedor da coluna ao aumentar a temperatura de alimentação, aumenta a quantidade de propeno separado no topo, o que não é desejável, visto que parte desta corrente é enviada para *offgas*. Desta forma, ao economizar em vapor perdemos em propeno, já que o preço da corrente de *offgás* é mais barata e, ao enviar propeno para *offgás*, deixamos de recuperá-lo ao processo. A variação da vazão mássica de propeno na corrente de *offgas* em função da temperatura de alimentação da coluna pode ser verificada na Figura 5.13:



**Figura 5.13:** Variação de propeno na corrente de offgás com a variação da temperatura de alimentação da coluna

Para o período analisado, a vazão para offgás era de 6,37 Kg/h. A partir da otimização realizada, verificou-se que as condições ótimas de operação, considerando mesma pressão e vazões de alimentação, topo e fundo, seriam com uma temperatura de alimentação de 38,5 °C e razão de refluxo 4,4 (No período analisado, eram 32,15°C e 4,1). Estas alterações na operação da *stripper* de eteno possibilita uma redução da vazão de vapor para o refervedor de 333 kg/h para 258 kg/h, ou seja, 22% de consumo energético, sem perder a especificação da corrente de fundo (40 ppm após a otimização). Além de garantir a especificação do fundo, as novas condições de temperatura e refluxo são as condições em que se perde a menor quantidade possível de propeno para o topo com o menor consumo energético.

## 6 Conclusões e Trabalhos Futuros

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo da *stripper* de eteno inserida no processo de produção de polipropileno, analisando alguns dos parâmetros de operação e fazendo uma otimização a fim de reduzir o consumo energético. Dois parâmetros de operação que afetam o consumo energético da coluna são a razão de refluxo e a temperatura de alimentação. Alterações nas faixas destes parâmetros foram realizadas, verificando o impacto nas especificações das correntes da coluna.

O primeiro passo realizado neste trabalho foi um estudo prévio para a escolha do modelo termodinâmico adequado. Foram feitas comparações entre a equação de estado Peng Robinson com a regra de mistura de van der Waals e van der Waals modificado, verificando quais modelos mais se aproximavam de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. Para mistura contendo apenas hidrocarbonetos, ambos os modelos resultaram nos mesmos valores para o equilíbrio líquido vapor. Já para as misturas contendo hidrogênio, os modelos resultaram em valores diferentes entre si, sendo que o modelo utilizando a equação de Peng Robinson com a regra de mistura de van der Waals modificada (H<sub>2</sub>-HC) apresentou resultados mais próximos dos dados experimentais. Está maior proximidade do modelo utilizando a regra de mistura de van der Waals modificado aos dados experimentais está de acordo com o esperado, visto que a modificação da regra de mistura está relacionada justamente ao componente hidrogênio.

As simulações foram validadas com dados de projeto da coluna e com dados reais de operação em produção de copolímero heterofásico. As simulações apresentaram resultados de composições e temperaturas de topo e fundo muito próximos dos dados de projetos e da operação real da coluna, significando que o modelo termodinâmico escolhido representa de forma satisfatória o comportamento da coluna. Para a validação da simulação utilizando dados reais de planta, entretanto, realizou-se um ajuste na vazão de refluxo da coluna a fim de adequar o teor de eteno no fundo da coluna e a quantidade de vapor alimentada ao refeedor. O ajuste na razão de refluxo possibilitou o ajuste destes dois parâmetros e este foi necessário devido à grande instabilidade da coluna e baixa confiabilidade dos medidores de vazão, que são do tipo vórtex.

Verificou-se que a partir da análise da *stripper* de eteno que a coluna estava operando com uma temperatura de alimentação baixa, o que resulta em um maior consumo de água gelada no trocador de calor que antecede a coluna para resfriar a corrente, além de um maior consumo de vapor no refeedor da coluna, visto que com maiores temperaturas de alimentação o consumo de vapor no refeedor é menor. Entretanto, quanto maior a temperatura de alimentação, maior a quantidade de eteno separado no fundo da coluna. Além disso, analisou-se a razão de refluxo e verificou-se que, nas mesmas condições de operação dos demais parâmetros, a razão de refluxo poderia ser reduzida sem perder a especificação da corrente de fundo da coluna, a qual retorna para o processo.

Por último, realizou-se uma otimização da operação da coluna a partir de uma função contendo as vazões de propeno perdida para a corrente de offgás e vapor para o refeedor. Verificou-se que, nas mesmas condições de pressão e vazões de alimentação, topo e fundo, o ponto ideal de operação é nas condições de 38,5°C e razão de refluxo de 4,4. Nestas condições, é possível manter a especificação da corrente de fundo com relação a quantidade de eteno e economizar 75 kg/h de vapor. Além disso, neste ponto perde-se a

menor quantidade de propeno para a corrente de offgás, o que é desejável, visto que retornará uma maior quantidade ao processo

Para trabalhos futuros, primeiramente poderia ser aplicado os novos valores de operação da stripper de eteno em uma campanha real de copolímero heterofásico, verificando o consumo energético. Além disso, pode-se otimizar a *stripper* de eteno em outros períodos de produção, como em copolímeros randômicos. A coluna não foi projetada para operar na produção desta família, mas, para aumentar a eficiência de separação do processo, passou a operar desde 2015. Em copolímeros randômicos parte da corrente de fundo é vendida como propeno retorno e verificou-se que esta corrente está fora de especificação. Entretanto, pela falta de confiabilidade nos cromatógrafos durante produção desta família, não foi possível obter as condições de alimentação da coluna para a simulação. Portanto, é necessário um estudo maior para validação da simulação e otimização da coluna nestes outros períodos.

## 7 Referências

- ABREU, C. R. DE A.; CABRAL, V. F.; MARTINS, L. S. F.; et al. **Termodinâmica e Simulação Molecular**. Rio de Janeiro: E-papper, 2005.
- BENHAN, A. L.; KATZ, D. L. Vapor-liquid Equilibria for Hydrogen-liquid Hydrocarbon Systems at Low Temperatures. **AIChE Journal**, v. 3, n. 1, p. 33–36, 2004.
- DUFAL, S.; PAPAIOANNOU, V.; SADEQZADEH, M.; et al. Prediction of thermodynamic properties and phase behavior of fluids and mixtures with the SAFT- $\gamma$  Mie group-contribution equation of state. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 59, n. 10, p. 3272–3288, 2014.
- ENGELIEN, H. K.; SKOGESTAD, S. Minimum energy diagrams for multieffect distillation arrangements. **AIChE Journal**, v. 51, n. 6, p. 1714–1725, 2005.
- EPE. **Balanco Energético Nacional**. Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2015.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf)>. Acesso em: 2 jun. 2016.
- FORBES, R. J. **A short History of the Art of Distillation**. [s.l.] Leiden, Netherlands, 1948.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; et al. **Princípios de Operações Unitárias**. 2. ed. [s.l.] LTC, 1982.
- GRAY, R. D.; HEIDMAN, J. L.; SPRINGER, R. D.; et al. VLE predictions for multicomponent H<sub>2</sub> systems with cubic equations of state. **Gas Process. Assoc., Proc. 64th Annu. Conv.**, p. 289–298, 1985.
- HILL, D.; JUSTICE, F. C. Understand Thermodynamics to Improve Process Simulations. **AIChE Journal**, n. December, 2011.
- HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 70, n. 2-3, p. 251–265, 1991.
- HUMPHREY, J. L.; SEIBERT, A. F. New horizons in distillation. **Chemical engineering**, v. 99, n. 12, p. 86–98, [s.d.].
- KARIAN, H. G. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. 2. ed. Michigan, USA: Marcel Dekker, New York, 2003.
- KING, C. J. **Separation Processes: Second Edition**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1980.
- KISTER, H. Z. **Distillation design**. New York: McGraw-Hill, 1992.
- MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene**. [s.l.] Elsevier, 1998.
- QUENTAL, A. C. **Blendas de polietileno linear de baixa densidade e poli (PROPENO-co-ETENO-co-1-BUTENO)**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2000.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da**

**Engenharia Química**. 7. ed. [s.l.] LTC, 2007.

STAUDT, P. B. **Nova Equação Cúbica de Estado Para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Complexas Envolvendo Polímeros e Óleos**. Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

TELEMACO, E. DE P. **Degradação Fotoquímica de Efluentes Industriais Contendo Polipropileno e Isoniazida**. Natal, RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

VIDAL, J. Mixing rules and excess properties in cubic equations of state. **Chemical Engineering Science**, v. 33, n. 6, p. 787–791, 1978.

VOUSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng–Robinson Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 19, p. 6238–6246, 2004.