



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



Simulação de uma Planta Piloto de Polimerização Fase Gás em Modo Condensado sem adição de Agente Condensante Inerte

Mariana Marques Bonetto

Orientador: Prof^ª Dr^ª Paula Bettio Staudt

Coorientador: Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares

Porto Alegre, RS

2019

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 O Polietileno	3
2.1.1 Polietileno de Baixa Densidade Linear	5
2.2 Processos Produtivos	6
2.3 Tecnologia Spherilene	7
2.4 Modo Condensado	10
3 Metodologia	14
3.1 Estudo de Caso: descrição do sistema	14
3.2 Primeira Etapa: Simulações Parciais	17
3.2.1 Trocador de Calor B	19
3.2.2 Trocador de Calor A	20
3.2.3 Compressor	20
3.3 Segunda Etapa: simulação da linha de reciclo	21
3.4 Cálculos de obtenção da carga da planta	21
4 Resultados	23
4.1 Validação da simulação do sistema	23
4.2 Alteração nas condições de processo	23
4.2.1 Pressão e temperatura da água de resfriamento	23
4.2.2 Pressão na obtenção de condensado	24
4.2.3 Influência do tipo de comonômero	25
4.2.4 Temperatura de entrada do reator	26
4.2.5 Avaliação do aumento da produção da planta	27
4.3 Injeção de propano líquido no fundo do reator	29
4.3.1 Efeito da injeção de propano líquido na produção	29
4.3.2 Efeito da pressão com a injeção de propano líquido	30
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	32
6 Referências Bibliográficas	33
7 Anexos	35

Agradecimentos

À minha família. Obrigada por todo o amor e apoio que recebi por toda a minha vida. Pai, Mãe, Leti. Não tenho palavras para descrever o que representam para mim. Sou apenas gratidão por ter vocês na minha vida. Amo do fundo do meu coração. Minha conquista também é de vocês!

Ao meu namorado Matheus. Meu porto seguro, que segurou a minha mão em todos os momentos que mais precisei. Que vive a vida comigo, e deixa tudo mais leve. A ti, todo meu amor.

À equipe da Braskem. Por terem me proporcionado um ambiente de trabalho de muito aprendizado e crescimento, e por confiarem no meu potencial e terem me desafiado com este trabalho. Obrigada, equipe das Plantas Piloto, por fazerem do meu estágio uma experiência enriquecedora.

Aos meus orientadores, Paula e Rafael, por aceitarem me auxiliar e me apoiar durante todo o tempo desse trabalho. Admiro muito o profissionalismo de vocês, e espero que muitos alunos ainda tenham o privilégio de conviver com professores tão excelentes.

Aos amigos que a UFRGS me deu. Essa jornada não foi fácil, mas se tornou muito mais leve com a presença de vocês. Por todos os lugares que passei tive pessoas que me acompanharam, e isso fez toda a diferença. Vocês são presentes que vou levar da universidade para a vida.

A todas as demais pessoas que de alguma maneira tem um significado especial na minha vida.

Muito obrigada!

Resumo

Devido a sua elevada aplicabilidade, o PE é o polímero com maior produção atualmente. O processo predominante para a produção de polietileno (PE) ocorre em reatores fase gás de leito fluidizado. Dos processos fase gás existentes, a tecnologia Spherilene se destaca por possuir um dos melhores índices de segurança quando comparada às demais, emissões minimizadas de hidrocarbonetos e a ausência de subprodutos de reação. Porém, devido à elevada natureza exotérmica da reação, a taxa de produção de polímero é limitada pela quantidade de calor que é capaz de ser removida continuamente no interior do reator pela fase gasosa. Estudos indicam que a alimentação de uma fração líquida no fundo do reator é capaz de absorver uma quantidade significativa de calor da reação devido ao calor latente envolvido na vaporização do líquido, o qual deu nome à operação em modo condensado. Atualmente, a obtenção de uma fração de condensado no gás de reciclo da planta se dá através da adição de um Agente Condensante Inerte (ICA), responsável por aumentar a capacidade calorífica do gás e, conseqüentemente, a troca térmica interna no reator. O objetivo principal deste trabalho foi estudar a possibilidade de alternar o modo de operação de um reator piloto de polimerização, do modo seco para o modo condensado, sem a adição de ICA, a fim de prevenir contaminação da mistura reacional com novos componentes e atender a demanda atual da empresa. Foram realizadas simulações do sistema de reciclo no simulador iiSE, o qual apresentou erros inferiores a 2% em relação à produção da planta, quando comparado com dados reais. Com a validação da simulação, foram avaliadas duas possibilidades de condensação: a modificação direta das condições da corrente gasosa e a injeção de propano líquido no fundo do reator. Observou-se um aumento de produção de polímero apenas com a redução da temperatura do gás de reciclo (sem condensado). Também foi possível obter uma condição de modo condensado, porém, neste caso, a produção da planta deveria ser maior do que a capacidade do sistema, impossibilitando a sua operação. Porém, a alimentação de propano líquido diretamente na seção reta do reator apresentou resultados muito satisfatórios, tanto em relação a quantidade de propano necessária, quanto para o seu efeito na produção. A adição de 5 kmol/h de propano líquido aumentou a produção em torno de 40 %, enquanto que a adição de 11 kmol/h tem a capacidade de dobrar a carga da planta.

Palavras-chave: polimerização, modo condensado, agente condensante inerte, propano líquido.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Estrutura química do polietileno. Retirado de (Peacock, 2000).	3
Figura 2.2: Polímeros produzidos em 2015, em milhões de toneladas. Adaptado de: The Conversation, CC-BY-ND. (Acessado em 18/04/2019)	4
Figura 2.3: Diferentes estruturas observadas para o PE devido às ramificações presentes. (a) PEBD, (b) PEBDL, (c) PEAD. Fonte: Adaptado de (Coutinho, Mello e Santa Maria, 2005)	4
Figura 2.4: Consumo de PEBDL por região, no ano de 2016.	6
Figura 2.5: Comparação entre a capacidade de produção dos processos, mostrando a versatilidade do processo fase-gás. Fonte: (Xie <i>et al.</i> , 1994).	7
Figura 2.6: Produção global de polietileno em fase gás, e em solução, ao longo dos anos de 2001 a 2011, em mega toneladas (MT). Adaptado de (Arndt e Haenel, 2011).	7
Figura 2.7: Esquema completo do processo Spherilene. Adaptado de (Andersson e Sorvik, 1970).	8
Figura 2.8: Perfil de fluidização do gás no interior do reator de leito fluidizado. Adaptado de (Soares e McKenna, 2012).	10
Figura 2.9: Efeito da remoção inadequada de calor durante a polimerização em fase gasosa, com formação de grumos de polímeros. Adaptado de (Machado e Pinto, 2011).	11
Figura 2.10: Perfil de temperatura na partícula de polímero formado em um catalisador suportado, sendo na região interna as zonas de maiores temperaturas. Adaptado de (Alizadeh <i>et al.</i> , 2018).	11
Figura 3.1: Esquema representativo do módulo de reação da planta piloto.	15
Figura 3.2: Esquema representativo do sistema de água de resfriamento.	15
Figura 3.3: Curva representativa da relação entre a massa específica do PE e a concentração de comonômero incorporado na cadeia. Adaptado de: The History of Polyethylene	18
Figura 3.4: Simulação do trocador de calor B.	19
Figura 3.5: Simulação do trocador de calor A.	20
Figura 3.6: Simulação do compressor.	20
Figura 3.7: Simulação da linha de reciclo completa.	21
Figura 4.1: Curvas da relação entre Tin H ₂ O e %Condensado em função da pressão de operação.	24
Figura 4.2: Efeito da pressão de operação na %Condensado.	25
Figura 4.3: Efeito do tipo de comonômero para obtenção do condensado.	25
Figura 4.4: Comportamento do sistema para os produtos A, B e C.	27
Figura 4.5: Relação do aumento de produção para os produtos A, B e C.	28
Figura 4.6: Efeito da variação da vazão de propano líquido na produção da planta.	30
Figura 4.7: Efeito da pressão na produção da planta.	31

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Principais rotas de produção de polietileno. Adaptada de (Xie <i>et al.</i> , 1994).	6
Tabela 2.2: Comparativo entre os principais processos fase gás. Adaptado de (Soares e McKenna, 2012).	8
Tabela 3.1: Composição molar do gás de reciclo.	17
Tabela 3.2: Condições operacionais do gás de reciclo e da água de resfriamento no sistema.	18
Tabela 3.3: Parâmetros obtidos pela simulação no iiSE.	21
Tabela 4.1: Comparação de resultados para validação do modelo.	23
Tabela 4.2: Características dos produtos A,B e C.	26

Lista de Símbolos

C_2H_4 – Eteno

kt/ano – kilotonelada por ano

C_p – Capacidade Calorífica [J/g.K]

ΔT – Diferencial de Temperatura

ΔP – Diferencial de Pressão

TAG – Código de Identificação

%C₆Incorporado – Porcentagem de hexeno incorporado no polímero

U – Coeficiente Global de Troca Térmica [W/m².K]

η – Eficiência do Compressor

T_{inH_2O} – Temperatura de entrada de água no trocador de calor

$T_{inReator}$ – Temperatura de entrada do gás no fundo do reator

dE/dt – Variação de energia do sistema ao longo do tempo

$\Delta Reação$ – Calor de reação [kcal/h]

$\Delta H_{Reação}$ – Calor de polimerização do polímero [kcal/kg]

$H_{PolimerizaçãoC_6}$ – Calor de polimerização do hexeno [kcal/kg]

$H_{PolimerizaçãoC_2}$ – Calor de polimerização do eteno [kcal/kg]

Lista de Abreviaturas e Siglas

ICA – Agente Condensante Inerte

IF – Índice de Fluidez

MT – megatonelada

RFG – Reator Fase Gás

ppm – partes por milhão

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PPA – Poliamida

PVC – Policloreto de vinila

PET - Polietileno tereftalato

PU – Poliuretano

PS – Poliestireno

1 Introdução

A polimerização de eteno com catalisador suportado em reatores fase gás de leito fluidizado é, atualmente, o processo predominante de produção de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Porém, devido à elevada natureza exotérmica dessa reação, a taxa de produção de polímero é limitada pela quantidade de calor que é capaz de ser removida continuamente no interior do reator. O modo condensado surgiu como uma alternativa de melhoria para o processo, e está fundamentado no fato de que a fase líquida possui maior capacidade de troca térmica do que a fase gasosa (Namkajorn *et al.*, 2014) permitindo um aumento de produção para a planta. A análise de implementação dessa melhoria operacional deve levar em consideração as instabilidades do processo, a fim de não afetar o desempenho do sistema.

Para o estudo desenvolvido, serão utilizados dados de uma Planta Industrial Piloto de Polimerização em Fase Gás, localizada no Polo Petroquímico de Triunfo, na empresa Braskem. As Plantas Piloto são plantas de menor escala (kg/h) capazes de reproduzir os processos existentes em uma planta industrial comercial (t/h), com tecnologias e condições operacionais similares. Assim, é possível realizar testes de novos produtos ou processos antes de serem comercializados em larga escala, reduzindo custos com insumos, matérias-primas e efluentes, além de gerar desenvolvimento de novos conhecimentos de processo para a empresa e evitar distúrbios e/ou paradas das plantas comerciais devido a condições nunca realizadas antes. O estudo de aplicação do modo condensado é de extrema importância para a planta avaliada, visto que, ao permitir esse modo de operação, é possível aproximar ainda mais as condições de reação da planta piloto à planta comercial, com maiores taxas de produção e melhor simulação dos fenômenos reacionais.

O modo condensado, como citado anteriormente, se faz necessário nas plantas comerciais quando elevadas cargas no reator são desejadas, uma vez que a troca térmica necessária é inviável apenas com a fase gás. Porém, por possuir uma escala muito reduzida (entre 50 e 200 kg/h), a troca térmica no módulo de reação é rápida. Isso dificulta, nas condições atuais, que se opere em modo condensado na planta piloto, pois o calor a ser removido será tão maior do que a capacidade da planta.

Atualmente, a obtenção de uma fração de condensado no gás de reciclo da planta se dá através da adição de um Agente Condensante Inerte (ICA), responsável por aumentar a capacidade calorífica do gás e, conseqüentemente, a troca térmica interna no reator. O objetivo principal deste trabalho visa o estudo da possibilidade de alternar o modo de

operação de um reator piloto de polimerização, do modo seco para o modo condensado, sem a adição de ICA, a fim de prevenir contaminação da mistura reacional com novos componentes e atender a demanda atual da empresa.

Os dados coletados foram utilizados para validar as simulações envolvendo o módulo de reação completo, para posteriores alterações de processo a fim de inserir o modo condensado no sistema simulado que irá fornecer as informações necessárias para avaliar se o estudo é viável nessas condições. As simulações serão realizadas no simulador de processos iiSE, versão acadêmica, em colaboração com o Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Com a validação da simulação, foram avaliadas duas possibilidades de condensação: a modificação direta das condições da corrente gasosa e a injeção de propano líquido no fundo do reator.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 O Polietileno

O conceito da palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Dentre os polímeros conhecidos atualmente, o polietileno (PE) se destaca pela sua versatilidade de aplicação e baixo custo de produção. O PE é um polímero de adição comum que consiste, de forma simplificada, em uma longa cadeia formada pela união sucessiva de moléculas de eteno, C_2H_4 , interligadas por ligações covalentes, finalizado por grupos metila. Sua estrutura química está representada na Figura 2.1.

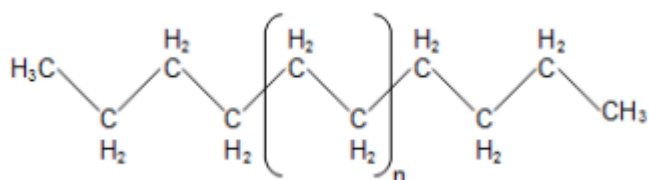


Figura 2.1: Estrutura química do polietileno. Retirado de (Peacock, 2000).

A síntese do polietileno ocorreu pela primeira vez em 1898 durante o processo de aquecimento do diazometano, realizado pelo químico alemão Hans Von Pechmann. Após diversos estudos, guiados principalmente por pesquisadores da *Imperial Chemical Industries* (ICI), sua produção comercial foi consolidada pela primeira vez em 1939. A primeira aplicação do polietileno ocorreu na Segunda Guerra Mundial para isolamento de cabos aquáticos e desenvolvimento de radares aéreos, o que permitiu a redução de peso dos radares das aeronaves, possibilitando a localização de inimigos em condições climáticas adversas e foi um dos grandes segredos dessa guerra. Após, foram desenvolvidas tecnologias industriais utilizadas até os dias atuais, licenciadas por empresas como a DuPont, a Union Carbide, Dow Chemical Company e a LyondellBasell (Balaram, 2011).

Atualmente, o polietileno possui uma ampla gama de aplicações, como filmes, artigos de sopro, peças injetadas, rotomoldados, chapas, tubos, fios e cabos. Sua matéria-prima principal, o eteno, é obtida majoritariamente da nafta petroquímica, a qual é oriunda do refino do petróleo. Devido a sua elevada aplicabilidade, o polietileno é o plástico mais produzido atualmente no mundo. Em 2015, a produção de polietileno atingiu 116 milhões de toneladas, muito superior ao polipropileno com produção de 68 milhões de toneladas no mesmo ano. A Figura 2.2 apresenta os principais polímeros produzidos em 2015.

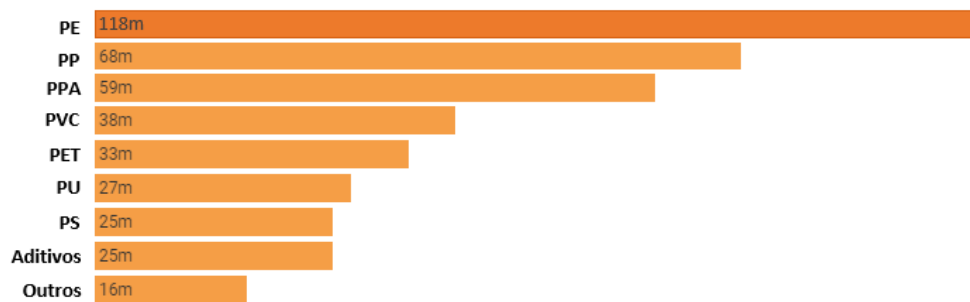


Figura 2.2: Polímeros produzidos em 2015, em milhões de toneladas. Adaptado de: The Conversation, CC-BY-ND. (Acessado em 18/04/2019)

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos, classificados de acordo com a sua massa específica:

- I. PE de baixa densidade (PEBD) – 0,915 a 0,928 g/cm³;
- II. PE de baixa densidade linear (PEBDL) – 0,915 a 0,928 g/cm³;
- III. PE de alta densidade (PEAD) – 0,941 a 0,975 g/cm³.

Existem, ainda, variedades de polietileno com aplicações específicas, como o PEUBD (Polietileno de Ultra Baixa Densidade) e o PEUAPM (Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular). A Figura 2.3 apresenta os três principais tipos citados.

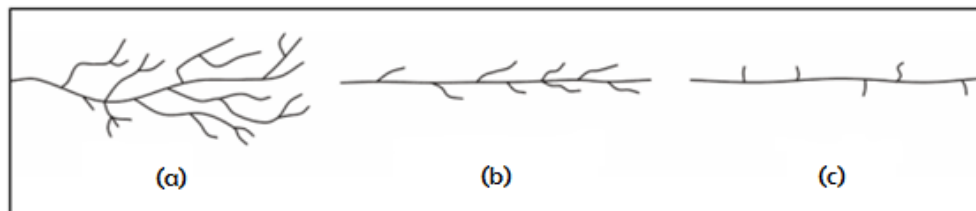


Figura 2.3: Diferentes estruturas observadas para o PE devido às ramificações presentes. (a) PEBD, (b) PEBDL, (c) PEAD. Fonte: Adaptado de (Coutinho, Mello e Santa Maria, 2005)

A massa específica de um polímero está diretamente ligada às ramificações existentes em sua estrutura. As ramificações, por sua vez, são formadas pela adição de comonômeros no meio reacional, como o buteno, hexeno ou octeno. Quanto maior a concentração de comonômero adicionado, maiores as ramificações da estrutura polimérica. Uma estrutura pouco ramificada possui maior massa específica. Do contrário, quanto mais ramificada for a estrutura, menor será a massa específica desse polímero, uma vez que a massa específica, em g/cm³, é uma relação entre a massa de polímero e seu volume.

Além da massa específica, o índice de fluidez (IF) é um indicativo da viscosidade do polímero fundido que passa através de uma matriz com diâmetro determinado, sob pressão de

um peso também já determinado previamente. Seu valor mede a massa de polímero que flui em 10 minutos através da matriz ($\text{g}/10'$). Como a viscosidade de um polímero fundido é função do tamanho das moléculas, o IF também é frequentemente utilizado para estimar o peso molecular do polímero (Soares e McKenna, 2012).

2.1.1 Polietileno de Baixa Densidade Linear

Dentre os tipos citados, o PEBDL é um copolímero de etileno com uma cadeia linear e ramificações curtas, formadas através da adição de um copolímero (geralmente o propeno, 1-buteno ou 1-hexeno) juntamente com o eteno no processo. Atualmente, sua principal aplicação é voltada para produção de filmes para embalagens, sacaria industrial e filme esticável (stretch).

Seu peso molecular pode ser controlado pela temperatura da reação e pela concentração de um agente de transferência de cadeia, responsável pelo tamanho da cadeia polimérica a ser formada. O hidrogênio tem sido o mais empregado por ser altamente efetivo com diversos tipos de catalisadores. O catalisador, por sua vez, também tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações de cadeias curtas.

A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ α -olefinas depende do tipo e da distribuição do comonômero usado, do teor de ramificações e do peso molecular dos polímeros. Esses parâmetros influenciam nas propriedades físicas do produto final, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina (Coutinho, Mello e Santa Maria, 2005).

Devido à ocorrência de cadeias curtas no PEBDL, sua estrutura tem maior cristalinidade quando comparado ao PEBD e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão. Também, quando comparado ao PEAD, exhibe maior resistência ao impacto e ao rasgamento (para filmes). Contudo, sua maior resistência ao cisalhamento e maior susceptibilidade à fratura do fundido fazem com que seu processamento seja mais difícil em comparação com o PEBD (Coutinho, Mello e Santa Maria, 2005).

Segundo dados levantados em 2016, a China é o maior consumidor global de PEBDL, seguido dos Estados Unidos e Europa Ocidental (conforme Figura 2.4), e a projeção é que se tenha um aumento anual de 5 % no consumo mundial desse polímero até 2021 (Chemical Economics Handbook, 2017).

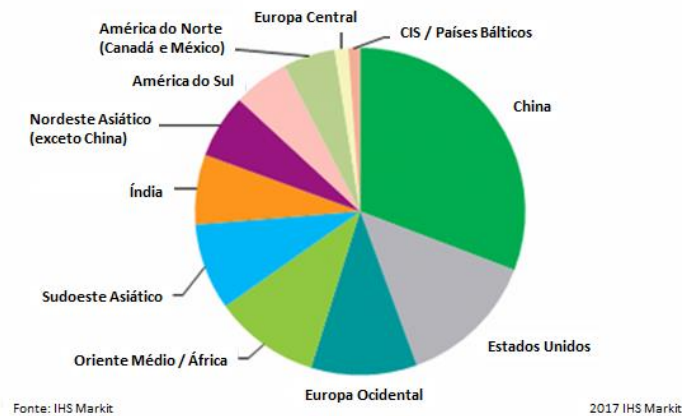


Figura 2.4: Consumo de PEBDL por região, no ano de 2016.
 Fonte: IHS Markit, 2017.

Tendo em vista a elevada aplicabilidade industrial do polietileno, e devido a algumas dificuldades encontradas na sua produção, o processamento do PEBDL será o objeto de estudo desse trabalho, através da proposta de melhorias aliadas às tecnologias existentes atualmente.

2.2 Processos Produtivos

Como consequência ao aumento da aplicação do polietileno para a indústria, o desenvolvimento de vias tecnológicas que possibilitassem sua produção em larga escala foi amplamente difundido. Atualmente, as duas principais rotas de produção do PE são controladas pela pressão. Os processos podem ser classificados em alta pressão (autoclave ou tubular) ou baixa pressão (em solução, *slurry* ou com reator de leito fluidizado em fase gás). Além da pressão, a combinação de outros fatores é fundamental para determinar como será o tipo de polietileno formado, entre eles a temperatura e o tipo de catalisador utilizado. A Tabela 2.1 apresenta uma rápida comparação entre os principais tipos de processos existentes, assim como os possíveis produtos obtidos em cada rota.

Tabela 2.1: Principais rotas de produção de polietileno. Adaptada de (Xie *et al.*, 1994).

Processo	Convencional Alta Pressão	Bulk Alta Pressão	Polímero em Solução	Slurry	Reator Fase Gás
Tipo de reator	Tubular/Autoclave	Autoclave	CSTR	Loop/CSTR	Leito Fluidizado
Pressão [atm]	1200 - 3000	600 - 800	~1000	30 - 35	30 - 35
Temperatura [°C]	130 - 350	200 - 300	140 - 200	85 - 110	80 - 100
Densidade [g/cm ³]	0,910 - 0,930	0,910 - 0,955	0,910 - 0,970	0,930 - 0,970	0,910 - 0,970
IF [g/10min]	0,10 - 100	0,8 - 100	0,5 - 105	< 0,01 - 80	< 0,01 - 200

Sendo a massa específica o principal parâmetro para determinar o tipo de PE a ser produzido, percebe-se - de acordo com a Figura 2.5 - que o processo em modo Fase Gás é o

único capaz de abranger todos os *grades* de polietileno (tanto para massa específica quanto para os índices de fluidez) em condições brandas de temperatura e pressão, fato também relatado por Xie *et al.* (1994). Os *grades* são as classes que diferenciam os tipos de produtos de PE existentes no mercado, de acordo com as suas propriedades.

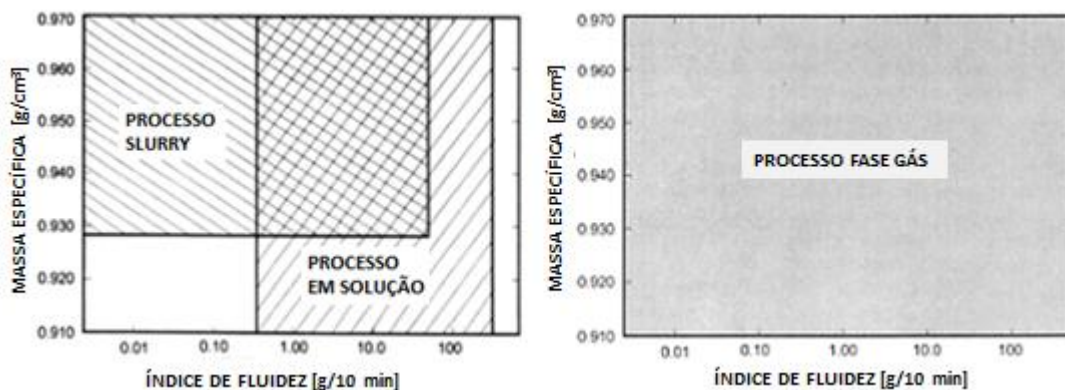


Figura 2.5: Comparação entre a capacidade de produção dos processos, mostrando a versatilidade do processo fase-gás. Fonte: Adaptado de (Xie *et al.*, 1994).

A sua versatilidade impactou diretamente na evolução da produção de polietileno. Ao comparar a tecnologia fase gás com a tecnologia em solução, no período avaliado, é possível perceber um aumento expressivo na produção do polímero em fase gás, como é apresentado na Figura 2.6.

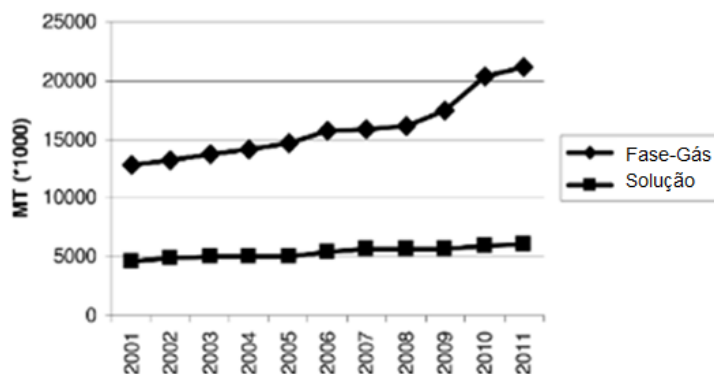


Figura 2.6: Produção global de polietileno em fase gás, e em solução, ao longo dos anos de 2001 a 2011, em mega toneladas (MT). Adaptado de (Arndt e Haenel, 2011).

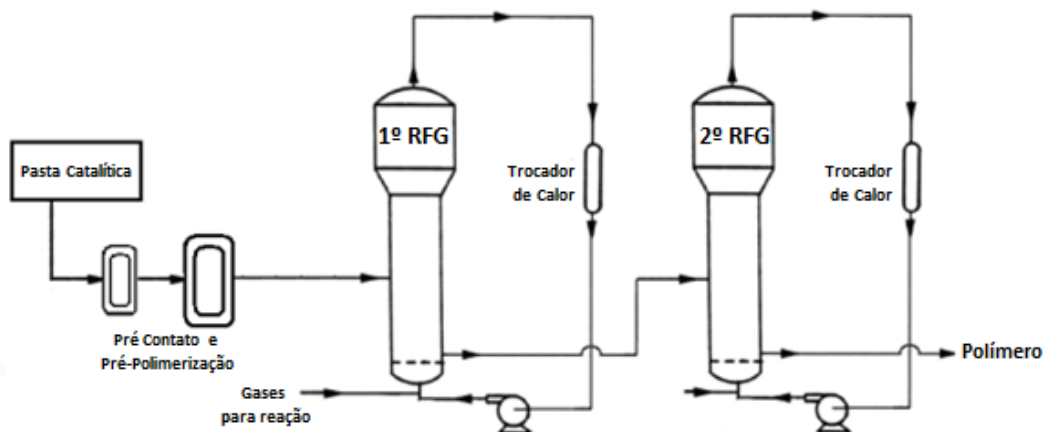
2.3 Tecnologia Spherilene

Dos processos fase gás existentes, pode-se destacar três principais tecnologias aliadas a diferentes licenciadoras, sendo elas a Unipol, a Spherilene e a Innovene. Suas principais características podem ser visualizadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Comparativo entre os principais processos fase gás. Adaptado de (Soares e McKenna, 2012).

Processo Fase Gás	Unipol (Univation)	Spherilene (Lyondell Basell)	Innovene (INEOS)
Tipo de Reator	1 - 2 RFG	1 - 2 RFG	1 RFG
Temperatura no Reator [°C]	90 - 110	70 - 90	90 - 110
Pressão no Reator [bar]	20 - 25	20 - 25	20 - 25
Tempo de Residência Reator [h]	~ 2	~1,5	~2
Modo de Operação	Condensado	Seco	Condensado

Dessas tecnologias, a Spherilene se destaca por possuir um dos melhores índices de segurança da indústria (devido a sua capacidade de operar com menores faixas de temperaturas, entre 70 e 90 °C), emissões minimizadas de hidrocarbonetos e não formar subprodutos de reação. A confiabilidade comprovada dessa planta gera uma atratividade de *scale-up* de projeto, com capacidade de mais de 600 kt/ano (Lyondell Basell, s.d.). Além disso, tempos de residência menores no reator são responsáveis por impactar em custos de capital competitivos e baixos custos operacionais, especialmente devido à recuperação eficiente de monômeros não reagidos. Uma representação esquemática da tecnologia Spherilene pode ser visualizada na Figura 2.7.

**Figura 2.7:** Esquema completo do processo Spherilene. Adaptado de (Andersson e Sorvik, 1970).

A produção de polietileno ao longo do processo Spherilene ocorre em torno de um catalisador que é injetado em forma de pasta catalítica, composta com óleo e vaselina em diferentes proporções, no reator de fase líquida de pré-contato. O pré-contato tem a função de incorporar à fase líquida alguns aditivos para beneficiamento do catalisador. Em seguida, a mistura passa para a etapa de pré-polimerização, na qual ocorre o primeiro contato do

catalisador com monômero, produzindo uma fina camada de polímero antes de chegar ao reator fase-gás. Um dos principais motivos para a etapa de pré-polimerização anteceder o módulo de reação é para evitar a presença de muitas partículas finas de catalisador altamente ativas que poderiam ser facilmente sopradas para o topo do reator, por não serem capazes de vencer a velocidade de fluidização do gás. A velocidade mínima de fluidização varia conforme o quadrado do diâmetro da partícula, e por isso requer um controle robusto de processo e um projeto adequado de partículas de catalisador (Soares e McKenna, 2012). O reator opera em uma velocidade de fluidização de aproximadamente 0,5 m/s, em torno de 2 a 8 vezes a velocidade mínima de fluidização (Xie *et al.*, 1994).

O reator fase-gás recebe o pré-polímero, que se encontra com os gases no meio fluidizado no qual ocorre a maior parte da reação. O gás não reagido é recirculado no processo, passando por um trocador de calor e um compressor, os quais são responsáveis, respectivamente, pela remoção de calor excedente gerado na reação (e também no processo de compressão) e pelo aumento de pressão do fluido para fluidizar novamente. O produto é descarregado descontinuamente do primeiro RFG e passa para o segundo RFG para continuar a reação nas mesmas ou em novas condições, aumentando a capacidade de produção do sistema. O polímero esférico, com tamanho que varia entre 0,5 e 3 mm é descarregado em uma unidade para recuperar o gás, desativar o catalisador que ainda pode conter sítios ativos e secar o polímero (Andersson e Sorvik, 1970).

Na Figura 2.8, são representados os perfis das correntes de gás que se formam ao longo do reator. A primeira zona, conhecida como zona de reação, compreende praticamente toda a seção reta do reator, e é responsável pela fluidização do gás para que ocorra a reação propriamente dita. Já a zona de expansão é a zona na qual ocorre um aumento considerável de área no reator. Esse aumento na superfície é de fundamental importância para a dinâmica do equipamento. Para uma dada vazão volumétrica, a velocidade e a área são inversamente proporcionais. Logo, a seção expandida tem a função de diminuir a velocidade do gás, fazendo com que as esferas de polímero formadas percam força ascendente, assentando-se no leito para serem descarregadas pelo fundo do reator. Partículas muito finas que forem carregadas pelo gás até o topo podem ser arrastadas para o reciclo sendo, portanto, um ponto de atenção para o processo, uma vez que esses finos na linha de reciclo podem causar a obstrução da tubulação e, conseqüentemente, levar à parada da planta.

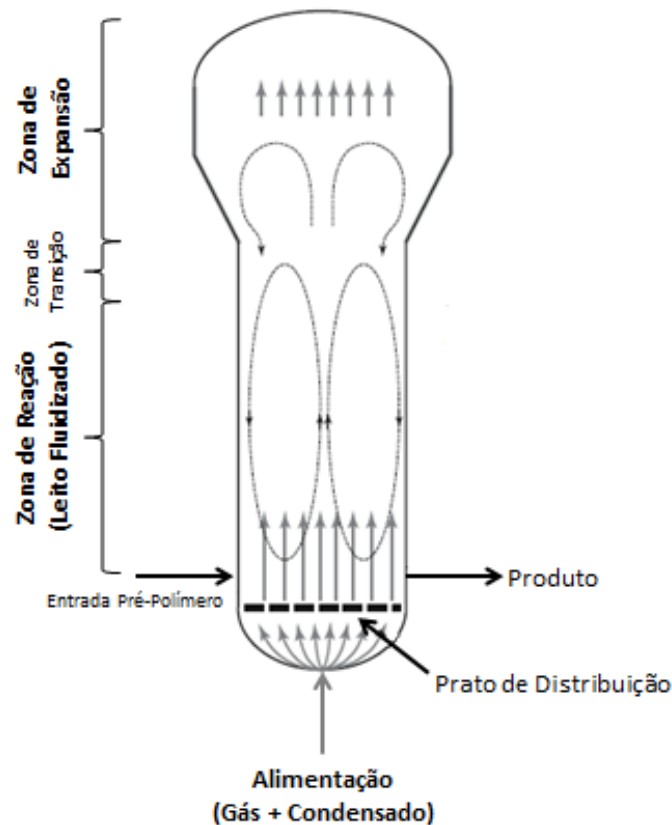


Figura 2.8: Perfil de fluidização do gás no interior do reator de leito fluidizado. Adaptado de (Soares e McKenna, 2012).

Ainda em relação às diferenças das três tecnologias citadas anteriormente, os respectivos modos de operação divergem entre si. Enquanto Unipol e Innovene operam em modo condensado, Spherilene opera em modo seco. Os modos de operação - seco ou condensado - impactam diretamente na carga térmica presente no interior do reator fase gás, sendo o modo condensado o mais apropriado para realizar a troca térmica necessária para a produção de elevadas cargas de polímero, como será apresentado no próximo tópico.

Essa diferença no modo de operação do processo Spherilene será o objetivo de estudo desse trabalho, a fim de fornecer um estudo capaz de explorar a possibilidade de modificar o modo de operação dessa tecnologia, em escala piloto.

2.4 Modo Condensado

Dentre algumas desvantagens da polimerização em fase gás, a dificuldade de troca térmica é um dos seus maiores agravantes. Para reações altamente exotérmicas – como é o caso da polimerização de eteno - a transferência de calor sempre é um ponto de atenção do processo, e é particularmente crítico para os processos fase gás, dado que a capacidade de troca térmica das espécies gasosas é reduzida quando comparada com espécies em fase

líquida. A reação, que ocorre em torno das partículas de catalisador, libera uma quantidade de calor na qual, quando acumulada no interior do polímero, pode levar à desativação de sítios catalíticos ativos. Ainda, em zonas de baixa homogeneização no reator, é capaz de gerar pontos quentes nos quais é possível fundir a resina formada, levando à formação de grumos de polímero fundido, obstrução das tubulações do sistema e, conseqüentemente, à parada da planta (Bashir *et al.*, 2017). A Figura 2.9 ilustra o efeito da remoção inadequada do calor de reação durante a polimerização conduzida em fase gasosa.

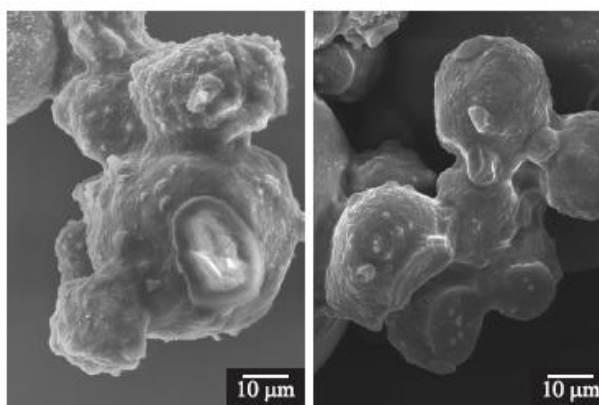


Figura 2.9: Efeito da remoção inadequada de calor durante a polimerização em fase gasosa, com formação de grumos de polímeros. Adaptado de (Machado e Pinto, 2011).

Ainda, Namkajorn *et al.* (2014) e Alizadeh *et al.* (2018) mostraram o comportamento do perfil de temperatura em uma partícula catalítica ao longo da formação do polímero, e pode ser visualizado na Figura 2.10. É a ocorrência desses pontos de alta temperatura no centro da partícula que podem gerar os efeitos discutidos anteriormente.

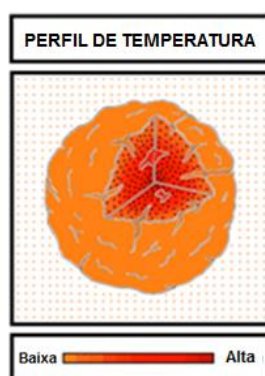


Figura 2.10: Perfil de temperatura na partícula de polímero formado em um catalisador suportado, sendo na região interna as zonas de maiores temperaturas. Adaptado de (Alizadeh *et al.*, 2018).

Por essa razão, a conversão de monômeros tende a ser menor nos reatores fase gás, quando comparados ao processo Slurry (Soares e McKenna, 2012). Além disso, sabe-se que a condição de temperatura de leito constante ocorrerá quando o calor gerado pela reação de

polimerização for igual ao calor removido pelo fluxo de gás ao passar pelo leito (juntamente com o calor perdido por outros meios). O calor gerado, por sua vez, é proporcional à taxa de produção de polímero, e a capacidade de remoção de calor do meio é o fator limitante para o aumento de carga em reatores de leito fluidizado (Ping P. Cai *et al.*, 2005).

Assim, a fim de manter a tecnologia competitiva no mercado (visto suas vantagens de produção), estudos de alternativas com melhores resultados de troca térmica começaram a ser desenvolvidos.

Por muito tempo, acreditou-se que a presença de uma fração líquida na corrente gasosa de um reator fase gás (RFG) poderia interromper a fluidização do leito e levar à parada da planta. Por isso, no modo convencional, o calor liberado pela reação no interior do RFG é removido pelo gás. Entre 1985 e 1986, a empresa UCC apresentou pela primeira vez a "Tecnologia de Modo Condensado" (Pan, Liang e Luo, 2016), fundamentado na teoria capaz de promover o abaixamento do ponto de orvalho da mistura gasosa. O ponto de orvalho é definido como a temperatura na qual se inicia a condensação do gás, quando este é resfriado a pressão constante. Quanto mais pesados forem os hidrocarbonetos presentes na mistura (ou seja, quanto maior a sua massa molar), mais propício será o meio para condensação.

No estudo publicado por Namkajorn *et al.* (2014), os autores explicam que a fração líquida é injetada no reator na forma de pequenas gotículas juntamente com o gás de reciclo e, ao entrar em contato com uma atmosfera aquecida, sofre um aumento de temperatura e vaporiza no reator. Dessa maneira, o calor latente é utilizado para absorver uma quantidade significativa de calor da reação no fundo do reator, possibilitando uma polimerização em taxas mais elevadas quando comparadas com uma corrente puramente gasosa. Ainda, o autor também verificou que o processo de evaporação é quase instantâneo e a corrente permanece com uma fração líquida apenas por alguns segundos. De acordo com o estudo lançado pela empresa UCC citado anteriormente, é recomendado que o nível de líquido na corrente esteja entre 2 e 12 % em base mássica, sem exceder 20 %.

Comumente, a ocorrência de fase líquida é promovida através da adição de um Agente Condensante Inerte (ICA) - teoria patenteada pela Univation, em junho de 2005, por Ping P. Cai *et al.* Diversos agentes condensantes já foram estudados, porém os mais utilizados para esse fim são o isopentano e o n-hexano. Por serem moléculas com C_p (capacidade calorífica, J/g.K) maior do que o C_p do gás inerte comumente utilizado (propano ou nitrogênio), a introdução de uma fração de ICA facilita a condensação da corrente gasosa e um aumento na produção do reator pode ser atingido devido a maior capacidade de troca térmica. A quantidade de ICA que pode ser adicionada no reator, contudo, deve ser mantida

abaixo do limite de pegajosidade através do qual o material se torna tão pegajoso que impede de descarregar o leito do reator ou de manter a fluidização estável (Ping P. Cai *et al.*, 2005).

Porém, também é possível que se atinja o modo condensado através da mudança nas condições de processo do gás de reciclo. A fração de condensado depende da composição do gás, da pressão e da temperatura de admissão da mistura reacional no fundo do reator. O aumento da fração de condensado implica em maiores taxas de produção, uma vez que envolve não só o calor sensível, como também o calor latente relacionado à fase líquida que precisa remover calor do meio para evaporação.

3 Metodologia

3.1 Estudo de Caso: descrição do sistema

As Plantas Piloto são divididas por tecnologia, assim como por tipo de produto, e operam em modo conhecido como "*switch*", no qual existe a possibilidade de a planta operar em mais de uma configuração de processo. Nesse caso, para a planta em questão, há a possibilidade de se operar tanto com a tecnologia Spheripol, responsável por produzir polipropileno, como com a tecnologia Spherilene, que é o foco deste trabalho. Por possuírem reatores com características similares, assim como tubulações e válvulas de mesma ordem de grandeza, o modo "*switch*" permite a otimização desses equipamentos.

Um esquema do módulo de reação que será estudado neste trabalho está representado abaixo, na Figura 3.1. A entrada de monômeros na linha de reciclo tem a função de suprir o gás já consumido na reação, por ser um processo contínuo. O pré-polímero é inserido no início da seção reta. No início dessa seção há uma placa difusora de gases cuja função é evitar a formação de caminhos preferenciais, homogeneizando o fluxo gasoso. Ao se difundir pela placa, o gás se espalha por toda a seção transversal do reator e cria um fluxo ascendente fluidizado, o qual recebe o pré-polímero para a polimerização completa. O gás não reagido passa por uma linha de reciclo no topo que irá adequar as condições de pressão e temperatura da corrente gasosa para ser reaproveitada no sistema.

O fluxo passa pelo primeiro trocador de calor – Trocador de Calor A –, que tem a função de remover parte do calor de reação absorvido pelo gás. O compressor é responsável por aumentar a pressão do gás novamente, reduzida devido à perda de carga ao longo do processo e, também, pelo consumo dos monômeros e comonômeros na reação. Por gerar calor na compressão, após o compressor existe um segundo trocador de calor – Trocador de Calor B –, o qual realiza a troca térmica necessária para remover todo o calor excedente, antes de o gás ser inserido no fundo no reator.

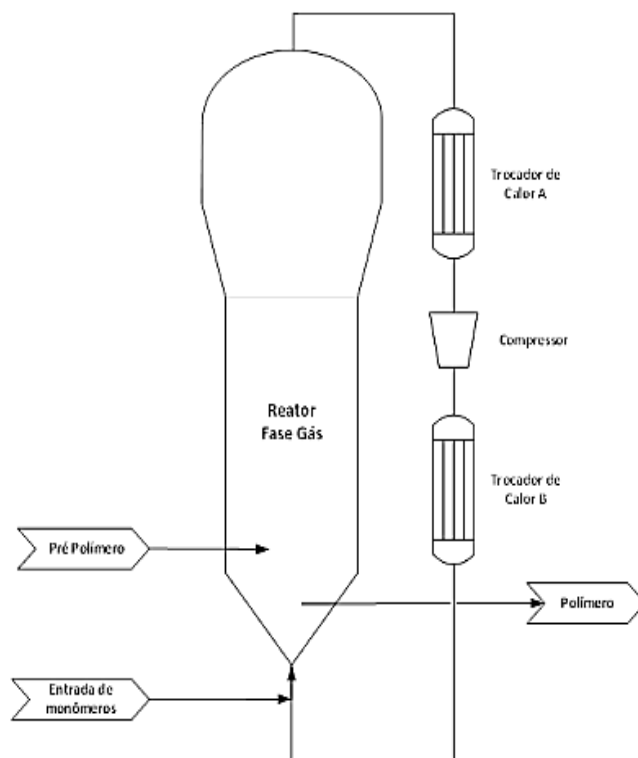


Figura 3.1: Esquema representativo do módulo de reação da planta piloto.

A água de resfriamento da planta possui um sistema de integração energética, exemplificado na Figura 3.2. A água proveniente da torre de resfriamento passa por um trocador de calor adjacente ao sistema para adequar a temperatura necessária ao processo, e é então alimentada no trocador de calor B, uma vez que a diferença de temperatura (ΔT) desse trocador é maior do que o ΔT do trocador A, exigindo um fluido mais frio. A água passa do trocador B para o trocador A e retorna ao sistema de resfriamento.

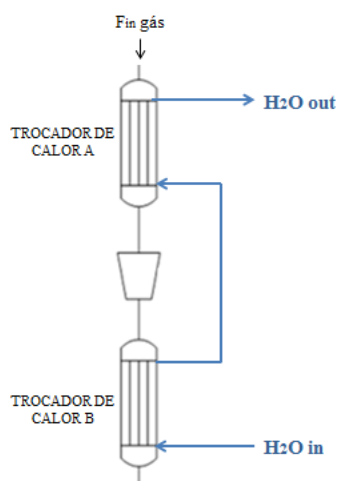


Figura 3.2: Esquema representativo do sistema de água de resfriamento.

Nas plantas piloto da empresa, dois trabalhos já foram desenvolvidos a fim de avaliar a viabilidade de operação de um reator fase gás em modo condensado, porém para diferentes tecnologias e/ou condições operacionais, ambas com a adição de um ICA.

Lehmen (2015) desenvolveu o estudo para aplicação de diferentes agentes inertes condensantes, isopentano e propano, para a condensação do gás utilizado na tecnologia Unipol (a qual utiliza nitrogênio como inerte). Concluiu que a modificação de inertes gerou uma redução de temperatura de saída do reator de no máximo 3,5 °C, o que é satisfatório, uma vez que mantém as condições ótimas para um bom rendimento catalítico. Ainda, mostrou que é possível condensar a mistura gasosa com a adição de aproximadamente 40 % de razão molar de isopentano em relação ao número total de mols de inerte. O isopentano, por ser um inerte de maior massa molar, apresentou os melhores resultados, como já era esperado.

Variani (2015) fez a avaliação de viabilidade para a mesma planta piloto deste trabalho. Porém, as avaliações foram feitas para outro conjunto de dados utilizando um tipo diferente de catalisador (o qual, por apresentar diferente rendimento catalítico também possui dados operacionais distintos). Além disso, foram realizados testes apenas com a inserção de agentes condensantes inertes, e a carga da planta não foi avaliada.

Para fins acadêmicos, o estudo de ICA é altamente relevante. Porém, para fins industriais, a adição de um agente condensante não é a melhor opção. O isopentano, um dos inertes mais estudados, não possui sistema de armazenamento próprio atualmente, o que dificultaria a logística da planta e acarretaria em custos adicionais. Já o n-hexano, apesar de ser um bom agente condensante, possui riscos de saúde humana e seu uso vem sendo evitado a fim de prevenir a contaminação do produto com um componente prejudicial.

Dessa maneira, neste trabalho serão desenvolvidas alternativas de condensação do gás de reciclo sem a adição de ICA. Além disso, a partir do calor liberado pela reação no reator será possível estimar a nova carga da planta com o modo condensado, em relação ao modo seco, a fim de justificar seu uso industrialmente.

Para possibilitar a obtenção de resultados de modo condensado na planta piloto, é necessário que se conheça o comportamento operacional do sistema atual a fim de permitir testes de novas condições na planta. O programa iiSE é uma ferramenta desenvolvida pela VRTECH para simulação de processos químicos, petroquímicos e de conversão de energia em estado estacionário, utilizado apenas para fins acadêmicos (www.vrtech.com.br/pt/simulador-iiise/).

Foram definidas as seguintes etapas para realizar a simulação do módulo de reação:

- 1) Simulação parcial de cada equipamento da linha de reciclo: trocador de calor A, trocador de calor B e compressor;
- 2) Simulação da linha de reciclo, desde a saída de gás do reator até a sua realimentação no sistema.

É importante citar que os dados referentes a esse projeto fazem parte de um desenvolvimento de processo interno da Braskem e, por esse motivo, os detalhes de produção não serão explorados, respeitando os termos de confidencialidade.

3.2 Primeira Etapa: Simulações Parciais

Os dados foram retirados do projeto de interesse para esse estudo, em um período anterior de produção da planta, com operabilidade estável durante 24 horas - sem grandes oscilações nas vazões, temperaturas e pressões, além de atingida a carga meta (kg/h) e a reatividade esperada. Os dados foram acessados através do *software* Aspen Process Explorer, plataforma de visualização de dados em tempo real, tendo conhecimento dos TAGs (identificação) de controle e/ou indicação das variáveis. Além disso, foram necessárias informações contidas nas folhas de dados dos equipamentos, como a área de troca térmica dos trocadores de calor. Os dados apresentados na Tabela 3.2 são valores médios do período estudado.

A corrente gasosa é constituída pelo monômero (eteno), comonômero (hexeno), um agente de transferência de cadeia (hidrogênio) e inertes (propano e nitrogênio). Para fins de avaliação, o hidrogênio e o nitrogênio foram desconsiderados, devido à sua quantidade desprezível na ordem de ppm. A composição no reciclo é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição molar do gás de reciclo.

Componente	Fração Molar
Eteno	0,3271
Hexeno	0,0054
Propano	0,6675

Para estimar a incorporação de hexeno no polímero, foi utilizada uma curva fornecida pela licenciadora (LyondellBasell). A curva relaciona a concentração de comonômero na cadeia com a massa específica do polímero. Cada comonômero possui sua

respectiva curva. A figura 3.3 apresenta uma curva que representa a curva utilizada. Por motivos de confidencialidade da empresa, a curva real utilizada não será apresentada.

Para a meta de massa específica do teste de $0,9160 \text{ g/cm}^3$, foi obtida uma incorporação de hexeno de 8,25 %.

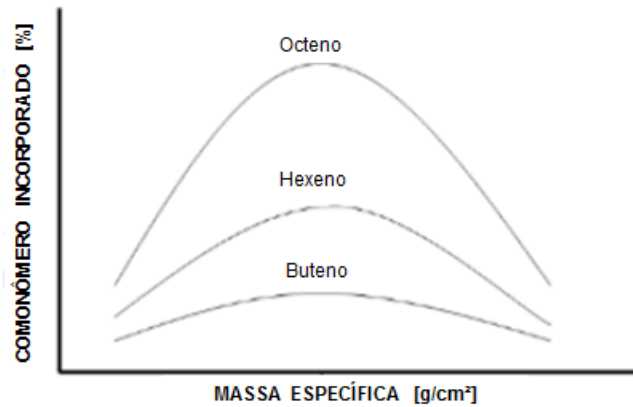


Figura 3.3: Curva representativa da relação entre a massa específica do PE e a concentração de comonômero incorporado na cadeia. Adaptado de: (Patel, 2016)

As simulações foram realizadas conforme os dados disponíveis, a fim de que os resultados obtidos por uma etapa da simulação pudessem complementar os dados desconhecidos para a simulação seguinte. A Tabela 3.2 apresenta os dados utilizados.

Tabela 3.2: Condições operacionais do gás de reciclo e da água de resfriamento no sistema.

Variável	Trocador A	Compressor	Trocador B
$T_{in} \text{ H}_2\text{O}$ [°C]	Simulado	-	70,08
$P_{in} \text{ H}_2\text{O}$ [kgf/cm ²]	Simulado	-	3,0
$F \text{ H}_2\text{O}$ [kgmol/h]	1268,8	-	1268,8
$F \text{ gás}$ [kgmol/h]	459,06	459,06	459,06
$T_{in} \text{ gás}$ [°C]	82,25	79,36	84,85
$P_{in} \text{ gás}$ [kgf/cm ²]	21,01	Simulado	Simulado
$\Delta P \text{ do gás}$ [kgf/cm ²]	0,5	Simulado	0,5
$\Delta P \text{ da água}$ [kgf/cm ²]	0,5	-	0,5

Para as simulações foram feitas as seguintes considerações:

- A incorporação (% C_6 Incorporado) de hexeno depende da massa específica do polímero, conforme mostrado anteriormente;

- A vazão mássica do gás no reciclo e da água de resfriamento é constante durante todo o processo;
- Todas as correntes (eteno, hexeno, propano e água) foram consideradas com 100% de pureza para fins de cálculo.
- Os ΔP foram estimados e considerados iguais para ambos os trocadores, para o fluido quente e frio.
- A pressão parcial de eteno foi mantida fixa durante todo o trabalho, a fim evitar influência na reatividade da reação de polimerização.

3.2.1 Trocador de Calor B

O trocador de calor B é o segundo trocador do sistema que antecede a entrada do gás no reator de leito fluidizado. É um trocador do tipo casco-tubo, com um passo e 19 tubos, em corrente paralela e cuja área de troca térmica é de 13,26 m². O fluido de resfriamento (água desmineralizada) vem da torre de resfriamento e passa por um trocador de calor anterior ao sistema para adequar a água à temperatura de processo necessária. O ΔP do trocador foi estimado em 0,5 kgf/cm² para ambos os fluidos, quente e frio, permitindo uma boa aproximação da simulação com os dados reais.

Uma vez que os dados reais da planta indicam apenas a pressão e a temperatura de entrada da água de resfriamento no trocador B, a simulação desse trocador (Figura 3.4) foi feita primeiramente, para então, com os dados de saída da água, ser possível calcular os parâmetros do trocador A.

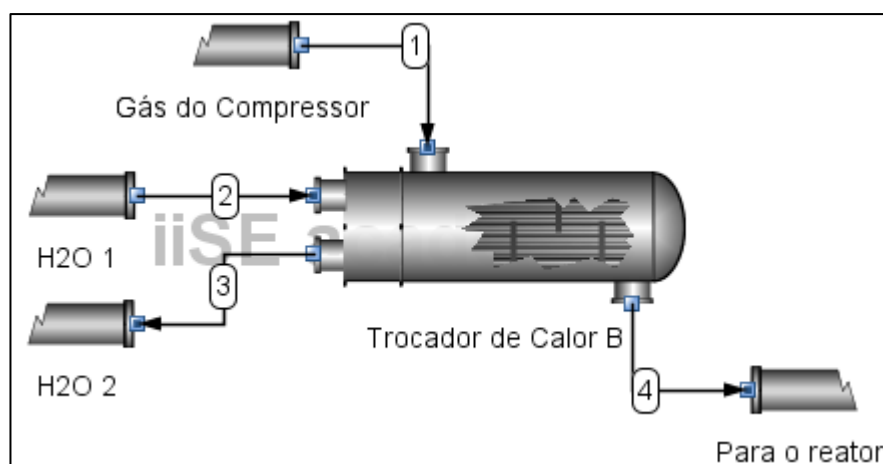


Figura 3.4: Simulação do trocador de calor B.

3.2.2 Trocador de Calor A

O trocador de calor A possui especificações de estrutura idênticas ao trocador B descrito anteriormente (1 passo e 19 tubos). A única diferença entre os dois trocadores é que, para o trocador A, a operação é contracorrente. Da simulação deste trocador (Figura 3.5) foi possível encontrar a pressão de saída do trocador, dado necessário para a simulação do compressor.

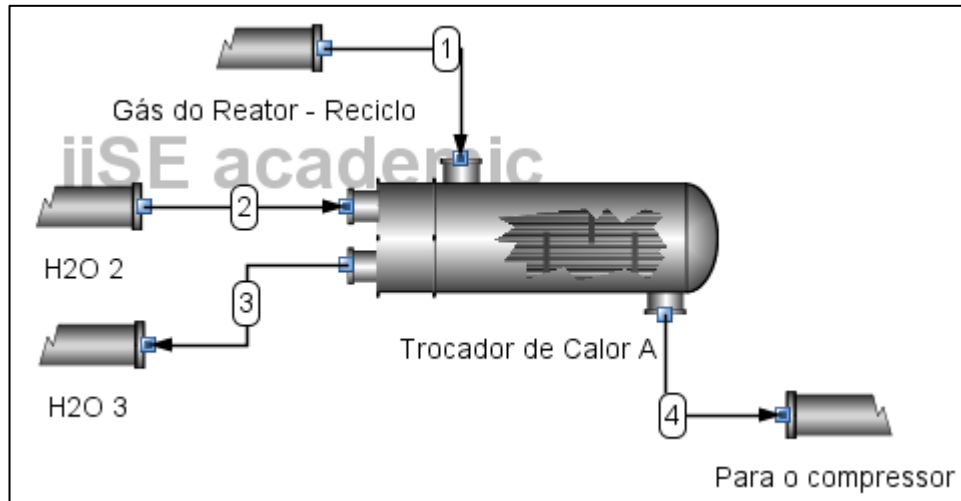


Figura 3.5: Simulação do trocador de calor A.

3.2.3 Compressor

Dada a falta de dados específicos da planta relacionados ao compressor, a simulação (Figura 3.6) foi possível de ser realizada após obter os resultados das simulações anteriores – pressão de saída do trocador A e pressão de entrada no trocador B.

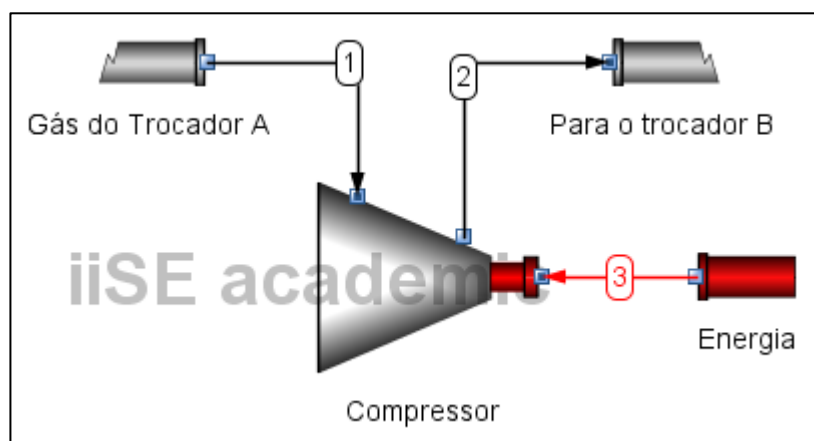


Figura 3.6: Simulação do compressor.

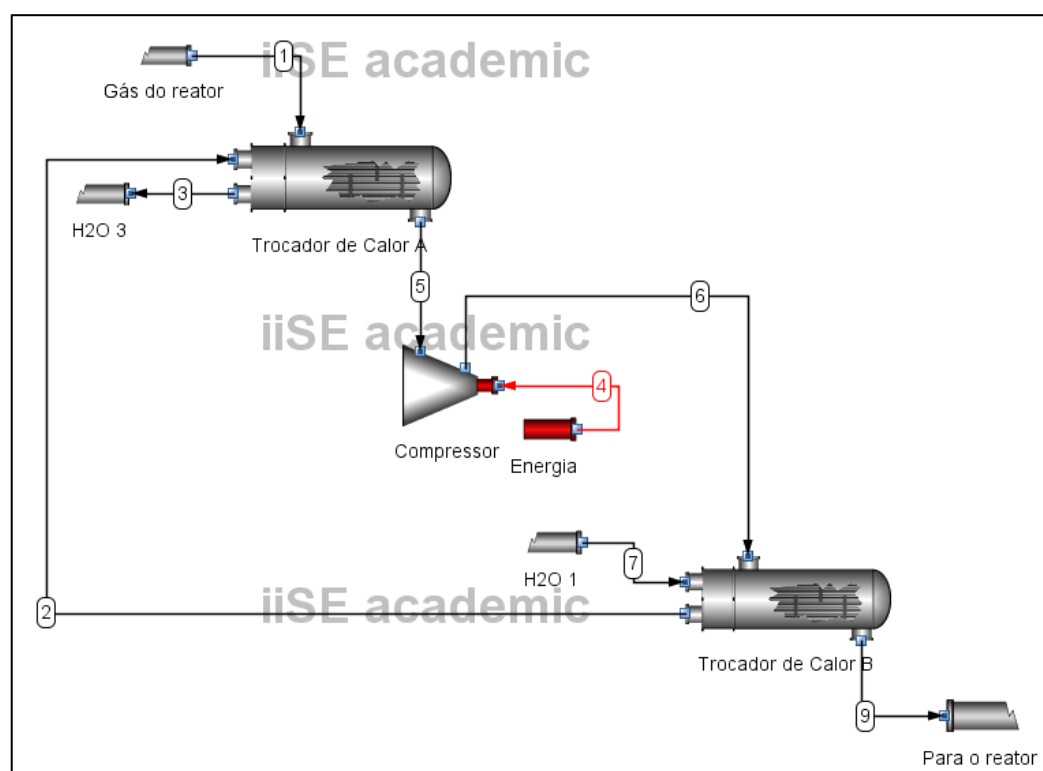
Os resultados obtidos das três simulações estão apresentados na Tabela 3.3. Para os trocadores de calor foram obtidos os coeficientes globais de troca térmica (U); para o compressor, foi obtida a eficiência do equipamento (η).

Tabela 3.3: Parâmetros obtidos pela simulação no iiSE.

Parâmetro	Valor
U_A [W/m ² .K]	251,15
U_B [W/m ² .K]	664,11
η [%]	35,5

3.3 Segunda Etapa: simulação da linha de reciclo

A simulação total da linha de reciclo foi feita com base nos resultados obtidos anteriormente e o fluxograma do processo é apresentado na Figura 3.7.

**Figura 3.7:** Simulação da linha de reciclo completa.

3.4 Cálculos de obtenção da carga da planta

A carga da planta é um dos parâmetros mais relevantes para serem obtidos, uma vez que estima a capacidade de produção de resina do reator. O objetivo do modo condensado está justamente relacionado com a carga da planta, uma vez que, possibilitando uma troca térmica mais eficiente, é possível que haja um aumento na produção sem aumentar a diferença de temperatura no interior do reator, uma vez que a fase líquida é capaz de remover esse calor extra gerado pelo aumento de carga do sistema.

O balanço de energia, desconsiderando perdas de calor para o meio ambiente, é dado por:

$$\frac{dE}{dt} = [\Delta Reação] + [\Delta Trocador A] + [\Delta Compressor] + [\Delta Trocador B] \quad (1)$$

onde $\frac{dE}{dt}$ é a variação de energia do sistema ao longo do tempo, e as demais parcelas são os calores de reação e de cada equipamento no reciclo, em kcal/kg.

Assumindo o estado estacionário a partir do momento de estabilidade da planta para operação em modo contínuo:

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad (2)$$

resultando em:

$$[\Delta Reação] = [\Delta Trocador A] + [\Delta Compressor] + [\Delta Trocador B] \quad (3)$$

O calor de reação, $\Delta Reação$, é calculado conforme a equação 4.

$$\Delta Reação = Produção \cdot \Delta H_{Reação} \quad (4)$$

O $\Delta H_{Reação}$ foi obtido a partir da equação 5 pela relação entre quantidade de comonômero incorporado no polímero (8,25 %) e o calor de polimerização do eteno e do hexeno, respectivamente, 923 e 284 kcal/kg, retirados da literatura (Roberts *et al.*, 1950) (Krentsel *et al.*, 1997). O $\Delta H_{Reação}$ obtido foi de 870,23 kcal/kg.

$$\Delta H_{Reação} = \%C_6 Incorporado \cdot H_{Polimerização C_6} + ((1 - \%C_6 Incorporado) \cdot H_{Polimerização C_2}) \quad (5)$$

4 Resultados

4.1 Validação da simulação do sistema

A simulação desenvolvida no iiSE forneceu os calores envolvidos em cada equipamento (trocadores e compressor). A soma desses calores resulta no calor total envolvido no sistema (Δ Reação), e permite que seja calculada a produção de polímero.

Para a simulação realizada considerando todos os dados reais da planta, o calor obtido foi de 55.221,40 kcal/h, fornecendo uma carga de 54,5 kg/h.

A validação do modelo foi realizada comparando-se os valores obtidos pela simulação e os valores reais da planta. Foram analisados dois resultados mais relevantes para a simulação que são a carga da planta e a temperatura de entrada do gás no fundo do reator. Pode-se concluir que o modelo representa quantitativamente o sistema, uma vez que os erros obtidos foram ambos menores que 2 %. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1: Comparação de resultados para validação do modelo.

Variável	Simulação	Real	Erro [%]
Carga [kg/h]	54,5	55,2	1,3
T _{in} reator [°C]	77,06	77,20	0,2

4.2 Alteração nas condições de processo

A partir dos resultados obtidos através do balanço de energia e simulações, foram determinadas as principais variáveis a fim de estudar a sua perturbação no sistema gasoso para induzir a condensação, e encontrar a condição ideal para operar em modo condensado. Foram avaliadas a influência da pressão, temperatura da água de resfriamento e composição do gás de reciclo em função da quantidade de condensado na saída do trocador de calor B e da produção obtida. Não foi avaliada a condição na qual seria possível alterar o inerte do sistema (propano ou nitrogênio), uma vez que o inerte utilizado é rico em propano e, quando comparado ao nitrogênio, por ter uma capacidade de troca térmica superior, fornece melhores resultados de condensação.

4.2.1 Pressão e temperatura da água de resfriamento

Primeiramente, foi realizada uma varredura das possíveis pressões de operação do sistema a fim de avaliar a influência da pressão na temperatura de entrada da água de

resfriamento no trocador de calor B. Para todas as curvas foi avaliada a quantidade de condensado possível de ser obtida.

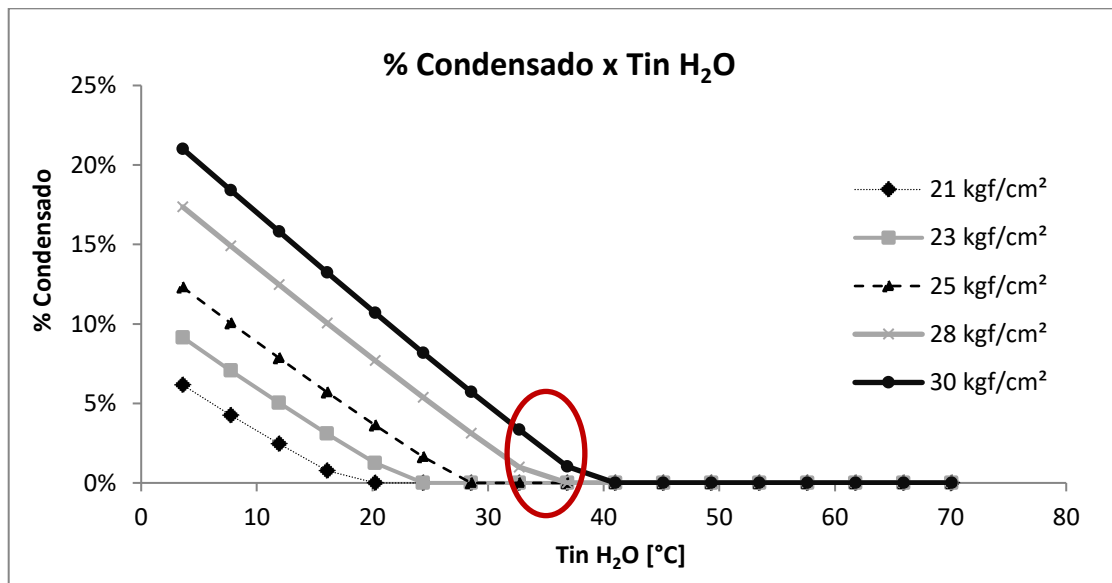


Figura 4.1: Curvas da relação entre Tin H₂O e %Condensado em função da pressão de operação.

Pelas curvas geradas é possível perceber que a pressão de operação influencia significativamente na condensação do gás, uma vez que, dada uma Tin H₂O fixa, quanto maior a pressão, maior é a %Condensado.

Como esperado, a temperatura de entrada da água também tem elevada influência na condensação: menores temperaturas da corrente fria proporcionam maior troca térmica no trocador de calor e, conseqüentemente, obtêm maiores quantidades de condensado.

Porém, para fins práticos, o sistema real da planta possui uma limitação para a redução da temperatura da água de resfriamento do sistema. Uma vez que a água utilizada na planta piloto é proveniente da torre de resfriamento da planta comercial, e a sua temperatura original é de aproximadamente 35 °C, há uma restrição operacional que impede que a água seja resfriada a uma temperatura menor do que a própria temperatura da torre de resfriamento. Assim, a temperatura limite de água de resfriamento para ser obtido o máximo de condensado será assumida em 35 °C, região marcada na Figura 4.1 pelo círculo vermelho.

4.2.2 Pressão na obtenção de condensado

Assumindo a temperatura mínima da água de resfriamento do sistema como 35 °C, foi avaliado o efeito da pressão do reator nessa temperatura (Figura 4.2).

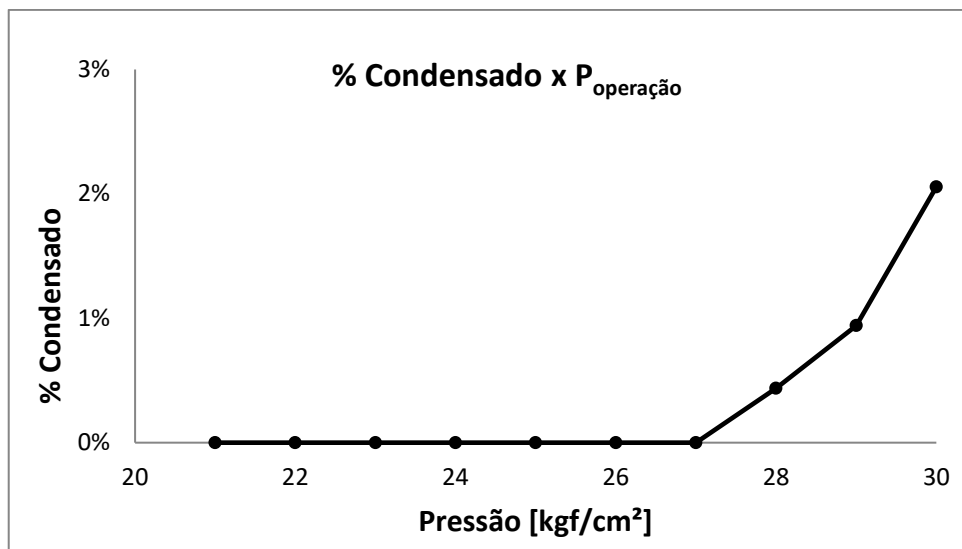


Figura 4.2: Efeito da pressão de operação na %Condensado.

Alterando apenas a pressão de operação, considerando constante todas as demais variáveis, observa-se que é apenas a partir de 27 kgf/cm² que é possível detectar o início da condensação do gás. Para facilitar a nova condição, dentro dos limites de projeto da planta, se propôs elevar a pressão do sistema de 21 kgf/cm² para 29 kgf/cm², considerando que o comportamento do processo é mantido com esta alteração.

4.2.3 Influência do tipo de comonômero

Sabe-se que outro fator que tem influência na condição do gás é o comonômero a ser utilizado, que pode variar entre buteno, hexeno e octeno, dependendo do tipo de produto e características a serem atingidas. Foi avaliado, para uma T_{in} H₂O de 35 °C e pressão de operação de 29 kgf/cm², qual é o efeito do comonômero na obtenção do condensado, considerando-se a mesma vazão de comonômero no reciclo de gás (Figura 4.3).

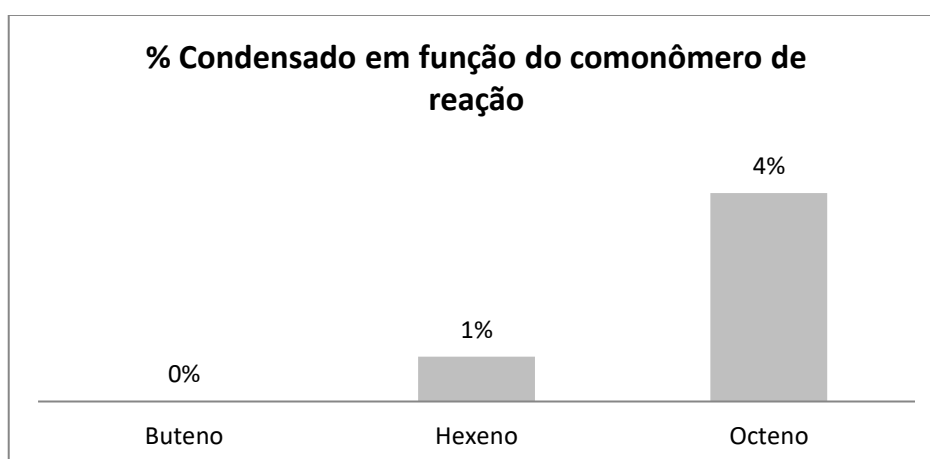


Figura 4.3: Efeito do tipo de comonômero para obtenção do condensado.

O buteno, por ser o hidrocarboneto de menor cadeia, possui o menor efeito no condensado. Nesse caso, não é possível observar condensado com buteno. Já o octeno, por possuir uma cadeia mais longa, tem maior efeito. O efeito do tamanho da cadeia da molécula pode ser comprovado na obtenção da condensação do gás.

4.2.4 Temperatura de entrada do reator

Para obtenção dos resultados e avaliação das condições de operação da planta, também foram avaliados três tipos de produtos PE diferentes, conhecendo-se a composição do gás do reciclo. A fração de hexeno no gás é a principal diferença entre os três produtos sendo o produto A aquele com a maior quantidade de comonômero e o produto C com a menor quantidade de comonômero. As características dos produtos já conhecidas - massa específica e IF-, assim como as demais informações obtidas, estão apresentadas na Tabela 4.2. Para todos os produtos A, B e C, a produção da planta foi calculada considerando a diferença de incorporação de hexeno de acordo com a densidade do polímero.

Tabela 4.2: Características dos produtos A,B e C.

	Produto A	Produto B	Produto C
Massa específica [g/cm ³]	0,900	0,910	0,934
IF [g/10 ⁴]	7	25	8
%C6 Incorporado	18,12	11,08	3,41
ΔH Reação [kcal/kg]	- 807,179	- 852,165	- 901,236

A temperatura de entrada do reator foi avaliada uma vez que a reação de polimerização é sensível à temperatura. Os resultados foram gerados na condição da pressão de operação de 29 kgf/cm².

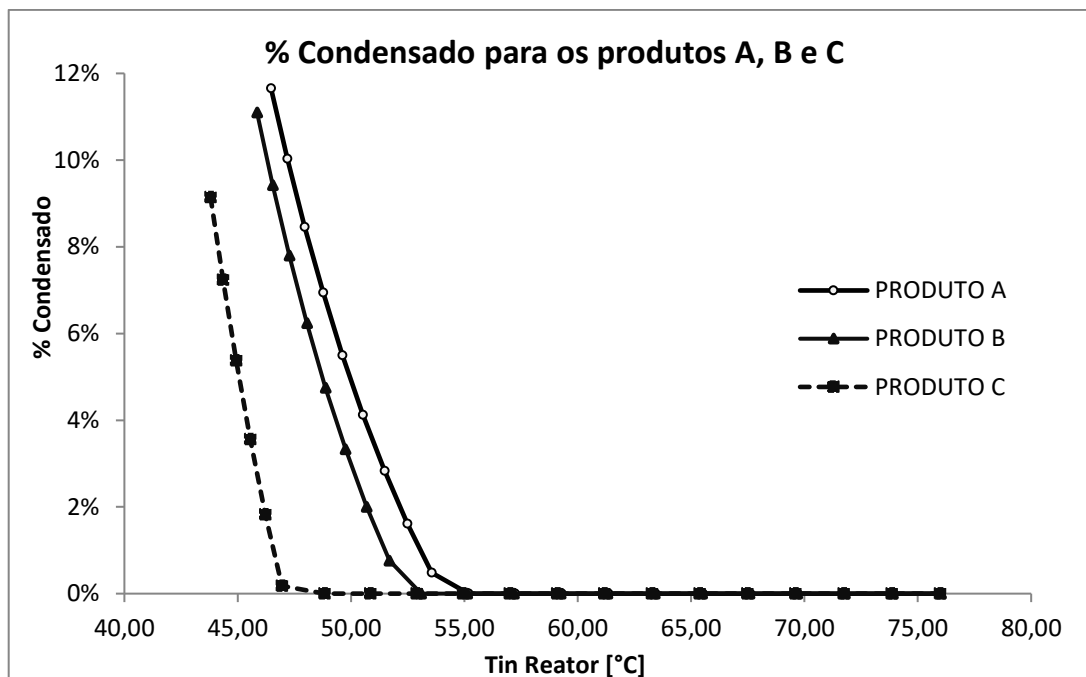


Figura 4.4: Comportamento do sistema para os produtos A, B e C.

De acordo com a Figura 4.4, o produto C, o qual possui a menor quantidade de hexeno quando comparado aos produtos A e B, apresentou uma temperatura de entrada do reator em torno de 10 °C menor para promover a mesma quantidade de condensado dos demais produtos. Quanto maior for a fração molar de comonômero no sistema, menor será o efeito de abaixamento de temperatura na entrada do reator para atingir uma mesma quantidade de condensado, e menor será o efeito da temperatura na reatividade do catalisador.

4.2.5 Avaliação do aumento da produção da planta

Percebe-se que seria possível encontrar condições que atinjam o modo condensado com alterações nas condições de processo. Porém, também é de interesse operacional avaliar qual é o efeito do modo condensado na produção, expressa em kg/h de polímero.

Devido a presença do fator de calor latente para a evaporação da fração líquida, esse aumento de calor causa um aumento considerável na produção do sistema, geralmente fora dos limites de operação da planta piloto. Uma vez que o aumento de produção é o fator limitante para a implementação de modo condensado nessa planta atualmente, é necessário avaliar se a condição encontrada para operação é viável em termos de escala operacional. Na Figura 4.5 são mostradas as curvas de produção em termos da fração de condensado da corrente de reciclo para os diferentes produtos estudados.

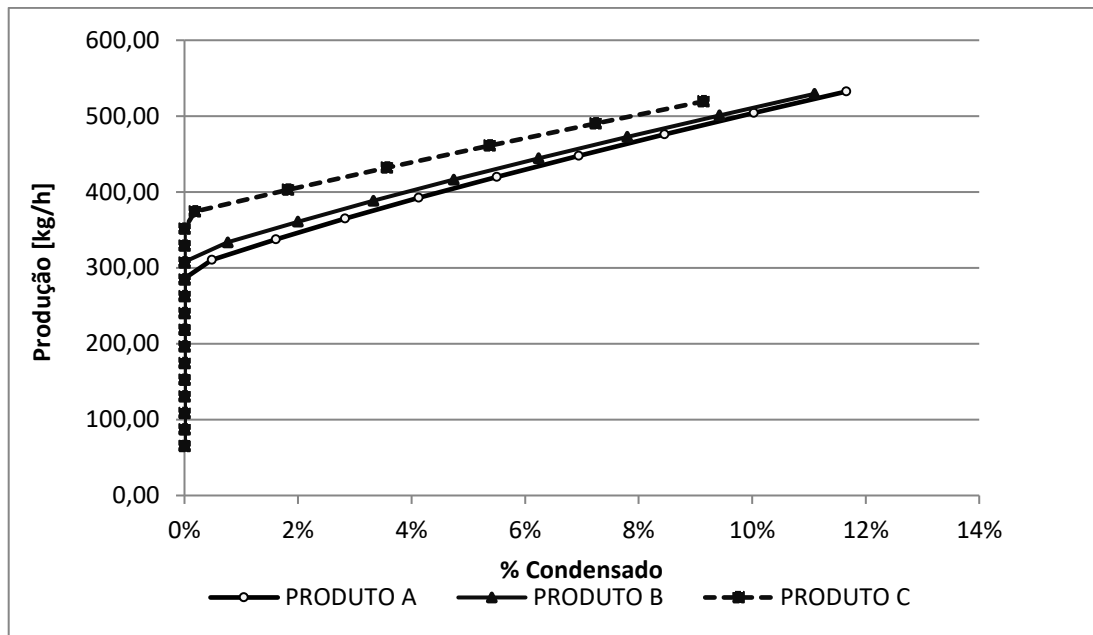


Figura 4.5: Relação do aumento de produção para os produtos A, B e C.

Percebe-se que a ocorrência de uma fração de condensado no fundo do reator tem grande efeito na elevação de carga da planta. Porém, para atingir o modo condensado nessas condições, a compensação de carga para remover o calor latente e sensível envolvido é tão expressiva que atinge valores fora do limite de operação. Levando-se em conta que o valor original de produção da planta é de 55 kg/h para as condições originais do projeto, para 2 % de condensado (quantidade mínima desejada), tem-se que a produção tem um aumento entre 3,5 e 4 vezes, o que poderia causar distúrbios na operabilidade. Dessa maneira, não é recomendável que se atinja o modo condensado para estas condições.

Ainda que o objetivo final seja o aumento de produção da planta, o que já pode ser observado antes mesmo de se obter o condensado na linha de reciclo, não é suficiente que se obtenha apenas um aumento de carga sem alterar a condição de fase do gás. Esse efeito de aumento elevado de carga mesmo sem a condensação do gás é mais pronunciado em planta piloto, uma vez que o aumento do calor sensível envolvido já é o suficiente para elevar a produção em pequena escala. Porém, visando o scale-up do processo, é imprescindível a formação de uma fração de condensado, uma vez que o efeito da elevação de carga só é visualizado em larga escala devido à fração de calor latente no sistema. A ausência de fase líquida também favorece a ocorrência de pontos quentes no interior do reator que podem levar à parada da planta devido à formação de polímero fundido.

4.3 Injeção de propano líquido no fundo do reator

Fundamentado na teoria de que o modo condensado é, basicamente, a injeção de uma fração líquida na entrada de gás do reator para melhorar a troca térmica durante a reação de polimerização em leito fluidizado e possibilitar a operação em maiores cargas, alternativas à condensação do gás foram estudadas.

Dentre essas alternativas, a injeção de propano líquido no sistema surgiu como uma opção muito viável operacionalmente, uma vez que o propano já é utilizado como inerte dessa reação e não seria necessário adicionar nenhum componente complementar ao sistema (como é o caso da adição de ICA, discutido anteriormente). Também, essa alternativa não prevê a alteração de condições de processo, uma vez que apenas se adiciona um componente já em fase líquida no sistema. O propano líquido é inserido no reator em um bocal de entrada no fundo, logo acima da placa difusora de gases, diferente do que aconteceria anteriormente na condição de fração de gás condensado, o qual o condensado iria passar pela placa juntamente com o gás. Nessa nova condição não haveria problemas operacionais quanto à passagem de líquido pela placa de fundo, evitando obstruções.

Sendo assim, foi realizada uma nova simulação no iiSE com a adição de uma fonte de propano líquido na entrada de fundo do reator, na temperatura ambiente (25 °C) e pressão de 42 kgf/cm². O fluxograma do processo simulado se encontra em anexo. Todos os resultados dessa condição foram obtidos para os mesmos produtos A, B e C.

Nesse caso, como o propano já está sendo inserido no reator em fase líquida, a variável de interesse não é a %Condensado, e sim a vazão de propano líquido necessária para atingir maiores níveis de carga da planta com o efeito da entrada de líquido no sistema.

4.3.1 Efeito da injeção de propano líquido na produção

Todas as curvas apresentadas na Figura 4.6 levam em consideração a substituição de uma quantidade de propano gasoso que seria comumente inserido no sistema pelo propano líquido, a fim de manter a vazão molar constante na entrada do reator. O propano resultante no interior do reator é constante, variando apenas a fração de propano líquido e gasoso que será alimentado.

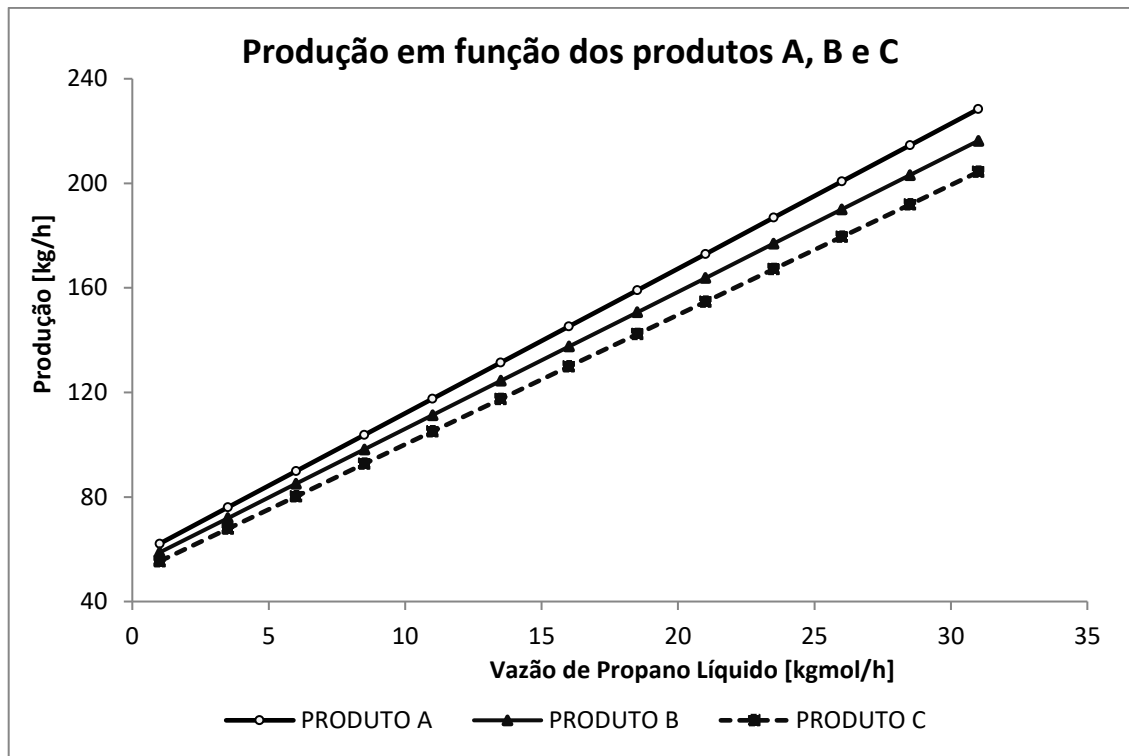


Figura 4.6: Efeito da variação da vazão de propano líquido na produção da planta.

Como pode ser observado na Figura 4.6, o aumento na vazão de propano líquido tem efeito considerável no aumento da produção. Ainda, para diferentes produtos, quanto maior for a quantidade de hexeno no gás (produto A), maior é a carga atingida pela planta.

Considerando-se que a vazão total do reciclo tem um valor em torno de 460 kmol/h, uma pequena quantidade de propano líquido adicionado já tem um efeito considerável no aumento da produção. Ainda, os efeitos relacionados à entrada de fase líquida no sistema são preservados, e todas as condições são satisfeitas.

4.3.2 Efeito da pressão com a injeção de propano líquido

Também foi avaliada a influência da pressão operacional do sistema para o aumento de produção – Figura 4.7. As simulações foram realizadas para a composição do Produto C, com a menor quantidade de comonômero (o qual apresentou os menores resultados de produção de acordo com a Figura 4.6), a fim de observar se o aumento de pressão proporcionaria um maior aumento de carga da planta, nesse caso.

Em geral, observa-se que a pressão não resultou em grande efeito no sistema. Porém, em baixas quantidades de propano líquido, a produção é ligeiramente diferente de acordo com a pressão, uma vez que possui menor efeito do líquido no sistema. Pressões menores levam a cargas de planta mais baixas. Já em elevadas vazões de propano esse efeito não é mais observado – o efeito do propano líquido no sistema se sobressai ao da pressão.

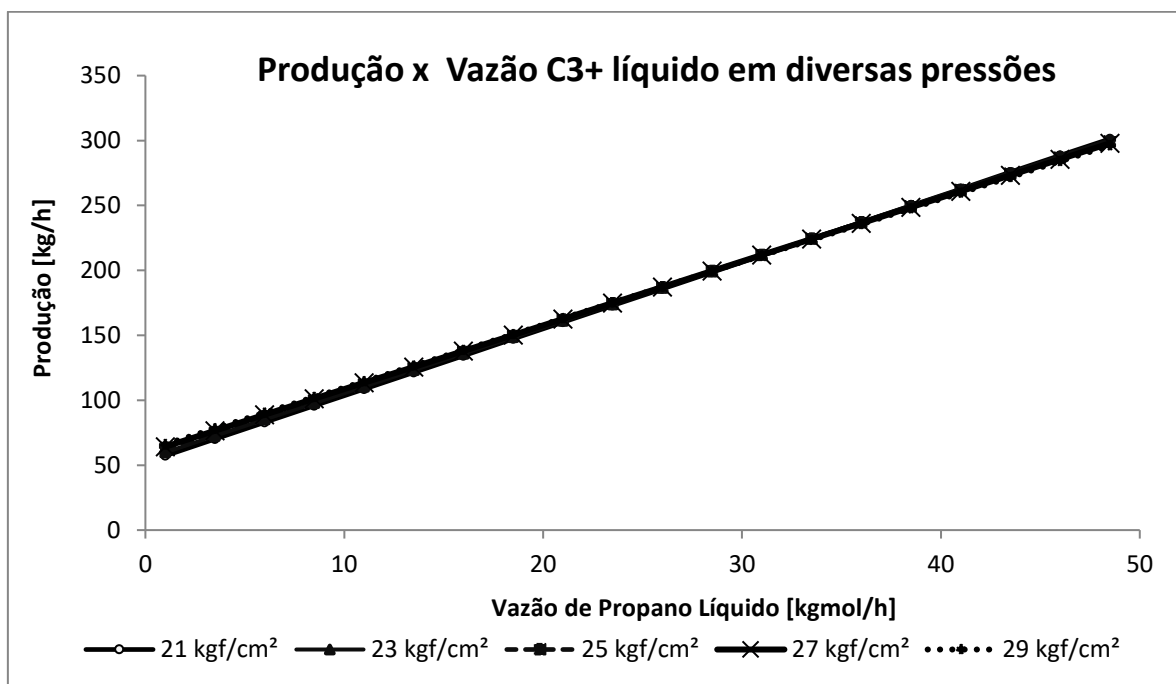


Figura 4.7: Efeito da pressão na produção da planta.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O estudo atingiu seu objetivo principal de propor modificações na planta piloto para obter uma condição com fase líquida sem a adição de um agente condensante inerte. Foram realizadas as simulações necessárias, com os dados reais do módulo de reação, a fim de reproduzir novas condições de processo.

Foi observado um aumento de produção de polímero apenas com a redução de temperatura do gás de reciclo (sem condensado), uma vez que, devido a dimensão reduzida do módulo de reação, apenas o diferencial de temperatura provocado pelo calor sensível do gás já é suficiente para absorver o calor de reação e elevar a produção da planta. Ainda que o objetivo final do trabalho fosse obter um aumento de carga em função do modo condensado, para a planta piloto se observou que o modo condensado não é obrigatório para obter essa elevação de carga.

Conclui-se que, para resinas de polietileno com hexeno, apenas alterando pressão, temperatura da água de resfriamento e produtos, não é possível atingir o modo condensado, considerando o sistema já existente. Porém, a alimentação de propano líquido diretamente na seção reta do reator apresentou resultados muito satisfatórios, tanto em relação a quantidade de propano necessária, quanto para o seu efeito na produção. A adição de 5 kmol/h de propano líquido aumentou a produção em torno de 40 %, enquanto que a adição de 11 kmol/h tem a capacidade de dobrar a carga da planta.

Por se tratar da implementação de um novo modo de operação, estudos adicionais devem ser realizados a fim de garantir desempenho satisfatório e segurança da planta. Esses estudos envolvem:

- Realizar uma campanha de testes com esse catalisador nessa nova condição de projeto para avaliar o seu efeito na atividade e rendimento do mesmo.
- Sabe-se, referente a estudos prévios, que uma atmosfera contendo líquidos melhora o padrão de estática dentro do reator. A estática, por sua vez, é um efeito que ocorre devido às paredes metálicas do equipamento, gerando atrito com as partículas de polímero. Assim, é interessante que seja realizada uma avaliação do comportamento da estática durante a alimentação de propano líquido no reator.
- Para testes com propano líquido, é recomendável avaliar se a linha está dimensionada para dosar propano nessa condição. Também pode ser necessária a instalação de um termopar na linha para controle de temperatura.

6 Referências Bibliográficas

- ALIZADEH, A. *et al.* Modeling Condensed Mode Operation for Ethylene Polymerization: Part III. Mass and Heat Transfer. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 18, p. 6097–6114, 2018.
- ANDERSSON, K.; SORVIK, E. Fluidized-bed polymerization. **Kem Tidskr**, v. 82, n. 2, p. 32–35, 1970.
- ARNDT, J.; HAENEL, C. The History of π . **Pi — Unleashed**, p. 165–207, 2011.
- BALARAM, P. **Chemists and Chemistry**. [s.l: s.n.]. v. 100
- BASHIR, M. A. *et al.* **Experimental Proof of the Existence of Mass-Transfer Resistance during Early Stages of Ethylene Polymerization with Silica Supported Metallocene / MAO Catalysts**. v.00, n. 00, p. 1–15, 2017.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. DE. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, n. 1, p. 01–13, 2005.
- KRENTSEL, B. A. *et al.* **Polymers and Copolymers of Higher alfa-Olefins**.pdf. n. 46, p. 46, 1997.
- LEHMEN, G. S. Melhora da Capacidade de Troca Térmica de um Reator de Polimerização em Leito Fluidizado. **Trabalho de Conclusão de Curso - Engenharia Química - UFRGS.**, 2015.
- LYONDELL BASELL. **Spherilene: Flexible gas-phase process technology for the production of the entire range of polyethylene products**. Disponível em: <<https://www.lyondellbasell.com/globalassets/products-technology/technology/spherilene-brochure.pdf>>. Acesso em: 12 mai. 2019.
- MACHADO, F.; PINTO, J. C. **Uma revisão sobre polimerização de olefinas usando catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos**. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 321–334, 2011.
- NAMKAJORN, M. *et al.* Condensed-mode cooling for ethylene polymerization: The influence of inert condensing agent on the polymerization rate. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 215, n. 9, p. 873–878, 2014.
- PAN, H.; LIANG, X. F.; LUO, Z. H. CFD modeling of the gas–solid two-fluid flow in polyethylene FBRs: From traditional operation to super-condensed mode. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 4, p. 1494–1505, 2016.
- PATEL, R. M. Polyethylene. **Multilayer Flexible Packaging**, p. 17–34, 2016.
- PING P. CAI, HURRICANE, W. (US);; ROBERT DARRELL OLSON, CHARLESTON, WV (US); RONALD STEVEN EISINGER, CHARLESTON, WV (US); FATHI DAVID HUSSEIN, CROSS LANES, WV (US); ROBERT OLDS HAGERTY, LA PORTE, TX (US); MARK WILLIAMS BLOOD, HURRICANE, W. (US). **Condensing Mode Operation of Gas-phase Polymerization Reactor**. v. 1, n. 19, 2005.

RUZZARIN, D. R. *et al.* Estudo das variáveis de processo que afetam a eletrostática em um reator de polimerização fase gás para a produção de polietileno. **Trabalho de Conclusão de Curso - Engenharia Química - PUCRS.**, p. 1–24, 2018.

SOARES, J. B. P.; MCKENNA, T. F. L. Polyolefin Reactors and Processes. **Polyolefin Reaction Engineering**, p. 87–129, 2012.

VARIANI, L. Viabilidade de Operação em Modo Condensado do Sistema de Reciclo de um Reator Fase Gás de Polimerização. **Trabalho de Conclusão de Curso - Engenharia Química - UFRGS.**, 2015.

XIE, T. *et al.* Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 3, p. 449–479, 1994.

7 Anexos

Anexo 1: Fluxograma do processo simulado com a adição de propano líquido.

