



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Estudo de Viabilidade da Substituição do Fluido de Aquecimento de um Trocador de Calor tipo Refervedor

Autor: Eduardo Schorr Zamberlan

Orientador: Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Co-Orientador: Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares

Porto Alegre, abril de 2023.

Autor: Eduardo Schorr Zamberlan

Estudo de Viabilidade da Substituição do Fluido de Aquecimento de um Trocador de Calor tipo Refervedor

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro Juarez Melo
Co-orientador: Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes, UFRGS

Msc. Marcelo Benincá, Braskem

Porto Alegre

2023

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à minha família por ter me educado e por ter me proporcionado condições de estudar em uma universidade como a UFRGS.

Aos meus orientadores, professores Pedro Melo e Rafael de Pelegrini, pelo suporte prestado nesses últimos meses para que eu tivesse as plenas condições de entregar este trabalho.

Ao corpo docente da UFRGS, por todo conhecimento e experiência transmitidos para que eu me tornasse Engenheiro Químico.

A todos os meus amigos, pelo companheirismo e amizade e, não menos importante, por todas as experiências vividas, que me tornaram a pessoa que sou.

RESUMO

Acompanhando às tendências de atuação dos Engenheiros Químicos, que buscam otimizar os processos industriais visando à redução de perdas e custos, o assunto do presente trabalho é um estudo de caso industrial, em que se avaliou a possibilidade da substituição de vapor d'água de baixa pressão, utilizado como fluido de aquecimento do lado do casco de um refulvador, do tipo termossifão vertical, da torre de destilação fracionada de uma unidade de extração de 1,3-Butadieno, por condensado d'água de baixa pressão, por meio da utilização do *Aspen Exchanger Design and Rating*, software de modelagem e simulação de processos específico para trocadores de calor. Utilizando dados de projeto do refulvador e de outros equipamentos envolvidos, foram realizadas duas simulações, uma para o fluido original de projeto e outra para o fluido em análise, em que foram avaliados três aspectos principais: se os valores resultantes da simulação utilizando vapor de baixa pressão eram condizentes com os valores da folha de dados do permutador, se a substituição do fluido de aquecimento atendia à demanda energética do equipamento prevista por projeto e se haveria redução na temperatura de película dos tubos do refulvador, visando à minimização da tendência de formação de dímeros de 1,3-Butadieno, no permutador e na torre de destilação. Após os resultados das simulações, as três premissas foram avaliadas, concluindo que os dados gerados pelos software são condizentes com os valores de projeto, que o fluido é capaz de fornecer energia suficiente para a troca térmica desejada, mantendo a vaporização especificada dos hidrocarbonetos do lado do tubo, e que a temperatura de película dos tubos é de fato reduzida, podendo levar a uma redução de mais de 98% da taxa de formação de dímeros do componente em questão, tendo em vista que essa taxa aumenta exponencialmente com a elevação da temperatura.

Palavras-chave: modelagem, simulação, 1,3 – Butadieno, destilação.

ABSTRACT

Following the trends of Chemical Engineers who seek to optimize industrial processes by reducing losses and costs, the subject of this work is an industrial case study that evaluated the possibility of replacing low-pressure water vapor, used as a heating fluid on the shell side of a vertical thermosiphon reboiler, in a fractional distillation tower of a 1,3-Butadiene extraction unit, with low-pressure water condensate, using *Aspen Exchanger Design and Rating*, a process modeling and simulation software specific to heat exchangers. Using design data from the reboiler and other equipment involved, two simulations were performed, one for the original design fluid and one for the fluid under analysis, where three main aspects were evaluated: whether the resulting values from the simulation using low-pressure steam were consistent with the values from the exchanger data sheet, whether the replacement of the heating fluid attempted the energy demand of the equipment specified by design, and whether there would be a reduction in tube wall temperature, aiming to minimize the tendency for 1,3-Butadiene dimer formation in the exchanger and in the distillation tower. After the simulation results, the three assumptions were evaluated, concluding that the software-generated data is consistent with the design values, the fluid is capable of providing sufficient energy for the desired heat exchange while maintaining the specified vaporization of the hydrocarbons on the tube side, and the tube wall temperature is indeed reduced, which could lead to a reduction of more than 98% in the dimer formation rate of the component in question, considering that this rate increases exponentially with rising temperature.

Keywords: process modeling, simulation, 1,3 - Butadiene, distillation

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Figura 2.1: Fórmula estrutural do 1,3-Butadieno.....	2
Figura 2.2: Fluxograma resumido do processo de extração do 1,3-Butadieno (NMP).....	5
Figura 2.3: Fluxograma resumido do processo de extração do 1,3-Butadieno (DMF).....	5
Figura 2.4: Permutador casco e tubos com um passe no casco e um no tubo em modo de operação contracorrente.....	7
Figura 2.5: Refervedor de circulação natural com recirculação.....	8
Figura 2.6: Refervedor termossifão vertical conectado à destiladora.....	9
Figura 2.7: Isotermas PV dadas por uma equação cúbica de estado para T acima e abaixo da temperatura crítica (Tc).....	11
Figura 3.1: Fluxograma resumido do fracionamento de 1,3-Butadieno deste estudo.....	15
Figura 4.1: Dados de geometria do P01 inseridos na interface do Aspen EDR.....	21
Figura 4.2: Dados de processo do P01 inseridos na interface do Aspen EDR.....	22
Figura 4.3: Ajustes de cálculo e especificações do P01 inseridos na interface do Aspen EDR.....	22
Figura 4.4: Aplicações do P01 inseridos na interface do Aspen EDR.....	23
Figura 4.5: Circuito de refervimento da T01 ilustrada na interface do Aspen EDR.....	24
Figura 5.1: Gráficos comparativos entre variáveis das duas simulações usando Aspen EDR..	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição e pontos de ebulição normais do corte C4 (MANTING e KISS, 2021).	3
Tabela 2.2: Parâmetros para algumas EOS cúbicas (KORETSKY, 2007).....	12

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1: Comparação entre volatilidades relativas (PERRONE; SILVA FILHO, 2013)	4
Quadro 2.2: Efeito da temperatura na taxa de dimerização do 1,3-Butadieno (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2019)	6
Quadro 3.1: Composição em peso molecular da corrente do último estágio de separação da torre de fracionamento de 1,3-Butadieno	16
Quadro 3.2: Dados de projeto do P01	17
Quadro 5.1: Data sheet x simulação Aspen EDR do P01	25
Quadro 5.2: Simulação do P01 VB x CB no lado do casco pelo Aspen EDR	26
Quadro 5.3: Relatório do Aspen EDR para os coeficientes de película	28
Quadro 5.4: 1,3-Butadieno dimerizado nos períodos	30

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 5.1: Comportamento de dimerização do 1,3-Butadieno.....	29
Gráfico 5.2: Comparativo entre o comportamento de dimerização do 1,3-Butadieno para os fluidos testados	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus celcius
kg	Kilograma
m	Metro
SBR	Borracha de estireno-butadieno
C4	Hidrocarbonetos que contrém 4 átomos de Carbono em suas moléculas
NMP	N-metil-2-pirrolidona
DMF	Dimetilformamida
ACN	Acetonitrila
4-VCH	4-vinilciclohexeno
EOS	Equações de estado
PVT	Pressão, volume e temperatura
V	Volume
P	Pressão
T	Temperatura
R	Constante dos Gases Ideais
<i>a</i>	Constante empírica atrativa da equação de van der Waals
<i>b</i>	Constante empírica volumétrica da equação de van der Waals
RK	Redlich-Kwong
SRK	Soave-Redlich-Kwong
BWRS	Benedict-Webb-Rubin-Sterling
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
PR	Peng-Robinson
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reduzida

P_c	Pressão crítica
A_{tr}	Termo que representa as interações atrativas nas EOS cúbicas
<i>IAPS</i>	International Association for the properties of Stream
<i>IAPWS</i>	International Association for the Properties of Water and Steam
K	Graus Kelvin
J	Joule
T01	Torre de destilação fracionada
P01	Permutador que utiliza VB como fluido de aquecimento
P02	Permutador que utiliza NMP como fluido de aquecimento
TEMA	Tubular Exchanger Manufacturers Association
VB	Vapor d'água de baixa pressão
CB	Condensado d'água de baixa pressão
cal	Caloria
h	Hora
PFD	Proces flow diagram
Aspen EDR	Aspen Exchanger Design & Rating
L	Comprimento
D	Diâmetro
g	Aceleração gravitacional
v	Velocidade
U	Coefficiente global de transferência de calor
HC	Hidrocarbonetos
ppm	Partes por milhão
Tx	Taxa

LISTA DE SÍMBOLOS

z_1	Altura 1
z_3	Altura 3
H_{fg}	Entalpia de vaporização
α	Difusividade térmica
κ	Constante empírica de Sutherland
ω	Fator excêntrico do gás
ρ	Massa específica
δ	Densidade reduzida
τ	Temperatura reduzida
ρ_c	Densidade crítica
φ	Propriedade residual
$\dot{m}_{e(HC)}$	Vazão mássica de hidrocarbonetos na entrada do refervedor
$\dot{m}_{s(HC)}$	Vazão mássica de hidrocarbonetos na saída do refervedor
$\dot{m}_{l(HC)}$	Vazão mássica de hidrocarbonetos no estado líquido na saída do refervedor
$\dot{m}_{v(HC)}$	Vazão mássica de hidrocarbonetos vaporizados na saída do refervedor
$\dot{m}_{e(VB)}$	Vazão mássica de vapor d'água de baixa pressão na entrada do refervedor
$\dot{m}_{e(CB)}$ refervedor	Vazão mássica de condensado d'água de baixa pressão na entrada do refervedor
c_p	Calor específico da substância
Δ	Varição entre uma propriedade final e inicial
\dot{Q}	Taxa de transferência de calor
f	Fator de atrito
h_i	Coefficiente de película
e	Constante de Euler

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	1,3-Butadieno	2
2.1.1	Extração de 1,3-Butadieno.	2
2.1.2	Descrição do processo.	4
2.1.3	Dimerização de 1,3-Butadieno.	6
2.2	Trocadores de Calor	6
2.2.1	Refervedores	7
2.2.2	Refervedor Termossifão Vertical	8
2.3	Modelos termodinâmicos	9
2.3.1	Equações cúbicas de estado	10
2.3.2	Equação de van der Waals	10
2.3.3	Equações cúbicas modificadas	11
2.3.4	Propriedades termodinâmicas da água	13
3	Estudo de caso	14
3.1	Fracionamento de 1,3 Butadieno	14
3.2	Refervedor P01	16
3.3	Condensado de baixa pressão	18
4	Metodologia	20
4.1	Entrada dos dados de projeto	20
5	Resultados e discussão	25
5.1	Validação da simulação	25
5.2	Vapor de baixa pressão X Condensado de baixa pressão	26
5.3	Dimerização de 1,3-Butadieno	28
6	Conclusões e trabalhos futuros	31
7	Referências	32

1 Introdução

Ao longo do tempo, os engenheiros químicos na indústria têm buscado cada vez mais a otimização dos resultados por meio do aprimoramento das condições operacionais, com o objetivo de reduzir desperdícios, utilizar menos recursos e diminuir os custos envolvidos no processo. Em muitos aspectos, os avanços das tecnologias e, principalmente, o surgimento e aprimoramento de softwares de simulação e controle tem contribuído de forma positiva para esses avanços, facilitando a análise crítica dos resultados para tomadas de decisão.

A destilação é o principal processo de separação de misturas de hidrocarbonetos utilizado em indústrias petroquímicas, em virtude de sua eficácia de separação, tendo em vista que nesse tipo de indústria, os compostos possuem propriedades muito similares, dificultando a separação por outros métodos. A destilação é considerada um processo com baixa eficiência termodinâmica, uma vez que requer elevadas quantidades de energia para a realização da separação dos componentes. Dessa forma, a otimização dos sistemas de transferência térmica em uma unidade impacta positivamente na redução de custos operacionais e minimização de perdas. (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004)

Na maioria das instalações que utilizam a destilação, estão presentes os refeedores e os condensadores, que são os equipamentos responsáveis pelo suprimento e remoção de calor da coluna de separação, mantendo a temperatura e a pressão do sistema. Os refeedores fazem o uso de substâncias que devem ceder calor para a corrente de retorno da torre, de forma com que consiga vaporizar total ou parcialmente essa corrente. Na maioria das vezes, o fluido utilizado para o aquecimento é o vapor d'água, produzido na unidade de utilidades da empresa. (KERN, 1950)

Visando à otimização do processo e aumento da eficiência da operação de destilação, o presente estudo tem o objetivo de avaliar a possível substituição de vapor d'água de baixa pressão por condensado d'água de baixa pressão em um refeedor de uma torre de fracionamento de uma unidade de extração de 1,3-Butadieno. Um dos benefícios obtidos com isso seria a diminuição da temperatura de película, de modo a minimizar a dimerização de 1,3-Butadieno, tendo em vista que, quando exposto a temperaturas elevadas, maior é sua tendência à dimerização. Além das perdas de produção, a dimerização do componente pode levar a incrustações na torre de destilação e no próprio refeedor, levando a possíveis paradas do processo para manutenção e limpeza dos equipamentos e também eventuais perdas de especificação do 1,3-Butadieno produzido.

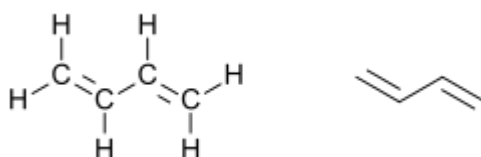
Tendo em vista que se trata de um equipamento já existente, todas as questões de construção e geometria devem ser consideradas, bem como, a especificação da corrente de retorno à torre deve ser mantida, para que a destilação não seja prejudicada. Para validar a proposição, utilizou-se o software *Aspen Exchanger Design and Rating*[®], que conta com informações e cálculos específicos para esse tipo de equipamento, assim como, permite a combinação de modelos termodinâmicos, essenciais para essa simulação, pois há substâncias que se comportam de formas distintas, devido diferenças de propriedades físico-químicas.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 1,3-Butadieno

O 1,3-Butadieno é um composto orgânico incolor, inflamável e não corrosivo, que possui um leve odor semelhante ao da gasolina automotiva. Está no estado gasoso à temperatura ambiente, ou líquido quando pressurizado, possuindo temperatura de ebulição de $-4,4^{\circ}\text{C}$ à pressão atmosférica e uma densidade líquida de 611 kg/m^3 a 20°C . (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2019)

Figura 2.1: Fórmula estrutural do 1,3-Butadieno



É utilizado para produzir uma grande variedade de bens de consumo e componentes industriais, sendo principalmente empregado na fabricação de borrachas sintéticas, como as borrachas de estireno-butadieno (SBR), que são aplicadas em pneus, adesivos e selantes. Em 2015 sua produção global atingiu 11 milhões de toneladas métricas, com valor de mercado superior a 30 bilhões de dólares americanos. (MANTING; KISS, 2021)

Existem diversas formas de sintetizar o 1,3-Butadieno, porém a forma mais usual de obtenção desse produto é separar o componente do corte C4 (ou butadieno cru), nome dado ao subproduto das unidades de produção de eteno através do craqueamento da nafta ou gás, produzindo uma mistura de hidrocarbonetos (MANTING e KISS, 2021). Essa substância não pode ser separada dos demais constituintes dessa corrente por destilação convencional devido à formação de azeótropos, além da pequena diferença de volatilidade entre os componentes da mistura. Dessa forma, a destilação extrativa é o método mais usado para a separação do 1,3-Butadieno, e posterior purificação do mesmo através de destilação fracionada. (JALALI; SAFFARI, 2006)

2.1.1 Extração de 1,3-Butadieno.

A separação do 1,3-Butadieno do corte C4 é feita por destilação extrativa, na qual a diferença de solubilidade dos componentes em solventes polares apróticos, como N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) e acetonitrila (ACN), favorece a separação. A solubilidade de diferentes hidrocarbonetos no solvente polar depende do seu grau de insaturação, sendo os hidrocarbonetos altamente insaturados os mais solúveis. Um corte C4 industrial típico contém vários componentes com pontos de ebulição próximos e diferentes frações mássicas, incluindo o 1,3-Butadieno, que é o componente mais abundante na corrente, conforme listado na Tabela 2.1. (MANTING; KISS, 2021)

Tabela 2.1: Composição e pontos de ebulição normais do corte C4 (MANTING e KISS, 2021)

Component	Chemical Formula	Normal Boiling Point [°C]	Composition [w %]
Propene	C ₃ H ₆	-47.8	2.11 × 10 ⁻³
Propane	C ₃ H ₈	-42.1	1.00 × 10 ⁻³
Propadiene	C ₃ H ₄	-34.5	4.83 × 10 ⁻²
Propyne	C ₃ H ₄	-23.3	6.13 × 10 ⁻²
Isobutane	C ₄ H ₁₀	-11.8	3.54
Isobutene	C ₄ H ₈	-6.8	23.4
1-Butene	C ₄ H ₈	-6.3	6.32
1,3-Butadiene	C ₄ H ₆	-4.4	50.6
n-Butane	C ₄ H ₁₀	-0.4	7.61
Trans-2-Butene	C ₄ H ₈	0.9	3.27
Cis-2-Butene	C ₄ H ₈	3.8	2.58
Vinylacetylene	C ₄ H ₄	5.2	1.91
Ethylacetylene	C ₄ H ₆	8.1	0.36
1,2-Butadiene	C ₄ H ₆	10.9	0.29

A escolha do solvente adequado é fundamental para o processo de separação, pois ele precisa interagir de forma diferente com os componentes da mistura original, alterando suas volatilidades relativas e facilitando a separação. A N-Metilpirrolidona (NMP) é um dos solventes que tem sido utilizado com sucesso para a extração de 1,3-Butadieno e tem mostrado boa solubilidade e seletividade para compostos insaturados. A substância é adicionada próximo ao topo da coluna de destilação, garantindo que uma quantidade adequada de solvente esteja presente na fase líquida em todos os pratos abaixo da alimentação, levando a uma melhor separação. (JALALI; SAFFARI, 2006)

Alguns processos de extração de 1,3-Butadieno de alta pureza a partir do corte C4 empregam N-Metilpirrolidona (NMP) como solvente seletivo, A seletividade do NMP é suficiente para separar o 1,2-Butadieno do 1,3-Butadieno. No entanto, a seletividade do solvente para propino (metilacetileno) é relativamente baixa, mas a diferença entre os pontos de ebulição de metilacetileno e 1,3-Butadieno é grande o suficiente para atingir a separação até o nível permitido. (JALALI; SAFFARI, 2006)

A extração de butadieno usando DMF como solvente também oferece vantagens. O DMF é um solvente polar aprótico que pode dissolver o butadieno seletivamente e tem baixa pressão de vapor, tornando-o fácil de manusear. O uso de DMF também reduz a formação de impurezas durante o processo de extração, resultando em um produto de maior pureza. Além disso, o DMF é relativamente não tóxico e tem baixo impacto ambiental em comparação com outros solventes. Dessa forma, o uso de DMF como solvente no processo de extração de butadieno pode resultar em um processo de produção mais eficiente e ecologicamente correto. (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2019)

No Quadro 2.1 é possível visualizar a comparação entre as volatilidades relativas com e sem a adição dos solventes mencionados.

Quadro 2.1: Comparação entre volatilidades relativas (PERRONE; SILVA FILHO, 2013)

Volatilidade Relativa em Relação ao Butadieno	Sem Solvente	NMP	DMF
n-Butano	1,17	3,66	3,43
Buteno-1	1,08	2,38	2,17
Trans-2-Buteno	1,23	1,9	1,76
Cis-2-Buteno	1,37	1,63	1,56
Butadieno-1,3	1,00	1,00	1,00
Butadieno-1,2	1,79	0,74	0,72
Metilacetileno	2,16	0,81	0,72
Etilacetileno	1,62	0,42	0,42
Vinilacetileno	1,44	0,23	0,23

O *Butadiene Product Stewardship Guidance Manual* observa que tanto DMF quanto NMP são solventes adequados para a extração de 1,3-Butadieno. Enquanto o DMF oferece vantagens como baixa pressão de vapor e baixo impacto ambiental, o NMP tem maior seletividade para o 1,3-Butadieno e pode resultar em maior rendimento do produto desejado. A utilização de uma mistura de DMF e NMP como solventes pode proporcionar um equilíbrio entre as vantagens de ambos os solventes, resultando em um processo de extração eficiente e eficaz. Em última análise, a escolha do solvente dependerá das necessidades específicas do processo de produção e do resultado desejado. (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2019)

2.1.2 Descrição do processo.

No processo de destilação extrativa, o corte C4 é alimentado em uma coluna em que é “lavado” por um solvente de extração. Os componentes mais leves e menos solúveis, principalmente butano e butenos, saem pelo topo da coluna, corrente que recebe o nome de Refinado 1 ou Raff 1. O produto de fundo da coluna contém o solvente de extração, o 1,3-Butadieno e outros componentes mais solúveis. Essa corrente de fundo rica em 1,3-Butadieno é então alimentada a uma coluna em que o solvente é recuperado e reciclado de volta para a coluna de extração. O produto de topo, rico em 1,3-Butadieno, é enviado à segunda etapa de destilação extrativa para remover os acetilenos e outros componentes. Após a remoção das últimas impurezas, a corrente é purificada, através de destilação convencional, com o objetivo de atender a especificação de concentração de mais de 99,5% de 1,3-Butadieno. (WHITE, 2007)

O processo mencionado pode ser resumido através da Figura 2.2, ilustrando o processo de extração de 1,3-Butadieno de forma genérica, que utiliza o NMP como solvente extrator. Já utilizando o DMF como solvente de extração, o fluxograma acaba sendo muito similar, e pode ser exemplificado na Figura 2.3.

Figura 2.2: Fluxograma resumido do processo de extração do 1,3-Butadieno (NMP) (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL;2019)

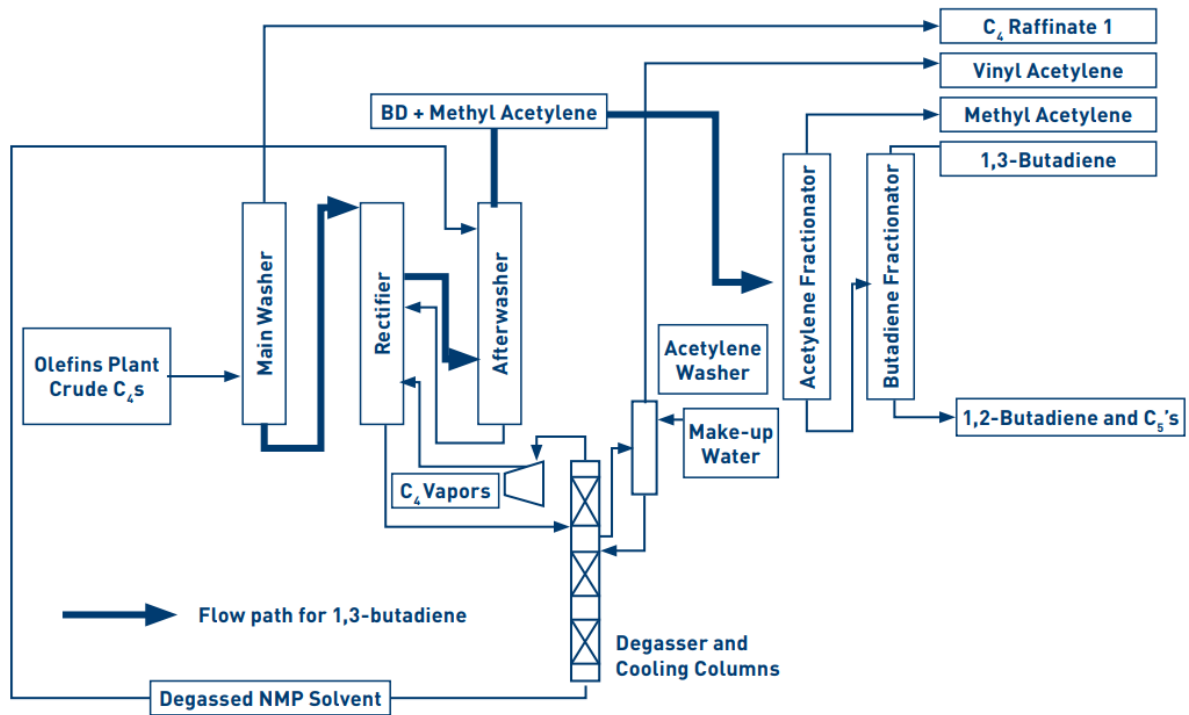
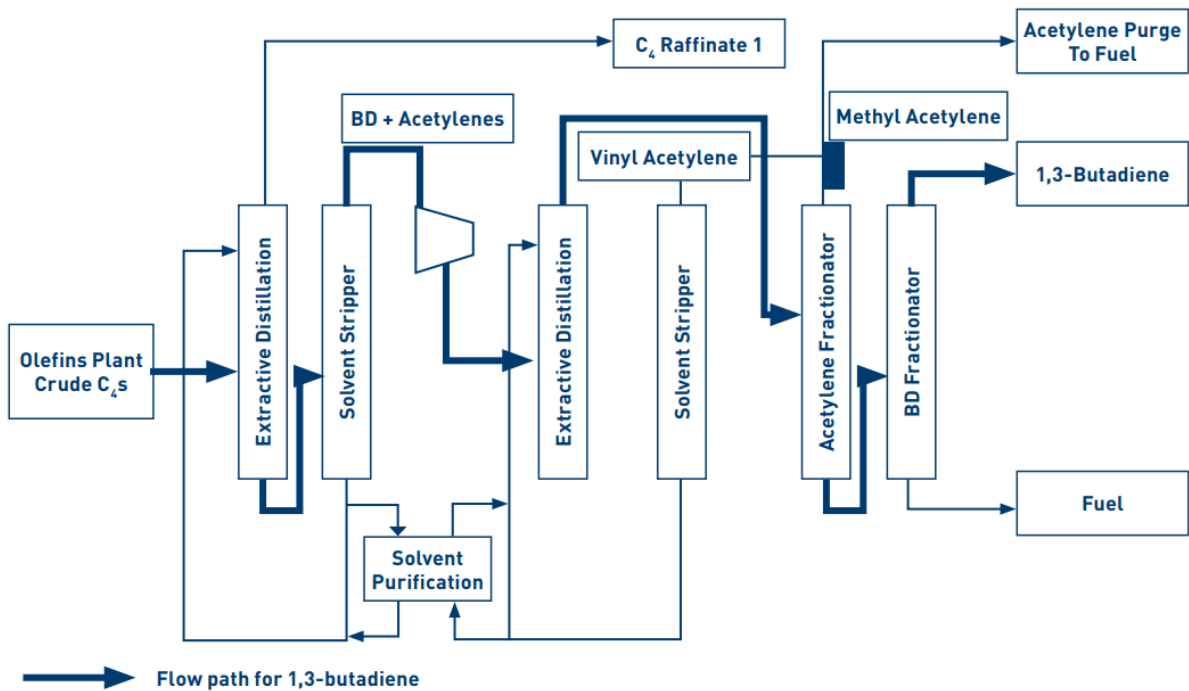


Figura 2.3: Fluxograma resumido do processo de extração do 1,3-Butadieno (DMF) (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL;2019)



O produto é armazenado e transportado como um gás liquefeito ou comprimido. Para garantir a segurança durante o transporte, ele deve ser devidamente estabilizado para evitar polimerização. O 1,3-Butadieno pode ser transportado por vários meios, como dutos, navios, barcas, vagões-tanque ferroviários ou contêineres de líquidos a granel. Seu transporte é regulamentado pelas autoridades locais. (WHITE, 2007)

2.1.3 Dimerização de 1,3-Butadieno.

Quando duas moléculas de 1,3-Butadieno reagem, elas sofrem dimerização e formam o 4-vinilciclohexeno, também conhecido como 4-VCH, que é miscível em 1,3-Butadieno, podendo sofrer polimerização adicional. No entanto, os consumidores de 1,3-Butadieno consideram o 4-VCH uma impureza indesejada. As demandas do consumidor podem exigir a regulação dos níveis de dímero durante o transporte. (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2019)

A formação do dímero (4-VCH) é influenciada pela temperatura e concentração de 1,3-Butadieno, de forma que o aumento da temperatura ou da concentração leva a uma taxa maior de formação de dímeros. O quadro 2.3 descreve a massa, em ppm, da formação do dímero de 1,3-Butadieno em diferentes temperaturas.

Quadro 2.2: Efeito da temperatura na taxa de dimerização do 1,3-Butadieno (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2019)

Temperature (°F)	Weight ppm Butadiene Dimerized Per Hour
40	0,3
50	0,5
60	1,0
70	1,8
80	3,4
90	6,3
100	11,8
110	22,0
120	41,2
130	77,1
140	144,4
150	270,3

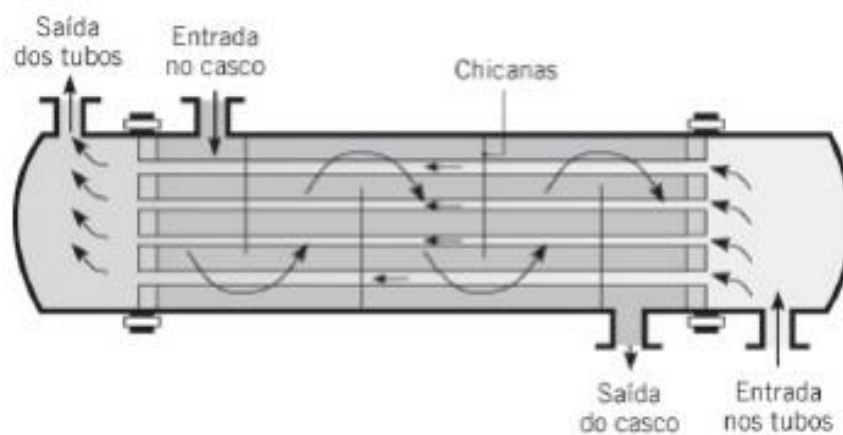
2.2 Trocadores de Calor

Trocadores de calor são equipamentos industriais que permitem a transferência de calor entre dois fluidos que se encontram em temperaturas diferentes. A transferência de calor ocorre, geralmente, por meio de convecção, através das correntes dos fluidos de processo, e condução, por meio da transferência de calor através das paredes dos tubos do trocador. Os trocadores de calor diferem de câmaras de mistura na medida em que não permitem a mistura dos dois fluidos envolvidos, sendo amplamente utilizados em uma variedade de aplicações, como sistemas de aquecimento e ar condicionado, processos químicos e geração de energia. (ÇENGEL; GHAJAR, 2011)

Os trocadores de calor podem ser classificados de acordo com: o processo de transferência de calor, o número de fluidos envolvidos, grau de compactação da superfície, tipo da construção e de acordo com a disposição das correntes dos fluidos envolvidos. (KAKAÇ; LIU, 2002)

Um tipo bastante usado de trocador de calor é o de casco e tubos. Suas formas específicas são determinadas pelo número de passes nos tubos e no casco, conforme Figura 2.3. Chicanas são geralmente instaladas para melhorar o coeficiente convectivo do lado do casco através da criação de turbulência e de um componente de velocidade na direção da circulação cruzada. Além disso, as chicanas oferecem suporte físico para os tubos, reduzindo a vibração causada pela circulação. (INCROPERA; DEWITT, 2011)

Figura 2.4: Permutador casco e tubos com um passe no casco e um no tubo em modo de operação contracorrente (INCROPERA; DEWITT, 2011)

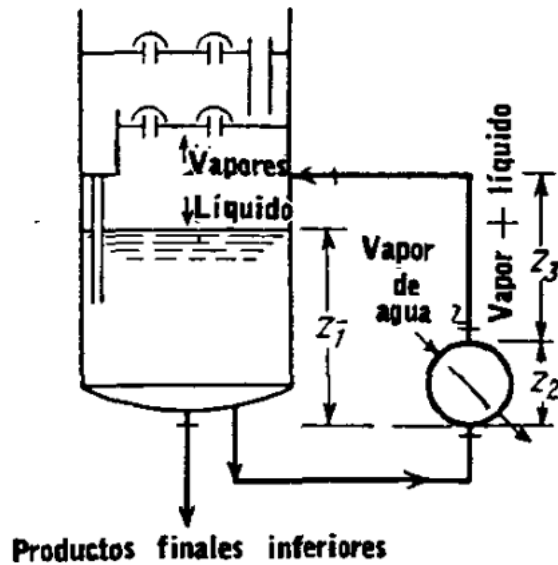


2.2.1 Refervedores

Qualquer permutador em que um fluido está sujeito à vaporização e não faz parte de um processo de destilação ou evaporação se chama vaporizador. Se o vapor formado é vapor de água, o permutador se chama evaporador. Se esse vaporizador é utilizado para suprir a demanda de calor de um processo de destilação, fazendo com que o líquido do último estágio de separação da coluna vaporize e retorne ao processo na fase vapor, chamamos o trocador de calor de refervedor. (KERN, 1950)

Os refervedores podem operar utilizando circulação forçada ou natural do líquido de fundo da torre de destilação. Na maioria das grandes instalações industriais em que se usa o processo de destilação, utilizam-se os refervedores de circulação natural. Todo líquido do prato inferior é recirculado diretamente para o refervedor, onde é parcialmente vaporizado. A parte que não vaporiza escoar para o estágio inferior e é removido como produto de fundo da torre, conforme mostrado na Figura 2.4. O líquido de fundo circula livremente pelo permutador inúmeras vezes, desde que haja diferença de pressão hidrostática entre z_1 e z_3 .

Figura 2.5: Refervedor de circulação natural com recirculação (KERN, 1950)

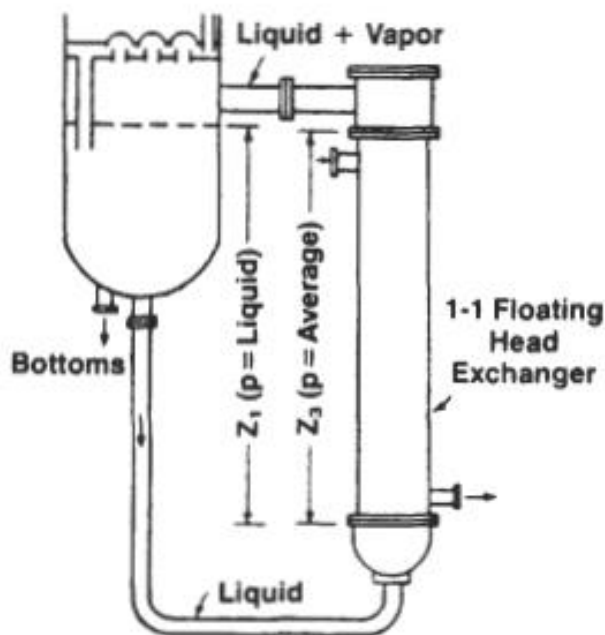


2.2.2 Refervedor Termossifão Vertical

Os refervedores verticais termossifão são os mais utilizados na indústria química devido à sua alta taxa de transferência de calor e baixo nível de incrustação. Quando projetados e operados adequadamente, garantem um curto tempo de residência do líquido, reduzindo o risco de degradação térmica. Esses refervedores são robustos, econômicos, fáceis de instalar e têm um design compacto. Eles podem ser usados em uma variedade de pressões e temperaturas de operação. (ARNETH; STICHLMAIR, 2000)

Um refervedor termossifão vertical opera através da circulação natural do líquido de fundo da coluna de destilação para o refervedor e da mistura de vapor e líquido que retorna à coluna, conforme se observa na Figura 2.5. O fluxo é conduzido pela diferença de pressão hidrostática entre o líquido no *downcomer* e a mistura bifásica nos tubos do permutador. Esse tipo de configuração não requer bomba para que haja recirculação e é menos provável que ocorra incrustação devido às altas velocidades do fluido nos tubos, ocorrendo baixa probabilidade de acúmulo de componentes pesados no termossifão. Porém, podem ser difíceis de projetar, especialmente em condições de vácuo. (GREEN; SOUTHARD, 2019)

Figura 2.6: Refervedor termossifão vertical conectado à destiladora (BRAMAN, 2002)



Essa dificuldade de projeto e de operação do equipamento, se deve ao fato da interação da mistura bifásica e do calor latente de ebulição do fluido nos tubos, levando em conta que a geometria e a hidrodinâmica afetam na performance do permutador. Na indústria, quando possível, é vantajoso operar o refervedor em condições de vácuo, pois, dessa forma, se aumenta a eficiência termodinâmica, conseguindo atingir melhor separação entre as fases, diminuindo a temperatura de operação. Dessa forma, os materiais do equipamento são menos exigidos, de forma que materiais mais baratos podem ser utilizados no projeto. (BENSON et al., 2004)

2.3 Modelos termodinâmicos

O estado termodinâmico de um sistema é descrito pela determinação de um conjunto de características quantificáveis que são suficientes para determinar todas as propriedades remanescentes, em que as equações de estado (EOS) têm o papel de relacionar essas variáveis. Não existe uma única equação de estado que represente com precisão o comportamento de todas as substâncias sob todas as condições. (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2018)

A maioria das equações de estado são derivadas das relações PVT, adequados para modelar sistema de gases ideais e reais. As EOS disponíveis tendem a ser menos confiáveis quando os tamanhos dos componentes da mistura são significativamente diferentes, ou quando a mistura está no ponto crítico de qualquer um dos componentes, assim como há também a dificuldade de prever o comportamento de líquidos não ideais, especialmente misturas polares. (HILL; JUSTICE, 2011)

2.3.1 Equações cúbicas de estado

Equações cúbicas de estado representam o comportamento PVT de líquidos e vapores, abrangendo uma ampla gama de temperaturas, pressões e volumes molares, além de não serem tão complexas, a ponto de apresentarem dificuldades, numéricas ou analíticas, excessivas em suas aplicações. Essas equações são a forma mais simples capaz de representar o comportamento da fase líquida e vapor de um fluido. (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2018)

2.3.2 Equação de van der Waals

A primeira equação de estado cúbica prática foi proposta por J. D. van der Waals, em 1873:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.1)$$

Na equação, a e b são constantes positivas, específicas para uma espécie particular; quando são zero, a equação para o estado de gás ideal é recuperada. O propósito do termo a/V^2 é explicar as forças de atração entre as moléculas, que tornam a pressão menor do que quando exercida por um gás ideal. A constante b leva em conta o tamanho finito de moléculas, o que torna o volume disponível menor do que seria para um gás ideal. (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2018). Na prática, a e b são tratados como constantes empíricas que representam as forças atrativas e repulsivas. (KORETSKY, 2007)

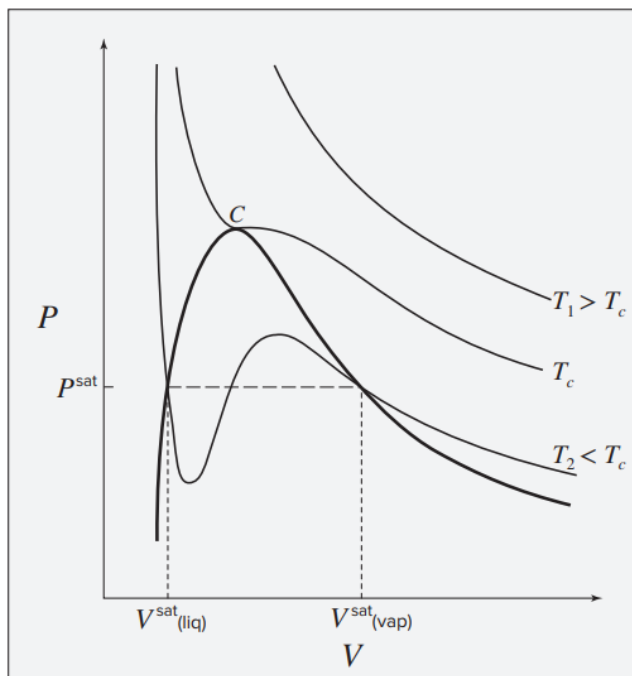
Pode-se reescrever a equação 2.1 da seguinte maneira:

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0 \quad (2.2)$$

A equação 2.2 é denominada equação de estado cúbica, uma vez que existem, para um dado valor de T e P e dos parâmetros a e b , três raízes para o volume. Uma equação cúbica tem três raízes de volume para uma dada pressão e temperatura. Porém, essas raízes têm características diferentes acima do ponto crítico e abaixo dele. Acima do ponto crítico, há uma raiz real e positiva, e duas raízes negativas ou imaginárias. Somente a raiz real e positiva representa um valor físico – o volume do fluido supercrítico. As outras raízes não apresentam base física. (KORETSKY, 2007)

Dados os valores de a e b para um determinado fluido, pode-se calcular P como uma função de V para vários valores de T . A Figura 2.6 é um diagrama PV esquemático mostrando três dessas isotermas.

Figura 2.7: Isotermas PV dadas por uma equação cúbica de estado para T acima e abaixo da temperatura crítica (T_c). A curva mais escura sobreposta mostra a região de saturação dos volumes de vapor e líquido. (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2018)



A equação de van der Waals é um exemplo de equação de estado cúbica, uma vez que apresenta o volume elevado à terceira potência; porém, não é tão precisa quanto as equações de estado cúbicas mais recentes. Quando se pretende obter uma resposta precisa, há equações melhores para serem utilizadas, possuindo a mesma forma básica da equação de van der Waals, sofrendo ajustes em seus dados experimentais. Em geral, elas vão apresentar valores razoáveis para as propriedades calculadas nas regiões de vapor e de líquido de hidrocarbonetos e para a região de vapor de muitos outros fluidos. A maior parte das equações propostas são variações da equação de van der Waals. (KORETSKY, 2007)

2.3.3 Equações cúbicas modificadas

Desde o aparecimento da equação de van der Waals em 1873, muitos autores propuseram variações na relação semi-empírica. Uma das modificações mais bem-sucedidas foi a feita por Redlich e Kwong, em 1949. Desde então, numerosas equações modificadas de Redlich-Kwong (RK) foram propostas. Alguns tem funções de desvio introduzidas para ajustar a substância pura, enquanto outros, melhoraram a capacidade da equação ou previsões de equilíbrio líquido-vapor (ELV). Uma das mais recentes modificações da equação RK é a proposta por Soave, em 1972. A equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) ganhou rapidamente aceitação pela indústria de processamento de hidrocarbonetos devido à relativa simplicidade da própria equação em comparação ao modelo de Benedict-Webb-Rubin-Sterling (BWRS) e por sua capacidade de gerar dados razoavelmente precisos no ELV. (PENG; ROBINSON, 1976)

No entanto, ainda existem algumas deficiências que a equação SRK e a equação RK original têm em comum. O mais evidente é a falha em gerar valores de densidade satisfatórios para o líquido, mesmo que o valor calculado as densidades de vapor são geralmente aceitáveis. Dessa forma, Peng e Robinson apresentaram uma equação que fornece valores de densidade de líquidos, bem como pressões de vapor precisas e suas razões de equilíbrio. (PENG; ROBINSON, 1976)

A equação de estado de Peng-Robinson (PR) é dada por:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (2.3)$$

As relações para os parâmetros da equação são:

$$a = 0,47524 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.4)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.5)$$

$$\alpha(T) = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2.6)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (2.7)$$

Dos modelos descritos, todas as equações cúbicas seguem a mesma relação, usando o mesmo termo “repulsivo” da equação de van der Waals, conforme a equação 2.8:

$$P = \frac{RT}{V - b} - Atr \quad (2.8)$$

O termo indicado por *Atr* representa as interações atrativas. Em geral, esses termos são estabelecidos empiricamente para melhor ajuste dos dados experimentais. A Tabela 2.4 mostra de forma reduzida os modelos discutidos nesse tópico e suas relações para *Atr*.

Tabela 2.2: Parâmetros para algumas EOS cúbicas (KORETSKY, 2007)

Equação	Ano	Atr
van der Waals	1873	$\frac{a}{v^2}$
Redlich-Kwong	1949	$\frac{a/\sqrt{T}}{v(v + b)}$
Soave-Redlich-Kwong	1972	$\frac{a\alpha(T)}{v(v + b)}$
Peng-Robinson	1976	$\frac{a\alpha(T)}{v(v + b) + b(v - b)}$

2.3.4 Propriedades termodinâmicas da água

Tendo em vista a multiplicidade de aplicações e os fundamentos importância da água, um grande número de medições em uma grande variedade de suas propriedades foram realizadas a partir do início do século XX até hoje. Considerando sua qualidade, sua natureza diferente e o número extremamente grande de dados, a água não pode ser comparada com qualquer outra substância. No entanto, uma descrição contínua das propriedades termodinâmicas da água em toda a superfície termodinâmica só pode ser alcançada com uma adequada equação de estado que seja capaz de representar todos os dados considerados confiáveis dentro de sua incerteza experimental. (WAGNER; PRUSS, 2002)

Desde 1970, pesquisas sobre as propriedades termo-físicas da água e do vapor são coordenadas pela *International Association for the properties of Steam (IAPS)*, que mais tarde mudou seu nome para *International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS)*. A IAPWS é responsável pelos padrões internacionais para diversas propriedades termo-físicas. Esses padrões e recomendações são dados na forma de lançamentos e diretrizes. Uma das normas mais importantes nesse sentido é a equação de estado para as propriedades termodinâmicas de substância aquosa comum para uso geral e científico. (WAGNER; PRUSS, 2002)

A formulação IAPWS-95, expressa na forma de energia livre de Helmholtz adimensional $\varphi(\delta, \tau) = \frac{f(\rho, T)}{RT}$, é separada em duas partes, sendo uma representando a parte ideal do gás $\varphi^0(\delta, \tau)$ e a parte residual $\varphi^r(\delta, \tau)$. Dessa forma:

$$\frac{f(\rho, T)}{RT} = \varphi(\delta, \tau) = \varphi^0(\delta, \tau) + \varphi^r(\delta, \tau) \quad (2.9)$$

em que ρ é a densidade, T é temperatura, δ e τ são parâmetros reduzidos definidos como $\delta = \frac{\rho}{\rho_c}$, $\tau = \frac{T_c}{T}$ com densidade crítica $\rho_c = 322 \text{ kg m}^{-3}$, temperatura crítica $T_c = 647,096 \text{ K}$ e a constante específica dos gases $R = 0,46151805 \text{ kJ/kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. As partes ideais e residuais, φ^0 e φ^r são resultados de equações que contém parâmetros que devem ser coletados em tabelas de propriedades adequadas. (SHI; MAO, 2011)

Em particular, na região líquida, o IAPWS-95 apresenta uma precisão que nunca foi alcançada antes por uma ampla gama de equações de estado. Além disso, o modelo representa os dados experimentais das propriedades térmicas na região crítica com facilidade. A boa representação das chamadas curvas ideais mostrou que o IAPWS-95 também pode ser razoavelmente extrapolado para altas temperaturas em baixas densidades e baixas pressões. (WAGNER; PRUSS, 2002)

3 Estudo de caso

Neste capítulo será abordado o estudo de caso de um trocador de calor do tipo refervedor termossifão vertical pertencente à torre de fracionamento de uma unidade de extração de 1,3- Butadieno de uma indústria petroquímica.

O equipamento em questão tem o objetivo de vaporizar parcialmente uma mistura de hidrocarbonetos do fundo de uma torre de destilação fracionada através da utilização de vapor d'água de baixa pressão, como fluido de aquecimento, que fornece o calor necessário para a vaporização da corrente. Esse estudo analisou a viabilidade da substituição desse vapor d'água por condensado de vapor d'água de baixa pressão, visando reduzir a taxa de polimerização do 1,3-Butadieno na torre de destilação e no próprio permutador.

3.1 Fracionamento de 1,3 Butadieno

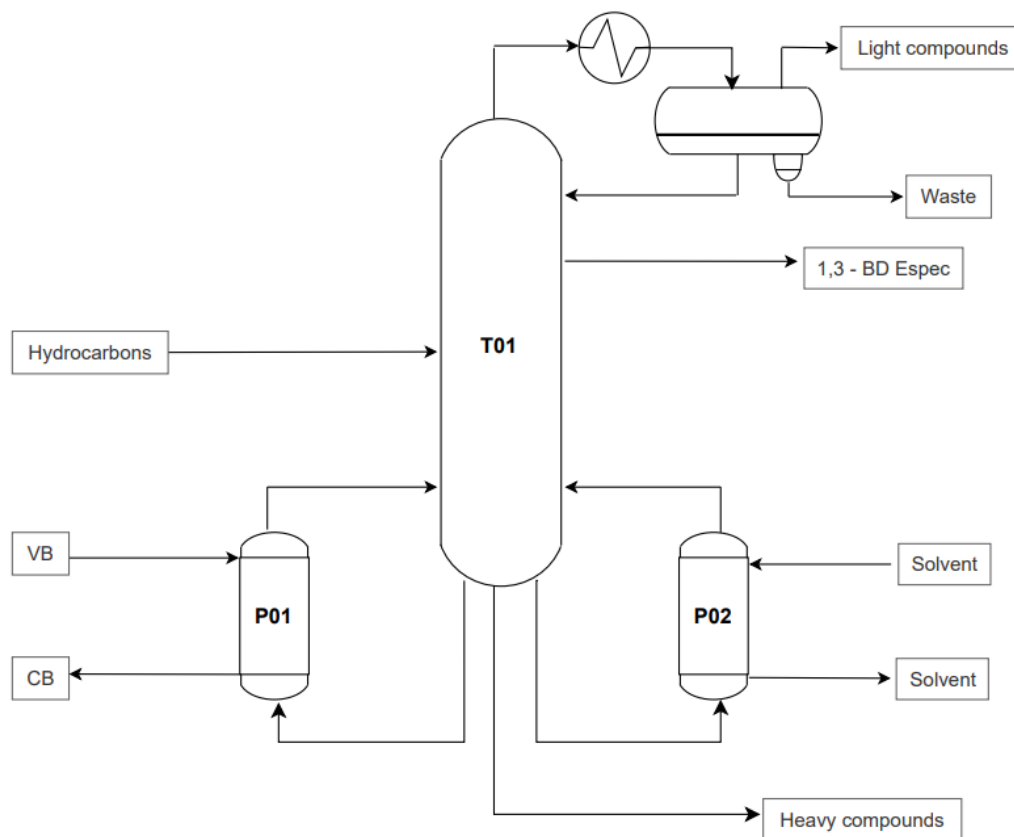
Como mencionado na secção de revisão bibliográfica do presente estudo, o 1,3- Butadieno é separado do corte C4 através de destilação extrativa utilizando solvente polar, com o objetivo de aumentar as diferenças de volatilidade dos componentes da corrente em relação ao 1,3-Butadieno, tendo em vista que são muito próximas, impossibilitando a separação por destilação.

A instalação industrial estudada utiliza uma configuração um pouco diferente das apresentadas no capítulo dois. O *layout* utilizado na indústria em questão possui uma etapa de pré-destilação como primeira etapa do processo, ou seja, antes da corrente do corte C4 entrar diretamente na destilação extrativa, ela inicialmente passa por uma torre de destilação fracionada, com o objetivo de remover completamente o composto metilacetileno (ou propino).

Em termos práticos, basicamente a única diferença entre os arranjos é a etapa que separa o metilacetileno da corrente, sendo que ambas utilizam destilação fracionada e não extrativa para a remoção da substância, tendo em vista que o solvente reduz a diferença de volatilidade para o 1,3-Butadieno, conforme Quadro 2.1. O solvente viabiliza a separação dos componentes Butano, 1-Buteno, Trans-2-Buteno e Cis-2-Buteno, porém, para os acetilenos e para seu isômero 1,2-Butadieno, o solvente prejudica a segregação. Portanto, torna-se necessária a etapa de fracionamento para a separação do 1,3-Butadieno dos demais componentes.

A etapa de fracionamento deste estudo possui uma torre de destilação com pratos valvulados, dois refervedores, um condensador, um vaso de acúmulo, conforme fluxograma simplificado ilustrado na Figura 3.1. Nessa etapa do processo, o 1,3-Butadieno é especificado com pureza de 99,5% molar. A torre de destilação fracionada (T01) é alimentada com uma vazão contínua advinda da segunda etapa de destilação extrativa, com cerca de 98% de 1,3 – Butadieno, em peso.

Figura 3.1: Fluxograma resumido do fracionamento de 1,3-Butadieno deste estudo



Ambos os permutadores fornecem a mesma quantidade de calor para o sistema, cerca de 3,2 Mkcal/h. O equipamento escolhido para o presente estudo é o P01, que utiliza vapor de baixa pressão como fonte de calor para a vaporização parcial da corrente de hidrocarbonetos.

O outro refervedor, o P02, opera utilizando solvente de extração como fonte de calor, tendo em vista que a área possui um circuito de solvente, em que ele cede calor para diversas etapas do processo, pois ele entra na seção de destilação extrativa a cerca de 40°C e sai a 148°C. O solvente que sai não pode retornar a essa temperatura na torre de destilação extrativa, logo ele deve ser resfriado até a temperatura exigida para se integrar novamente ao processo. Portanto, uma forma otimizada de resfriá-lo é usando-o como fonte de calor para outras etapas da área de extração de 1,3-Butadieno.

A retirada do 1,3-Butadieno especificado (99,5% molar) é pela corrente lateral, e segue para a estocagem em esferas de armazenamento. No topo da torre há saída de hidrocarbonetos leves, que são aproveitados nas áreas de utilidades. No fundo da torre, estão presentes o 1,3 – Butadieno e os outros hidrocarbonetos com menor volatilidade. Para evitar perdas do produto na corrente de fundo da torre, essa corrente alimenta os refervedores para que ocorra a vaporização, fazendo com que esse vapor retorne para os estágios de separação da torre.

O quadro 3.1 contém as composições da corrente do último estágio de separação da torre em peso molecular. Essa é a composição de projeto da corrente que passa pelo refervedor de estudo P01, conforme especifica o manual de operação do equipamento.

Quadro 3.1: Composição em peso molecular da corrente do último estágio de separação da torre de fracionamento de 1,3-Butadieno

Component	wt.-%
i-Butene	0,02
trans-2-Butene	0,43
cis-2-Butene	30,16
1,3-Butadiene	46,47
1,2-Butadiene	16,26
1-Butyne	0,21
Butenyne	0,01
C5+HC	6,44

A retirada de fundo da T01, ainda contendo um residual de 1,3-Butadieno, é incinerada no sistema de tocha úmida da unidade. Deve-se levar em conta que o P02 está sempre operando, logo essa é a mesma composição de entrada do outro refervedor.

3.2 Refervedor P01

O equipamento objeto deste estudo foi o refervedor P01 da torre de fracionamento de 1,3-Butadieno. Trata-se de um evaporador termossifão do tipo casco e tubo utilizado para evaporar uma fração do líquido de fundo da T01. Possui 106 m² de área de troca térmica e está disposto no sentido vertical. Com relação à sua construção, ele segue a norma TEMA, sendo um trocador do tipo BEM. Portanto, tem-se um trocador de cabeçote fixo (B), com passe único no casco (E) e com os tubos fixos (M). Além disso, o equipamento é da classe R, que é projetado para as condições severas de processamento de petróleo e seus derivados. (GREEN; SOUTHARD, 2019)

Com relação à sua operação, do lado do casco há passagem de vapor de baixa pressão (VB) em sua temperatura e pressão de saturação, de modo que haja apenas troca latente de calor, ou seja, apenas por sua mudança de fase. Dessa forma, na saída do casco, tem-se o chamado condensado de baixa pressão (CB). No lado dos tubos, tem-se a passagem da corrente de hidrocarbonetos de retorno para a T01, onde há predominantemente troca de calor latente, porém há também uma pequena parcela de troca de calor sensível. Os hidrocarbonetos circulam pelo lado dos tubos devido às possibilidades de polimerização da corrente. Os detalhes dos dados de processo, bem como os dados de arranjo e construção do permutador estão contidos no Quadro 3.2 abaixo:

Quadro 3.2: Dados de projeto do P01

P01 -Tubular, TEMA class R, Type	BEM	Tube side (in/out)	Shell side (in/out)
Substance		Hydrocarbons	Water
Mass flow (kg/h)			
	Liquid	134715,2 / 98793,2	0 / 6304,0
	Vapor	0 / 35922,0	6304,0 / 0
Total (kg/h)		134715,2	6304,0
Heat duty (Mkcal/h)		3,2847	3,2847
Temperature normal (°C)		53,0 / 53,1	127,0 / 127,0
Temperature design (°C)		160	160
Pressure normal (abs.) (kgf/cm ²)		4,69	2,55
Pressure design (gauge) (kgf/cm ²)		6,5	6,0
Boilling / Condensation Temperature (°C)		53	
Heat of vaporization (kcal/kg)		91,44	521,1
Fouling factor (m ² h°C/kcal)		0,000604	0,000116
Mean velocity (m/s)		3,79	9,15
Pressure drop allowable / calculated (kgf/cm ²)		0,2 / 0,159	0,05 / 0,038
Heat exchanger surface (m ²)			106
Mean overall heat transfer coeff (Dirty)(kcal/m ² h°C)			726
Heat duty (Mkcal/h)			3,2847
LMTD, Corrected (°C)			72,1
No. of passes, tubeside			1
No. of tubes			373
Tube layout angle			Triangular 30°
No. of baffels			9
Shell inside diameter (mm)			730
No. of passes, shellside			1
Pitch (mm)			32
Arrangement			Vertical

A partir do quadro com os dados de projeto, algumas premissas foram definidas para que a substituição do fluido atenda aos requisitos necessários. A primeira delas é a fração de hidrocarbonetos que evapora. Embora esse dado não esteja explícito no Quadro 3.2, foi possível calculá-lo através das informações de vazão de entrada e de saída de hidrocarbonetos fornecidas. Nota-se que o fornecedor informa que 100% da vazão de entrada é líquida, portanto se a utiliza como referência. Tem-se também dado da vazão de saída nas fases líquida e vapor que, quando somadas, resultam no mesmo valor da vazão de entrada, pois se está trabalhando em estado estacionário. Sendo assim:

$$\dot{m}_{e(HC)} = \dot{m}_{s(HC)} = \dot{m}_{l(HC)} + \dot{m}_{v(HC)} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Vaporizada} = \frac{\dot{m}_{v(HC)}}{\dot{m}_{e(HC)}} * 100\% \quad (3.2)$$

Substituindo os valores na equação 3.2:

$$\% \text{ Vaporizada} = \frac{35922,0}{134715,2} * 100\% = 26,67\%$$

Dessa forma, o CB deve ser capaz de vaporizar 26,67% da corrente de hidrocarbonetos para atender às exigências de projeto, tendo em vista que a substituição de fluido de casco

não deve interferir nas condições de entrada do fluido dos tubos. Essa premissa deve ser respeitada, pois, caso haja diferença na taxa de vaporização para o processo, as condições de destilação serão alteradas, podendo haver perda de especificação do produto desejado, perdas do produto pela retirada de fundo, alterações no nível de líquido da torre e alteração das pressões de topo e de fundo.

Outra condição que deve ser mantida é a taxa de transferência de calor. Como as condições do lado dos tubos não mudam, para vaporizar 26,67% da vazão de entrada, o mesmo calor fornecido pelo VB deve ser fornecido pelo CB. A principal diferença nesse caso é que o VB fornece apenas calor latente pelo sistema, tendo em vista que ele entra como vapor saturado no sistema e sai como líquido saturado. Dessa forma, o calor fornecido é calculado através da entalpia de vaporização (H_{fg}), conforme a equação (3.3):

$$\dot{Q} = \dot{m}_{e(VB)} * H_{fg} \quad (3.3)$$

Vale ressaltar que o valor da taxa de transferência de calor está em módulo, pois o vapor perde calor. Substituindo os valores do Quadro 3.2 na equação 3.3:

$$\dot{Q} = 6304,0 * 521,1 = 3,285 \text{ M}kcal/h$$

Assim, o calor que o CB deve fornecer ao sistema é 3,285 MKcal/h. Porém, o CB não contará com a entalpia de vaporização, mas sim, somente, com o calor sensível que será obtido por uma variação de temperatura, em que a corrente de entrada de líquido no casco será resfriada até determinada temperatura de saída, cedendo calor para o fluido dos tubos, conforme equação (3.4):

$$\dot{Q} = \dot{m}_{e(CB)} * c_p * \Delta T \quad (3.4)$$

Dessa forma, por meio de modelagem e simulação de processos, a vazão de entrada de CB deve ser descoberta para que atenda a demanda energética do processo, sendo essa a resposta para o estudo.

Por se tratar de um equipamento já existente, todos os dados de geometria, arranjo de tubos, conexões e materiais de construção foram inseridos no software com a finalidade de avaliar a vazão de CB necessária para atender a demanda energética do processo e avaliar as restrições de projeto como perda de carga admissível e temperatura máxima de processo.

3.3 Condensado de baixa pressão

Na área de extração de 1,3-Butadieno em estudo, há um circuito de condensado d'água de baixa pressão que pode ser utilizado como fluido de aquecimento para o P01. Dessa forma, esse é outro motivador do estudo de viabilidade de substituição do VB por CB, pois, caso seja comprovada a viabilidade, não implicaria grandes modificações na área ou aquisição de tanques e outros equipamentos para a disponibilidade do mesmo. Caso a substituição do fluido seja viável, apenas a construção de novos trechos de tubulação seria necessária, ou até bombas para pressurizar o fluido. Porém, isso seria assunto para trabalhos futuros e não será abordado no atual estudo.

As considerações do atual sistema de condensado foram levadas em conta para a simulação do P01. O sistema possui um vaso do tipo *flash* que armazena o condensado e uma bomba que pressuriza o líquido para os demais pontos do processo. Para fins do presente estudo, apenas as informações de temperatura do CB, pressão do recalque da bomba e pressão máxima do recalque da bomba são necessárias, sendo estes valores, respectivamente, 90°C, 8,66 kgf/cm² e 16,2 kgf/cm². Lembrando que o valor de c_p e outras propriedades do fluido são calculados no software através do IAPSW e o ΔT é atribuído.

4 Metodologia

Para a avaliação da substituição do fluido quente do refervedor da torre de fracionamento da unidade de extração de 1,3-Butadieno foram utilizados dados do projeto dos equipamentos envolvidos oriundos de seus *data sheets* (folha de dados). Além dos dados de projeto do P01, foram também necessárias informações sobre a torre de fracionamento (T01), sobre o vaso de armazenamento de condensado de baixa pressão e sobre a bomba de sucção e distribuição de CB para a área. As composições das correntes utilizadas foram obtidas nos manuais de projeto, através do balanço material da área e correntes das linhas do *process flow diagram* (PFD). Visitas a campo também foram necessárias para validar as posições dos equipamentos, bem como as conexões e tubulações dessa etapa do processo para o cálculo das perdas de carga envolvidas.

Com os dados obtidos, foi possível alimentar o software de simulação para validar todas as informações. O software utilizado foi o *Aspen Exchanger Design & Rating* (Aspen EDR). Esse software permite que engenheiros projetem e otimizem trocadores de calor, simulando seu desempenho sob várias condições operacionais, como vazão, temperatura e pressão. O Aspen EDR usa algoritmos avançados para calcular coeficientes de transferência de calor, quedas de pressão e outros parâmetros críticos que afetam o desempenho do trocador de calor. Ele também inclui uma biblioteca abrangente de componentes de trocadores de calor, como tubos, aletas e defletores, que podem ser facilmente personalizados para atender a requisitos de projeto específicos. (AspenTech, 2023)

Tendo em vista que se tem os dados de construção e processo do trocador já existente de forma detalhada, o software foi escolhido pois, dentre os outros programas da mesma desenvolvedora, esse é o que melhor representa a resposta de operação de um permutador.

Duas simulações foram realizadas, uma utilizando o CB como fluido quente do casco, para avaliar a vazão requerida para a demanda energética e avaliação da perda de carga do lado do casco, e a primeira utilizando VB como fluido quente, condição atual de processo, para fins de comparação de resultados, além de validar as informações do *data sheet*.

4.1 Entrada dos dados de projeto

O processo de entrada dos dados de projeto é igual para ambas as simulações. A diferença é que, para a utilização de VB, todos os dados do *data sheet* do P01 foram inseridos a fim de validar a simulação. Com a simulação validada, fazem-se as considerações para o CB, modificando a temperatura e pressão do fluido de entrada, porém, a vazão de entrada é a variável dependente da simulação, para que o software calcule. Para fins de metodologia, somente as entradas da simulação utilizando CB serão detalhadas.

Como o software abrange uma enorme quantidade de detalhes sobre a geometria e processo do equipamento, apenas os pontos mais relevantes para os cálculos serão abordados neste tópico. Primeiramente os dados de geometria do permutador são inseridos, como a norma TEMA, arranjo e número de tubos, chicanas, entre outros. Como se trata do mesmo permutador, os mesmos dados de geometria são válidos

para ambas as simulações. Na Figura 4.1 é possível verificar a geometria do equipamento, conforme dados do fabricante:

Figura 4.1: Dados de geometria do P01 inseridos na interface do Aspen EDR

The image shows the Aspen EDR software interface for configuring a heat exchanger. It is divided into two main sections: Configuration and Size.

Configuration Panel:

- TEMA Type: B - (selected), E - (available), M - (available)
- Tube layout option: New (optimum) layout
- Location of hot fluid: Shell side
- Tube OD / Pitch: mm (selected), 25,4 / 32
- Tube pattern: 30-Triangular
- Tubes are in baffle window: Yes
- Baffle type: Single segmental
- Baffle cut orientation: Vertical
- Default exchanger material: Carbon Steel (selected), 1

Size Panel:

- Specify some sizes for Design: Set default (selected)
- Shell ID / OD: mm (selected), 730 / 750
- Tube length: mm (selected), 3658
- Baffle spacing center-center (Bc): in (selected), 8
- Number of baffles: 9
- Number of tubes / Tube passes: 373 / 1

Na sequência, os dados de processo são inseridos. Um dos pontos mais relevantes desse tópico é o modo de cálculo. Foi selecionado o modo *Rating/Checking* que é utilizado quando já se tem posse da geometria do permutador e se deseja validar ou verificar alguma condição de processo. Nota-se, na Figura 4.2, que a vazão de entrada do casco foi deixada em branco, pois é a variável dependente da simulação.

Nesse tópico, é interessante abordar a pressão de entrada do fluido quente, que é a pressão de operação da bomba de CB, que pressuriza o líquido do vaso de armazenamento de CB, fornecendo a substância para a área. A temperatura de saída do casco foi atribuída para que seja aproximadamente 15°C acima da temperatura de saída dos hidrocarbonetos. O calor trocado e a fração vaporizada nos tubos devem ser especificados, pois são premissas que o fluido substituto deve atender.

Na Figura 4.3, se pode observar os ajustes que o software realiza caso não atenda os parâmetros das premissas. Para o lado do casco, foi selecionado o ajuste de vazão, tendo em vista que o objetivo do estudo é encontrar uma vazão que atenda os parâmetros. Para o lado dos tubos, foi colocado o ajuste da temperatura de entrada, pois a vazão do lado dos hidrocarbonetos não se altera e, para fins de análise, a temperatura de entrada não necessita ser crucialmente igual à de projeto, desde que as frações de vapor na entrada e na saída sejam respeitadas. Além disso, como as

frações de vapor foram especificadas, a temperatura se autoajustará no software dado a sua composição e pressão que são fornecidas.

Figura 4.2: Dados de processo do P01 inseridos na interface do Aspen EDR

	Hotside	ColdSide
Calculation mode	Rating / Checking	
Process Conditions		
Mass flow rate	kg/h	134715
Mass flow rate multiplier	1	1
Inlet pressure	kgf/cm ²	4,69
Outlet pressure	kgf/cm ²	4,722
Pressure at liquid surface in column	kgf/cm ²	4,69
Inlet Temperature	°C	53
Outlet Temperature	°C	53,1
Inlet vapor mass fraction	0	0
Outlet vapor mass fraction	0	0,266
Heat exchanged	Mkcal/h	3,285

Figura 4.3: Ajustes de cálculo e especificações do P01 inseridos na interface do Aspen EDR

	Hot Stream (1) Shell Side	Cold Stream (2) Tube Side
Fluid name	CB	HCS
Adjust if over-specified	Flowrate	Inlet temperature
Estimated pressure drop	kgf/cm ²	0,159
Allowable pressure drop	kgf/cm ²	0,2
Fouling resistance	m ² -h-C/kcal	0,0006

Com relação às aplicações, aqui são definidas novas premissas para a simulação. Do lado do casco, é determinado que entra uma corrente líquida em que não há mudança de fase. Para a simulação utilizando VB, colocou-se que no casco há condensação.

Do lado dos tubos, foi especificado que há vaporização e que se trata de um termossifão de vazão fixa, tendo em vista que não há variação do lado dos hidrocarbonetos, pois considera-se que o processo ocorre em estado estacionário e que o nível da T01 é constante. A Figura 4.4 ilustra as opções que são dispostas na tela do programa. Esse é outro diferencial do software, pois ele cria relações específicas para cada tipo de refervedor, o que em geral não ocorre em outros programas.

Figura 4.4: Aplicações do P01 inseridos na interface do Aspen EDR

The image shows a software interface for configuring a heat exchanger. It is divided into two main sections: 'Hot Side' and 'Cold Side'. Each section contains several dropdown menus for selecting application types, condenser/vaporizer types, and simulation calculation methods.

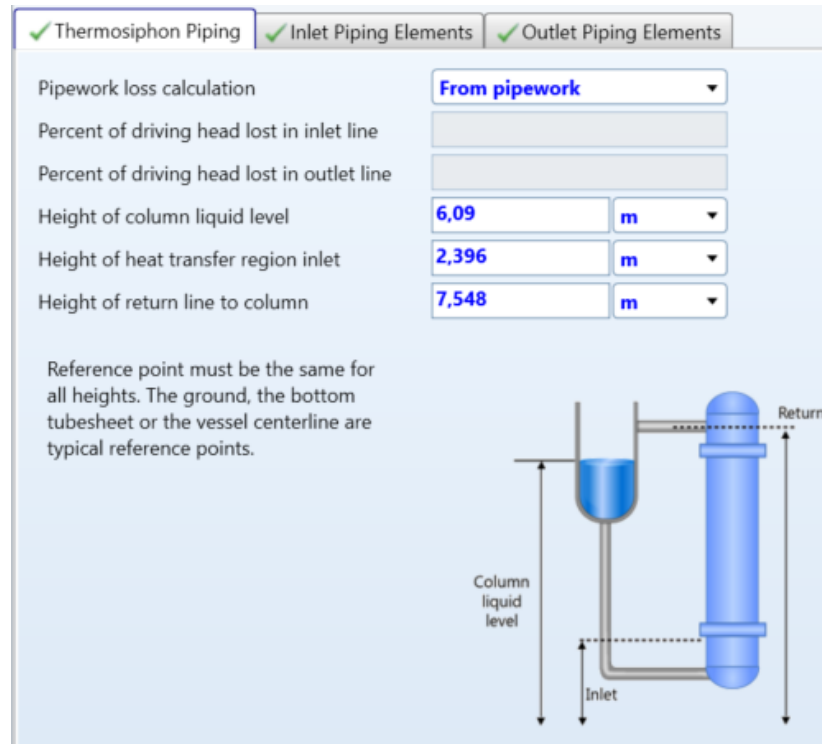
Section	Parameter	Selected Value
Hot Side	Application	Liquid, no phase change
	Condenser type	Set default
	Simulation calculation	Set default
Cold Side	Application	Vaporization
	Vaporizer type	Thermosiphon
	Simulation calculation	Set default
	Thermosiphon circuit calculation	Fixed flow

Para as correntes de processo, a composição do CB, fluido quente, é 100% água e foi utilizado o modelo *IAPWS-95* para o cálculo de suas propriedades. Do lado dos tubos, foi utilizada a composição de projeto fornecida pelas folhas de dados, conforme Quadro 3.1. Como o trocador é um refervedor do tipo termossifão, ele está acoplado no fundo da torre de destilação, portanto a composição do último estágio da torre foi a considerada para os cálculos. Foi utilizado o modelo *Peng-Robinson* para o cálculo das propriedades da corrente, tendo em vista de que se trata de uma mistura de hidrocarbonetos, pois o modelo consegue prever com precisão as propriedades termodinâmicas dessas substâncias em uma ampla faixa de temperaturas e pressões, além de levar consideração a forma e o tamanho das moléculas, que afetam o comportamento desses compostos. (POLING; PRAUSNIT; O'CONNEL, 2000)

O próximo passo foi a inserção dos dados específicos de geometria do P01. Aqui foram inseridas informações como local dos bocais de entrada e saída do casco e dos tubos, orientação e espaçamento entre as chicanas, espessura dos tubos, espessura e tipo das chicanas, entre outros. Nessa etapa foram inseridas também as informações sobre o circuito da corrente dos HCs do fundo da torre para o refervedor, como as alturas de nível de líquido na coluna, altura de entrada e altura de retorno do fluido, conforme Figura 4.5. Além disso, as perdas de carga das tubulações envolvidas no circuito também foram calculadas pelo software, através de dados como a quantidade de tubulações, comprimento e diâmetro das mesmas e quantidade de curvaturas.

Para essa etapa do estudo, foi necessária uma ida a campo para visualizar os equipamentos instalados para determinar a altura de referência. Além da visita, a utilização dos isométricos de tubulação de processo foram necessários, para obter os valores de comprimento e diâmetro das tubulações. O desenho da T01 também foi utilizado para verificação da altura dos medidores de nível máximo e mínimo, para que essa cota fosse inserida.

Figura 4.5: Circuito de refervimento da T01 ilustrada na interface do Aspen EDR



Por fim, as informações sobre materiais de construção do equipamento foram inseridas, sendo o casco, os tubos e as chicanas feitos de aço-carbono. Apenas as juntas são feitas de material diferente, sendo elas de grafite.

Sendo assim, com todas as informações devidamente inseridas a simulação é iniciada através do método *Rating/Checking*. Dessa forma, o software gera um relatório contendo os valores que foram obtidos e contendo também a informação que se deseja encontrar, que é a vazão de CB para o refervedor.

5 Resultados e discussão

Os resultados do presente trabalho contemplam a validação da simulação realizada no *Aspen EDR* com os valores da folha de dados de projeto, o resultado e o comparativo da substituição do fluido de interesse e a redução da tendência de polimerização de 1,3-Butadieno na torre de fracionamento da unidade.

5.1 Validação da simulação

Após a inserção de todas as informações no Aspen EDR, este gerou um relatório completo das variáveis de processo, possíveis problemas relacionados à vibração, análise do fluxo através dos tubos e do casco, custo de fabricação, entre outros. Para fins desse trabalho, a validação da simulação foi feita apenas comparando com as características contidas na folha de dados do equipamento, conforme Quadro 5.1:

Quadro 5.1: Data sheet x simulação Aspen EDR do P01

P01 - (DS x Aspen EDR (VB))	P01 DATA SHEET		Aspen EDR Simulation (VB)	
	Tube side (in/out)	Shell side (in/out)	Tube side (in/out)	Shell side (in/out)
Substance	Hydrocarbons	Water	Hydrocarbons	Water
Mass flow (kg/h)				
Liquid	134715,2 / 98793,2	0 / 6304,0	137415,0 / 98881,0	0 / 6304,0
Vapor	0 / 35922,0	6304,0 / 0	0 / 35834,0	6304,0 / 0
Total (kg/h)	134715,2	6304,0	134715,0	6304,0
Heat duty (Mkcal/h)	3,2847	3,2847	3,286	3,286
Temperature normal (°C)	53,0 / 53,1	127,0 / 127,0	51,57 / 53,77	127,4 / 126,93
Temperature design (°C)	160	160	160	160
Pressure normal (abs.) (kgf/cm ²)	4,69	2,55	4,847 / 4,691	2,548 / 2,515
Pressure design (gauge) (kgf/cm ²)	6,5	6,0	6,5	6,0
Bubble / Dew point (°C)	53		53,04 / 68,69	127,4 / 127,4
Heat of vaporization (kcal/kg)	91,44	521,1	87,08	521,13
Fouling factor (m ² h°C/kcal)	0,000604	0,000116	0,000604	0,000116
Mean velocity (m/s)	3,79	9,15	1,02	5,8
Pressure drop allow. / calc. (kgf/cm ²)	0,2 / 0,159	0,05 / 0,038	0,2 / 0,155	0,05 / 0,036
Heat exchanger surface (m ²)		106		106,1
U (Dirty)(kcal/m ² h°C)		726		753,8
Heat duty (Mkcal/h)		3,2847		3,286
LMTD, Corrected (°C)		72,1		73,73
Vaporized HC fraction (%)		26,67		26,66

Verifica-se que quase todos os resultados foram muito próximos e, com isso, a simulação pode ser validada. Pequenas diferenças entre os valores de projeto e os simulados são normais, pois o engenheiro, ao realizar o projeto, faz algumas considerações e aproximações que são necessárias, porém, na maioria das vezes, não se tem documentado o que foi assumido. Além disso, a utilização de outros softwares de simulação e modelos termodinâmicos diferentes também são fontes de diferença nos resultados.

Para o fluido dos tubos, o Aspen calculou uma temperatura para ponto de bolha e ponto de orvalho, dado que não foi fornecido na folha de dados do fabricante. Sendo assim, sabe-se que, se a corrente de retorno estiver a 69°C, ou mais, tem-se apenas vapor retornando à T01. Essa informação é relevante para o acompanhamento e operação do processo, uma vez que as condições de destilação podem ser alteradas a partir desse parâmetro.

5.2 Vapor de baixa pressão X Condensado de baixa pressão

Esse é o principal questionamento a ser respondido nesse trabalho, a possibilidade de substituir vapor d'água saturado por água líquida. Entre outras palavras, se a substituição do calor latente por calor sensível é possível do lado do casco, sem que haja alteração nas condições de vaporização dos hidrocarbonetos. Após rodar a simulação, foi encontrado um valor para a vazão de líquido necessária, bem como o cálculo da nova perda de carga para o lado do casco. No Quadro 5.2, é possível verificar no detalhe a comparação entre a simulação utilizando VB e a simulação utilizando CB no lado do casco.

Quadro 5.2: Simulação do P01 VB x CB no lado do casco pelo Aspen EDR

P01 - (Aspen EDR (VB) x (CB))	Aspen EDR Simulation (VB)		Aspen EDR Simulation (CB)	
	Tube side (in/out)	Shell side (in/out)	Tube side (in/out)	Shell side (in/out)
Substance	Hydrocarbons	VB (Water)	Hydrocarbons	CB (Water)
Mass flow (kg/h)				
Liquid	137415,0 / 98881,0	0 / 6304,0	137415,0 / 98881,0	149044,0 / 149044,0
Vapor	0 / 35834,0	6304,0 / 0	0 / 35834,0	0 / 0
Total (kg/h)	134715,0	6304,0	134715	149044,0
Heat duty (Mkcal/h)	3,286	3,286	3,285	3,285
Temperature normal (°C)	51,57 / 53,77	127,4 / 126,93	51,57 / 53,77	90 / 68
Temperature design (°C)	160	160	160	160
Pressure normal (abs.) (kgf/cm ²)	4,847 / 4,691	2,548 / 2,515	4,857 / 4,691	8,679 / 8,622
Pressure design (gauge) (kgf/cm ²)	6,5	6,0	6,5	6,0
Bubble / Dew point (°C)	53,04 / 68,69	127,4 / 127,4	53,04 / 68,69	-
Heat of vaporization (kcal/kg)	87,08	521,13	87,08	-
Fouling factor (m ² h°C/kcal)	0,000604	0,000116	0,000604	0,000116
Mean velocity (m/s)	1,02	5,8	1,02	0,34
Pressure drop allow. / calc. (kgf/cm ²)	0,2 / 0,155	0,05 / 0,036	0,2 / 0,165	0,05 / 0,057
Heat exchanger surface (m ²)		106,1		106,1
U (Dirty)(kcal/m ² h°C)		753,8		620,8
Heat duty (Mkcal/h)		3,286		3,285
LMTD, Corrected (°C)		73,73		24,15
Shell mean metal temperature (°C)		127,08		76,8
Tube mean metal tempertaure (°C)		111,42		72,04
Vaporized HC fraction (%)		26,66		26,66

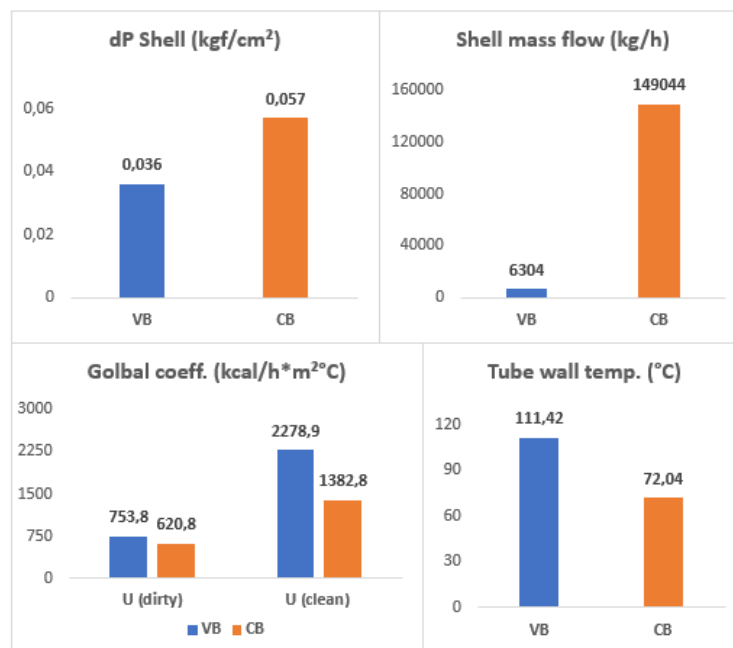
Baseado nos resultados da simulação do trocador utilizando a mesma geometria do equipamento, mesmas especificações do lado dos tubos e mesmo modelo termodinâmico, foi possível avaliar que a substituição de vapor d'água saturado de baixa pressão por condensado d'água de baixa pressão atende à demanda de processo de destilação fracionada de 1,3-Butadieno. A pressão de entrada e a temperatura do CB foram coletadas na folha de dados da bomba que pressuriza o CB para fornecimento nas demais etapas do processo. A bomba opera em cerca de 8,6 kgf/cm² de pressão, mas sua capacidade máxima de é de 16,2 kgf/cm². Ou seja, a demanda de pressão pode ser ajustada conforme a necessidade do processo.

É notável que o valor da pressão de entrada de CB no trocador é mais elevado do que o limite de projeto. Dessa forma, faz-se necessárias ações mitigatórias para o problema, como alterar o *setpoint* da bomba ou instalação de válvulas controladoras para fazer com que o condensado chegue ao sistema com pressão reduzida, abaixo do limite de projeto.

Além disso, o valor de 149044,0 kg/h, de vazão de CB, foi obtido para a ΔT desejado. Caso essa substituição fosse de fato realizada, o engenheiro poderia alterar essa variação de temperatura, para mais ou para menos, desde que atenda às condições de vaporização necessárias para o processo, o que resultaria em outros valores de vazão.

Na Figura 5.1 abaixo, foram selecionadas algumas variáveis da simulação com CB em relação aos resultados com para fins de análise.

Figura 5.1: Gráficos comparativos entre variáveis das duas simulações usando Aspen EDR



Com relação ao ΔP encontrado, o valor utilizando CB no casco é cerca de 37% maior do que utilizando VB. Isso já era esperado, pois a vazão de CB requerida é mais de 20 vezes maior do que quando VB é utilizado. O valor permitido por projeto de ΔP no casco é de 0,05 kgf/cm² e o valor encontrado foi de 0,057 kgf/cm². Devido às aproximações tanto de projeto quanto da simulação, não é possível afirmar com absoluta certeza que o valor extrapola a condição, porém sabe-se que o equipamento iria operar muito próximo ao limite.

A perda de carga pode ser calculada, de forma genérica, pela equação de Darcy Weisbach:

$$\Delta P = f \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g} \quad (5.1)$$

Em que ΔP é a perda de carga, f é o fator de atrito, L e D são comprimento e diâmetro da tubulação, respectivamente, g é a força da gravidade e v é a velocidade de escoamento do fluido.

Portanto, uma forma de mitigar a elevação de perda de carga é diminuindo a velocidade de escoamento do fluido, que pode ser atingida minimizando a vazão de entrada ou sua pressão. Para manter a quantidade de calor necessária ao sistema, uma nova atribuição de

ΔT deve ser feita, pois o calor é calculado pela Equação 3.4. O calor específico nessas condições pouco se alterará, portanto, com menores valores de vazão de entrada, maior deve ser a diferença de temperaturas para que o calor seja mantido constante.

Outro aspecto relevante é a temperatura média de parede do lado dos tubos. Utilizando VB, a temperatura média foi de 111,41 °C, enquanto utilizando CB foi de 72,04°C. Essa queda do valor da temperatura é extremamente positiva em termos de redução de dimerização do 1,3-Butadieno, o maior motivador desse estudo, tendo em vista que quanto maior a temperatura que a substância é exposta maior a formação de polímero. Esse item será abordado com mais detalhes no tópico 5.3.

O coeficiente global de transferência de calor, nas condições de projeto, foi estimado em $U = 726 \text{ kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}$. Para atender as condições de processo, deve-se levar em conta o coeficiente global de transferência de calor sujo. Nas simulações, o VB ofereceu um valor maior para o U do que o CB, mesmo a vazão de CB sendo mais de 20 vezes maior do que a de VB.

Em resumo, o U depende das resistências convectivas, do lado do casco e do tubo, e das resistências difusivas que, por sua vez, são constantes. Dessa forma, o que leva à alteração desse coeficiente são as resistências convectivas. Abaixo, no Quadro 5.3, é possível visualizar o relatório do Aspen EDR para os coeficientes de película h_i para cada situação.

Quadro 5.3: Relatório do Aspen EDR para os coeficientes de película

Film coefficients (kcal/h*m ² *C)	Aspen EDR Simulation (VB)		Aspen EDR Simulation (CB)	
	Tube side	Shell side	Tube side	Shell side
Substance	Hydrocarbons	VB (Water)	Hydrocarbons	CB (Water)
Overall film coefficients	4247,5	7791,0	2068,3	6073,4
Vapor sensible	-	-	-	-
Two phase	4265,2	7791,0	2164,4	-
Liquid sensible	3759,3	-	1113,8	6073,4

Mesmo que a composição, temperatura e pressão de entrada do fluido do lado dos tubos seja a mesma para ambos os casos, seus coeficientes convectivos sofreram alteração. Novamente, a temperatura de película tem peso relevante nesse estudo, pois é ela quem causa a alteração na convecção do lado dos tubos. Como a temperatura de parede do lado dos tubos foi maior utilizando VB como fluido quente, é esperado que a convecção na corrente dos hidrocarbonetos seja maior do que quando comparado à utilização do CB. Além da temperatura, o coeficiente convectivo do vapor trocando de fase é maior do que o calor sensível trocado pelo condensado, sustentando o valor mais elevado de coeficiente global de transferência térmica para o VB no casco.

5.3 Dimerização de 1,3-Butadieno

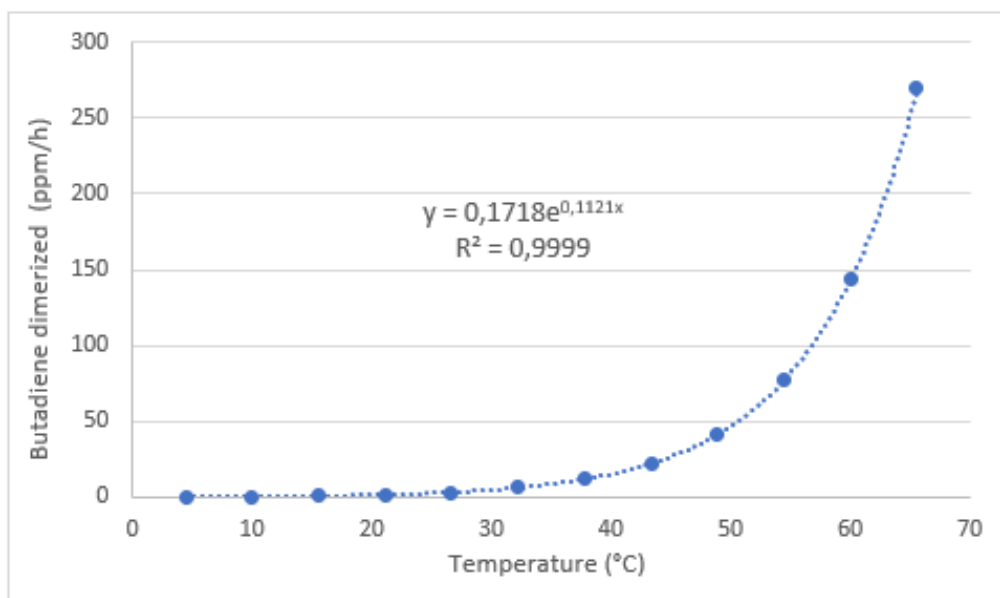
O principal motivador do estudo foi a possibilidade de redução de dimerização do 1,3-Butadieno na torre e nos tubos do refervedor. Quanto maior for a temperatura na qual a substância é exposta maior a taxa de formação do dímero, conforme Quadro 2.3 apresentada

na seção de revisão bibliográfica. Uma boa análise para verificar a exposição do componente à temperatura dentro do equipamento é a verificação da temperatura de parede dos tubos, temperatura à qual a corrente de HCs está exposta.

Vale ressaltar que, para esse estudo, a taxa de formação de polímeros de 1,3-Butadieno, como o *popcorn* e a borracha, não estão sendo considerados, pois dependem de outros fatores, como presença de oxigênio no processo. Esse é um tópico interessante para trabalhos futuros sobre o tema. Mesmo assim, a formação de dímeros pode levar à posterior polimerização do composto, ocasionando os problemas operacionais e de manutenção já citados.

Conforme os dados da tabela, observa-se comportamento exponencial da taxa de dimerização de 1,3-Butadieno por hora, conforme ilustrado no Gráfico 5.2. Utilizando a função de linha de tendência exponencial do *Excel*, obtêm-se uma equação com 99,99% de confiança.

Gráfico 5.1: Comportamento de dimerização do 1,3-Butadieno



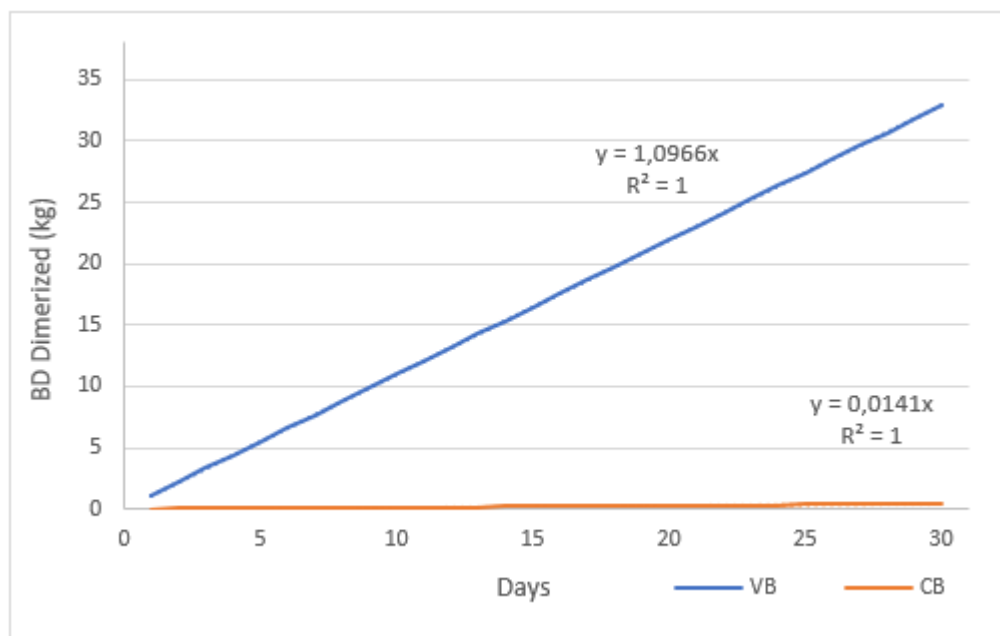
Substituindo os valores de X e Y da equação por temperatura (T (°C)) e taxa de dimerização de 1,3-Butadieno por hora (Tx/h (ppm)), respectivamente, tem-se a seguinte equação:

$$Tx/h = 0,1718e^{(0,1121*T)} \quad (5.3)$$

Inserindo os valores de temperatura de película dos tubos no lugar de T , tem-se que, utilizando VB, a taxa de dimerização é de $Tx/h = 45692,77$ ppm e, utilizando CB, é $Tx/h = 585,4427$ ppm. Ou seja, a taxa de dimerização de 1,3-Butadieno é 72 vezes menor quando se substitui vapor saturado de baixa pressão a 127°C por condensado de baixa pressão a 90°C. Isso tudo resulta em diminuição de perda de produto e diminuição do período entre paradas para manutenção e limpeza do permutador e da torre, garantindo maior estabilidade para o processo, tendo em vista que é contínuo.

A fim de analisar o comportamento e a tendência de dimerização do 1,3-Butadieno utilizando o VB e o CB, foi realizada uma estimativa por dia dessa taxa. Com isso, foi perceptível que a quantidade de dímeros formada com o uso do CB representa apenas 1,28% do total da polimerização com o uso do VB, apresentando um comportamento linear, como ilustrado na figura 5.3.

Gráfico 5.2: Comparativo entre o comportamento de dimerização do 1,3-Butadieno para os fluidos testados



Para quantificar quais seriam as perdas de 1,3-Butadieno através da formação de dímeros, foi realizada a conversão de ppm para kg e foram selecionados alguns períodos para análise. No Quadro 5.4 estão detalhados os períodos de análise:

Quadro 5.4: 1,3-Butadieno dimerizado nos períodos

	VB	CB
Total BD dimerized (kg)	Tube side	Tube side
1 month	32,90	0,421518729
5 months	164,49	2,107593645
1 year	394,79	5,058224748
2 years	789,57	10,1164495

Com isso, é notável o quanto a troca de fluido do lado do casco do permutador é eficiente para a redução das perdas de produto e para o bom funcionamento do processo, tendo em vista que a dimerização depende apenas da concentração e da temperatura. Vale ressaltar que toda perda de produto, por menor que seja, causa impacto nos custos para empresa, tendo em vista que o 1,3-Butadieno é comercializado diretamente com os clientes, com pouca ou nula utilização interna.

6 Conclusões e trabalhos futuros

A partir desse estudo, foi possível validar que, do ponto de vista de troca térmica, a substituição de vapor d'água saturado de baixa pressão por condensado de baixa pressão é possível, através da utilização do software *Aspen EDR*, pois atende à demanda energética para vaporizar a fração de hidrocarbonetos exigida por projeto para o bom funcionamento da torre de destilação de fracionamento de 1,3-Butadieno. Além disso, calculou-se qual seria a vazão desse novo fluido para que a mesma troca térmica ocorresse.

Provavelmente, haverá redução da taxa de dimerização de 1,3-Butadieno no permutador e na torre de destilação estudados, por meio da diminuição temperatura de parede do dos tubos do refeedor, calculada pelo software. Com os valores, tanto para VB quando CB, em conjunto com as informações sobre polimerização da substância, foi possível encontrar uma equação que representasse esse comportamento, além de encontrar a taxa de dimerização por hora para cada situação.

Dessa forma, foi comprovado que, com a utilização de CB, há diminuição drástica de dimerização de 1,3-Butadieno. Foi possível a quantificação da perda através de estimativas mensais e anuais.

Como esse estudo tinha como objetivo a validação da troca de fluido e a identificação da redução na taxa de polimerização, mesmo com os resultados apresentado, ainda há espaço para novos estudos a partir desses, como, por exemplo:

- Alternativas operacionais para viabilizar a utilização de condensado de baixa pressão do lado do casco do refeedor sem que haja aumento excessivo da pressão no casco, minimizando possíveis problemas de operação do equipamento;
- Estudo de instalação de bombas e novas tubulações para tentar diminuir a quantidade de condensado de baixa pressão necessária para atender à demanda energética de vaporização da corrente dos tubos;
- Modelagem e simulação da torre de fracionamento de 1,3-Butadieno para estudar alternativas de redução de sua composição do componente no fundo da torre, de modo que suas perdas sejam minimizadas e sua polimerização reduzida.
- Análise do sistema do bombeamento de condensado, verificando se há disponibilidade suficiente da substância sem que haja defasagem para outras áreas que necessitam.

7 Referências

- JALALI, F; SAFFARI, R. Simulation and optimization in 1,3-butadiene process from C4-cut using genetic algorithm. In W. Marquardt & C. Pantelides (Eds.), **16th European Symposium on Computer Aided Process Engineering and 9th International Symposium on Process Systems Engineering (pp. 901-906)**. Elsevier B.V., 2006.
- MANTINGH, J; KISS, A. A. Enhanced process for energy efficient extraction of 1,3-butadiene from a crude C4 cut. **Chemical Engineering Research and Design**, 129, 132-143. 2021.
- WHITE, W. C. **Butadiene production process overview**. Chemical Engineering Journal, 126(1), 43-46. 2007.
- ÇENGEL, Y. A.; GHAJAR, A. J. **Heat and mass transfer: fundamentals and applications**. 4th edition. McGraw-Hill Education, 2011.
- KAKAÇ, S; LIU, H. **Heat exchangers: selection, rating, and thermal design**. 2. ed. CRC Press, 2002.
- INCROPERA, F.P; DEWITT, D.P. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 7. ed. Wiley, 2011.
- KERN, D. Q. **Process Heat Transfer**. Europa: McGraw-Hill Education, 1950.
- ARNETH, S.; STICHLMAIR, J. Characteristics of thermosiphon reboilers. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 40, p. 385-391. 2001.
- GREEN, D. W.; SOUTHARD, M. Z. Acknowledgments. In R. H. Perry, D. W. Green, & J. O. Maloney (Eds.), **Perry's chemical engineers' handbook** (9th ed., p. xxiii). 85TH ANNIVERSARY EDITION. McGraw Hill Education, 2019.
- BENSON, H. R. S. et al. Operation of a vertical thermosiphon reboiler experimental facility at reduced pressures. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 80, n. 4, p. 403-410. 2002.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; SWIHART, M. T. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 8th ed. McGraw-Hill Education, 2017.
- HILL, D.; JUSTICE, F. C. **Understanding thermodynamics to improve process simulations**. Chemstations, Inc. Copyright © 2011 American Institute of Chemical Engineers, 2011.
- KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para engenharia química**. LTC, 2007.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, 15(1), 59-64. 1976.
- WAGNER, W.; PRUSS, A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 31(2), 387-535, 2002.

SHI, L.; MAO, S. Applications of the IAPWS-95 formulation in fluid inclusion and mineral-fluid phase equilibria. **Journal of Earth Science**, 22(5), 645-652. 2011.

PERRONE, O. V.; SILVA FILHO, A. P. **Processos Petroquímicos**. 1st ed. São Paulo: Synergia, 2013.

ASPENTECH. **Aspen Exchanger Design & Rating**. Disponível em: <<https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-exchanger-design-and-rating>>. Acesso em 09 mar. 2023.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids** (5th ed.). McGraw-Hill, 2000.

AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. **Butadiene Product Stewardship Guidance Manual**. Olefins Panel. 2019.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7th ed. New York: McGraw Hill, 2004.