



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



# Análise Operacional de uma Torre de Absorção para a Separação de Buteno em Corrente de Abgás

*Autor: Natália Louise Almeida Marinho*

*Orientador: Prof. Dr. Marcelo Farenzena*

*Co-orientador: Iuri Freytag*

Porto Alegre, setembro de 23



## Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Absorção	3
2.1.1 Transferência de Massa	3
2.1.2 Equilíbrio de fases	4
2.1.3 Coluna de absorção	5
2.2 Curva de operação	7
3 Materiais e Métodos	9
3.1 Estudo do caso	9
3.2 Metodologia computacional	11
3.2.1 Construção do modelo	11
3.2.2 Análise energética	12
3.2.3 Design Specification	13
3.2.4 Análise de captura (R\$)	13
4 Resultados	14
4.1 Validação do modelo	14
4.2 Curvas de operação	15
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	22
6 Referências	23

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus pais, Dagoberto e Lilyan, pelo apoio e incentivo em minhas decisões acadêmicas e profissionais, por mais dolorido que fosse a distância física, sempre me forneceram condições para me tornar quem sou hoje. À minha irmã, Letícia Marie, meu exemplo de profissional e Engenheira Química, que esteve disponível em toda a jornada, para dúvidas, conselhos e motivação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Farenzena, pela disposição e orientação neste trabalho e a quem desenvolvi amizade por tantos encontros e conversas.

Ao meu líder de estágio e co-orientador, Iuri Freytag, por compartilhar tanto do seu conhecimento, me incentivar a ir sempre mais longe e me ajudar neste início profissional a desenvolver habilidades essenciais para um engenheiro.

Aos amigos que a UFRGS me proporcionou, pelo companheirismo, momentos de crise, risadas e saudades de casa, se mostrando serem como uma família.

E, por último, agradeço ao meu avô, Diomar Amaral Marinho, que tanto mostrou orgulho de suas netas e infelizmente não poderá participar desta conquista. Esta é para o senhor, vô.

## Resumo

A evolução dos processos industriais, a fim de acompanhar o crescimento do mercado, e sua atenção às possibilidades de retenção de custos, para manter competitividade, torna essencial o conhecimento da performance dos equipamentos em seu *range* operacional.

A absorção, como uma operação de fracionamento líquido-vapor, é utilizada para recuperação de matéria prima no processo estudado e pode resultar em captura financeira se operando em condições favoráveis. Existem métodos analíticos que preveem, de forma simplificada, o comportamento da coluna variando seus parâmetros de entrada. Os simuladores, porém, retornam as chamadas curvas de operação, forma de representação dos resultados mais específicos e visuais que representam as respostas do sistema diante modificações em suas variáveis de entrada.

Neste trabalho, foi construída em simulação em *Aspen Plus* o modelo de uma unidade de recuperação de buteno de uma planta já existente e geradas curvas operacionais para análise da sensibilidade da coluna presente na unidade em meio a mudanças da variável manipulada: a vazão de hexano de lavagem. A partir dos resultados da simulação, concluiu-se que é possível um aumento da recuperação de buteno e maior captura financeira, com alterações viáveis para o processo.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Preço do barril de petróleo (LCOV3) (Extraído de br.investing.com) .....	1
<b>Figura 2.1:</b> componentes de uma torre recheada. (Extraído de Foust et al., 1982).....	5
<b>Figura 2.2:</b> Tipos de recheio. (a) Anel de Raschig; (b) Anel de Pall; (c) Cela de Berl em cerâmica; (d) Cela de Intalox em cerâmica; (e) Hypac em metal; (f) Super Intalox em cerâmica. (Extraído de <i>Separation Columns (Distillation, Absorption and Extraction)</i> ) .....	6
<b>Figura 2.3:</b> Indicação do ponto de carga e inundação (Extraído de Lima et al., 2016).....	7
<b>Figura 2.4:</b> Curva da Equação de Colburn, número de unidades de transferência para operações em contracorrente, Lei de Equilíbrio de Henry e constantes A ou 1/A.....	8
(Extraído de Turton et al., 2009) .....	8
<b>Figura 3.1:</b> Fluxograma do processo de abgás dos reatores à Unidade de Recuperação de Buteno .....	9
<b>Figura 3.2:</b> Fluxograma da coluna absorvedora da Unidade de Recuperação de Buteno..	10
<b>Figura 3.3:</b> <i>Flowsheet</i> de simulação no <i>AspenPlus</i> para processo URB+F300. ....	12
<b>Figura 3.4:</b> <i>Flowsheet</i> de simulação no <i>AspenPlus</i> para processo URB+F300 para consumo energético.....	12
<b>Figura 4.1:</b> Recuperação de C <sub>4</sub> em função de hexano de lavagem (CHx), para o cenário de gases de reação alinhados à URB .....	16
<b>Figura 4.2:</b> Recuperação de C <sub>4</sub> pela variação de hexano de lavagem (CHx), para o cenário de gases da reação e destilação alinhados à URB .....	17
<b>Figura 4.3:</b> Vazão de C <sub>4</sub> das correntes de saída do sistema de compressores em função da vazão de hexano de lavagem .....	18
<b>Figura 4.4:</b> Indicação das faixas de diferencial de pressão hidráulica para a coluna de absorção na vazão de 2,2 xQHx de hexano de lavagem .....	18
<b>Figura 4.5:</b> Curva de diferencial de pressão para cada seção da coluna absorvedora, variando a vazão de hexano de lavagem .....	18
<b>Figura 4.6:</b> Fração mássica de buteno variando a vazão de hexano de lavagem, para cada estágio da coluna.....	19
<b>Figura 4.7:</b> Curva de vazão de hexano de lavagem e recuperação do sistema a uma recuperação constante para a coluna .....	20
<b>Figura 4.8:</b> Gasto energético de cada unidade pela variação do hexano de lavagem.....	20
<b>Figura 4.9:</b> Captura em reais da variação de vazão de hexano de lavagem .....	21

---

## **Lista de Tabelas**

<b>Tabela 4.1:</b> Erros da simulação do processo URB+F300 relativo com valores reais de planta .....	14
<b>Tabela 4.2:</b> Representação dos símbolos de normalização dos resultados .....	14
<b>Tabela 4.3:</b> Comparação entre recheios de recuperação e diferencial de pressão normalizado.....	15

## Lista de Símbolos

$N$  – taxa de transferência de massa

$K_G$  – resistência de transferência de massa na fase gasosa

$K_{Ga}$  – resistência global de transferência de massa na fase gasosa

$K_L$  – resistência de transferência de massa na fase líquida

$K_{La}$  – resistência global de transferência de massa na fase líquida

$p$  – pressão parcial de soluto no cerne do gás

$p'$  – pressão parcial de soluto no filme gasoso

$x$  – fração molar de soluto no cerne do líquido

$x'$  – fração molar de soluto no filme líquido

$G$  – área de interface líquido-gás

$Z$  – comprimento de um estágio

$\mu$  - potencial químico

$f$  - fugacidade

$f^G$  – fugacidade na fase gasosa

$f^L$  – fugacidade na fase líquida

$P$  – pressão total

$p_v$  – pressão de vapor na temperatura de equilíbrio

$y$  – fração molar no vapor

$y^*$  - fração molar no equilíbrio

$x$  – fração molar no equilíbrio

$a$  – coeficiente de atividade

$\Delta P/Z$  – perda de carga

$U$  – vazão de gás

$A$  – fator de absorção

$N_{tOG}$  – número total de unidade de transferência de fase gasosa

$N_{tOL}$  – número total de unidade de transferência de fase líquida

$Q_e$  – vazão de entrada de gás na coluna

$C_{eC4}$  – concentração de buteno no gás de entrada

$Q_{soC4}$  – vazão de saída de buteno no topo da coluna (offgas)

$Q_{sfC4}$  – vazão de saída de buteno após F300 (saída para flare)

Subscritos

1 – componente 1

A – componente A

in – entrada

out - saída

### **Lista de Abreviaturas e Siglas**

URB – Unidade de Recuperação de Buteno

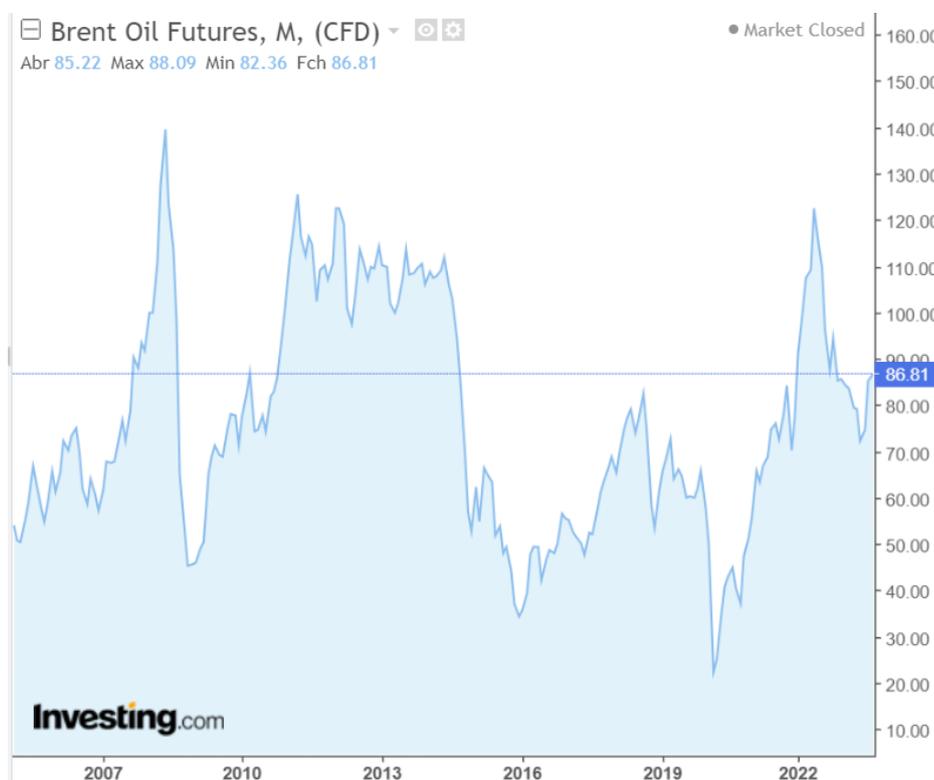
C<sub>4</sub> ou Buteno – 1-Buteno

CHx – Hexano de lavagem

## 1 Introdução

Como em qualquer setor, a indústria petroquímica sofre com ciclos econômicos, caracterizados por flutuações periódicas nas condições de mercado. Em um cenário de baixa, a diferença entre os preços de venda e de insumo, o chamado *spread*, é pequena. Apesar da grande demanda global de produtos petroquímicos, sua produção está diretamente ligada à disponibilidade e preços de sua matéria prima: o petróleo. Como pode ser visto na Figura 1.1, ao longo dos anos, o preço do barril de petróleo varia entre ciclos de alta e baixa, refletindo este cenário a todo um setor. Como reflexo deste cenário de instabilidade, a indústria busca maior eficiência em todo seu processo, sendo para passar pelo período de recessão ou se preparar para ele (Burkhard, 2017).

A Figura 1.1 ainda mostra que mostra que, o momento atual se encontra em um dos períodos com maior valor do barril, ou seja, maior crise no setor petroquímico. Em épocas como esta, busca-se a iniciativa de aumentar a eficiência do processo reduzindo o custo variável com um baixo investimento.



**Figura 1.1:** Preço do barril de petróleo (LCOV3) (Extraído de br.investing.com)

O processo de polimerização do polietileno a ser contemplado neste estudo tem como uma de suas características a utilização do 1-Buteno (comonômero) como matéria prima para controle de densidade do polímero. Para o controle da reação, são realizadas purgas da atmosfera do reator, havendo perda de gases não reagidos e diminuindo a eficiência global do processo. Sua recuperação, portanto, pode levar a um processo mais rentável e eficiente.

No processo estudado, a Unidade de Recuperação de Buteno (URB) tem como principal equipamento uma coluna absorvedora com 4 seções recheadas, que busca recuperar o comonômero diluído em correntes gasosas do processo por meio da absorção em hexano sendo adicionado em contracorrente. Na planta industrial estudada, este solvente é mantido com vazão de entrada controlada com *set-point* constante, independente da quantidade de gás alinhado à unidade.

Com isso, o objetivo deste trabalho é analisar o processo de recuperação de 1-Buteno (daqui para frente abreviado por buteno ou  $C_4$ ) para diferentes vazões de hexano de lavagem, buscando minimizar perdas do comonômero do processo. Tem-se o intuito de propor ações que aumentarão a recuperação de  $C_4$  dos gases, diminuirão seu acúmulo na tancagem de solvente e que manterão a coluna em uma boa condição hidráulica. Para isso, utilizou-se de simulações em estado estacionário no simulador comercial *Aspen Plus V12* para replicar a unidade. Foram retornadas curvas de operação para diferentes condições do processo e realizadas análises para o melhor ponto de operação.

Para atingir este objetivo, deve-se cumprir os seguintes objetivos específicos:

1. Entendimento do processo de absorção, sendo esta a principal operação unitária da recuperação;
2. Criação de um modelo em *Aspen Plus* que reproduza de maneira fiel o processo de recuperação de buteno presente em área;
3. Construção de curvas de operação para diferentes condições de operação;
4. Verificação da recuperação entre Pall Ring e VSP, diferentes recheios da planta;
5. Análise de captura para possíveis alterações.

Este estudo foi dividido em 5 capítulos, sendo o primeiro deles a introdução, seguido da revisão dos principais conceitos para o processo de absorção e para a criação de curvas de operação. Em seguida, foi apresentado o caso a ser estudado e metodologias aplicadas para a análise dos resultados. E por fim, as curvas de operação retornadas e breve discussão sobre os resultados, seguida da conclusão.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Absorção

A absorção é um processo no qual uma mistura gasosa é posta em contato com um solvente líquido e um componente (ou vários) do gás se dissolve no líquido. Em uma coluna de absorção ou torre de absorção (ou simplesmente absorvedor), o solvente entra pelo topo da coluna, escoar para baixo e sai pelo fundo, enquanto o gás entra pelo fundo, flui para cima (em contato com o líquido) e sai pelo topo (Felder; Rousseau, 2012). São utilizados dispositivos como pratos e recheios para aumentar a área de contato entre as duas fases envolvidas.

Em uma indústria, correntes gasosas que já exerceram sua função no processo podem conter residuais de componentes de alto valor. Para a recuperação destes, a operação de absorção é uma opção em que o componente de interesse interage com o solvente líquido adicionado e, agora, em fase líquida, pode ser reutilizado diretamente no processo ou seguir para outras operações unitárias para sua purificação. Outra opção é a purificação da própria corrente gasosa para seu reciclo no processo, utilizando um solvente para absorver o componente de não interesse.

A transferência de massa e estado de equilíbrio entre as correntes gás-líquido é o que define o processo de absorção e o funcionamento de uma coluna absorvedora, respectivamente.

#### 2.1.1 Transferência de Massa

A transferência de massa tem como força motriz a diferença de concentração de soluto. Seu transporte acontece da região de alta para a região de baixa concentração e sua resistência é inversamente proporcional à transferência (Cremasco, 2015).

A transferência pode ocorrer de modo difusivo ou convectivo. O primeiro representa o transporte de matéria por consequência das interações moleculares, em que a resistência está associada apenas à interação soluto-meio. O segundo representa o transporte de matéria por resultado do movimento do meio, onde a resistência se associa à interação soluto-meio-ação externa (Cremasco, 2015).

A teoria do filme, estudada por Lewis e Whitman (1924), propõe que exista um filme gasoso adjacente a um filme líquido na fronteira das fases líquido-gás. Enquanto no cerne de cada fase o fluxo é completamente turbulento e sem a existência de gradiente de concentração, nos filmes o fluxo é laminar. As interfaces se mantêm em equilíbrio de concentração de soluto e não ocorre nenhuma resistência de transferência de massa entre elas, formando um gradiente de concentração do soluto a ser transferido. As equações 2.1 e 2.2 representam a proporcionalidade da transferência de massa por unidade de tempo nas fases gasosa e líquida, respectivamente. (Stringle, 1987)

$$N \propto k_G (p - p') \quad (2.1)$$

$$N \propto k_L (x' - x) \quad (2.2)$$

sendo  $N$  a taxa de transferência de massa,  $k_G$  o coeficiente de resistência de transferência de massa na fase gasosa,  $k_L$  na fase líquida,  $(x' - x)$  a diferença da fração molar de soluto no filme líquido e no seu cerne e  $(p - p')$  a diferença de pressão parcial do soluto no cerne do gás e no seu filme. (Stringle, 1987)

Normalmente, a força motriz para a absorção considera a diferença de concentração do cerne das fases líquida e gasosa e não somente em seus filmes. (Stringle, 1987)

$$N = GZk_{Ga} (p - p^*) \quad (2.3)$$

$$N = GZk_{La} (x - x^*) \quad (2.4)$$

As equações (2.3) e (2.4) representam as transferências globais em cada fase, onde  $G$  é a área de interface líquido-gás,  $Z$  é o comprimento da seção e  $k_{Ga}$  e  $k_{La}$  agora os coeficientes de resistência globais. Com estas relações, mostra-se a proporcionalidade entre a força motriz e a transferência de massa. (Stringle, 1987)

### 2.1.2 Equilíbrio de fases

Gibbs provou que o equilíbrio entre fases se dá pela igualdade dos potenciais temperatura, pressão e potencial químico ( $\mu$ ) de cada componente em cada fase. O potencial químico é uma medida de instabilidade que expressa a tendência de o componente mudar de fase e pode ser substituído pela fugacidade,  $f$ , pressão corrigida para descrever um gás real. (Foust et al., 1982)

$$\mu = f \quad (2.5)$$

Considerando, então, uma coluna de absorção, é viável a representação do equilíbrio gás-líquido pela igualdade entre suas fugacidades (Foust et al., 1982).

$$f_1^G = f_1^L \quad (2.6)$$

sendo  $f^G$  a fugacidade da fase gasosa e  $f^L$  da fase líquida para o componente 1, estas podem ser definidas como (Foust et al., 1982):

$$f_1^G = \left(\frac{f}{P}\right)_1 P y_1 \quad (2.7)$$

$$f_1^L = p_{V1} x_1 a_1 \quad (2.8)$$

onde  $y_1$  é a fração molar do componente 1 no vapor,  $(f/P)_1$  a razão entre a fugacidade de 1 e a pressão total,  $P$  a pressão total,  $p_1$  a pressão de vapor de 1 na temperatura de equilíbrio,  $x_1$  a fração molar de 1 no equilíbrio e  $a_1$  o coeficiente de atividade de 1 (Foust et al., 1982).

Igualando têm-se:

$$\left(\frac{f}{P}\right)_1 P y_1 = p_{V1} x_1 a_1 \quad (2.9)$$

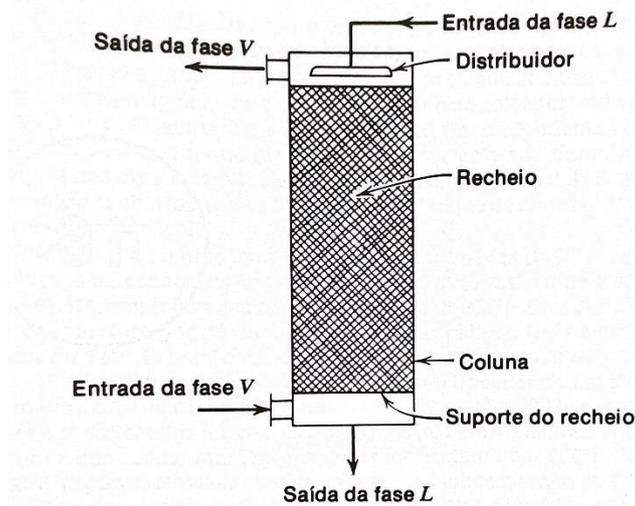
Considerando as fases líquida e gasosa ideais, ou seja,  $a_1 = (f/P)_1 = 1$ , tem-se a Lei de Raoult (Foust et al., 1982):

$$Py_1 = p_{V1}x_1 \quad (2.10)$$

A equação 2.10 mostra que, no equilíbrio, os componentes da fase líquida serão os mesmos de sua fase vapor, sendo esta concentração proporcional à relação da pressão parcial de cada componente: quanto maior a pressão parcial de 1, mais rico deste estará a fase gasosa (Foust et al., 1982).

### 2.1.3 Coluna de absorção

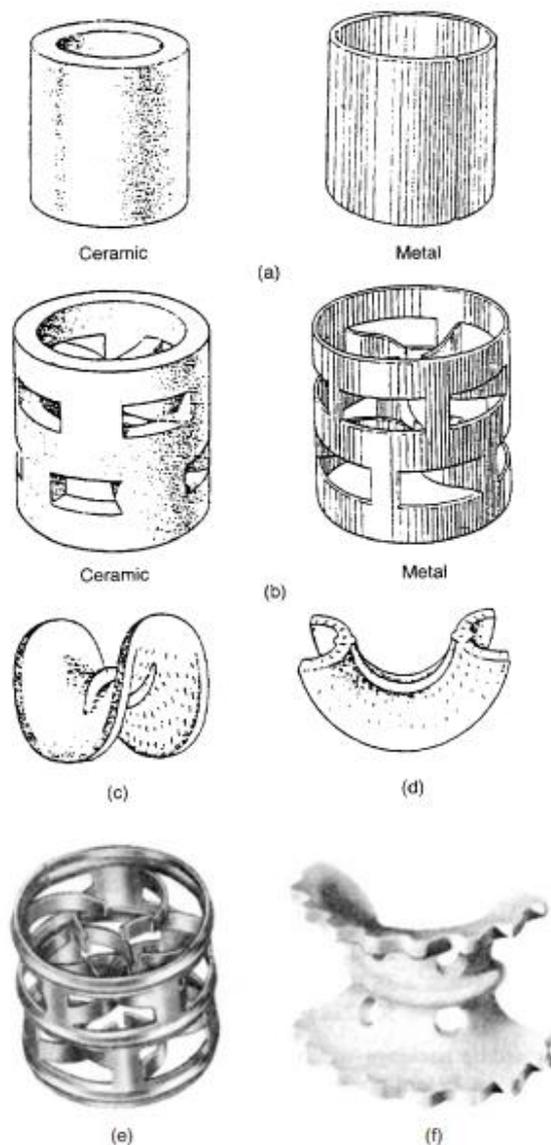
Em contracorrente com o gás, é na coluna que o líquido absorve o componente de interesse. A coluna pode ser recheada, como mostra a Figura 2.1, ou com pratos. Estes internos têm a função de aumentar a área de contato líquido-gasoso, a fim de maximizar a taxa de transferência, como visto em equações da seção anterior. A definição do tipo de internos durante o projeto irá depender dos ranges de operação, nível de contato líquido-gás nos internos, diferenciais de pressão na coluna, entre outros fatores. (Foust et al., 1982)



**Figura 2.1:** componentes de uma torre recheada. (Extraído de Foust et al., 1982)

A coluna de pratos dispõe de estágios separados por pratos perfurados ou valvulados onde o gás ascendente borbulha no líquido que escoava do estágio acima. Esta disposição resulta no contato descontínuo entre as fases. (Foust et al., 1982)

A torre recheada é dividida em seções preenchidas com os recheios, que podem estar na forma randômica ou empacotada. O principal objetivo do recheio é aumentar o contato íntimo entre gás e líquido. Sabendo disso, a escolha de um recheio leva em consideração sua área superficial, para aumentar a interação entre as fases, grande volume de vazios, para o escoamento ocorrer sem grandes perdas de carga, baixa densidade, para não acarretar em grande peso da torre, resistência à corrosão e custo. A Figura 2.2 mostra diferentes tipos de recheio existentes no mercado. (Foust et al., 1982)



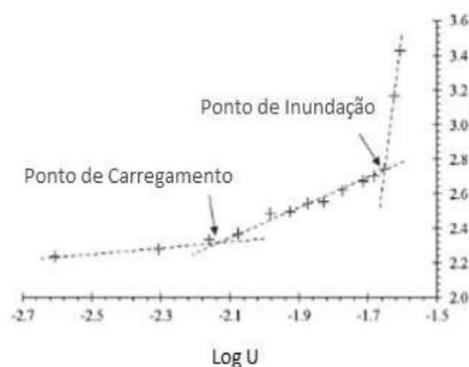
**Figura 2.2:** Tipos de recheio. (a) Anel de Raschig; (b) Anel de Pall; (c) Cella de Berl em cerâmica; (d) Cella de Intalox em cerâmica; (e) Hypac em metal; (f) Super Intalox em cerâmica. (Extraído de *Separation Columns (Distillation, Absorption and Extraction)*)

Independente do modelo da torre, um parâmetro importante para o processo de absorção é a escolha do solvente. Quanto maior a semelhança da natureza química entre o solvente e o composto a ser absorvido, maior será a solubilidade, possibilitando uma maior absorção e menor quantidade de solvente a ser utilizada. O solvente também deve ter baixa pressão de vapor, para ser carregado o menos possível pelo gás. A baixa viscosidade do solvente resulta na menor queda de pressão ao longo da coluna e em maior facilidade de transferência de calor e massa (Caldas; Lacerda, 1988).

A queda de pressão é outro fator de extrema importância em colunas de recheio. Ela é uma relação entre atrito pelicular e arraste de forma, aumentando em velocidades elevadas. A pressão do topo da coluna deve sempre ser menor que em sua base, a fim de manter o fluxo ascendente do gás a ser purificado. Porém, o aumento deste diferencial de

pressão representa o preenchimento dos espaços vazios da coluna, reduzindo a área disponível para o escoamento do gás (Foust et al., 1982).

Com o aumento da velocidade de entrada de gás ou líquido na coluna, há o aumento da retenção de líquido nos recheios, reduzindo a área livre de vazão de gás, aumentando o diferencial de pressão da coluna. A Figura 2.3 representa a relação logarítmica entre a perda de carga ( $\Delta P/Z$ ) com a vazão de gás ( $U$ ) para a absorção de tolueno com óleo lubrificante em uma torre com recheio de anéis de Raschig. Observa-se três faixas de operação de uma coluna. Abaixo do ponto de carregamento, não há interações nítidas entre o gás e líquido. Entre o ponto de carregamento e inundação, há o acúmulo de líquido nos vazios do recheio. Após o ponto de inundação, há o arraste do líquido para a saída de corrente gasosa por conta do seu acúmulo intenso (Lima et al., 2021).



**Figura 2.3:** Indicação do ponto de carga e inundação (Extraído de Lima et al., 2016)

Na inundação (*flooding*) a vazão de gás de entrada é tão elevada que não permite que o líquido absorvente percorra todo o comprimento da coluna, prejudicando a absorção, enquanto o gotejamento (*weeping*) ocorre com a diminuição de vazão de gás, quando o líquido cria uma passagem pela saída do gás, até o último estágio, diminuindo a transferência. Este fenômeno pode fazer com que a coluna opere com diferença de pressão baixa (Lima et al., 2021).

## 2.2 Curva de operação

Os parâmetros de operação de um equipamento frequentemente variam dos seus valores de projeto por motivos como tempo de vida do equipamento, ampliação ou redução da produção e consequente alteração nas condições operacionais da planta, entre tantos outros (Deitos, 2020). Especialmente em períodos de recessão econômica, a indústria deve encontrar meios para que esta modificação das referências de processo não alterem a eficiência do equipamento, buscando sua melhor operação com menos custos e dessa forma se mantendo competitiva no mercado.

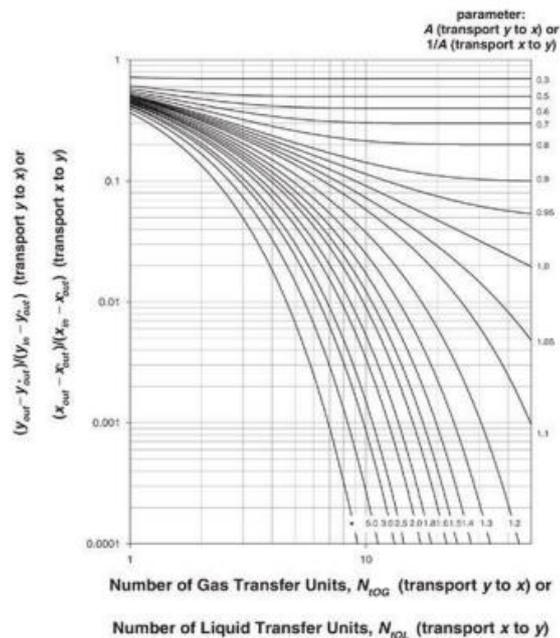
Segundo Turton et al. (2009), é essencial o entendimento da performance do equipamento por todo seu range de operação para, assim, ser capaz de avaliar os efeitos das alterações nas condições de operação frente ao desempenho geral do processo. Esta avaliação é feita de forma clara e intuitiva pelas curvas de operação, onde, graficamente, indicam o comportamento do equipamento em determinado cenário de operação.

As também chamadas curvas de performance, fornecem informações sobre a resposta do sistema diante de modificações em suas variáveis de entrada e podem ser aplicadas para diversos tipos de equipamentos (Oliveira, 2011). No caso de uma coluna de absorção, as taxas de entrada de gás e líquido têm influência direta em aspectos como a absorção, equilíbrio e perda de carga na coluna.

Turton et. al (2009) apresentam a equação de Colburn, i.e.

$$\frac{y_{A,in} - y_{A,out}^*}{y_{A,out} - y_{A,out}^*} = \frac{e^{N_{tOG}[1 - (\frac{1}{A})]} - (\frac{1}{A})}{1 - (\frac{1}{A})} \quad (2.11)$$

para a absorção de um gás por um solvente líquido em colunas com recheio. Nessa, A representa o fator de absorção,  $N_{tOG}$  o número total de unidade de transferência de fase gasosa,  $y_A$  a fração molar de soluto na fase gasosa e  $y^*$  a fração molar de equilíbrio. Turton et al plotou o gráfico desta equação, representado na Figura 2.4, mostrando que ao aumentar  $N_{tOG}$  (ou seja, a altura da coluna) para A constante, há uma melhor separação ( $A > 1$ ). Com  $A < 1$ , a melhor separação é atingida assintoticamente e para a altura da coluna constante, a melhor separação é resultado do aumento de A (Turton et al., 2009).



**Figura 2.4:** Curva da Equação de Colburn, número de unidades de transferência para operações em contracorrente, Lei de Equilíbrio de Henry e constantes A ou 1/A (Extraído de Turton et al., 2009)

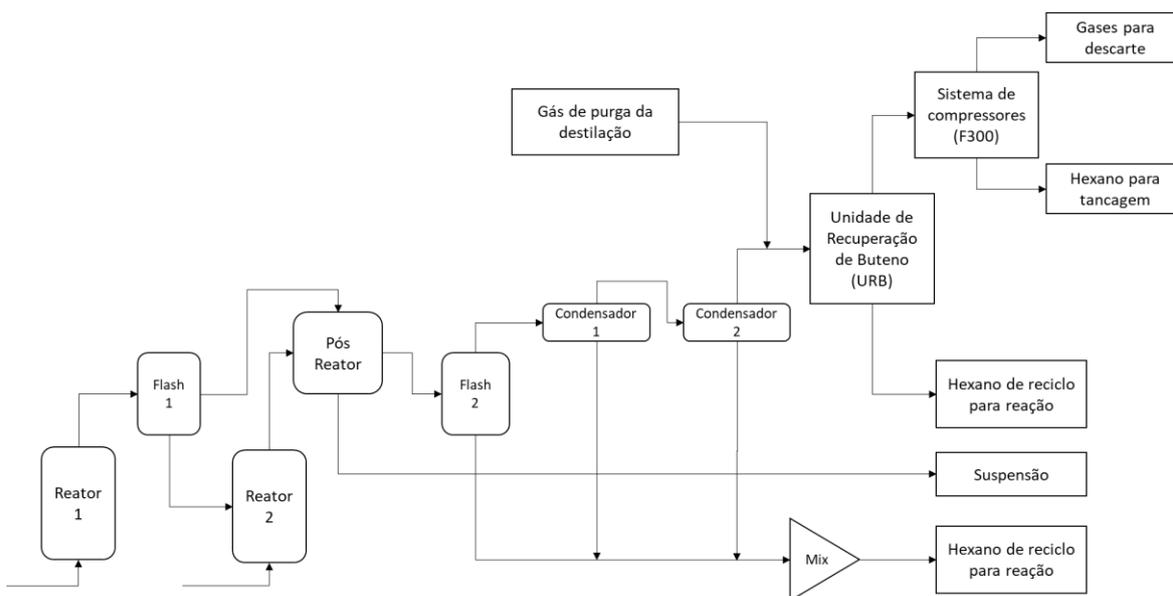
A equação de Colburn, porém, não abrange situações como a inundação. Quando escolhidas simulações rigorosas para reproduzir o processo, é possível obter respostas tão assertivas quanto por cálculos e ainda abrangendo cenários que antes eram limitações (Turton et al., 2009).

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Estudo do caso

Este trabalho foi baseado em uma planta de produção de polietileno. O processo escolhido para a produção deste polímero se inicia com dois reatores em série recebendo monômero ( $C_2$ ), comonômero ( $C_4$ ), agente terminador de cadeia ( $H_2$ ), catalisador, ativador e um meio líquido para suspensão (Hexano), os três primeiros em fase gasosa, o catalisador sendo um sólido em suspensão e o restante em fase líquida, cada um com sua proporção. As proporções seguem diferentes receitas, para formar polímeros com diferentes propriedades.

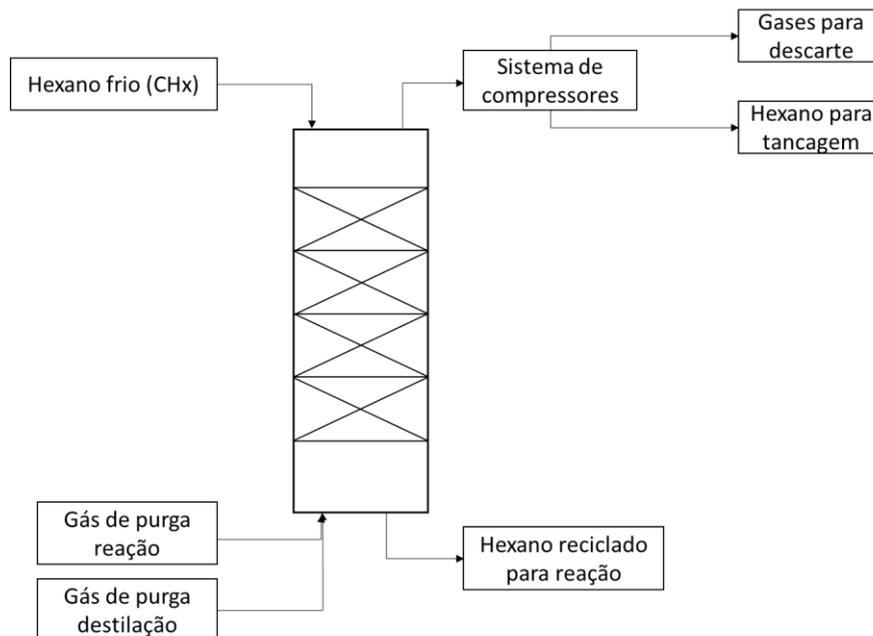
A Figura 3.1 representa o fluxo do gás de purga, também chamado de abgás, desde seu alívio nos reatores até a chegada à Unidade de Refrigeração de Buteno (URB), foco de estudo deste trabalho. Este gás, que sai continuamente na parte superior dos reatores, passa por dois flashes, um pós reator e dois condensadores antes de se juntar aos gases de destilação e entrar na URB. O Flash 1 tem o objetivo de reduzir a concentração de um dos componentes no reator 2 antes da suspensão entrar no segundo reator. O pós reator termina a reação de polimerização antes do abgás seguir para o Flash 2, o qual condensa parte do hexano aderido, assim como os dois condensadores na sequência, a fim de seu retorno ao processo.



**Figura 3.1:** Fluxograma do processo de abgás dos reatores à Unidade de Recuperação de Buteno

Saindo do condensador 2, o gás, ainda rico em componentes de interesse, alinhado com gases de purga da área da destilação de solvente, são direcionados para a URB. A unidade é formada majoritariamente por uma coluna absorvedora, a qual recebe na parte inferior os gases de purga, que passam por suas 4 seções recheadas em sentido contracorrente ao hexano frio no estado líquido, adicionado ao topo por um distribuidor. O buteno, componente de interesse, absorvido no hexano, sai por baixo da coluna e volta como reciclo à área de reação, enquanto o gás pobre em  $C_4$  sai por cima da coluna e passa por

um sistema de compressores, que serão chamados de “F300”, antes de ser descartado (Figura 3.2). O objetivo do sistema de compressores, também contemplado neste estudo, é condensar hexano e comonômero aderidos ao gás, e direcioná-los para armazenamento na área de tancagem.



**Figura 3.2:** Fluxograma da coluna absorvedora da Unidade de Recuperação de Buteno

Essa etapa (absorção) se faz necessária no processo, uma vez que o buteno é o monômero utilizado para a correção da densidade. O reciclo de hexano rico em C<sub>4</sub> para a área de reação resultaria na produção de um polímero fora de especificação. A Unidade de Recuperação de Buteno deve ser majoritária na recuperação, uma vez que o Hexano, recuperado pelo sistema de compressores, segue para a tanques de armazenamento para sua dosagem no primeiro reator da série, onde não deve ser dosado C<sub>4</sub>. A baixa recuperação do comonômero na coluna resulta em alta concentração deste no seu gás de saída, no hexano presente na tancagem e, conseqüentemente, no primeiro reator, gerando, novamente, polímero fora de especificação.

Como a análise será feita em uma coluna já existente, o número de seções, tipo de recheio e posição de entradas e saídas foram fixados. Existe uma malha de controle para a pressão da coluna, que define a pressão de todo o sistema a montante. Como o *setpoint* deste controlador não é alterado, esta propriedade também foi fixada. A temperatura, composição e vazão de gás de entrada não podem ser controladas, uma vez que são variáveis resultantes do processo. A corrente de hexano frio, por sua vez, tem temperatura dependente da capacidade da unidade de refrigeração do solvente. A vazão, atualmente, é mantida fixa e será analisada sua variação neste trabalho.

O valor de comparação deste estudo será a porcentagem de recuperação de buteno, na coluna e no sistema como um todo (URB + F300), calculado conforme as equações 3.1

e 3.2, que representam o percentual de recuperação de C<sub>4</sub> na coluna absorvedora e no sistema URB+F300, respectivamente.

$$\% \text{ recuperação de C4 na coluna} = \frac{Q_e * C_{eC4} - Q_{soC4}}{Q_e * C_{eC4}} * 100 \quad (3.1)$$

$$\% \text{ recuperação total de C4} = \frac{Q_e * C_{eC4} - Q_{sfC4}}{Q_e * C_{eC4}} * 100 \quad (3.2)$$

onde Q<sub>e</sub> é a vazão de entrada de gás na coluna, C<sub>eC4</sub> a concentração de buteno no gás de entrada, Q<sub>soC4</sub> a vazão de saída de buteno no topo da coluna (*offgas*) e Q<sub>sfC4</sub> a vazão de saída de buteno após o F300 (saída para flare).

### 3.2 Metodologia computacional

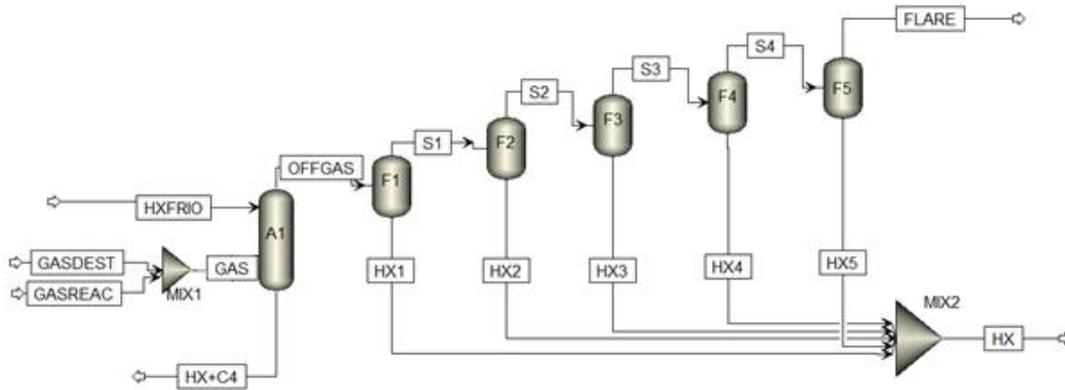
As análises foram feitas no software computacional *Aspen Plus V12*, amplamente usado para simulações de processos químicos de engenharia.

#### 3.2.1 Construção do modelo

A coluna absorvedora (A1) foi representada, para a modelagem, por um bloco RadFrac, modelo rigoroso de simulação de qualquer tipo de operações de fracionamento líquido-vapor em múltiplos estágios. A ela foram conectadas as correntes de hexano de lavagem (HXFRIO) e saída de gases (OFFGAS) na primeira seção e mistura de gases de entrada (GAS) e saída de líquido (HX+C4) na última de suas 4 seções, como indica a Figura 3.3. Foram especificadas as composições, pressões, temperaturas e vazões das correntes de entrada (GASDEST, GASREAC e HXFRIO). Uma vez que os valores de cada parâmetro não são constantes, foram analisadas tendências do processo, via software PIMS, e selecionados períodos de produção de um mesmo produto em que os valores de interesse não mostrassem grande variação. A validação do modelo foi feita conferindo se os valores de saída da simulação se aproximavam dos valores reais medidos.

O sistema de compressores foi aproximado por uma série de vasos de flash (F1, F2, F3, F4 e F5), para representar a variação de pressão e temperatura da unidade, variáveis especificadas para cada bloco. A fase líquida de cada flash (HX1, HX2, HX3, HX4 e HX5) foi ligada a um misturador, resultando em uma corrente única (HX).

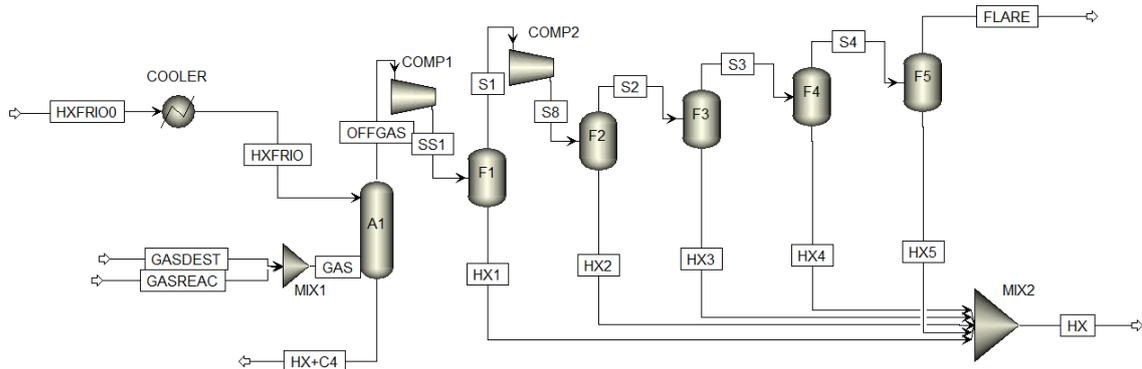
Com o intuito de atender às particularidades de equilíbrio de fases e interações binárias, foi escolhido Redlich-Kwong-Soave (RKS) como pacote termodinâmico do modelo. Como uma extensão de Redlich-Kwong, o método RKS trabalha descrevendo o comportamento de fluidos reais de misturas de hidrocarbonetos e gases leves, amplamente usado em sistemas de equilíbrio gás-líquido. Ao contrário do primeiro, RKS retorna bons resultados em uma ampla faixa de temperatura e pressão (Smith et al., 2019).



**Figura 3.3:** Flowsheet de simulação no *AspenPlus* para processo URB+F300.

### 3.2.2 Análise energética

Para o estudo de consumo energético, foram adicionados um trocador de calor e dois compressores em série, para representar a unidade de refrigeração de solvente e F300, respectivamente.



**Figura 3.4:** Flowsheet de simulação no *AspenPlus* para processo URB+F300 para consumo energético

Para a corrente de HXFRIO0 foi setada a diferença de temperatura antes da refrigeração e para os dois compressores (COMP1 e COMP2) suas respectivas pressões. A eficiência dos compressores foi alterada no software até a corrente de saída atingir a temperatura indicada em área. Para ajustar a eficiência da unidade de refrigeração do solvente, foi calculada a potência de seus compressores em operação e o calor trocado entre os fluidos. A razão entre o calor retornado pelo COOLER e a eficiência calculada, resultou na potência do trocador, valor que, junto com a potência dos compressores, foi utilizado para a análise energética.

### 3.2.3 *Design Specification*

O software *AspenPlus* conta com a ferramenta de *Design Specification*, onde é determinado o valor desejado de uma variável ou função de variáveis do fluxograma. Por exemplo, pode-se desejar fornecer especificações para a pureza de uma corrente de saída ou então a quantidade de impureza permitida para um gás de reciclo. Para isso, deve-se selecionar o elemento a ser ajustado em que a especificação seja satisfeita, as chamadas variáveis manipuladas. (Aspen Tech)

Para a variável manipulada, são estabelecidos os limites máximo e mínimo de operação. Quando executada a simulação, são realizados cálculos iterativos que atinjam um valor target especificado para a função adicionada, respeitando a tolerância estabelecida. O valor da variável é apresentado nos resultados.

Para este trabalho, definiu-se a função de recuperação percentual de  $C_4$  na coluna absorvedora (Equação 3.1) como especificação da ferramenta, manipulando a vazão de entrada de Hexano frio. Estas interações tiveram como objetivo descobrir a vazão de líquido de lavagem necessário para o aumento de vazão de gás de entrada, a um mesmo percentual de recuperação de um cenário de operação normal da URB. Os valores retornados foram utilizados para obter-se a curva de operação.

A faixa de vazão e temperatura especificada, neste trabalho, como limites operacionais foram baseadas em valores reais históricos da planta e em projeto das válvulas de controle.

### 3.2.4 *Análise de captura (R\$)*

Para complementar as análises, foi calculado o ganho financeiro da recuperação de buteno relativo ao custo de refrigeração do solvente de entrada na coluna. A diferença entre estes valores retornou a captura em reais (R\$) para diferentes vazões de líquido de lavagem.

Esta análise indica se a variação de solvente retorna ou não algum lucro à empresa e se há um ponto ótimo.

## 4 Resultados

### 4.1 Validação do modelo

A simulação, em Aspen Plus, utilizada para reproduzir o processo, foi primeiro validada com dados de planta, com o objetivo de definir a confiabilidade dos valores retornados. A Tabela 4.1 apresenta os erros relativos dos valores de saída da simulação em comparação com valores reais dos períodos analisados. O cálculo do erro relativo foi baseado na faixa de calibração do instrumento. Para a temperatura de saída de líquido na coluna, que não contém medição em campo, o erro relativo foi comparado ao valor de entrada da simulação. Por questões de sigilo industrial, os valores de entrada da simulação não serão apresentados, assim como seus resultados serão normalizados (Tabela 4.2).

**Tabela 4.1:** Erros da simulação do processo URB+F300 relativo com valores reais de planta

Parâmetros	Erro relativo (%)	
	Período A – vazão baixa de gás de purga da reação	Período B – vazão alta de gás de purga da reação
Temperatura de saída de líquido na coluna (Hx+C <sub>4</sub> )	3,8	9,1
Temperatura de saída de gás na coluna (OFFGAS)	6,8	1,2
Diferencial de pressão hidráulica da coluna	6,7	22,4

**Tabela 4.2:** Representação dos símbolos de normalização dos resultados

Representação	Normalização
X P	Pressão diferencial
X QHX	Vazão de Hexano de lavagem
X QC4	Vazão de Buteno
X m	Fração molar de entrada de vapor

X QG	Vazão de gás de entrada
X Pot	Potência
X R	Captura financeira em reais/dia

Como indicado na tabela, o erro relativo retornou valores baixos. O valor mais expressivo é o diferencial de pressão hidráulica da coluna na maior vazão de abgás, que expõe a potencial perda de carga em seus internos, não contabilizada na simulação. São exemplos distribuidores de líquido e recheios danificados, que se explicitam em uma vazão mais elevada. Outra justificativa pode ser a aproximação da conversão de eteno da corrente advinda da reação.

#### 4.2 Curvas de operação

No processo simulado, é muito comum que a corrente de gás advinda da unidade de destilação seja alinhada diretamente para *flare*, e não para a URB, portanto foram iniciadas as simulações com um cenário em que apenas a corrente de gás de purga da reação estivesse alinhada ao sistema URB+F300. Como a vazão deste gás varia com o processo, foi utilizado como referência os casos em que a vazão de gás na coluna se mostrasse no limite mínimo de diferencial de pressão hidráulica, para seu bom funcionamento. Os percentuais de recuperação de buteno na coluna e no sistema URB+F300, calculados pelas equações 3.1 e 3.2 respectivamente, serão os valores comparativos para este trabalho e neste cenário de referência são de 73,8% e 78,1%.

Para avaliar a diferença entre dois recheios presentes na planta, foi simulado o processo para a coluna com recheio de *Pall Ring* e VSP. Para o recheio de VSP, a coluna se mostrou levemente abaixo do diferencial de pressão hidráulica comparado com a coluna recheada com *Pall Ring*, apesar de ambos os cenários retornarem os mesmos 73,8% e 78,1% de recuperação (Tabela 4.3). Este tipo de recheio tem a característica de aumentar os fluxos na torre, o que possibilita maior troca no último estágio e menor participação do primeiro.

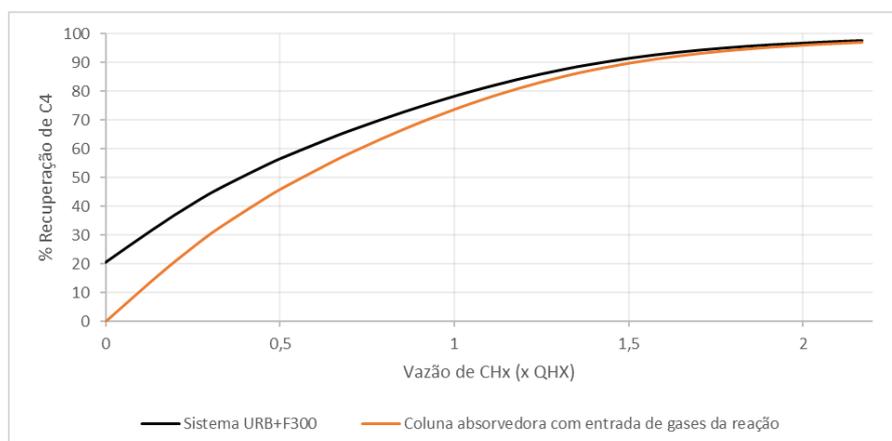
**Tabela 4.3:** Comparação entre recheios de recuperação e diferencial de pressão normalizado

	<b>Pall Ring</b>	<b>VSP</b>
Recuperação da coluna (%)	73,8	73,8
Recuperação sistema URB+F300 (%)	78,1	78,1
Diferencial de Pressão Hidráulica (x P)	1	0,99

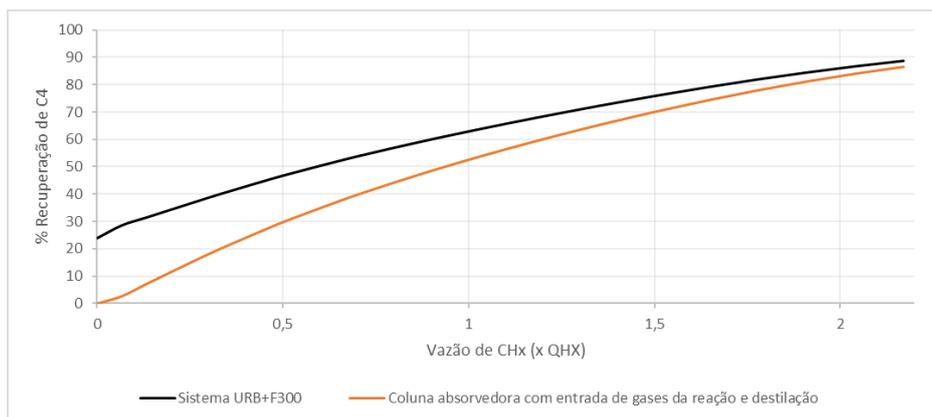
Redefinindo o recheio da coluna como *Pall Ring*, a variação da vazão de hexano de entrada retornou a Figura 4.1.; que evidencia que a maior parte da recuperação de  $C_4$  é feita pela coluna absorvedora (URB). A vazão nula de hexano de lavagem, também abreviado por CHx, representa o cenário em que a Unidade de Recuperação de Buteno está desviada, ou seja, os gases são direcionados diretamente para o sistema de compressores F300. Neste cenário, apenas 20% do comonômero é recuperado, mostrando-se um cenário pouco efetivo.

Alinhando os gases de destilação para a Unidade de Recuperação de Buteno, a nova curva de recuperação foi formada (Figura 4.2). Em comparação com a Figura 4.1.; é necessária uma maior vazão de hexano de lavagem para atingir uma mesma recuperação de buteno, uma vez que a vazão de entrada de gases na absorvedora é maior.

De novo, com apenas os gases de reação alinhados, a Figura 4.3 complementa a análise mostrando que, em situações de recuperação apenas pelo F300, a quantidade de buteno perdida por gases descartados é maior que em qualquer faixa de operação da coluna. Além disso, o gráfico ainda mostra que, neste ponto, o hexano recuperado para reuso no processo tem maior vazão de buteno, podendo ser prejudicial às propriedades do polímero, como já comentado anteriormente.



**Figura 4.1:** Recuperação de  $C_4$  em função de hexano de lavagem (CHx), para o cenário de gases de reação alinhados à URB

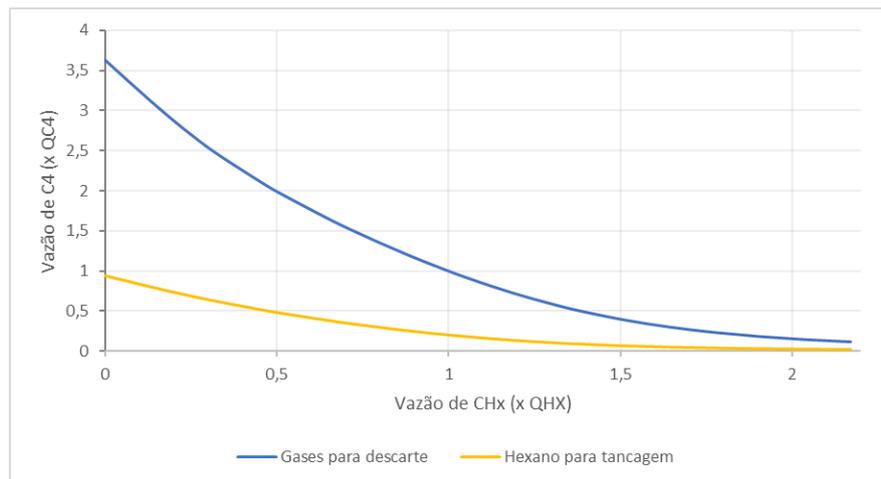


**Figura 4.2:** Recuperação de C<sub>4</sub> pela variação de hexano de lavagem (CHx), para o cenário de gases da reação e destilação alinhados à URB

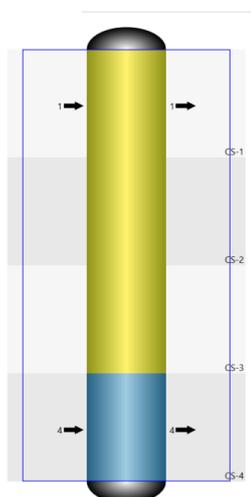
A vazão de 2,2 xQHX, com maior recuperação, condiciona a coluna a um diferencial de pressão hidráulica próximo aos limites de gotejamento nos 3 primeiros estágios, como ilustrado na Figura 4.4. As zonas amarelas e azul representam o dP próximo e dentro dos limites de operação, respectivamente.

A participação do diferencial de pressão de cada estágio é indicada na Figura 4.5. À medida que se aumenta a vazão de hexano de lavagem, os primeiros estágios aumentam seu diferencial de pressão estando mais propícios ao gotejamento. A seção 4, que mantém aproximadamente o mesmo dP por toda faixa de vazão de CHx apresentada, é a que apresenta a maior recuperação.

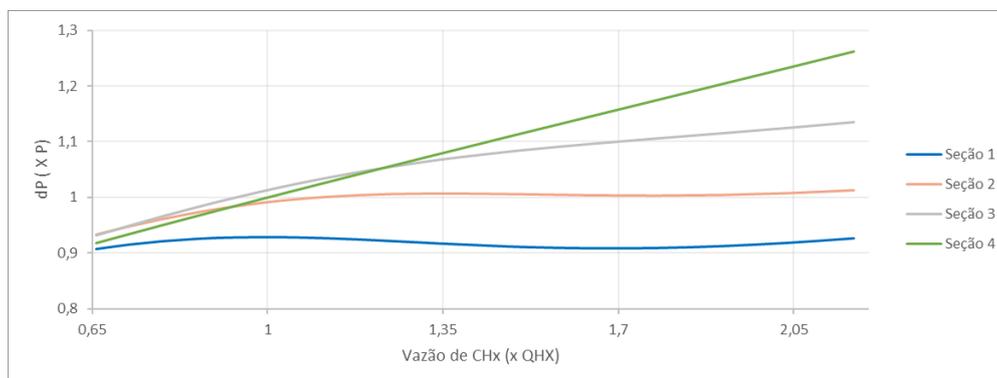
Ainda na análise por estágios, a Figura 4.6 mostra o quanto cada seção participa da recuperação, para diferentes vazões de hexano de lavagem. A redução da diferença entre a fração mássica do líquido e do vapor de um estágio indica sua menor participação na recuperação. O perfil da fração molar de líquido é decrescente com o aumento da vazão de CHx por estar diluindo-o, resultando em uma concentração mais baixa e menor força motriz. No gás, o perfil de queda se dá pela maior absorção. A seção 4 é a única seção em que a concentração de entrada do gás não varia com a vazão de CHx, resultando em uma curva de fração mássica do líquido com menor variação.



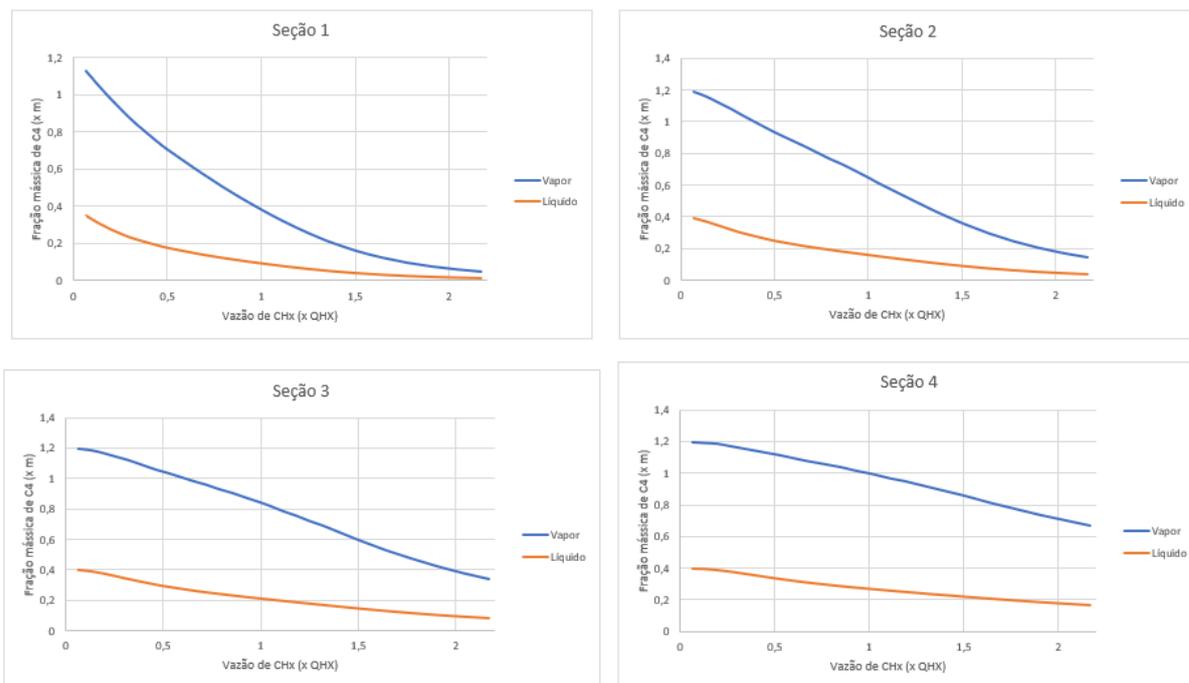
**Figura 4.3:** Vazão de C<sub>4</sub> das correntes de saída do sistema de compressores em função da vazão de hexano de lavagem



**Figura 4.4:** Indicação das faixas de diferencial de pressão hidráulica para a coluna de absorção na vazão de 2,2 xQHX de hexano de lavagem



**Figura 4.5:** Curva de diferencial de pressão para cada seção da coluna absorvedora, variando a vazão de hexano de lavagem

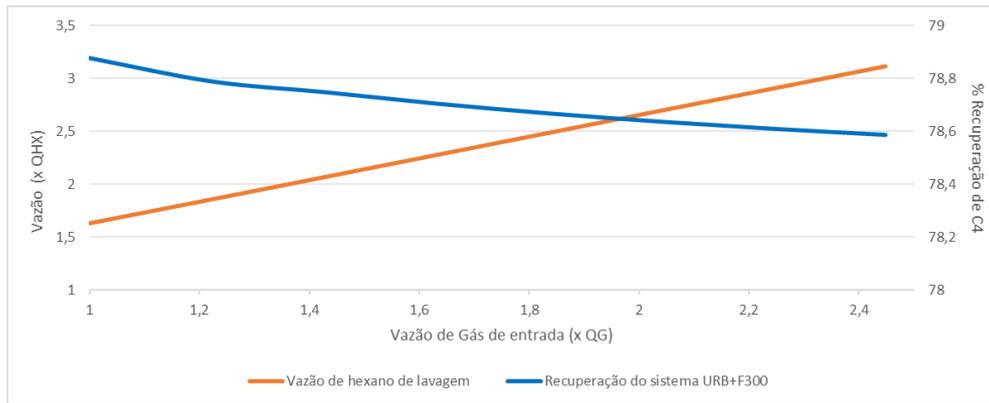


**Figura 4.6:** Fração mássica de buteno variando a vazão de hexano de lavagem, para cada estágio da coluna

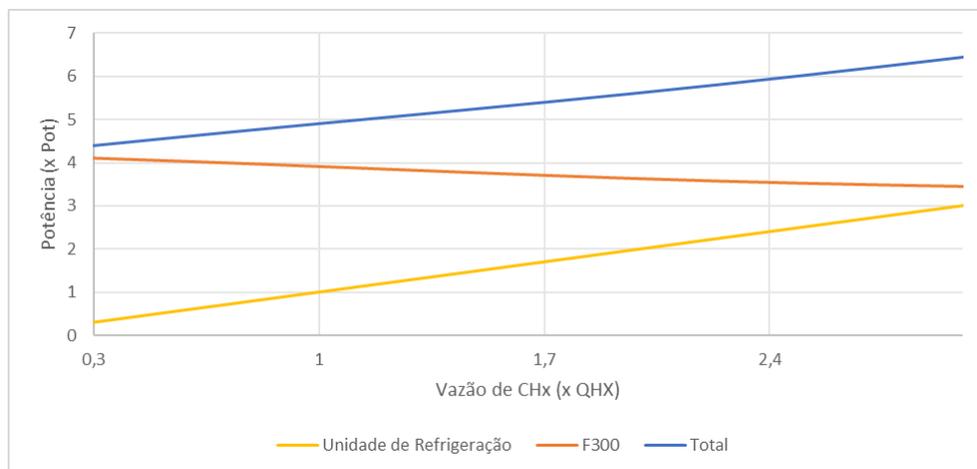
Para a análise de variação da vazão de hexano de lavagem para diferentes vazões dos gases de entrada a uma recuperação de buteno na coluna constante de 74% (ajuste da porcentagem de referência de 73,8%, para aplicação na ferramenta), foi utilizada a ferramenta *Design Spec* do software *Aspen Plus*, cujo resultado pode ser observado na Figura 4.7. Neste gráfico, vê-se a necessidade de aumento do hexano de entrada da coluna para uma maior vazão de gás, a fim de se manter a recuperação da condição de referência. Apesar de a vazão máxima de hexano já alinhado para a coluna ter sido de 2,2 xQHX, a válvula controladora de vazão foi projetada para uma vazão máxima de 4,3 xQHX, fazendo os cenários apresentados opções viáveis. Nas condições simuladas, a coluna apresenta inundação por arraste a uma vazão de gás de entrada de 2,4 xQG.

Quanto ao gasto energético, a Figura 4.8 mostra a maior demanda do sistema de compressores F300 para menores vazões de hexano de lavagem. À medida em que esta vazão aumenta, também aumenta a demanda energética da Unidade de Recuperação de Buteno, onde há maior recuperação do comonômero.

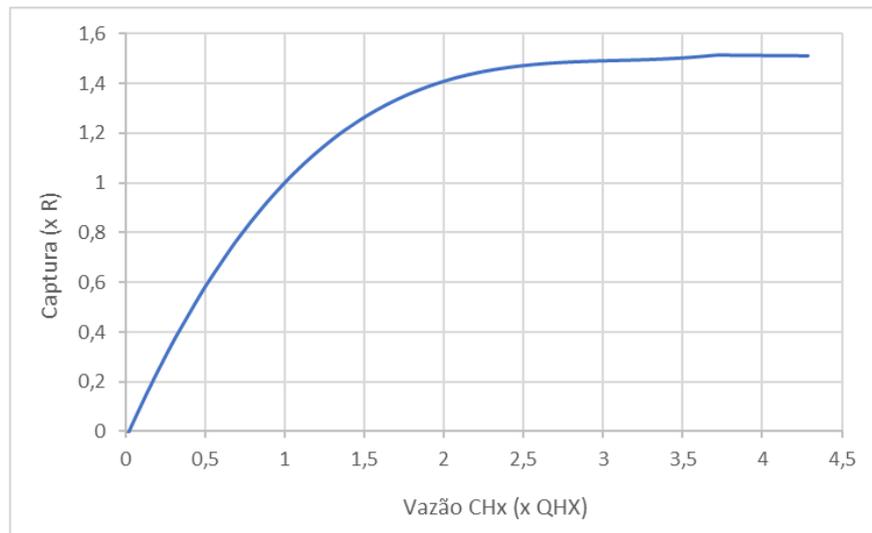
Como complemento, a Figura 4.9 indica a curva de captura para o aumento da vazão do hexano de entrada na coluna. Vê-se que a partir de cerca de 2,2 xQHX, a captura não mostra grande variação, sendo, então, um bom ponto de operação.



**Figura 4.7:** Curva de vazão de hexano de lavagem e recuperação do sistema a uma recuperação constante para a coluna



**Figura 4.8:** Gasto energético de cada unidade pela variação do hexano de lavagem



**Figura 4.9:** Captura em reais da variação de vazão de hexano de lavagem

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

As metodologias aplicadas neste trabalho cumpriram os objetivos de analisar operacionalmente a coluna de absorção de buteno. As curvas de operação se mostraram uma forma didática e eficaz de apresentação dos resultados a serem analisados.

Em condições normais de operação, chamado de cenário de referência, a coluna se mostrou mais relevante na recuperação do comonômero do que o sistema de compressores a jusante, além de exigir uma menor carga energética por grande faixa de vazão do líquido de lavagem. Foi observado detalhadamente o interior da absorvedora, mostrando que os primeiros estágios são os mais suscetíveis a saírem dos limites de operação. Mesmo próximo a tais limites, a coluna consegue recuperar uma boa percentagem de buteno. Em questão de custos, foi visto que a uma vazão acima de 2,5 xQHX o ganho não aumenta consideravelmente.

Como sugestão, recomenda-se que aumente a vazão de hexano de lavagem de 1 xQHX para 2,5 xQHX, obtendo-se uma maior recuperação de buteno e maior captura. Propõem-se, como trabalhos futuros, a criação de uma malha de controle para a variação da vazão de entrada de hexano na coluna, dependendo da vazão de entrada de gás.

Como limitação do trabalho, as simulações foram aplicadas com os parâmetros apenas no cenário de referência, o que não acontece em uma planta petroquímica, já que temperaturas e vazões do processo sofrem variações a todo momento. Fica, portanto, como uma segunda sugestão, a realização de simulações em cenários diversos, buscando-se variar o modelo em uma maior faixa operacional.

## 6 Referências

Petróleo Brent Futuros – Out 23 (LCOV3). **Investing.com**. Disponível em: <https://br.investing.com/commodities/brent-oil-streaming-chart> . Acesso em: 13 ago. 2023.

CREMASCO, Marco Aurélio. **Fundamentos de transferência de massa**. 3ª Edição. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2015.

SINNOTT, Ray; TOWLER, Gavin. **Separation Columns (Distillation, Absorption and Extraction)**. Editora X, 2020.

PERLINGEIRO, Carlos. **Engenharia de processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**. 2ª Edição. São Paulo: Editora Blücher, 2018.

LIMA, João et al. Inundação e carga em colunas de absorção recheada. **Research, Society and Development**, v. 10 n. 3.

SHERWOOD, T. K.; SHIPLEY, G. H.; HOLLOWAY, F. A. L. Flooding Velocities in Packed Columns. **Massachusetts Institute of Technology**, Cambridge, Mass. p. 765.

SMITH, J. M. et al. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 8ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

OLIVEIRA, Laís Floriano de. **Desenvolvimento de Curvas Operacionais para uma Coluna Despantenizadora**. 2011. Monografia (Diplomação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

DEITOS, Luis Augusto Giacom. **Análise Energética de uma Coluna Fracionadora de Eteno**. 2020. Monografia (Diplomação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

Gobbi, Marco Antônio Furlanetto. **Análise das Causas da Variabilidade no Índice de Fluidez em Reatores de Polimerização em Escala Piloto**. 2017. Monografia (Diplomação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

SALVADOR, Pablo Antonio Vásquez. **Desenvolvimento de um Sistema Fonte-Detector de Radiação para Perfilagem Gama em Colunas de Fracionamento de Petróleo**. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

BURKHARD, Jim. LEWANDOWSKI, Steve. ERAMO, Mark. **Understanding How Fluctuating Crude Oil Prices Impact Petrochemical Investment Strategies**. 27 set. 2017. Disponível em: <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/research-analysis/understanding-how-fluctuating-crude-oil-prices-impact-petrochemical-investment-strategies.html> . Acesso em: 24 ago. 23.