

**LEONARDO MENDONÇA POMPEI**

**ESTUDO DE SISTEMA DE ABSORÇÃO DE 1,3-BUTADIENO EM  
NMP**

São Paulo  
2016

**LEONARDO MENDONÇA POMPEI**

**ESTUDO DE SISTEMA DE ABSORÇÃO DE 1,3-BUTADIENO EM NMP**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Mestre em Ciências

Área de concentração:  
Engenharia Química

Orientador:  
Prof. Dr. José Luis de Paiva

São Paulo  
2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_

Assinatura do orientador: \_\_\_\_\_

#### Catálogo-na-publicação

Pompei, Leonardo  
ESTUDO DE SISTEMA DE ABSORÇÃO DE 1,3-BUTADIENO EM NMP /  
L. Pompei -- versão corr. -- São Paulo, 2016.  
66 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Butadieno 2. NMP 3. Absorção 4. Modelagem e Simulação I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço toda a dedicação e paciência do meu orientador Professor Dr. José Luis de Paiva ao longo da execução deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela oportunidade de participar de seu programa de pós-graduação.

Ao Eng. Alfredo Saad Jr. pelo incentivo e viabilização do início desta etapa e ao Eng. Dannel Luiz Panza pelas discussões para a sua conclusão.

Aos colegas de trabalho, por todas as orientações ao longo do período.

Aos meus familiares, por todo apoio ao longo de todas as etapas desta dissertação. Em especial a minha companheira de todas as horas, Mayra, que me fez permanecer confiante para conclusão deste trabalho através de seus infinitos incentivos.

## RESUMO

O propósito deste trabalho foi o desenvolvimento de um procedimento simulador de processo reproduzindo a etapa de destilação extrativa de uma unidade de extração de butadieno a partir de uma corrente de hidrocarbonetos na faixa de quatro átomos de carbono, através da adição do solvente n-metil-2-pirrolidona (NMP). Os resultados obtidos foram comparados e validados com dados de processo obtidos por uma unidade industrial de extração de butadieno.

O aprofundamento nos conceitos do processo de separação através de uma ferramenta em simulador de processo capaz de prever condições de operação permitiu avaliações de aumento de capacidade. A capacidade dos elementos internos dos equipamentos envolvidos na separação pode ser avaliada e a identificação do ponto inicial de engargalamento da unidade foi possível.

O procedimento proposto também permite reduzir incertezas para identificação de novos pontos de engargalamento a partir de uma nova configuração dos elementos internos identificados como ineficientes com a elevação de carga processada.

Palavras-chave: Butadieno. NMP. Absorção. Modelagem e Simulação

## **ABSTRACT**

The purpose of this study was the development of a model using a commercial process simulator software in order to reproduce the extractive distillation step of a butadiene extraction unit from a hydrocarbon stream by the addition of the solvent n- methyl-2-pyrrolidone (NMP). The results obtained from the simulations were compared with process data from an operational butadiene extraction unit.

The knowledge of the separation process due the model should predict operating conditions allowing revamps on the actual asset. The internals capacity for the equipment involved in the separation could be evaluated and units bottlenecks points should be identified.

Key words: Butadiene. NMP. Absorption. Process Modeling and Simulation

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Diagrama de Blocos – Unidade de Extração de 1,3-butadieno.....	8
Figura 3.2 Exemplos de Divisão de Moléculas .....	16
Figura 4.1 Diagrama do Processo.....	20
Figura 4.2 Localização dos pontos de coleta de dados de vazão.....	24
Figura 4.3 Localização dos pontos de coleta de dados de temperatura .....	25
Figura 4.4 Localização dos pontos de coleta de dados de pressão.....	26
Figura 4.5 Localização dos pontos de coleta de amostras para composição ..	27
Figura 4.6 Fluxograma do processo implementado no simulador .....	34
Figura 4.7 Cenários Variação Relação Solvente/Carga - 1ª e 2ª Torres de Absorção.....	41
Figura 4.8 Altura de Líquido no "Downcomer" .....	44
Figura 4.9 HETP vs. Fator de Capacidade .....	45
Figura 5.1 Comparação Composição - Simulação vs. Dados Reais – Coproduto .....	48
Figura 5.2 Comparação Composição - Simulação vs. Dados Reais – Produto	48
Figura 5.3 Comparativo Temperatura - Simulação vs. Dados Reais .....	49
Figura 5.4 Vazão e Concentração de 1,3-butadieno - Corrente de Produto - Cenários .....	51
Figura 5.5 Vazão e Concentração de 1,3-butadieno - Corrente de Coproduto - Cenários .....	52
Figura 5.6 Temperatura de Fundo e Carga Térmica - Refervedor Torre (Desgaseificadora) .....	52
Figura 5.7 Razão Carga Térmica Refervedor por Vazão de Produto .....	53
Figura 5.8 Vazão e Composição - Corrente de Produto - Elevação da Carga Processada.....	54
Figura 5.9 Vazão e Composição - Corrente de Coproduto– Elevação da Carga Processada.....	55
Figura 5.10 Temperatura de Fundo e Carga Térmica - Refervedor Torre (Desgaseificadora) - Elevação de Carga Processada .....	56
Figura 5.11 Carga Térmica - Condensadores Torres 51 e 54 - Elevação de Carga Processada .....	57
Figura 5.12 Razão Carga Térmica / Vazão de Destilado.....	57

Figura 5.13 Avaliação Hidráulica vs. Elevação Carga Processada - Seções de Recheios.....	58
Figura 5.14 Avaliação Hidráulica vs. Elevação Carga Processada - Seções de Pratos .....	59
Figura 5.15 Comparativo - Fatores de Avaliação Hidráulica.....	60
Figura 5.16 Comparativo - Fatores de Avaliação hidrodinâmica - Troca Seção Pratos 52 .....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Identificação dos Equipamentos .....	19
Tabela 4.2 Listas dos Medidores de Vazão – Medidores do Tipo Placa de Orifício .....	24
Tabela 4.3 Lista dos Medidores de Temperatura - Termopares .....	25
Tabela 4.4 Lista dos Medidores de Pressão .....	26
Tabela 4.5 Discriminação das correntes analisadas .....	28
Tabela 4.6 Composição de Carga – Projeto Original .....	29
Tabela 4.7 Composição do Produto Final – Projeto Original .....	29
Tabela 4.8 Agrupamento Componentes – Corrente de Carga.....	30
Tabela 4.9 Divisão de Grupos Funcionais.....	33
Tabela 4.10 Identificação dos Blocos Simulador .....	35
Tabela 4.11 Dados Processo .....	36
Tabela 4.12 Dados de Laboratório .....	36
Tabela 4.13 Dados de Entrada – Planta – Corrente C4 .....	37
Tabela 4.14 Dados de Entrada – Planta – Solvente .....	37
Tabela 4.15 Dados de Entrada Blocos – Planta .....	38
Tabela 4.16 Razões Solvente/Carga e Retirada Retificadora/Carga, para o caso base .....	40
Tabela 5.1 Comparação Resultados – Vazões - Simulação vs. Dados Reais .	47
Tabela 5.2 Vazões Solvente - Variação Relação Solvente/Carga .....	50
Tabela 5.3 Comparação Caso Base com vazão 23% maior.....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
ACN	Acetonitrila
ASTM	" <i>American Society for Testing and Materials</i> "
C4	Hidrocarbonetos com quatro átomos de carbono
C5+s	Hidrocarbonetos com cinco ou mais átomos de carbono
Cs	Fator de Capacidade - Recheio Estruturado
DMF	Dimetilformamida
HETP	" <i>Height equivalent to a theoretical Plate</i> " / Altura equivalente a um estágio teórico
MOPN	metoxi-propionitrila
NMP	n-metil-2-pirrolidona
NRTL	" <i>Non-random two-liquid model</i> "
NRTL-RK	" <i>Non-random two-liquid model</i> " - Redlich Kwong
PB	Polibutadieno
SBR	Copolímero Butadieno-estireno
UNIQUAC	" <i>Universal Quasichemical</i> "
UNIFAC	" <i>UNIQUAC Functional Activity Coefficients</i> "

## LISTA DE SÍMBOLOS

$f$	Fugacidade, Pa
$f_i^V$	Fugacidade do componente “ $i$ ” na fase vapor, Pa
$f_i^L$	Fugacidade do componente “ $i$ ” na fase líquida, Pa
$f_i^o$	Fugacidade do componente “ $i$ ” em condições de pressão e temperatura conhecidas, Pa
$y$	Fração molar na fase vapor
$x$	Fração molar na fase líquida
$y_i$	Fração molar do componente “ $i$ ” na fase vapor
$x_i$	Fração molar do componente “ $i$ ” na fase líquida
$P$	Pressão, Pa
$a_i$	Atividade do componente “ $i$ ”
$G^E$	Energia de Gibbs em excesso, J
$R$	Constante universal dos gases, 8,314 Pa.m <sup>3</sup> /(mol.K)
$T$	Temperatura, K
$n$	Número de mols

### Subscritos

$i$	Identificação Componente Hipotético “ $i$ ”
$j$	Identificação Componente Hipotético “ $j$ ”
$V$	Vapor
$L$	Líquido

## Letras Gregas

$\phi$             Coeficiente de Fugacidade

$\gamma$             Coeficiente de Atividade

## SUMÁRIO

Resumo	
Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
Lista de Abreviaturas e Siglas	
Lista de Símbolos	
1	Introdução ..... 1
2	Objetivo ..... 4
3	Revisão Bibliográfica ..... 5
3.1	Estado da arte da produção de 1,3-butadieno..... 6
3.2	Modelagem e Simulação de Sistemas de Separação de 1,3-butadieno por Destilação Extrativa ..... 9
3.3	Conceitos de Equilíbrio Líquido-Vapor ..... 12
3.3.1	Mistura Binária..... 12
3.3.2	Equilíbrio Líquido-Vapor Multicomponente ..... 15
3.4	Método de Contribuição por Grupos ..... 16
4	Materiais e Métodos ..... 18
4.1	Descrição do sistema em estudo: Extração de 1,3-butadieno com Solvente NMP ..... 19
4.1.1	Instrumentação e Métodos de Análise ..... 23
4.1.2	Especificação das Correntes ..... 28
4.2	Desenvolvimento do Modelo ..... 29
4.2.1	Classificação dos Componentes..... 32
4.2.2	Fluxograma de Processo ..... 34
4.2.3	Configuração de Entradas ..... 35
4.3	Cenários de Operação ..... 39
4.3.1	Análise de Sensibilidade - Razões Solvente/Carga ..... 40
4.3.2	Configuração do Simulador – Internos das colunas ..... 41
4.3.3	Avaliação da Capacidade dos Equipamentos Instalados ..... 41
4.3.4	Critérios de Avaliação das Melhorias Propostas ..... 42
4.3.5	Impacto das vazões internas no HETP e eficiência dos pratos .... 44
5	Resultados ..... 46

5.1	Validação do Modelo.....	47
5.1.1	Vazão .....	47
5.1.2	Composição .....	47
5.1.3	Temperaturas e Cargas Térmicas.....	49
5.2	Cenários de Operação .....	50
5.2.1	Análise de Sensibilidade - Razões Solvente/Carga .....	50
5.2.2	Cenários de Operação e Avaliação Hidráulica dos Internos dos Equipamentos .....	54
6	Discussões e Conclusões.....	63
7	Bibliografia.....	66

## 1 Introdução

O 1,3-butadieno é um produto utilizado como matéria-prima em inúmeros processos de produção da cadeia petroquímica de segunda geração. A maior parte da produção é direcionada para síntese de polímeros ou de outras moléculas que serão utilizadas na fabricação de compostos poliméricos e plásticos de engenharia tornando a sua recuperação de outros hidrocarbonetos uma importante operação no âmbito químico e petroquímico.

O copolímero butadieno-estireno (SBR), utilizado em compostos de borracha, por exemplo, tem grande aplicação na indústria automobilística na fabricação de autopeças e na fabricação de pneus. Também é utilizado na indústria de adesivos e selantes para construção civil, revestimentos de cabos elétricos e artigos emborrachados, como solas de sapato. O polibutadieno (PB) também incorpora a gama de produtos onde o butadieno está inserido tendo aplicações similares ao SBR na indústria automobilística e como produto intermediário na produção resinas ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno).

Comumente gerada como coproduto no craqueamento de hidrocarbonetos parafínicos, a corrente denominada corte C4, rica em butadieno, é constituída de uma série de hidrocarbonetos com quatro átomos de carbono em sua composição. A separação/purificação deste coproduto pode ser realizada por meio de uma destilação extrativa, visto que somente uma destilação convencional se mostraria ineficaz e inviável devido à proximidade dos pontos de ebulição dos componentes da mistura. Realizando-se uma primeira etapa de separação com o auxílio de um solvente, é possível então proceder com uma destilação convencional para finalizar o processo e garantir a pureza requerida.

O propósito deste trabalho foi o desenvolvimento e a implementação de um procedimento em um simulador de processos de forma a reproduzir a etapa denominada destilação extrativa de uma unidade de extração de butadieno, a partir de uma corrente de hidrocarbonetos na faixa de quatro átomos de carbono por meio da adição do solvente n-metil-2-pirrolidona. A motivação para este desenvolvimento se deve em grande parte pela falta do conhecimento

aprofundado do processo de separação para processos heterogêneos e multicomponentes (destilação extrativa). Os resultados obtidos com o modelo foram comparados e validados com dados de processo obtidos por uma unidade de produção industrial.

Uma melhor compreensão do processo de separação a partir do desenvolvimento e implementação de uma ferramenta capaz de prever condições de operação permitiria avaliações de aumento de capacidade e flexibilização do ativo. O estudo também permitiria reduzir incertezas quanto ao dimensionamento e eficiência de novos equipamentos bem como desengargalamento (“*debottlenecking*”) da unidade.

A estratégia para a realização do estudo baseou-se primeiramente na configuração do sistema em um simulador comercial. Dentre às diversas etapas que devem ser especificadas no simulador de processos, a determinação dos modelos termodinâmicos a serem utilizados para estabelecer as relações de equilíbrio de fases se mostrou uma das etapas mais desafiadoras e determinantes para o cumprimento do objetivo. A ausência de dados experimentais das condições de equilíbrio envolvendo os componentes existentes no sistema tornou inviável a utilização de métodos de regressão matemática para determinação dos parâmetros binários presentes nas equações que compõem o modelo UNIQUAC, sendo necessária a utilização de métodos preditivos para determinação dos coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida.

Efetuaram-se algumas simplificações buscando diminuir o número de componentes presentes na simulação, possibilitando-se, assim, o estabelecimento de um modelo da etapa de destilação extrativa com alto grau de assertividade, quando comparado com a unidade operacional.

A partir deste modelo, foi possível realizar a simulação de diversas condições operacionais e em um segundo momento, estabelecer os limites dos equipamentos em operação com relação à capacidade de separação. Avaliações da quantidade de solvente utilizada frente à carga processada foram realizadas buscando a determinação de uma razão mínima que garantisse a separação desejada. Em seguida, cenários demandando maior

capacidade de processamento foram testados buscando identificar os pontos limitantes do sistema considerando-se as condições hidrodinâmicas dos internos dos equipamentos.

Com intuito de ampliar a capacidade de processamento, foram propostas modificações nos equipamentos de modo a se determinar novos patamares de operação. Garantindo-se a separação requerida para atender a especificação das correntes de produto e coproduto bem como a manutenção dos valores aceitáveis de capacidade de separação do sistema e determinando-se os valores dos insumos energéticos.

Os objetivos desta dissertação estão descritos no capítulo 2. Uma breve revisão bibliográfica é apresentada no capítulo 3, discutindo-se os principais estudos de processos de separação de 1,3-butadieno por destilação extrativa e a modelagem termodinâmica dos sistemas líquido-vapor do processo. No capítulo 4 são apresentadas as etapas e a implementação dos modelos em simulador de processo, o sistema industrial considerado, as principais variáveis de processo medidas e os diferentes cenários para simulação. Apresentam-se, no capítulo 5, os resultados da validação do processo e dos cenários estudados. Finalmente, as discussões e conclusões sobre os resultados estão listadas no capítulo 6.

## 2 Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo principal a elaboração e implementação de um modelo para uma unidade de destilação extrativa de butadieno, com o auxílio de um simulador comercial de processos.

Com esse intuito, o estudo foi desenvolvido nas seguintes etapas:

- a. Desenvolvimento de um procedimento em simulador de processos.
- b. Validação a partir de dados industriais de uma unidade de produção.
- c. Avaliação de diferentes cenários de operação, inclusive com aumento de capacidade de processamento de matéria-prima.
- d. A partir das simulações foi possível a realização de uma análise crítica sobre os ativos instalados e as limitações existentes na unidade de produção.

### **3 Revisão Bibliográfica**

A revisão bibliográfica deste trabalho foi elaborada de maneira dar inicialmente um panorama dos métodos para obtenção do 1,3-butadieno. Diferentes processos químicos que geram efluente rico no componente em questão foram brevemente relatados e em seguida, os métodos e processos mais usuais para realizar a sua purificação foram elencados.

Em seguida foram descritos os trabalhos de autores que realizaram procedimentos similares ao proposto nesta dissertação. Uma análise crítica de seus objetivos e resultados foi realizada tornando evidente algumas adaptações para a obtenção de modelos representativos.

Por fim, apresenta-se uma breve citação dos conceitos de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários e também para sistemas multicomponentes. Nestes conceitos estão grande parte da base dos cálculos de equilíbrio realizados pelo simulador de processo comercial. Uma rápida explicação do método de contribuição de grupos para a predição dos parâmetros binários dos modelos termodinâmicos também está inserida neste capítulo.

### 3.1 Estado da arte da produção de 1,3-butadieno

A produção comercial de 1,3-butadieno usualmente pode ser realizada por de três diferentes processos: craqueamento de hidrocarbonetos parafínicos, desidrogenação catalítica do n-butano e n-buteno e desidrogenação oxidativa do n-buteno.

O craqueamento de hidrocarbonetos parafínicos é o processo de produção predominante, sendo o 1,3-butadieno um coproduto da produção de etileno. Neste processo, a matéria-prima (etano, nafta, etc.) é alimentada em fornos de pirólise juntamente com vapor d'água e exposta a altas temperaturas. Em função das elevadas temperatura, as moléculas se quebram levando a produção de hidrogênio, etileno, propileno, butadieno, entre outros hidrocarbonetos. Esta mistura é, então, resfriada e seus componentes devidamente separados através de processos de destilação, compressão, secagem entre outros. Obtém-se, assim, a denominada corrente C4, rica em 1,3-butadieno.

A desidrogenação catalítica de n-butano consiste em um processo de essencialmente duas etapas: inicialmente ocorre a desidrogenação do n-butano a n-buteno e em seguida a butadieno. Neste processo a matéria-prima é desidrogenada em um leito catalítico e na sequencia o produto da reação é resfriado antes de ser enviado a uma etapa de absorção para geração da corrente C4 rica em 1,3-butadieno.

Na desidrogenação oxidativa de n-buteno, uma mistura de n-buteno, ar e vapor é direcionada a um leito catalítico e em seguida o efluente da reação é resfriado e separado gerando, também, uma corrente rica em 1,3-butadieno.

A obtenção do 1,3-butadieno em elevado grau de pureza é realizada através de processos envolvendo destilação extrativa visto que os pontos de ebulição dos componentes presentes na corrente C4 são muito próximos, inviabilizando processos envolvendo destilação simples. Dentre os métodos conhecidos podemos destacar: Purificação de 1,3-butadieno através da hidrogenação de compostos acetilênicos juntamente com destilação extrativa, utilizando como

solvente solução aquosa de MOPN/Furfural; Extração com solvente dimetilformamida (DMF); Extração com acetonitrila (ACN); Destilação extrativa e convencional com solução aquosa de n-metil-2-pirrolidona.

No processo envolvendo hidrogenação e destilação extrativa com MOPN/Furfural a corrente C4 rica em 1,3-butadieno é inicialmente hidrogenada seletivamente, buscando eliminar compostos acetilênicos. Em seguida, a destilação extrativa é executada buscando realizar a separação de componentes como n-butano, i-buteno do 1,3-butadieno devido à diferença de solubilidade entre os hidrocarbonetos frente ao solvente MOPN/Furfural. Após a desgaseificação do solvente, a purificação do 1,3-butadieno é realizada no final do processo através de uma destilação convencional por se tratar de componentes com pontos de ebulição diferentes.

A extração com solvente dimetilformamida (DMF), licenciada pela empresa Nippon Zeon, consiste essencialmente em quatro etapas: duas etapas de destilação extrativa, uma etapa de destilação convencional e uma etapa de purificação do solvente. Nas duas etapas de destilação extrativa, o 1,3-butadieno é separado dos demais componentes devido a afinidade com o solvente DMF. Componentes como n-butano e vinilacetileno são removidos e o produto desta destilação extrativa é enviado para destilação convencional para que o 1,3-butadieno seja purificado. O solvente passa, também por uma etapa de purificação para ser reutilizado no processo.

O processo de extração com acetonitrila (ACN), as etapas se assemelham ao acima descrito, porém o solvente utilizado é a acetonitrila. Uma corrente rica em butanos e butenos é gerada como coproduto e o 1,3-butadieno é produzido após um fracionamento convencional.

Por fim, o processo desenvolvido pela BASF, que consiste na utilização de uma solução aquosa de n-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente.

O processo BASF para a separação em questão, esquematizado na Figura 3.1, consiste na combinação de destilação extrativa e destilação convencional, baseando-se nas seguintes características dos componentes tipicamente presentes na corrente C4:

- a. 1,2-butadieno, propino e alguns hidrocarbonetos  $C_5+$  têm pontos de ebulição bem diferentes do 1,3-butadieno e podem ser separados por destilação convencional.
- b. Butenos, butanos e  $C_4$ -acetilênicos têm pontos de ebulição muito próximos ao do 1,3-butadieno, logo, não podem ser separados por destilação convencional. Porém, devido às suas estruturas moleculares, apresentam solubilidade em relação ao NMP bem diferentes da solubilidade do 1,3-butadieno.

A solução de N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) contendo aproximadamente 8 % de água em base mássica é empregada inicialmente para absorver preferencialmente os hidrocarbonetos mais insaturados deixando como coproduto um refinado, contendo componentes como o n-butano, i-butano, 1-Buteno, i-buteno e o Propano, também denominado coproduto. Em uma segunda fase de absorção, o NMP retira da mistura os compostos acetilenos com os quais tem mais afinidade do que o 1,3-butadieno. A mistura de 1,3-butadieno com Propino, 1,2-butadieno e alguns componentes pesados na faixa do  $C_5$  é enviada para um sistema de destilação convencional.



Figura 3.1 Diagrama de Blocos – Unidade de Extração de 1,3-butadieno

### **3.2 Modelagem e Simulação de Sistemas de Separação de 1,3-butadieno por Destilação Extrativa**

Das publicações em literatura aberta que apresentam estudos de processos de separação e purificação de 1,3-butadieno foi possível identificar muitos estudos realizados para processos utilizando tecnologias diferentes da existente na unidade avaliada neste trabalho.

Zhigang (ZHIGANG, et al., 2002) em seu estudo do processo de separação de componentes C4 através de destilação extrativa, abordou processos que envolvem tanto o DMF (dimetilformamida) quanto ACN (acetonitrila) como solvente. Seu trabalho teve como etapas a determinação e criação de modelos que representassem os processos de destilação extrativa com os solventes citados e posterior sugestão de melhorias através da análise crítica dos resultados dos modelos gerados.

Abordando inicialmente a destilação extrativa utilizando ACN como solvente, o autor cita que o modelo de equilíbrio líquido-vapor escolhido para determinar a interação com os solventes foi a equação de Wilson. Segundo o autor, esta equação é adequada para sistemas contendo diversos componentes, pois a dedução para sistemas multicomponentes é possível através da interação dos sistemas binários dos compostos envolvidos. Os coeficientes de atividade para os sistemas binários foram determinados com o auxílio da equação de Margules modificado e os parâmetros de interação contidos na equação de Wilson foram obtidos através de correlações a partir destes coeficientes de atividade. O autor também assume a mistura de hidrocarbonetos C4 na fase gasosa como sendo uma mistura ideal devido à similaridade de suas moléculas, peso molecular e polaridade. Variações pequenas de temperatura também não afetam os parâmetros do modelo termodinâmico, segundo o autor.

Uma comparação dos resultados obtidos através da simulação com os dados obtidos em uma unidade em operação foi realizada e as diferenças, principalmente nas composições das correntes, são atribuídas ao erro no método de análise (cromatografia gasosa). O propósito do trabalho foi elencar melhorias no processo de extração, o autor identifica através do modelo

simulado que o principal gargalo do processo é um elevado fluxo interno em um dos equipamentos e propõe melhorias que eliminam o cenário e permitem elevação na capacidade de processamento inclusive.

Para a tecnologia que utiliza dimetilformamida (DMF), Zhigang (ZHIGANG, et al., 2002) realiza a mesma abordagem para configuração do modelo termodinâmico a ser utilizado no simulador comercial. Em seguida, sua proposta de melhoria do processo se concentra na substituição dos pratos de uma das colunas que integra o processo, por internos que apresentem melhor eficiência na separação. A conclusão é positiva para ambos os processos.

No trabalho publicado por Yang (YANG, et al., 2009), o objetivo foi apenas realizar a simulação de uma unidade de extração que utiliza como solvente a dimetilformamida (DMF). Parâmetros de processo como razões de solvente, razões de refluxo e cargas térmicas em determinados equipamentos foram analisados e os dados comparados com os dados de uma unidade em operação.

O modelo termodinâmico utilizado foi o NRTL-RK e blocos de cálculo de separação multi-estágio rigorosos foram utilizados para reproduzir as colunas de destilação. O autor considera que o modelo NRTL-RK é adequado para sistemas contendo hidrocarbonetos e água e os parâmetros binários utilizados foram obtidos através da biblioteca do software de simulação, com exceção de alguns componentes que foram inseridos pelo autor sem maiores detalhes da sua obtenção.

Comparações entre os resultados do modelo com os dados de processo real foram realizadas e o autor conclui que a razão de solvente é o parâmetro que mais influencia o processo e que o ajuste, de acordo com as respostas do modelo, pode levar a unidade economizar valores significativos no âmbito energético.

Dentre os autores que abordaram a separação através da utilização do solvente n-metil-2-pirrolidona, Jalali (JALALI, et al., 2006) realizou um estudo de simulação e otimização de um processo de separação de 1,3-butadieno de uma corrente similar a proposta neste trabalho. O processo de extração de 1,3-

butadieno foi simulado em estado estacionário e uma metodologia de otimização foi aplicada buscando a melhor condição de operação para o sistema.

Os resultados da simulação demonstraram grande aderência aos dados de planta. Ainda, de acordo com o autor, a equação NRTL é satisfatória para prever os dados experimentais e que os parâmetros binários utilizados na equação foram devidamente ajustados buscando elevar a aderência do modelo. Infelizmente os autores não aprofundaram o nível de detalhes para comprovar a eficácia do modelo NRTL na comparação com os dados experimentais não sendo, portanto, possível realizar uma análise crítica das conclusões relatadas.

Jalali (JALALI, et al., 2006) procurou elevar a concentração de 1,3-butadieno na corrente de topo de uma torre específica do processo (2ª torre de absorção). Duas abordagens diferentes foram realizadas utilizando o algoritmo próprio. O autor não chega a conclusões específicas para o propósito principal, mas consegue identificar algumas correlações como, por exemplo, a temperatura e vazão do solvente em relação à vazão de carga processada.

O artigo publicado por Kim (KIM, et al., 2012) apresenta certa similaridade ao tema proposto nesse documento. O autor realizou a comparação da modelagem de um processo de destilação extrativa de 1,3-butadieno utilizando o solvente n-metil-2-pirrolidona desenvolvido em simulador comercial, com os dados reais de uma unidade industrial com tecnologia similar à utilizada neste trabalho. Eles utilizaram a equação de estado de Redlich-Kwong e o modelo de coeficiente de atividade NRTL para calcular as propriedades termodinâmicas envolvidas no processo de destilação extrativa. De acordo com o autor, foi necessária a utilização do método UNIFAC para a determinação dos parâmetros binários utilizados no modelo NRTL visto que o software não dispunha de todos os dados em seu acervo. A escolha desta abordagem termodinâmica (equação de estado para determinação do coeficiente de fugacidade da fase vapor e modelo de coeficiente de atividade para a fase líquida) foi feita devido às características do solvente e dos componentes presentes.

O principal objetivo do estudo de Kim (KIM, et al., 2012) era determinar condições de operação otimizadas (vazão de solvente; razões de refluxo;) para promover a separação do 1,3-butadieno da mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>. Apesar do sucesso relatado no artigo, após uma análise mais crítica dos resultados foi possível elencar algumas incoerências, como por exemplo, a eliminação de alguns componentes acetilênicos em etapas diferentes às encontradas no processo real e o alto índice de recuperação de 1,3-butadieno em relação à quantidade contida na corrente de alimentação.

Os autores não aprofundaram a discussão sobre a aderência e fidelidade das equações termodinâmicas utilizadas. Apesar das conclusões positivas quanto à assertividade do modelo desenvolvido, as diferenças encontradas entre os dados gerados e dados reais e incoerências sobre a recuperação reportada levantam questionamentos sobre os resultados obtidos.

### 3.3 Conceitos de Equilíbrio Líquido-Vapor

#### 3.3.1 Mistura Binária

Considere uma mistura líquida, com temperatura e pressão conhecidas, em equilíbrio com uma mistura vaporizada na mesma temperatura e pressão. Para cada componente *i* na mistura, a condição de equilíbrio termodinâmico é dada por (REID, et al., 1977):

$$f_i^V = f_i^L \quad (3.1)$$

A fugacidade de um componente em uma mistura depende da temperatura, pressão e composição (para fase vapor a composição é comumente expressa pela fração molar *y*). Para correlacionar a fugacidade da fase vapor ( $f_i^V$ ) com a temperatura, pressão e fração molar é usual se introduzir o coeficiente de fugacidade da fase vapor  $\phi_i$  :

$$\phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (3.2)$$

Este coeficiente pode ser calculado através de dados gerados através de uma Equação de Estado (Peng-Robinson, Redlich-Kwong-Soave, etc.). Para uma mistura de gases ideais, este coeficiente é igual a 1.

A fugacidade de um componente  $i$  para a fase líquida esta relacionada com a com composição nesta fase (expressa pela fração molar,  $x$ , do componente) através do coeficiente de atividade  $\gamma_i$ . Sua representação é dada por:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^o} \quad (3.3)$$

O termo  $a_i$  representa a atividade do componente  $i$ . A fugacidade do estado padrão  $f_i^o$  é a fugacidade do componente  $i$  na temperatura do sistema e em uma pressão e composição definida por conveniência. Salvo devidas exceções, os coeficientes de atividade para as soluções de não eletrólitos mais comuns são baseados no estado padrão onde, para cada componente  $i$ ,  $f_i^o$  é a fugacidade do líquido  $i$  puro nas condições de temperatura e pressão.

Calcular os coeficientes de atividade de maneira confiável e efetiva requer preferencialmente dados experimentais. Uma ferramenta eficiente para correlacionar e extrapolar dados experimentais limitados é a equação de Gibbs-Duhem. Através desta equação, em posse de alguns dados experimentais confiáveis do equilíbrio líquido-vapor, é possível prever o comportamento do sistema em diferentes condições não experimentadas.

Utilizando a equação de Gibbs-Duhem com o conceito de energia de Gibbs em excesso (que corresponde na diferença entre a energia de Gibbs observada na mistura e a mesma energia considerando uma mistura ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição), temos que a energia de Gibbs em excesso total  $G^E$  para uma mistura binária, contendo  $n_1$  mols do componente 1 e  $n_2$  mols do componente 2 é definida por:

$$G^E = RT (n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (3.4)$$

Aplicando a equação de Gibbs-Duhem podemos relacionar cada coeficiente de atividade com  $G^E$ :

$$RT \ln \gamma_1 = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad (3.5)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (3.6)$$

As três últimas equações permitem a interpolação e extrapolação de dados experimentais limitados no que diz respeito à composição das fases. Diversas expressões relacionando  $g^E$  (por mol de mistura) com a composição das fases foram propostas (van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC, etc.). Todas elas possuem constantes ajustáveis, em geral o número de constantes varia entre dois e três, quanto maior o número de constantes melhor a representação das condições de equilíbrio, em contrapartida é necessário um número maior de dados experimentais precisos e confiáveis das condições de equilíbrio para garantir a correta determinação das constantes.

Para misturas binárias com grau de não idealidade moderado as equações contendo dois ou mais parâmetros binários apresentam bons resultados, a conveniência em se utilizar os modelos mais antigos está no fato que estes são matematicamente mais simples. Para o caso de misturas binárias onde o grau de não idealidade é elevado, equações como Wilson, NRTL e UNIQUAC representam os dados com maior fidelidade.

### 3.3.2 Equilíbrio Líquido-Vapor Multicomponente

Reid (REID, et al., 1977) cita que as equações utilizadas para o cálculo das relações de equilíbrio líquido-vapor para sistemas multicomponentes são, em princípio, as mesmas requeridas para os sistemas binários. Para um sistema contendo N componentes será necessária a resolução de N equações (Eq. 3.1) simultaneamente, uma para cada componente. A pressão de saturação para cada componente presente na temperatura de interesse também será requerida. O fator de "Poynting" poderá ser considerado igual à unidade caso as pressões de saturação e, conseqüentemente, a pressão do sistema seja relativamente baixa.

Os coeficientes de atividade  $\gamma_i$  são obtidos da expressão da energia de Gibbs em excesso. Para uma mistura de N componentes a energia de Gibbs  $G^E$  é explícita por:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \gamma_i \quad (3.7)$$

Onde  $n_i$  é o número de mols do componente i.

Os coeficientes de atividade individuais são obtidos através de  $G^E$  após a introdução da equação de Gibbs-Duhem para sistemas multicomponentes a temperatura e pressão constantes.

$$\sum_{i=1}^N n_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.8)$$

Através da equação 3.13, encontram-se os coeficientes de atividade  $\gamma_i$ :

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (3.9)$$

Onde o índice  $n_j$  indica o número de mols dos demais componentes se manteve constante (com exceção de  $n_i$ ) na diferenciação.

O principal problema no cálculo da relação de equilíbrio líquido-vapor multicomponente é determinar uma expressão para a energia de Gibbs em excesso molar  $g^E$  que promova uma boa aproximação das propriedades da mistura em questão.

### 3.4 Método de Contribuição por Grupos

Em algumas situações é necessária uma estimativa do coeficiente de atividade para misturas onde a disponibilidade de dados experimentais de equilíbrio é reduzida ou mesmo inexistente. Segundo Prausnitz (PRAUSNITZ, et al., 1999), para situações como essa, a estimativa pode ser realizada através do método de contribuição de grupos. Este conceito consiste em dividir as moléculas de interesse em grupos funcionais, sendo as interações entre as moléculas consideradas como uma soma ponderada das interações dos grupos funcionais. Desta maneira, para o caso de um componente que possua vários grupos funcionais fazendo parte de um mistura multicomponente, o método assume que cada grupo funcional se comporta de maneira independente da molécula que integra.

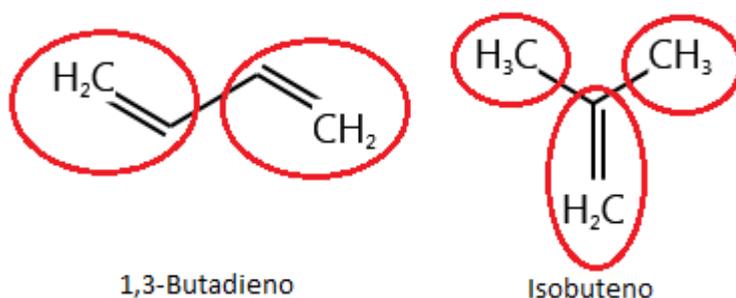


Figura 3.2 Exemplos de Divisão de Moléculas

Diversos métodos de contribuição de grupos foram propostos, Langmuir foi o primeiro a publicar tal proposta, porém, devido à falta de dados sobre as interações e capacidade computacional limitada, a solução não se mostrou prática. O método UNIFAC, baseado na equação UNIQUAC foi desenvolvido por Fredenslund, Jones e Prausnitz em 1975, se aproveitando de uma base de dados de interações entre grupos funcionais. Trata-se de uma ferramenta útil para estimar os coeficientes de atividade de misturas multicomponente onde a

disponibilidade de dados experimentais é inexistente. Os métodos de contribuição de grupos funcionais podem ainda serem utilizados para a predição das constantes integrantes nas equações que correlacionam a energia de Gibbs em excesso com a composição das fases. Cabe lembrar que o conceito pode não descrever de maneira precisa o comportamento das condições de equilíbrio líquido.

## **4 Materiais e Métodos**

Este capítulo trata dos métodos e procedimentos utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

Uma explicação mais detalhada do processo existente na unidade industrial é realizada destacando os principais pontos de coleta de dados de processo bem como dados laboratoriais.

A configuração do simulador para representação do processo, dados de entrada e técnicas utilizadas para realizar a calibração/configuração dos modelos termodinâmicos utilizados também estão explicitados neste capítulo.

Por fim, a abordagem realizada para determinação das condições para elevação de capacidade também estão aqui apresentadas.

#### 4.1 Descrição do sistema em estudo: Extração de 1,3-butadieno com Solvente NMP

A unidade de produção cujos dados operacionais foram coletados para validação do modelo é constituída basicamente de: um tambor vaporizador da carga, quatro torres para operações de absorção, retificação, degaseificação e duas colunas de destilação. O diagrama simplificado do processo está apresentado na Figura 4.1. Os equipamentos foram identificados conforme apresentado na Tabela 4.1, para melhor compreensão,

Tabela 4.1 Identificação dos Equipamentos

Identificação	Descrição
51	1ª Absorção
52	Retificadora
53	Degaseificadora
54	2ª Absorção
55	1ª Destilação
56	Lavadora
58	2ª Destilação
F79	Tambor Flash
G51	Compressor

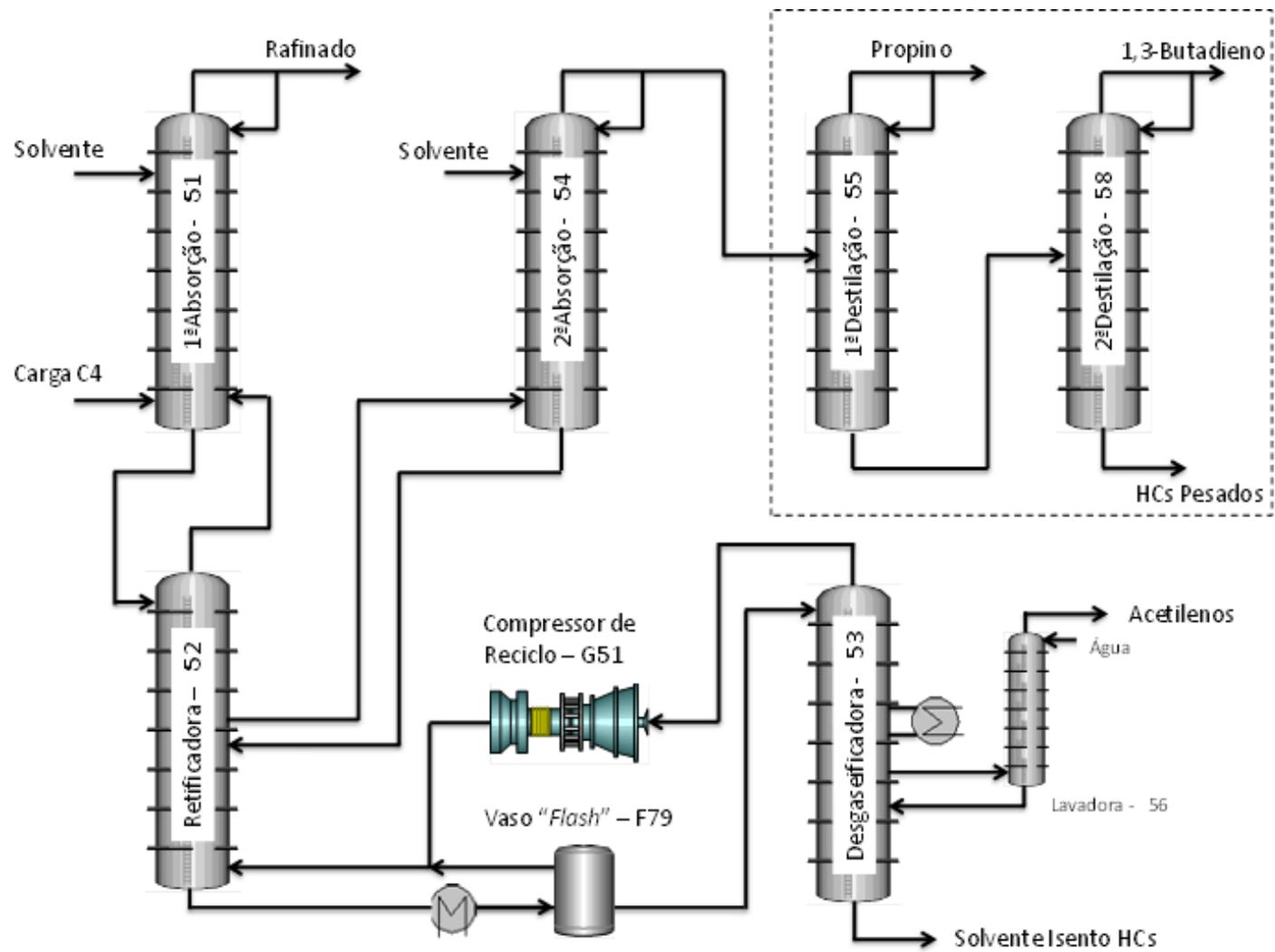


Figura 4.1 Diagrama do Processo

O processo aqui denominado de destilação extrativa compreende duas etapas de absorção e uma de destilação, sendo o solvente desgaseificado em uma única etapa de desgaseificação. Depois de ter sido vaporizada no vaporizador de carga, a carga de C4 é alimentada no fundo da 1ª torre de absorção (51). O solvente NMP, contendo aproximadamente 8% em peso de água, entra na coluna poucos pratos abaixo do topo, absorvendo 1,3-butadieno e parte dos butenos em fluxo contracorrente. Butanos (i-butano, n-butano) e butenos (1-buteno, i-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno), os quais possuem menor solubilidade no solvente, são separados como produto de topo do primeiro estágio de destilação extrativa. Traços de solvente presentes no produto de topo são lavados pelo refluxo, que é alimentado no prato de topo da 1ª torre de absorção e o restante da corrente é um coproduto rico em butanos e butenos (n-butano, i-butano, 1-buteno, i-buteno, trans-2-buteno e cis-2-buteno).

O solvente contendo 1,3-butadieno e alguns butenos é retirado no fundo da 1ª torre de absorção e enviado para o topo da retificadora (52). Nesta coluna os compostos menos solúveis, isto é, butenos mais voláteis são dessorvidos do solvente pelo vapor contracorrente provenientes do fundo da coluna. A mistura gasosa de 1,3-butadieno e butenos retirada do topo da retificadora é reciclada para o fundo da 1ª torre de absorção. A corrente de vapor contendo principalmente 1,3-butadieno e C<sub>4</sub>-Acetilênico (etilacetileno, vinilacetileno principalmente) é enviada para a segunda etapa de destilação extrativa. Uma retirada lateral gasosa da Retificadora (52) alimenta o fundo da 2ª torre de absorção (54). Nesta o vinilacetileno e o etilacetileno são removidos do 1,3-butadieno, estes compostos possuem maior afinidade com o solvente do que o 1,3-butadieno. Uma corrente denominada butadieno cru é retirada como produto de topo, nesta existe a presença de contaminantes que serão eliminados através de uma destilação convencional. Traços de solvente, que estão presentes no vapor de produto de topo, são removidos por uma pequena quantidade de refluxo, o restante da corrente é enviada para a seção de fracionamento. O C<sub>4</sub>-Acetilênico é completamente absorvido no solvente e descarregado com o produto de fundo da 2ª extratora (54), que por sua vez retorna a uma seção intermediária da retificadora (52).

Na seção de desgaseificação o C<sub>4</sub>-Acetilênico é separado como um subproduto e o solvente é obtido livre de hidrocarbonetos. O solvente carregado com hidrocarbonetos proveniente do fundo da torre retificadora é aquecido e sofre uma despressurização no “tambor flash” (F79) realizando a dessorção de uma parcela dos hidrocarbonetos nele contido, esta parcela de hidrocarbonetos dessorvidos se junta com a corrente de topo da torre desgaseificadora. A corrente de fundo segue para torre desgaseificadora (53).

Nesta torre 53, os hidrocarbonetos são totalmente removidos do solvente utilizando o próprio fluxo interno de solvente e o vapor d’água contido nele como meio de dessorção. Os hidrocarbonetos retirados pelo topo da torre desgaseificadora são resfriados e enviados para o fundo da retificadora via gás de reciclo do compressor. Os C<sub>4</sub>-Acetilênicos diluídos com vapor de água e 1,3-butadieno são retirados como uma corrente lateral da torre desgaseificadora (53) e enviados para a torre lavadora de acetilenos (56). O solvente que está contido na corrente de C<sub>4</sub> acetilenos é removido pelo refluxo de condensado e retorna para a desgaseificadora (53).

O solvente quente estripado retirado do fundo da torre desgaseificadora é enviado para os trocadores do processo para resfriamento do solvente antes de entrar na 1<sup>o</sup> torre de absorção (51) e na 2<sup>o</sup> torre de absorção (54).

A corrente de butadieno cru é destilada para separar propino em uma primeira etapa (primeira torre de destilação, 55) e posteriormente 1,2-butadieno e hidrocarbonetos na faixa do C<sub>5</sub> (segunda torre de destilação, 58) do 1,3-butadieno. Na primeira etapa, o propino é retirado como produto praticamente incondensável de topo da torre, e o restante da corrente é disposto como refluxo e a corrente de fundo é enviada para a segunda etapa onde o 1,3-butadieno, com o nível de pureza requerido, é separado também como produto de topo, porém da segunda torre de destilação.

Conforme anteriormente explicado, o presente trabalho se propõe a desenvolver um modelo para a etapa do processo denominada destilação extrativa. A área demarcada na Figura 4.1, que engloba a 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> destilações convencionais, não será considerada no presente estudo.

#### 4.1.1 Instrumentação e Métodos de Análise

A instrumentação e automação existentes na unidade de produção objeto deste estudo permitem a aquisição e armazenamento de dados de processo das várias etapas descritas no item 4.1. Isso se mostra fundamental para a realização de uma comparação com o que o modelo desenvolvido propõe como resultado.

As variáveis elencadas para levantamento dos dados consistem basicamente nas vazões de solvente e carga fresca (corrente C4 a ser processada na unidade), vazões da solução solvente e hidrocarbonetos absorvidos, perfil de temperatura das colunas, temperatura do solvente e correntes intermediárias e por fim a pressão de operação nos equipamentos. Todos os instrumentos possuem uma rotina de calibração, eventuais “*outliers*” devidamente identificados foram expurgados da análise dos resultados.

Para melhor compreensão e organização da informação, os pontos de medida e amostragem serão explicitados nos diagramas de processos. Os medidores de vazão estão identificados na Figura 4.2, os de temperatura na Figura 4.3, e os de pressão na Figura 4.4.

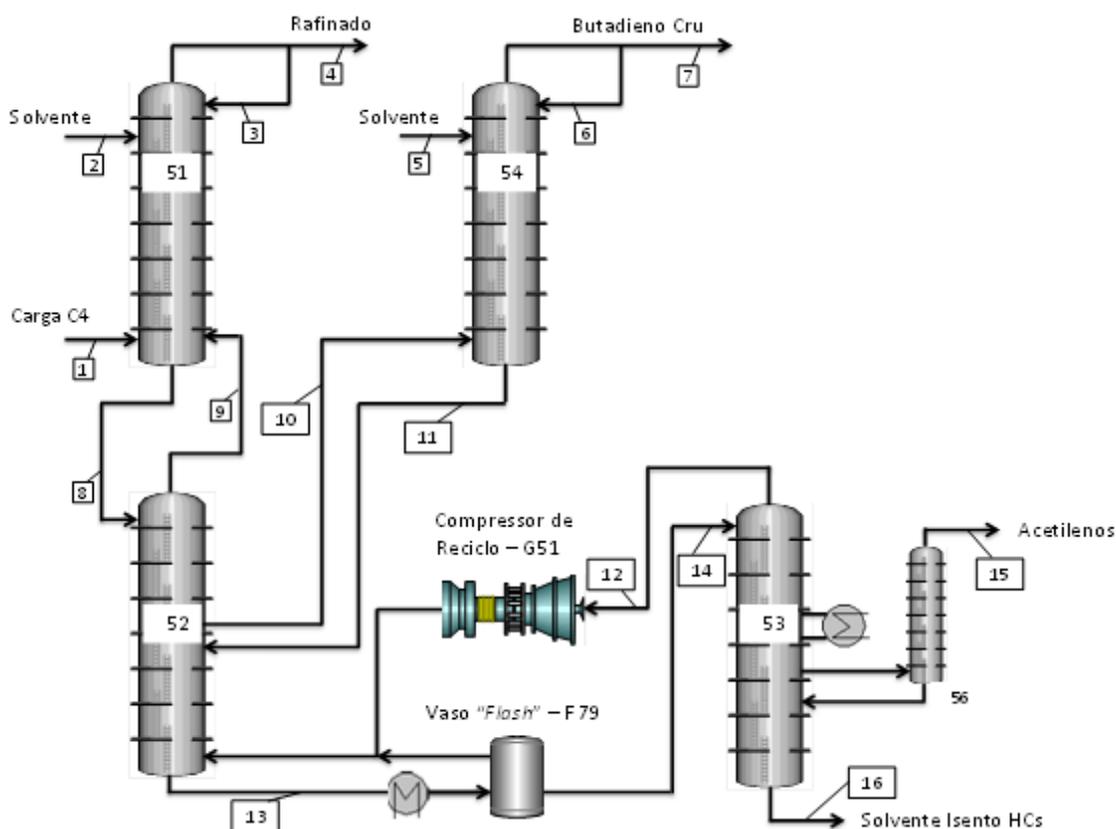


Figura 4.2 Localização dos pontos de coleta de dados de vazão

A tabela 4.2 contém uma breve descrição dos pontos de medida de vazão:

Tabela 4.2 Listas dos Medidores de Vazão – Medidores do Tipo Placa de Orifício

#	TAG	Descrição
1	F01	Vazão de Carga C4
2	F03	Vazão de Solvente 1ª Absorção
3	F04	Vazão de Refluxo 1ª Absorção
4	F05	Vazão de Coproduto (Refinado)
5	F02	Vazão de Solvente 2ª Absorção
6	F09	Vazão de Refluxo 2ª Absorção
7	F10	Vazão de Butadieno Cru
8	F62	Vazão de Fundo 1ª Absorção
9	F06	Vazão de Topo Retificadora
10	F08	Vazão de Carga 2ª Absorção
11	F59	Vazão de Fundo 2ª Absorção
12	F13	Vazão de Carga Compressor
13	F40	Vazão de Fundo Retificadora
14	F07	Vazão de Carga Desgaseificadora
15	*	Ver nota
16	F85	Vazão de Fundo Desgaseificadora

\* Vazão é determinada pela diferença entre dois medidores.

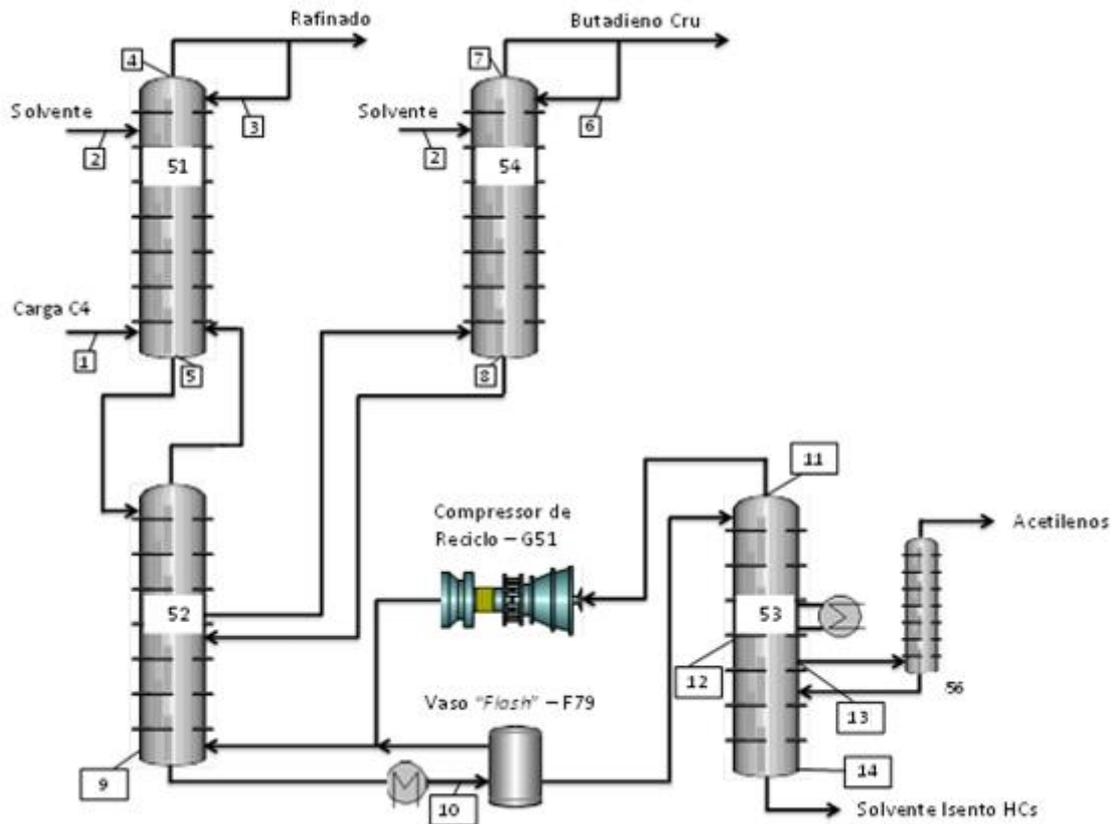


Figura 4.3 Localização dos pontos de coleta de dados de temperatura

Tabela 4.3 Lista dos Medidores de Temperatura - Termopares

#	TAG	Descrição
1	T07	Temperatura de Carga
2	T01	Temperatura de Solvente 1º Absorção
3	T39	Temperatura Refluxo 1º Absorção
4	T06	Temperatura Topo 1º Absorção
5	T45	Temperatura Fundo 1º Absorção
6	T14	Temperatura Refluxo 2º Absorção
7	T13	Temperatura Topo 2º Absorção
8	T64	Temperatura Fundo 2º Absorção
9	T63	Temperatura Fundo Retificadora
10	T513	Temperatura Sistema Flash
11	T78	Temperatura de Topo Desgaseificadora
12	T73	Temperatura Intermediária Desgaseificadora
13	T03	Temperatura Retirada Acetileno
14	T72	Temperatura de Fundo Desgaseificadora

A Figura 4.4 ilustra os pontos de medição de pressão:

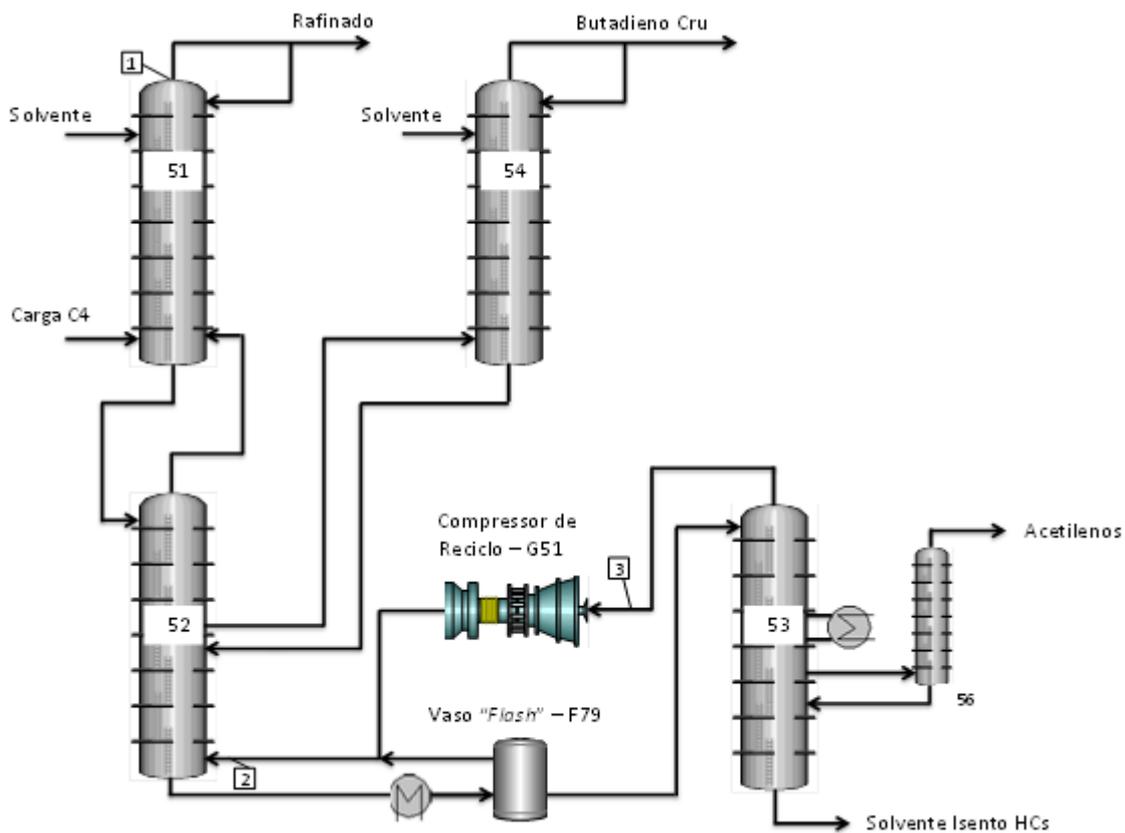


Figura 4.4 Localização dos pontos de coleta de dados de pressão

Tabela 4.4 Lista dos Medidores de Pressão

#	TAG	Descrição
1	P62	Pressão de Topo 51
2	P09	Pressão Descarga G51
3	P13	Pressão de Sucção G51

A partir de uma rotina de análises laboratoriais foram obtidas as concentrações molares de algumas correntes do processo. A Figura 4.5 apresenta os pontos onde foram coletadas estas amostras.

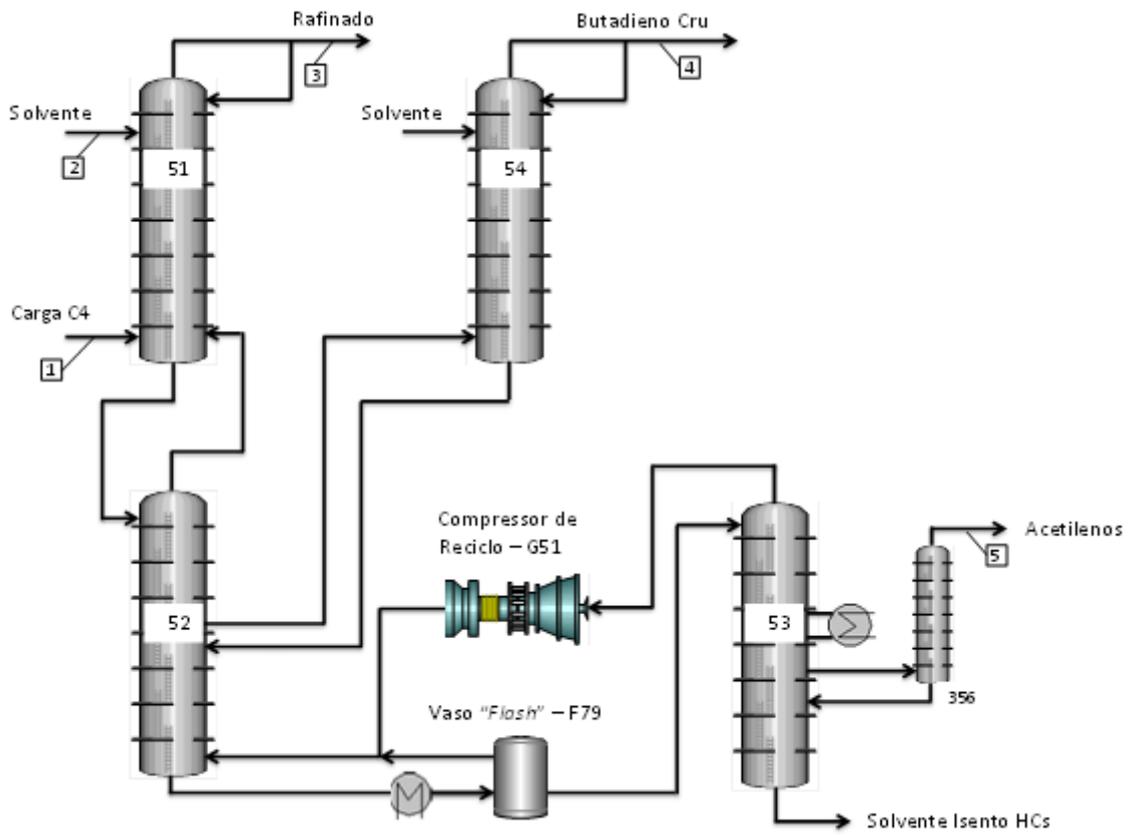


Figura 4.5 Localização dos pontos de coleta de amostras para composição

A descrição e frequência das análises estão elencadas na tabela 4.5.

Tabela 4.5 Discriminação das correntes analisadas

Número	ID Amostra	Descrição	Componentes	Frequência
1	S-03	Carga Unidade	1,2-Butadieno 1,3-Butadieno 1-Buteno Metilacetileno C5s+ cis-2-Buteno Etilacetileno i-Butano i-Buteno n-Butano trans-2-Buteno Vinilacetileno	Diária
2	S-39	Solvente	Água	Semanal
3	S-04	Rafinado	1,3-Butadieno 1-Buteno Metilacetileno C5s+ cis-2-Buteno i-Butano i-Buteno n-Butano trans-2-Buteno	Semanal
4	S-08	Butadieno Cru	Butenos (Agrupado) Etilacetileno Vinilacetileno Metilacetileno + 1,2-Butadieno	Mensal
5	S-09	Acetilenos	1,2-Butadieno 1,3-Butadieno C5s+ Etilacetileno Metilacetileno Vinilacetileno	Diária

As análises são obtidas através de vários cromatógrafos devidamente configurados de acordo com os componentes presentes na amostra.

#### 4.1.2 Especificação das Correntes

A unidade de extração de butadieno que será o caso de estudo deste trabalho foi dimensionada – na condição de projeto - para o processamento de uma corrente de hidrocarbonetos na faixa do C4 com a seguinte composição:

Tabela 4.6 Composição de Carga – Projeto Original

Componente	Fração Mássica %(m)
1,3- Butadieno	41,00%
Metilacetileno	0,10%
n- Butano	0,70%
i- Butano	3,55%
1-Buteno	16,10%
i- Buteno	27,30%
trans- 2- Buteno	5,40%
cis- 2- Buteno	4,50%
1,2- Butadieno	0,20%
Etilacetileno	0,15%
Vinilacetileno	0,90%
Hidrocarbonetos C5+	0,10%

A especificação requerida para o produto da etapa de destilação extrativa, na condição de projeto, está descrita na tabela 4.7.

Tabela 4.7 Composição do Produto Final – Projeto Original

Componentes	%(m)
1,3- Butadieno	99,12%
1,2- Butadieno	0,20%
cis-2-Buteno	0,34%
trans-2-Buteno	0,01%
Metilacetileno	0,24%
Hidrocarbonetos C5 <sup>+</sup>	0,08%

Para o coproduto denominado refinado (corrente rica em butanos e butenos), tem-se uma concentração máxima de 1,3-butadieno igual a 0,1%(m).

## 4.2 Desenvolvimento do Modelo

Desenvolveu-se e implementou-se um modelo considerado representativo do processo existente em condições operacionais. Para a avaliação e validação do modelo, resultados obtidos da simulação foram comparados com dados operacionais. Para tal desenvolvimento utilizou-se software comercial Aspen Plus V8.4.

O número de componentes a serem considerados no software é o passo inicial para a confecção do modelo. Como já observado, a corrente C4 a ser tratada possui 15 componentes conhecidos e a solução utilizada como solvente é

formada por mais dois compostos. A carga computacional exigida para se executar os cálculos de um modelo envolvendo 17 componentes conhecidos se torna extremamente elevada praticamente inviabilizando a execução. Desta maneira foi proposta uma redução no número de componentes realizando-se agrupamentos destes, conforme os seguintes critérios:

- a. Componentes semelhantes foram agrupados para o composto com maior participação na corrente;
- b. Componentes chave no processo de separação foram mantidos;

A tabela 4.8 contém as informações originais de carga e a sua composição final depois de realizados os agrupamentos:

Tabela 4.8 Agrupamento Componentes – Corrente de Carga

Componentes	Composição Original (%m)	Composição Agrupado (%m)
1,2-Butadieno	0,37%	0,37%
1,3-Butadieno	43,53%	43,53%
Metilacetileno	0,01%	0,01%
i-Buteno	27,36%	47,22%
1-Buteno	10,86%	-
trans-2-Buteno	5,00%	-
cis-2-buteno	4,00%	-
Etilacetileno	0,14%	0,73%
C5s+	0,02%	-
Vinilacetileno	0,58%	-
n-Butano	5,63%	8,14%
i-Butano	2,51%	-

A composição agrupada do i-buteno contempla a somatória do i-buteno, 1-buteno, trans-2-buteno e cis-2-buteno. Os componentes C5+s e vinilacetileno foram agrupados com o etilacetileno. O i-butano foi agrupado juntamente com o n-butano.

O critério para o agrupamento baseou-se em informações retiradas da unidade em operação. Os valores obtidos da unidade de processamento apresentam para a corrente de coproduto uma composição rica em n-butano, i-butano, i-buteno, 1-buteno e cis e trans-2-buteno, desta maneira a decisão de se agrupar estes componentes e representa-los pelo n-butano e i-buteno mantém a aderência com o processo real. O mesmo pode-se dizer dos compostos

acetilênicos e componentes C5+s real sendo agrupamento das frações mássicas junto a do etiacetileno.

Esta simplificação de acordo com o explicado também foi de grande impacto para a convergência das simulações. Tendo em vista que o processo original contempla 17 compostos diferentes, a carga computacional nas primeiras tentativas de convergência do modelo se mostrou significativamente elevada e incompatível para a realização das simulações. As chances de sucesso na convergência do modelo também foram mínimas quando o mesmo foi executado com os elementos em sua totalidade. Depois de realizado o agrupamento, resultados puderam ser obtidos e a comparação com os dados reais pode ser iniciada.

A etapa considerada fundamental para a obtenção de um modelo coerente e representativo da realidade é a determinação do pacote termodinâmico mais adequado para estabelecer as relações de equilíbrio entre fases e outros parâmetros. A escolha equivocada dos métodos de determinação das propriedades físicas do sistema pode levar a futuros erros e inconsistências dos valores gerados na simulação.

Para o estudo em questão, nas ocasiões onde a concentração de hidrocarbonetos era quase a totalidade, optou-se pela utilização da equação de estado definida por Peng-Robinson para ambas as fases devido a característica apolar dos componentes e a pressão baixa de operação do sistema.

A presença de componentes com desvio da idealidade levou a necessidade de se utilizar modelos baseado no conceito de coeficiente de atividade para determinação das relações de equilíbrio na fase líquida, a fase vapor foi considerada ideal devido à característica dos componentes presentes (hidrocarbonetos C4), pela quantidade significativamente pequena do solvente e baixa pressão do sistema.

Optou-se pelo modelo UNIQUAC devido ao maior número de parâmetros binários disponíveis na biblioteca do software de simulação. Para os componentes para os quais não existiam informações dos parâmetros binários,

ferramentas preditivas foram utilizadas, devido à indisponibilidade na literatura de dados experimentais, impossibilitando assim a determinação dos parâmetros binários através de métodos matemáticos.

#### **4.2.1 Classificação dos Componentes**

O primeiro passo para utilização do método de contribuição de grupos na determinação dos parâmetros binários dos modelos termodinâmicos através do simulador de processos foi a classificação dos grupos que compõem as moléculas do sistema em estudo. A tabela 4.9 apresenta a divisão utilizada:

Tabela 4.9 Divisão de Grupos Funcionais

Descrição	Molécula	Grupos	
			Nº
1,2-butadieno		1015 – (CH3)	1
		1060 – (C=CH2)	1
		1005 – (CH)	1
1,3-butadieno			Nº
		1070 – (CH=CH2)	2
1-butino (Etilacetileno)			Nº
		2655 – (C≡CH)	1
		1015 – (CH3)	1
i-buteno			Nº
		1015 – (CH3)	2
		1060 – (C=CH2)	1
n-butano			N
		1010 – (CH2)	2
		1015 – (CH3)	2
NMP (n-metil-2-pirrolidona)			Nº
		3450 – (NMP)	1
Propino (Metilacetileno)			Nº
		2655 – (C≡CH)	1
Água	H <sub>2</sub> O		Nº
		1300 – (H <sub>2</sub> O)	1

Cada fragmento da molécula listado na tabela 4.9 possui um número que o representa na configuração do simulador, foi necessária a determinação de cada fragmento e do número de aparições deste em cada molécula inserida.

Realizada a classificação dos grupos moleculares foi possível executar a estimativa dos parâmetros binários para o modelo UNIQUAC. Com os parâmetros do pacote termodinâmico devidamente estimados, a próxima etapa foi a elaboração e implementação do fluxograma de processo.

## 4.2.2 Fluxograma de Processo

A construção do fluxograma de processo constitui-se de cinco blocos representando modelos de separação multi-estágio rigorosos para representar as colunas de absorção/dessorção, um bloco para representar o compressor de reciclo, três blocos representando os trocadores de calor do sistema e, por fim, dois blocos representando o vaso de flash e o tambor de sucção do compressor de reciclo. Um diagrama do esquema inserido no simulador está apresentado na figura 4.6.

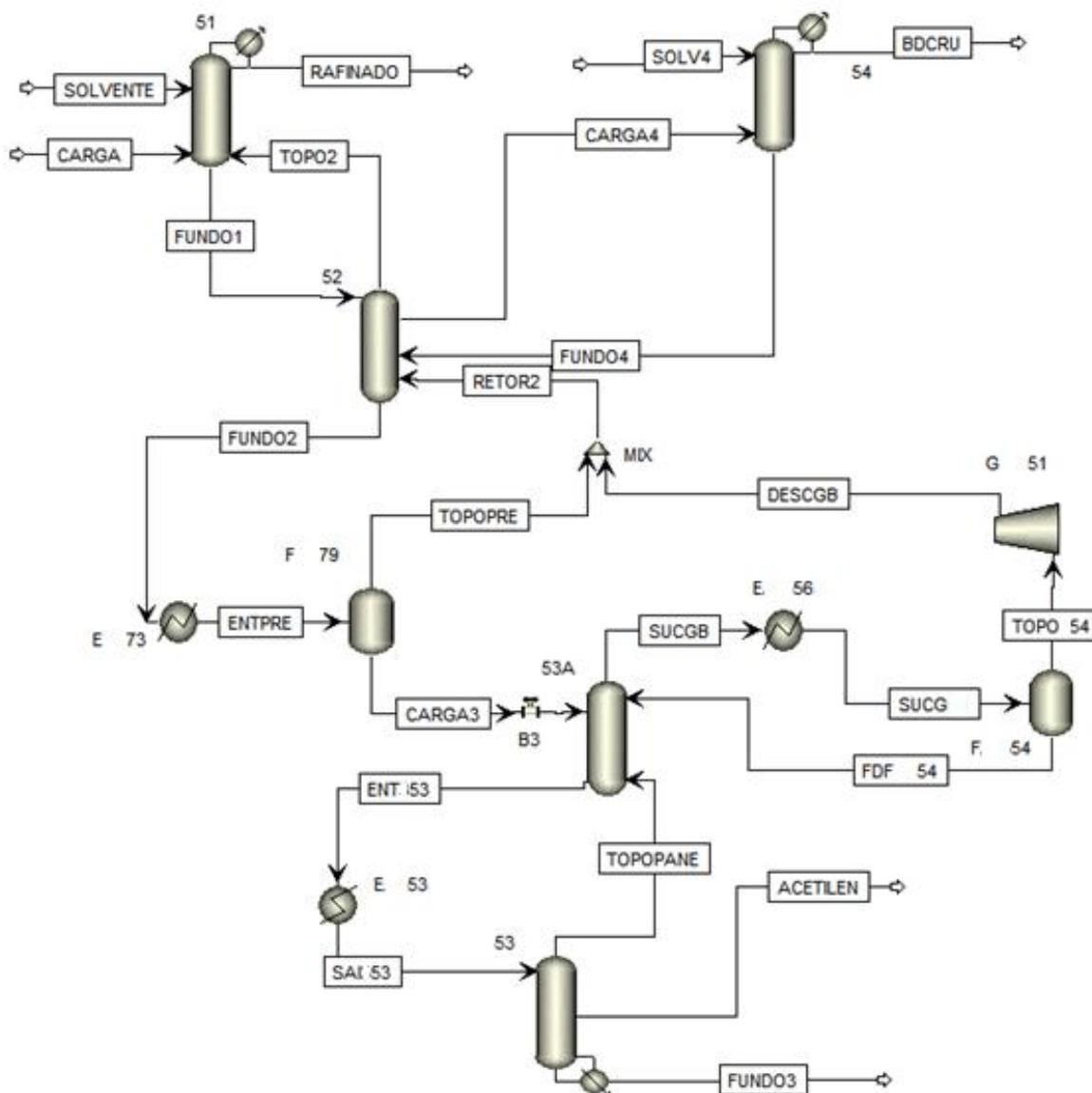


Figura 4.6 Fluxograma do processo implementado no simulador

A tabela 4.10 apresenta a equivalência entre os equipamentos da unidade e os blocos de cálculo inseridos no simulador de processo.

Tabela 4.10 Identificação dos Blocos Simulador

ID Bloco Simulador	ID Equipamento
51	1° Absorção (51)
52	Retificadora (52)
54	2ª Absorção (54)
53A	
53	Desgaseificadora (53)
E53	
F79	
E73	Sistema de Flash
F54	
E56	Sistema de Compressão
G51	
MIX	Misturador Correntes

### 4.2.3 Configuração de Entradas

Finalizada a configuração dos blocos de cálculo do simulador, foi necessário inserir as características das correntes de entrada do sistema (Corrente C4 e solvente para as duas torres de absorção).

Para aquisição de dados de processo foi estabelecido um período de operação com o mínimo de oscilações no processo juntamente com estabilidade na vazão de carga. Os dados de processo foram coletados com intervalo de amostragem de 1 hora. A Tabela 4.11 contém as principais informações coletadas, os valores de valores de vazão apresentados foram codificados de maneira a proteger as informações da unidade onde foram coletadas as informações.

Tabela 4.11 Dados Processo

TAG	Descrição	Média
T07	Temperatura de Carga	44,26
T01	Temperatura de Solvente 1ª Absorção	38,92
T513	Temperatura Sistema Flash	78,29
T73	Temperatura Intermediária Desgaseificadora	105,12
F01	Vazão de Carga C4	1,00
F03	Vazão de Solvente 1ª Absorção	9,54
F04	Vazão de Refluxo 1ª Absorção	0,56
F05	Vazão de Coproduto (Refinado)	0,54
F02	Vazão de Solvente 2ª Absorção	2,00
F09	Vazão de Refluxo 2ª Absorção	0,18
F10	Vazão de Butadieno Cru	0,47
P62	Pressão de Topo 51	3,95
P13	Pressão de Sucção G51	0,63

\*Temperatura (°C), Vazão e Pressão relativa (kgf/cm<sup>2</sup>)

Para os dados das correntes de entrada, foi realizado o levantamento das análises de laboratório para definir a composição do solvente e da corrente de carga (corrente C4), apresentados na tabela 4.12. Para a última foi realizado o agrupamento conforme citado no item 4.2.

Tabela 4.12 Dados de Laboratório

ID Amostra	Descrição	Componentes	Resultado (%m)
S-03	Carga Unidade	1,2-Butadieno	0,37%
		1,3-Butadieno	43,53%
		1-Buteno	10,86%
		Metilacetileno	0,01%
		C5s+	0,02%
		cis-2-buteno	4,00%
		Etilacetileno	0,14%
		i-Butano	2,51%
		i-Buteno	27,36%
		n-Butano	5,63%
		trans-2-Buteno	5,00%
	Vinilacetileno	0,58%	
S-39	Solvente	Água	8,60%

A tabela 4.13 apresenta os dados inseridos no simulador para a corrente de carga (dados de processo e análise de laboratório) após os agrupamentos

realizados nos hidrocarbonetos C4 e a tabela 4.14 contém os dados para as correntes de solvente:

Tabela 4.13 Dados de Entrada – Planta – Corrente C4

Temperatura [°C]	43,8
Pressão [kgf/cm <sup>2</sup> ]	5,133
Fração de Vapor	1
Fração Mássica	
PROPINO	0,10%
N-BUTANO	8,10%
I-BUTENO	47,20%
1,3-BUTADIENO	43,50%
1,2-BUTADIENO	0,40%
1-BUTINO	0,70%

Tabela 4.14 Dados de Entrada – Planta – Solvente

51 e 54	
Temperatura [°C]	38,9
Pressão [kgf/cm <sup>2</sup> ]	5,008
Fração Mássica	
NMP	91,40%
ÁGUA	8,60%

Cada bloco inserido requer a determinação de um número de variáveis para satisfazer os graus de liberdade do sistema. Na tabela 4.15 é apresentado um quadro resumo contendo os dados de entrada inseridos no simulador.

Tabela 4.15 Dados de Entrada Blocos – Planta

	N° Estágios Teóricos	28
	Razão de Refluxo	1,047
	N° Estágio Carga	28
51	N° Estágio Solvente	5
	Pressão 1°Estágio	3,95 kgf/cm <sup>2</sup>
	Delta P Estágios	0,15 kgf/cm <sup>2</sup>
	Temperatura Refluxo	Saturação (~43°C)
	N° Estágios Teóricos	40
	Estágio Retirada	35
52	Vazão de Retirada	0.90
	Pressão 1°Estágio	4,1 kgf/cm <sup>2</sup>
	Delta P Estágios	0,55 kgf/cm <sup>2</sup>
	N° Estágios Teóricos	25
	Razão de Refluxo	0,374
	N° Estágio Carga	25
54	N° Estágio Solvente	3
	Pressão 1°Estágio	3,95 kgf/cm <sup>2</sup>
	Delta P Estágios	0,15 kgf/cm <sup>2</sup>
	Temperatura Refluxo	Saturação (~40°C)
	N° Estágios Teóricos	5
53A	Pressão 1°Estágio	0,63 kgf/cm <sup>2</sup>
	Delta P Estágios	0,04 kgf/cm <sup>2</sup>
	N° Estágios Teóricos	20
	Carga Térmica Refervedor	7,7 GJ/h
53	Vazão de Retirada	0,01
	Pressão 1°Estágio	0,67 kgf/cm <sup>2</sup>
	Delta P Estágios	0,6 kgf/cm <sup>2</sup>
E56	Temperatura	31,61 °C
	Pressão	0,63 kgf/cm <sup>2</sup>
E53	Temperatura	105,11 °C
	Pressão	0,67 kgf/cm <sup>2</sup>
E73	Temperatura	78,29°C
	Pressão	4,65 kgf/cm <sup>2</sup>
F54	Temperatura	31,61 °C
	Pressão	0,63 kgf/cm <sup>2</sup>
F79	Temperatura	78,29°C
	Pressão	4,65 kgf/cm <sup>2</sup>
MIX	Pressão	4,65 kgf/cm <sup>2</sup>
B3	Pressão	0,63 kgf/cm <sup>2</sup>
G51	Pressão	4.65 kgf/cm <sup>2</sup>

Com todos os parâmetros de entrada devidamente configurados foi realizada a simulação. A determinação do número de estágios teóricos, queda de pressão nos equipamentos e carga térmica do refervedor da torre desgaseificadora foi realizada através dos resultados das simulações. O número de estágios teóricos e a carga térmica do refervedor da torre desgaseificadora foram determinados buscando as especificações das correntes de produto e coproduto e também o teor de hidrocarbonetos no solvente desgaseificado respectivamente. O valor de perda de carga nos equipamentos foi determinado buscando adequação do perfil de temperatura.

### 4.3 Cenários de Operação

Um dos principais interesses em desenvolver um modelo em simulador comercial representando a etapa de destilação extrativa de uma unidade de extração de butadieno é a possibilidade de realizar estudos buscando a elevação de capacidade de processamento.

A avaliação do impacto da elevação de carga no sistema existente foi realizada a partir de uma série de simulações com o auxílio do modelo desenvolvido. As variáveis de entrada requeridas pelo software foram determinadas de acordo com algumas premissas:

- a) O modelo foi validado com os dados de processo, desta maneira o número de estágios teóricos definidos para todos os blocos de cálculo não foi alterado.
- b) Os valores de pressão do primeiro estágio e inputs de temperatura relacionados com o sistema do compressor também foram mantidos idênticos aos utilizados na validação. As capacidades destes equipamentos quanto a diferentes cenários de operação não fazem parte do objetivo deste estudo.
- c) As razões de refluxo da primeira e segunda torres de absorção foram mantidas constantes visto que a função principal da corrente de refluxo é evitar a presença de solvente na corrente de coproduto (topo da primeira torre de absorção - 51) e também na corrente de produto (topo da segunda torre de absorção - 54).
- d) A eficiência dos elementos internos (pratos e recheios) das colunas não sofre influência significativa com a variação dos fluxos internos conforme será discutido no item 4.3.5.

### 4.3.1 Análise de Sensibilidade - Razões Solvente/Carga

Foi realizada uma análise de sensibilidade buscando mapear possíveis condições de operação com a utilização de menos solvente em relação a carga. Para esta análise de sensibilidade da razão solvente/carga, manteve-se a vazão de carga igual à do caso base e variaram-se as vazões de solvente das duas colunas de absorção e da corrente de retirada da coluna retificadora na mesma proporção. Estudaram-se cinco cenários com redução destas vazões conforme figura 4.7, partindo-se do caso base (Tabela 4.16). As temperaturas e pressões das correntes de solvente foram mantidas idênticas ao do modelo validado. O propósito nesta etapa foi avaliar o impacto da vazão de solvente na especificação das correntes de produto e coproduto.

Tabela 4.16 Razões Solvente/Carga e Retirada Retificadora/Carga, para o caso base

Descrição	Razão Modelo Validado
Razão Solvente/Carga - 1ª Absorção	9,54
Razão Solvente/Carga - 2ª Absorção	2,00
Retirada Retificadora/Carga	0,90

A carga térmica do refeedor da torre de degaseificação foi determinada realizando o mesmo procedimento adotado na validação do modelo, ou seja, através dos resultados das simulações buscou-se minimizar o teor de hidrocarbonetos no solvente degaseificado.

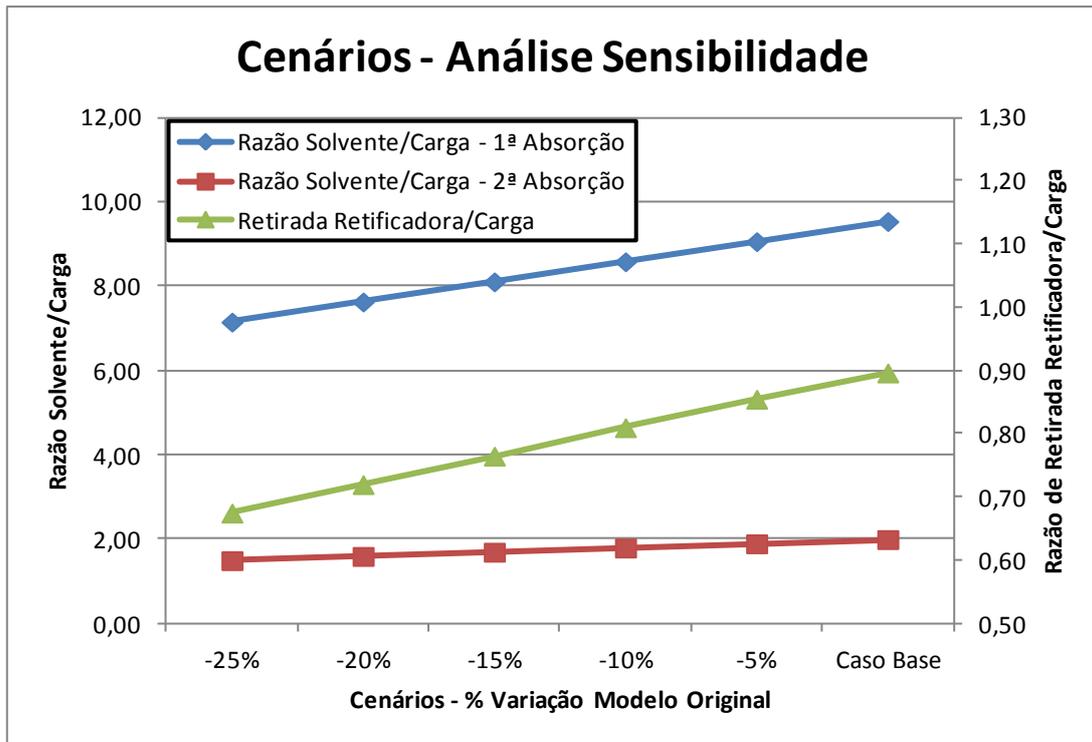


Figura 4.7 Cenários Variação Relação Solvente/Carga - 1ª e 2ª Torres de Absorção

#### 4.3.2 Configuração do Simulador – Internos das colunas

Para avaliação da capacidade das colunas de separação instaladas com relação às vazões internas, de modo a resguardar a eficiência, foi necessário realizar a configuração do simulador com os dados do projeto para as quatro colunas que integram a etapa de absorção (51, 52, 54 e 53). Para a torre 51, 52 e 54 tem-se uma seção de pratos e uma seção de recheios, para a torre 53 somente seções de recheios.

#### 4.3.3 Avaliação da Capacidade dos Equipamentos Instalados

Uma análise de sensibilidade foi realizada para avaliar a influência da vazão de carga processada mantendo as razões de solvente/carga para as duas torres de absorção (51 e 54) e a razão de retirada/carga da torre retificadora constantes e com valores iguais aos validados no modelo original.

A intenção em realizar esta avaliação resume importante objetivo do trabalho proposto: a avaliação da eficiência dos internos dos equipamentos quando

expostos a uma condição onde as vazões internas são maiores que as consideradas nas premissas originais do projeto. A identificação dos pontos de engargalamento do sistema com base nos fatores de afogamento dos pratos e recheios possibilita a elaboração de alterações nos equipamentos de maneira a atender novas e maiores demandas de processamento.

Com base nos resultados do item 5.2.2 foi possível identificar o ponto inicial de estrangulamento do sistema e propor a alteração dos elementos internos que se mostraram ineficientes buscando assim encontrar um novo patamar de operação.

Aspectos do histórico (dados de processo) da unidade são relevantes para a escolha do novo tipo de interno a ser utilizado. Em sua versão original esta unidade de processamento de butadieno foi dimensionada para uma produção 50% menor que a atual, devido ao aumento na demanda foram realizadas diversas alterações nos equipamentos de tal maneira que a capacidade de produção foi elevada.

Dentre as alterações que são significativas para o estudo em questão, tem-se a substituição da seção inferior da 1ª torre de absorção (51). O conjunto de pratos que compunham a seção foi retirada e em seguida realizada a instalação dos seis leitos de recheios acima descritos. Juntamente com esta alteração também foi realizada a substituição dos elementos internos da seção superior da torre retificadora (52) trocando-se todos os pratos pelos recheios randômicos citados.

De posse deste conhecimento, após a identificação do ponto de estrangulamento do sistema, foi proposta a substituição da seção ineficiente por recheios com a mesma característica e, em seguida, avaliado o desempenho do sistema como um todo.

#### **4.3.4 Critérios de Avaliação das Melhorias Propostas**

Conforme citado no item anterior, a avaliação dos novos cenários de operação foi realizada com base na eficiência dos internos instalados em cada

equipamento. O software de simulação possui em sua configuração padrão valores para identificação dos limites operacionais dos elementos internos.

A condição de afogamento em uma coluna decorre do excessivo volume de líquido retido dentro desta. Segundo Kister (KISTER, 1990), geralmente o afogamento pode ocorrer por um dos quatro mecanismos: arraste de gotículas (*"spray entrainment"*), arraste de espuma (*"froth entrainment"*), *"downcomer backup"* e *"downcomer choke"*. Os principais parâmetros determinantes do afogamento são: as velocidades internas de gás e líquido na coluna, a relação entre as vazões de líquido e gás, propriedades físicas destas fases e parâmetros de projeto dos internos da coluna.

Desenvolveram-se várias correlações para determinação da condição de afogamento por arraste, baseados no fator de capacidade  $C_{SB}$ . Segundo Kister (KISTER, 1990), a correlação de Fair (1961) é considerada padrão por vários projetistas e é uma das utilizadas por simuladores de processo. Mais recentemente, tem sido utilizada a correlação de Kister and Haas (1987), que considera maiores detalhes da geometria do prato.

No caso do afogamento decorrente da limitação da capacidade do *"downcomer"*, líquido aerado (*"froth"*) retorna ao prato acima pelo *"downcomer"*, devido a elevada queda de pressão no prato, altura de líquido no downcomer e elevada perda de carga. Todas estas variáveis se elevam quando o fluxo de líquido aumenta, no entanto a perda de carga no prato também se eleva devido ao elevado fluxo de vapor pelo elemento. Quando a altura de líquido atinge valor igual ao espaçamento entre as bandejas o líquido acumula na bandeja superior causando o afogamento (KISTER, 1990).

Para o caso de torres que possuem pratos como elementos internos, o simulador avalia a relação entre a altura de líquido no *"downcomer"* e a distância entre os pratos conforme mostrado na figura abaixo:

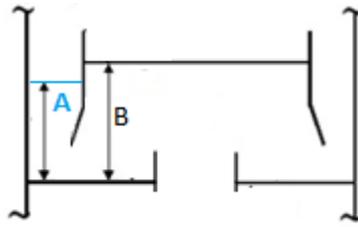


Figura 4.8 Altura de Líquido no "Downcomer"

A distância explicitada como "A" corresponde a altura do líquido no "downcomer" e a ilustrada como "B" corresponde à distância entre os pratos no equipamento. O software de simulação assume que se o valor da altura do líquido atingir 80% da distância entre uma bandeja e outra, as chances deste perder a sua eficiência é muito elevada, em decorrência da possibilidade inundaçã, fazendo com que o processo de separaçã fique comprometido.

Desta maneira os resultados obtidos nas simulações que foram avaliados de acordo com este critério, ou seja, foi considerado que o prato estaria operando próximo do afogamento com sua eficiência de separaçã reduzida quando os valores fossem maiores que o citado acima.

Para o caso dos recheios, o simulador também realiza uma análise similar para avaliar o afogamento do leito com base no fator de capacidade do vapor. O software realiza o cálculo deste fator para a condiçã de afogamento e também para a condiçã de operaçã, baseado em correlações generalizadas para prediçã de queda de pressã. No caso do simulador Aspen, uma das correlações recomendadas é a de Stichlmair (STICHLMAIR, et al., 1989). Se a relaçã entre o fator de capacidade na condiçã de operaçã for superior a 80% do fator de capacidade para a condiçã de afogamento, assume-se que a eficiência de separaçã do recheio é fortemente prejudicada. Considera-se o valor de 80% como limite, segundo recomendações da FRI – *Fractional Research Institute*.

#### 4.3.5 Impacto das vazões internas no HETP e eficiência dos pratos

A figura 4.11 ilustra um comportamento típico de um leito recheado quanto à relaçã entre a o fator de carga e o desempenho da separaçã expresso pela a altura equivalente de um estágio teórico (HETP).

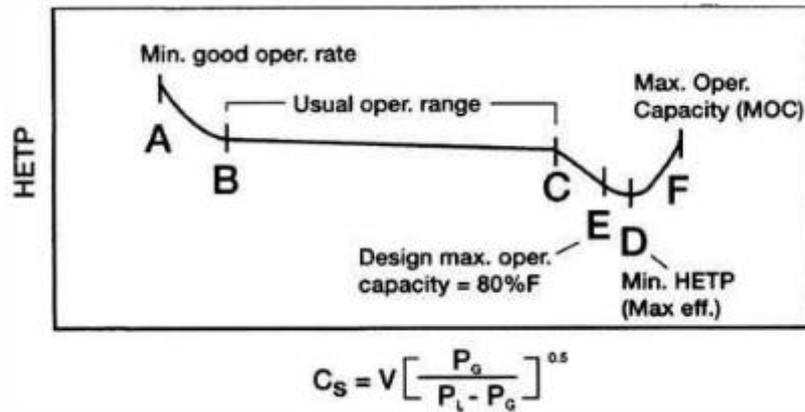


Figura 4.9 HETP vs. Fator de Capacidade  
 Fonte: (STRIGLE, 1987)

Os valores de HETP podem ser considerados constantes para uma faixa grande de valores de fator de capacidade do recheio ( $C_s$ ) descrita pelo trecho B-C da figura 4.11. Com a elevação da vazão de vapor pelo recheio, o contato entre a fase líquida e a fase vapor aumenta levando também a elevação da taxa de transferência de massa, os valores de HETP serão reduzidos (região C-E-D da curva). Se a vazão de vapor continuar a ser elevada, ocorrerá o arraste do líquido presente no recheio e a eficiência do contato entre as fases será reduzida sendo este o fator de capacidade operacional máximo (ponto F).

Fica claro a partir da figura acima que ao longo do trecho B-C, o valor da altura equivalente a um estágio teórico (HETP) apresenta variação mínima em relação ao fator de capacidade ( $C_s$ ). O cálculo do fator de capacidade do recheio leva em consideração as vazões internas de líquido e gás através do recheio, portanto, pode-se concluir também que o HETP sobre pouca variação quando as vazões internas são alteradas após uma elevação de carga processada desde que o valor do fator de capacidade não atinja seu valor máximo operacional justificando assim a aceitação de valores de até 80% seu valor para avaliação hidrodinâmica dos recheios.

## 5 Resultados

Todos os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos das simulações nas quais o critério de convergência foi considerado satisfatório. Observaram-se algumas diferenças de pressão de entrada de corrente em alguns dos blocos simulados. No entanto, considerou-se que não houve comprometimento na interpretação dos resultados de simulação.

Os itens a seguir mostram os resultados obtidos para a validação do modelo, na qual se compararam os resultados da simulação com os dados reais da unidade. Compararam-se, basicamente, as vazões de produtos e coprodutos, concentração de 1,3-butadieno nas principais correntes o perfil de temperatura dos principais equipamentos.

Uma análise de sensibilidade foi realizada para avaliar o impacto da quantidade de solvente na separação dos produtos, conforme relatado no item 4.3. Os resultados indicam que os valores utilizados na validação do modelo são os mais adequados para atender a especificação dos produtos da unidade.

Foram realizadas simulações de maneira a identificar o ponto considerado crítico tanto o engargalamento do processo quanto ao fenômeno de afogamento dos pratos e recheios. A partir desta identificação, foi possível sugerir a substituição dos internos da seção afetada buscando determinar o novo patamar de processamento de corrente C4 limitado por um novo ponto de engargalamento em outra etapa diferente do processo.

## 5.1 Validação do Modelo

Os resultados obtidos na simulação inicial de validação do caso de operação da unidade apresentaram resultados satisfatórios. As variáveis consideradas para comparação estão descritas a seguir.

### 5.1.1 Vazão

Foi realizada a comparação entre as vazões obtidas na simulação e as vazões obtidas na unidade de produção, os resultados estão dispostos na tabela 5.1:

Tabela 5.1 Comparação Resultados – Vazões - Simulação vs. Dados Reais

TAG	Descrição	Erro [%]
F10	Vazão de Butadieno Cru	6,37%
F07	Vazão de Carga Desgaseificadora	12,33%
F62	Vazão de Fundo 1ª Absorção	0,59%
F40	Vazão de Fundo Retificadora	13,68%
F85	Vazão de Fundo Desgaseificadora	0,84%
F59	Vazão de Fundo 2ª Absorção	14,06%
F05	Vazão de Coproduto (Refinado)	3,07%
F13	Vazão de Carga Compressor	11,01%
F06	Vazão de Topo Retificadora	4,44%

Quando é realizada a análise das vazões que compõem o balanço de massa global da etapa de destilação extrativa (F10, F05, F85, vazão de carga e vazões de solvente para as duas torres de absorção) os resultados obtidos na simulação se mostram coerentes com os coletados do processo real. As diferenças encontradas nas correntes intermediárias podem ser atribuídas às hipóteses consideradas na modelagem e a prováveis desvios dos medidores de vazão da planta, que em face do tempo de operação podem apresentar alguns erros de medidas.

### 5.1.2 Composição

A comparação entre as composições da corrente de coproduto denominada refinado e da corrente de produto butadieno cru estão explicitadas nas figuras 5.1 e 5.2.

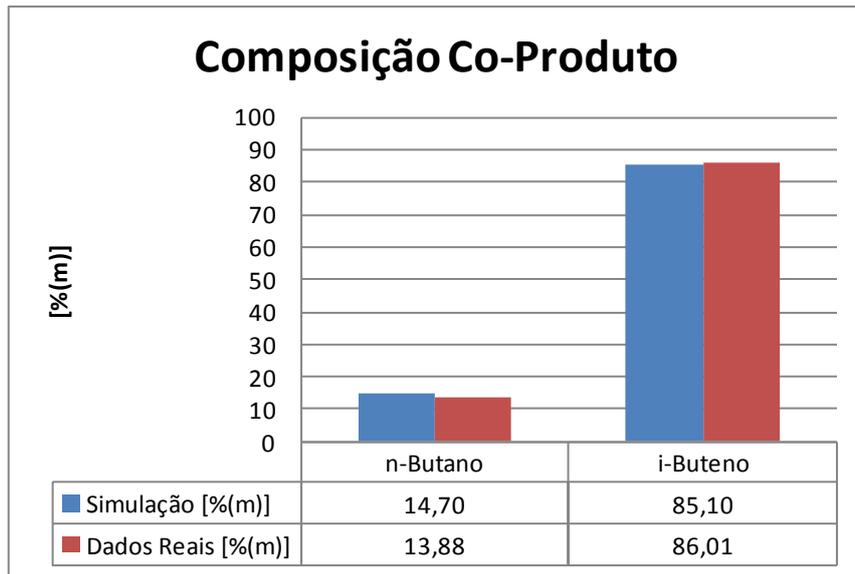


Figura 5.1 Comparação Composição - Simulação vs. Dados Reais – Coproduto

As composições dos demais componentes apresentaram valores muito próximos à zero em conformidade com o processo em operação. Para o caso do 1,3-butadieno, a quantidade contida na corrente de coproduto atendeu a especificação de 0,01%(m) também em conformidade com o processo em operação. O erro encontrado entre os dados do modelo e os dados reais para os componentes explicitados no gráfico da figura 5.1 foi de aproximadamente 6% para o n-butano e 1% para o i-buteno.

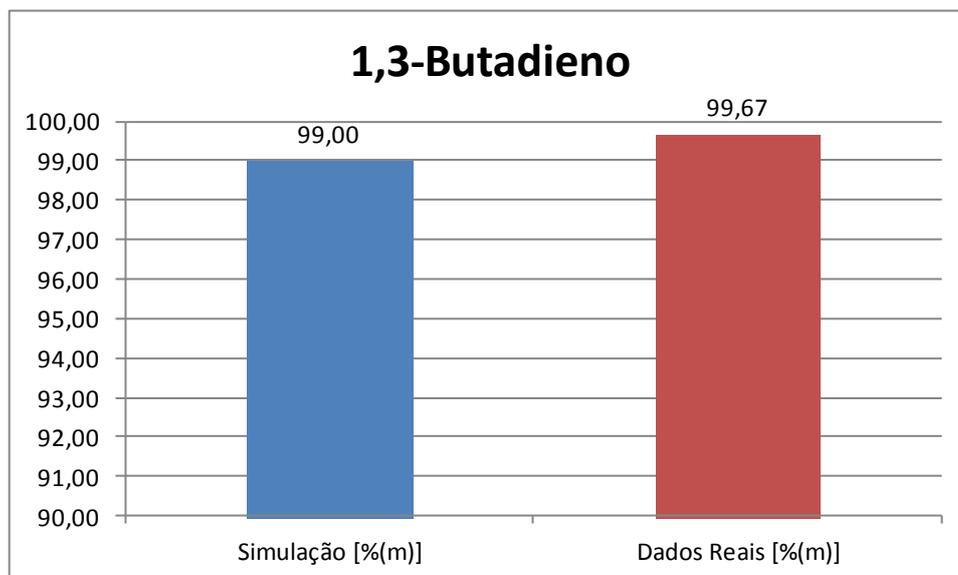


Figura 5.2 Comparação Composição - Simulação vs. Dados Reais – Produto

Para o caso da corrente de produto, a pureza obtida para o 1,3-butadieno foi de 99%(m), valor próximo do obtido no processo. Os demais componentes (metilacetileno, 1,2-butadieno e água) compõem a fração restante. Destaque para valores desprezíveis dos componentes n-butano, i-buteno e etilacetileno em coerência com o processo real, visto que são eliminados em etapas anteriores (n-butano e i-buteno na 1ª Torre de Absorção e etilacetileno na torre desgaseificadora).

Conforme explicado no item 4.2.3, a determinação do número de estágios teóricos foi realizada buscando minimizar os erros na composição das correntes de coproduto e de produto quando comparados com o processo real.

### 5.1.3 Temperaturas e Cargas Térmicas

Realizou-se, também, a comparação entre os valores das principais temperaturas do processo medidas e as obtidas pela simulação. A aderência do modelo é ainda maior que as vazões existindo apenas dois pontos onde a diferença entre a simulação e os dados de processo é próxima de 5°C.

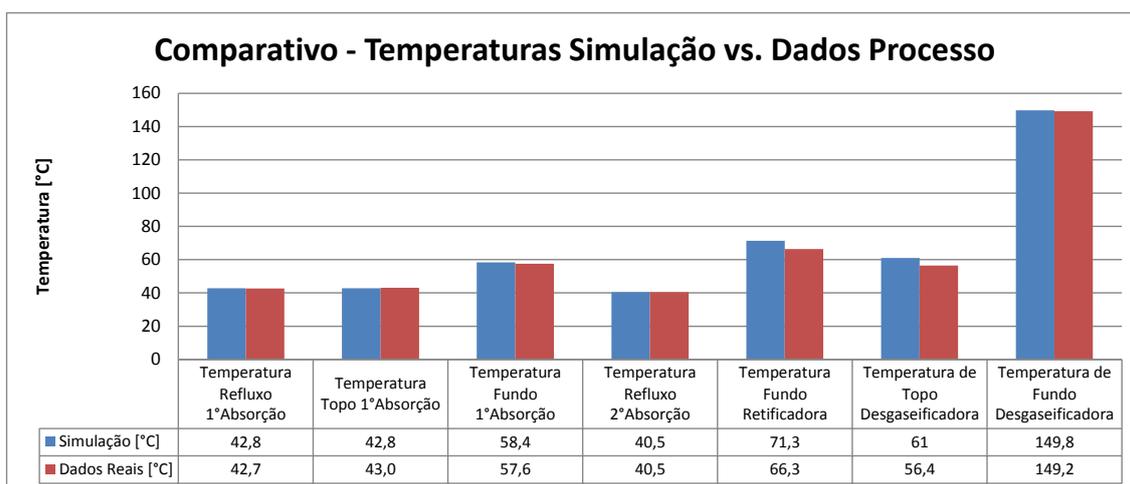


Figura 5.3 Comparativo Temperatura - Simulação vs. Dados Reais

A carga térmica utilizada na torre desgaseificadora foi comparada com a vazão de vapor obtida no processo. Após realizar a conversão assumindo a entalpia de condensação da classe de pressão do vapor utilizado no processo (10 kgf/cm<sup>2</sup>g saturado), o valor inserido no simulador apresenta um erro de

aproximadamente 7% quando comparado com a vazão real medida no processo.

## 5.2 Cenários de Operação

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos nas duas análises de sensibilidades descritas no item 4.3. Foi realizada a simulação de cinco cenários de operação e os resultados analisados juntamente com os obtidos na validação do modelo.

### 5.2.1 Análise de Sensibilidade - Razões Solvente/Carga

A partir do caso base (validação do modelo), foram realizadas cinco variações no sentido de reduzir a relação de solvente/carga das duas torres de absorção (51 e 54). Foi proposta uma variação de 5% em relação ao valor do caso base para cada cenário. As vazões de solvente utilizadas estão explicitadas na tabela 5.2:

Tabela 5.2 Vazões Solvente - Variação Relação Solvente/Carga

Vazões	Solvente 1ª Absorção	Solvente 2ª Absorção	Vazão Retirada Retificadora
Caso Base	9,54	2,00	0,90
-5%	9,06	1,90	0,86
-10%	8,58	1,80	0,81
-15%	8,11	1,70	0,77
-20%	7,63	1,60	0,72
-25%	7,15	1,50	0,68

Para cada cenário, foram avaliadas as composições de 1,3-butadieno na corrente de produto para verificar a adesão ao modelo validado e a especificação que a unidade foi projetada.

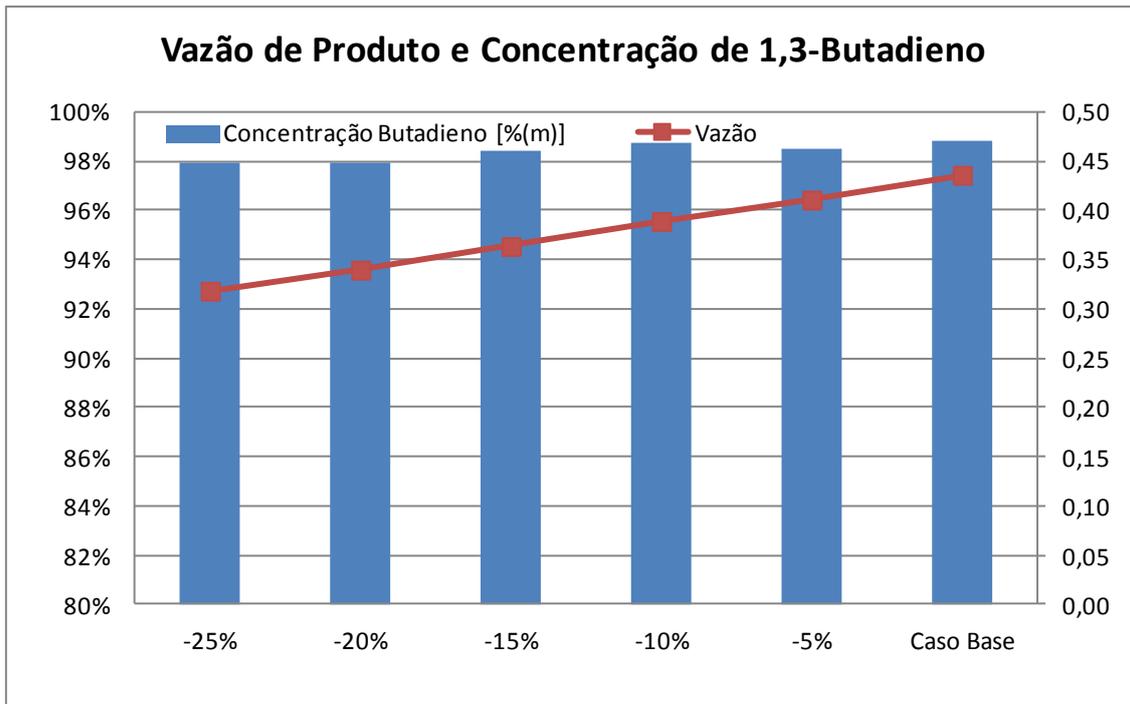


Figura 5.4 Vazão e Concentração de 1,3-butadieno - Corrente de Produto - Cenários

Os resultados apresentados na figura 5.4 mostram que as vazões de solvente e de produto apresentam correlação. A redução na relação entre o solvente utilizado e a carga processada com concentração fixa de 1,3-butadieno implica em uma menor pureza do produto da etapa de absorção do processo e uma menor vazão deste. Conforme ilustrado na figura 5.5, a vazão de coproduto e a concentração de 1,3-butadieno para todos os casos avaliados foram maiores que os resultados obtidos com o modelo validado.

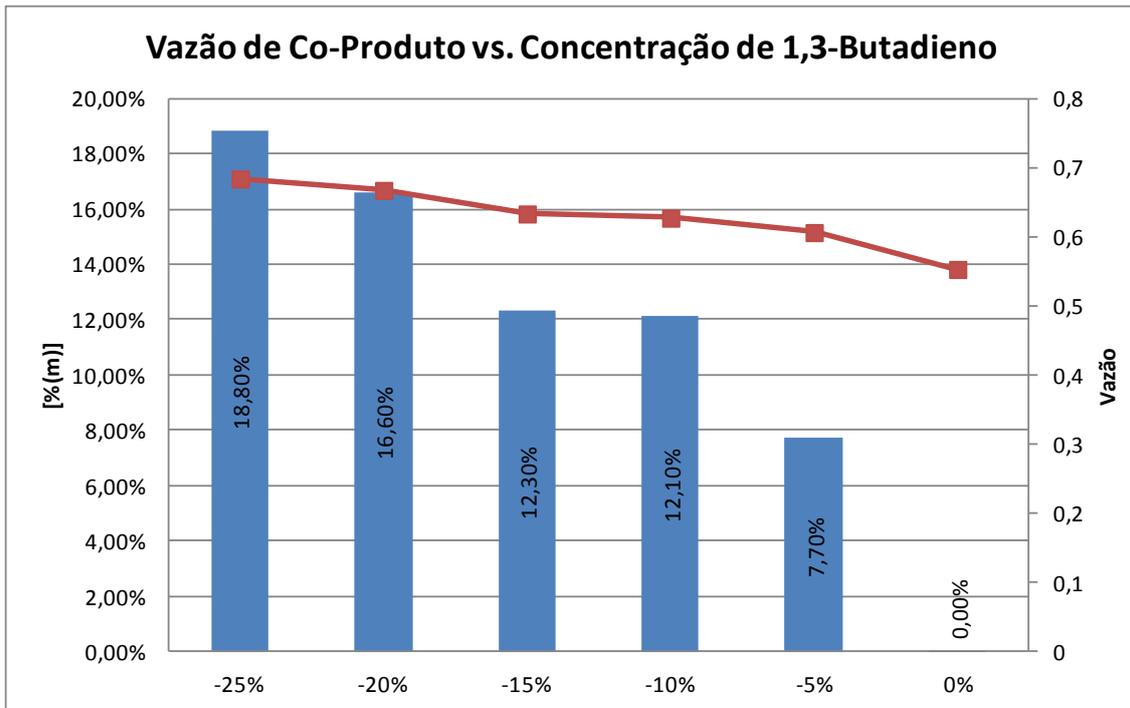


Figura 5.5 Vazão e Concentração de 1,3-butadieno - Corrente de Coproduto - Cenários

A carga térmica no refervedor da torre desgaseificadora e sua temperatura de fundo para todos os casos estão ilustradas na figura 5.6.

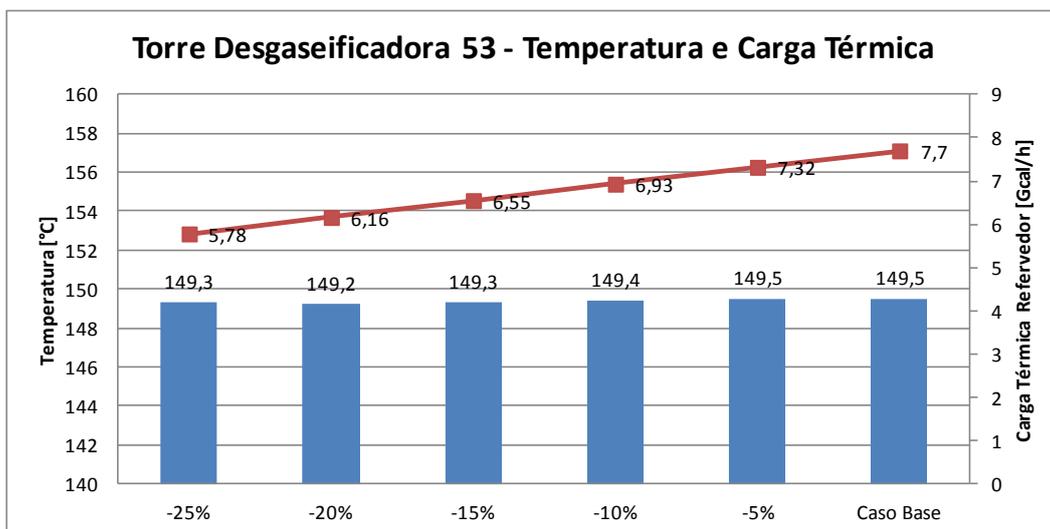


Figura 5.6 Temperatura de Fundo e Carga Térmica - Refervedor Torre 53 (Desgaseificadora)

A Figura 5.7 expressa a razão carga térmica do refervedor/vazão de produto. Nota-se que com o aumento da vazão de processamento ocorre uma sutil diminuição da demanda térmica relativa.

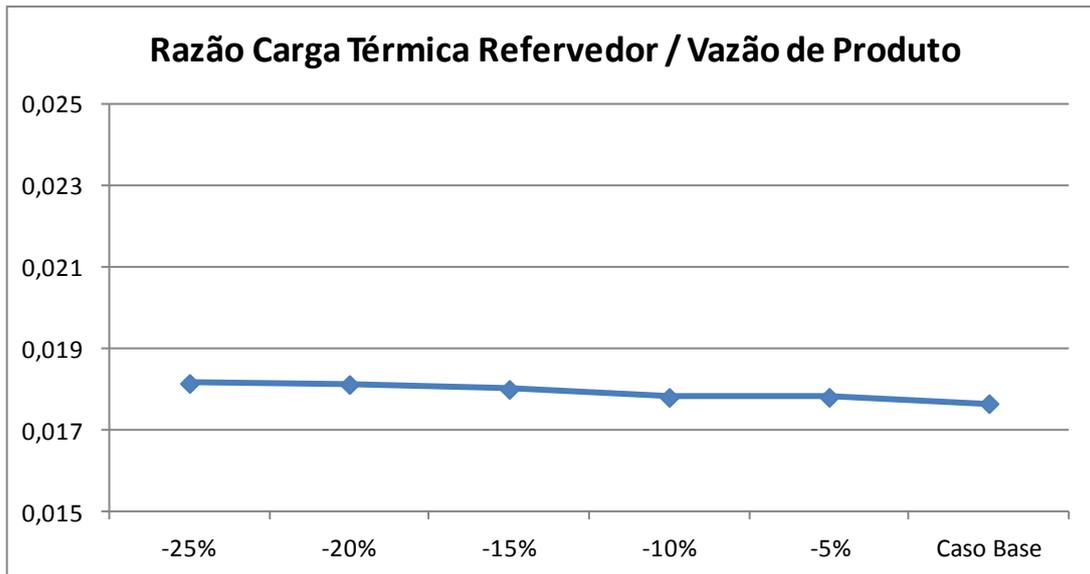


Figura 5.7 Razão Carga Térmica Refervedor por Vazão de Produto

Para todos os casos foi confirmada a inexistência de hidrocarbonetos na corrente de fundo da torre desgaseificadora. O valor da temperatura de fundo se mantém constante e próximo do valor obtido pelo caso base, pois está associada à consideração de equilíbrio no fundo da torre.

De maneira lógica é possível concluir que a quantidade de energia a ser fornecida ao sistema para garantir que o solvente esteja isento de qualquer hidrocarboneto na corrente de fundo da torre desgaseificadora (53) é diretamente proporcional à quantidade de solvente fornecida ao sistema.

Através da análise dos resultados obtidos, fica claro que a relação entre a vazão de solvente em ambas as torres e a carga processada, quando reduzida a valores menores que os obtidos no modelo validado, não atende as especificações do processo quanto à pureza do 1,3-butadieno na corrente de produto e coproduto.

## 5.2.2 Cenários de Operação e Avaliação Hidráulica dos Internos dos Equipamentos

Simularam-se três cenários para determinação da máxima carga de processamento onde são satisfeitas as especificações do produto e coproduto. Consideraram-se as vazões de processamento maiores que o caso base de corrente C4 no sistema. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos na validação do modelo.

Os resultados obtidos para a vazão (em relação ao caso base) e pureza da corrente de produto estão ilustrados na figura 5.8.

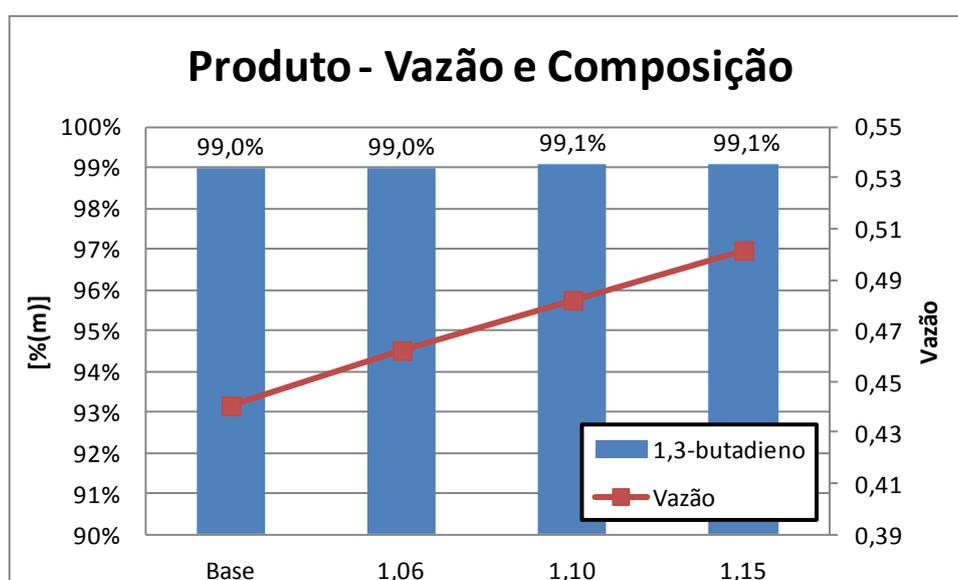


Figura 5.8 Vazão e Composição - Corrente de Produto - Elevação da Carga Processada

Conforme esperado, a vazão de produto se eleva proporcionalmente com a carga, para todos os cenários simulados, a composição da corrente se manteve muito próxima da especificação desejada e da condição validada de 99,0%.

A corrente de coproduto também não sofreu alterações quanto à composição de n-butano e i-buteno, permanecendo os valores obtidos na validação do modelo. A vazão de coproduto mostra, também, um comportamento

diretamente proporcional à elevação de carga de processamento da unidade, como pode ser observado na figura 5.9.

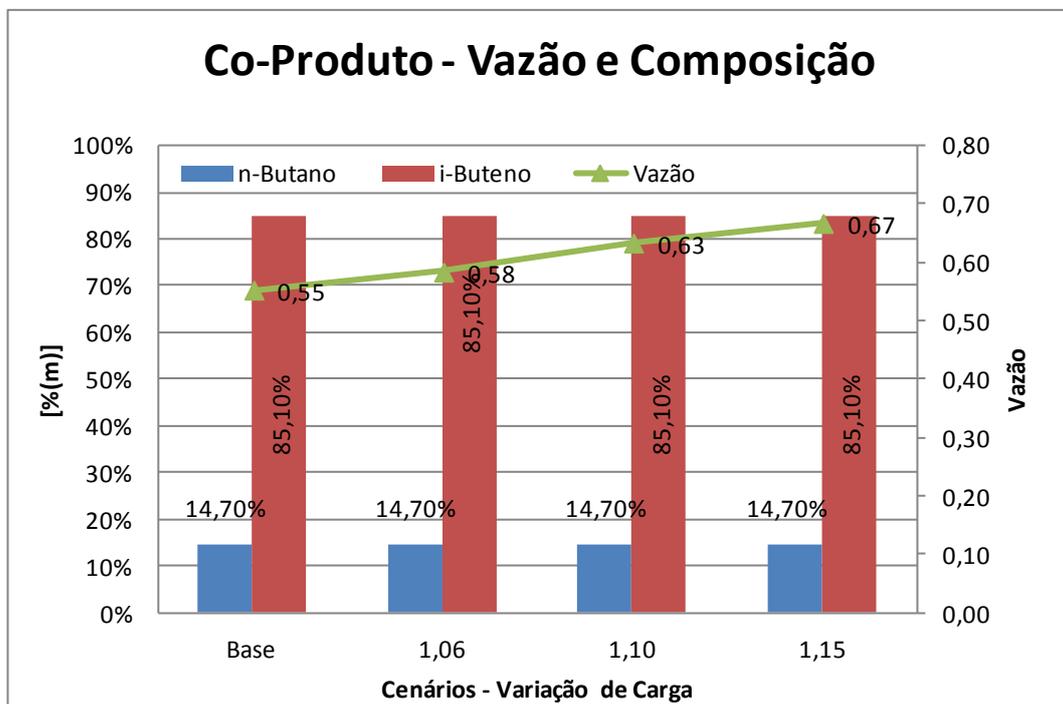


Figura 5.9 Vazão e Composição - Corrente de Coproduto– Elevação da Carga Processada

A carga térmica do refeedor da coluna de desgaseificação do solvente (53) foi um parâmetro determinado de acordo com o descrito no item 4.2.3. Para cada cenário o critério considerado foi o valor obtido da composição, de forma a garantir a isenção de hidrocarbonetos (solvente desgaseificado). A temperatura de fundo da torre decorre desse critério.

Os resultados obtidos para a carga térmica do refeedor da coluna (53) e da temperatura em função da vazão de carga estão ilustrados na figura 5.10.

Novamente é possível observar que a carga térmica do refeedor se eleva com a quantidade de solvente inserida no sistema.

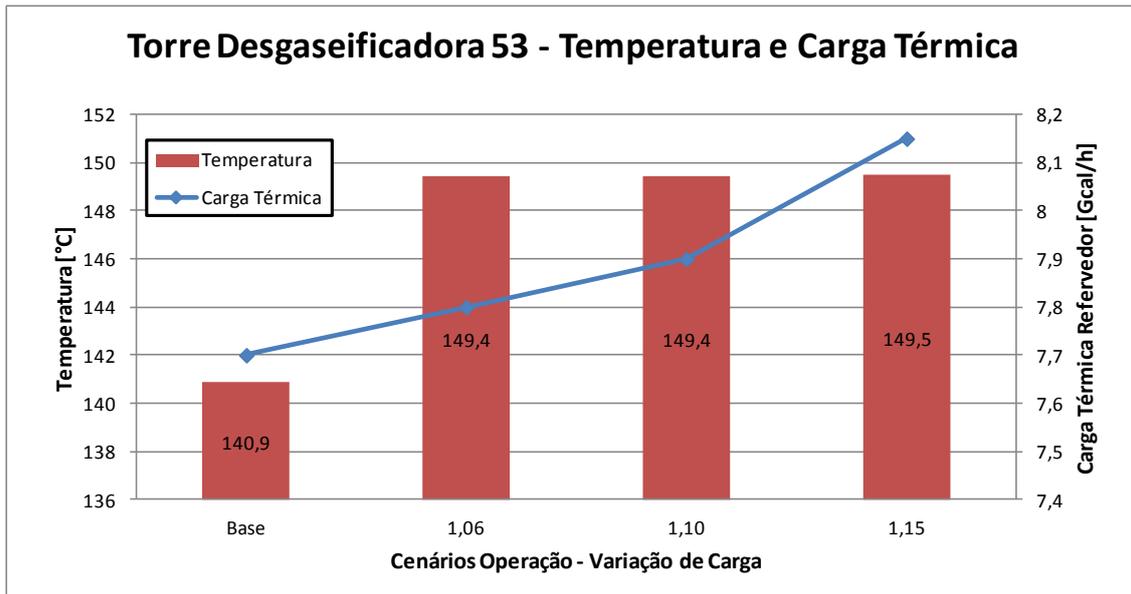


Figura 5.10 Temperatura de Fundo e Carga Térmica - Refervedor Torre 53 (Desgaseificadora) - Elevação de Carga Processada

As cargas térmicas dos condensadores das torres de absorção 51 e 54, também foram calculadas e os valores obtidos são proporcionais às vazões de carga, conforme mostrado na figura 5.10. A elevação na quantidade de corrente C4 processada no modelo implica em maiores vazões de produto e coproduto e, conseqüentemente valores maiores de carga térmica de resfriamento nos condensadores para garantir que as correntes estejam nas condições impostas (42,8 °C para o topo da 1ª torre de absorção e 40,5°C para o topo da 2ª torre de absorção).

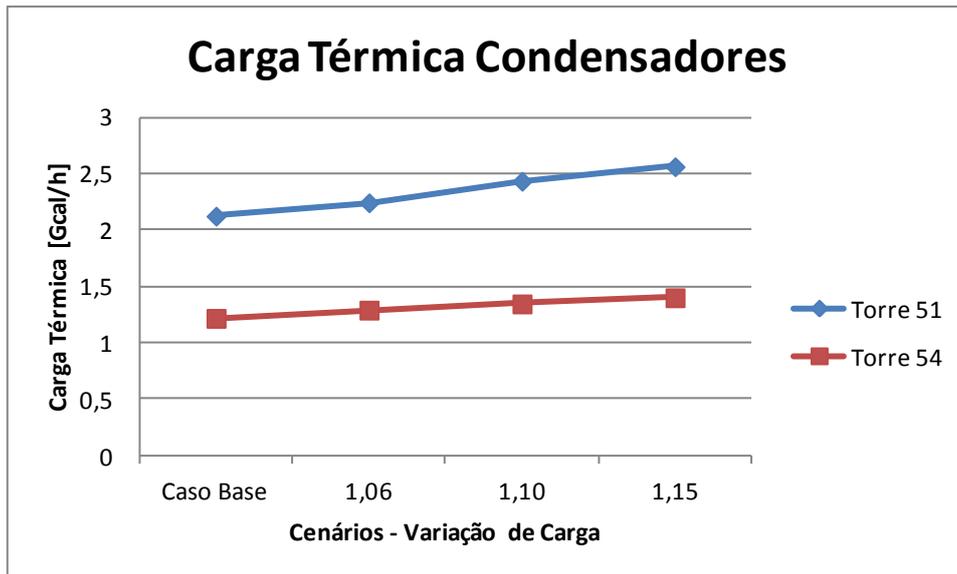


Figura 5.11 Carga Térmica - Condensadores Torres 51 e 54 - Elevação de Carga Processada

Quando realizado o cálculo da razão entre a carga térmica dos condensadores e a vazão de destilado oriundo de cada equipamento pode-se notar que os valores para todos os cenários ficam praticamente constante conforme figura 5.11.

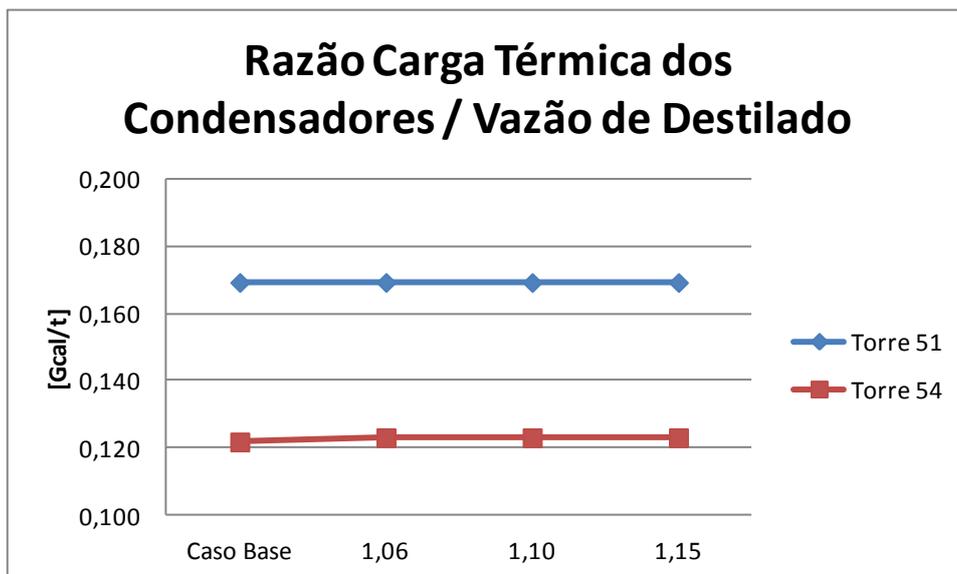


Figura 5.12 Razão Carga Térmica / Vazão de Destilado

A avaliação hidráulica dos internos foi realizada com base no procedimento descrito no item 4.3.4. Na análise apresentada o limite hidrodinâmico de uma

dada secção decorre da operação limite de um prato ou de uma da altura de recheio desta secção.

Considerou-se como critério para o limite hidrodinâmico, no caso da secção com pratos, a relação entre a altura de líquido no "downcomer" e o distanciamento dos pratos, e no caso de secção recheada, o fator de capacidade de afogamento.

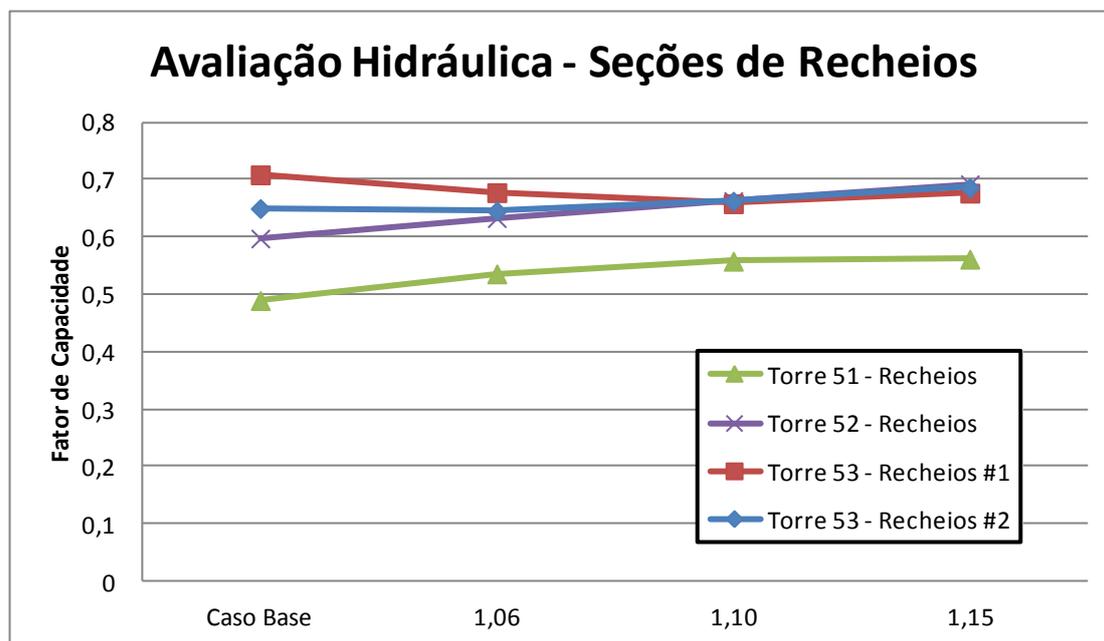


Figura 5.13 Avaliação Hidráulica vs. Elevação Carga Processada - Seções de Recheios

A figura 5.11 ilustra os resultados do fator de capacidade em função da carga processada. Nota-se, que para o caso das seções de recheios instaladas nos equipamentos não foi possível evidenciar em nenhum cenário de elevação de carga avaliado valores superiores a 0,8 (80%). Isto implica que cada secção é capaz de desenvolver a separação requerida dentro do limite hidrodinâmico considerado e provavelmente de forma eficiente. Pode-se notar que para o caso base, a torre desgaseificadora apresenta maior demanda de seus elementos internos, este comportamento é diferente nos demais casos simulados. Isso pode ser explicado pelo perfil de concentração de hidrocarbonetos no solvente nestas seções fazendo com que a vazão de líquido através das seções dos recheios seja maior. Esta concentração é afetada de acordo com a quantidade de energia que é disposta ao solvente na

torre desgaseificadora que foi determinada variando a carga térmica utilizada no equipamento tendo como objetivo minimizar a concentração de hidrocarbonetos na corrente de fundo.

Quando realizado a mesma análise crítica para as seções que contém pratos instalados, conforme ilustrado na figura 5.14, pode-se concluir que a seção de pratos instalada na parte inferior da torre retificadora 52 teria seu desempenho comprometido, visto que os valores para os cenários simulados ultrapassaram o limite estipulado no item 4.3.4. O nível de líquido no "downcomer" atinge valores próximos a 80% do distanciamento existente entre as bandejas instaladas na seção, isso implica na possível elevação do nível de líquido a um patamar maior que o projetado na região onde estão instaladas as válvulas responsáveis em permitir o fluxo ascendente de vapor. Este é um dos mecanismos conhecidos para o afogamento de uma bandeja conforme também citado no item 4.3.4.

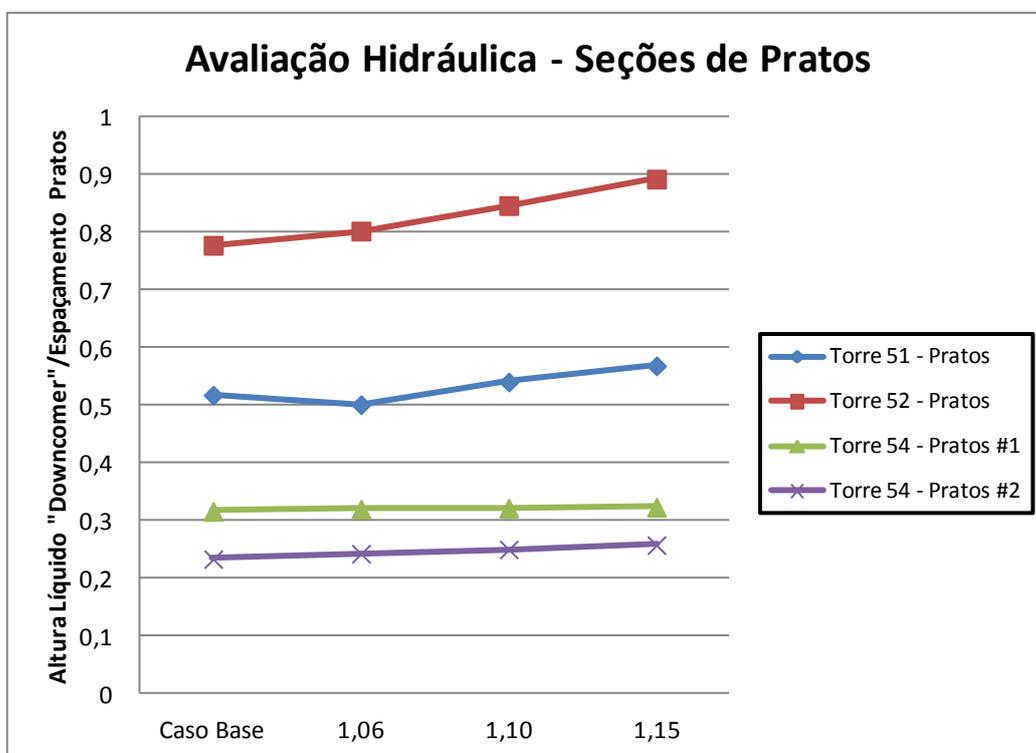


Figura 5.14 Avaliação Hidráulica vs. Elevação Carga Processada - Seções de Pratos

Fazendo uma análise crítica dos resultados obtidos com os valores de validação do modelo, pode-se concluir que a unidade já opera próxima do limite

hidráulico para a seção de pratos instalada na torre retificadora 52. O valor obtido com as vazões de validação é de 0,77, muito próximo do limite tipicamente sugerido. Qualquer elevação de carga compromete o bom funcionamento desta seção ocasionando uma separação insatisfatória com possível perda de especificação das correntes de produto e coproduto.

A figura 5.15 foi idealizada buscando ilustrar os valores utilizados na avaliação de cada seção de internos instalados nos equipamentos, sua posição na organização do processo e também correlacionando com os fatores de capacidade. Conforme diagrama explicitado na figura 4.1, tanto a 1ª torre de absorção 51.

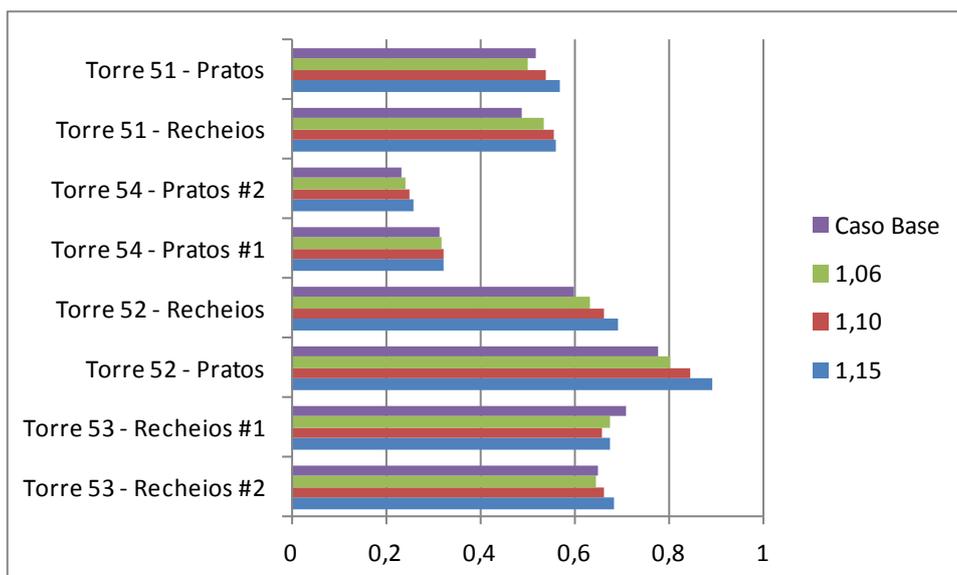


Figura 5.15 Comparativo - Fatores de Avaliação Hidráulica

Fica claro que nas condições existentes, que o processo já opera próximo da sua capacidade máxima. As análises dos novos cenários de operação indicaram que o ponto de engargalamento está localizado na seção de pratos da torre retificadora (52).

Partindo do pressuposto que a unidade já está em operação e que a instalação de uma nova torre retificadora com diâmetro maior e os mesmos tipos elementos internos poderia ser uma ação economicamente inviável. Uma maneira encontrada para elevar a capacidade da unidade seria a substituição do conjunto de bandejas localizada na seção de fundo da torre retificadora por um leito de maior capacidade.

Desta maneira, foi realizada a configuração do software de simulação alterando a seção de pratos por uma de recheios equivalentes aos utilizados nos demais equipamentos e executada a uma nova elevação na vazão de carga a ser processada na unidade.

O resultado obtido, nesta nova configuração, foi o processamento de uma carga máxima 23% superior à capacidade limite antes da substituição do interno da torre retificadora (52), mantendo-se as especificações das correntes de produto e coproduto. A figura 5.15 ilustra os fatores de capacidade para o novo sistema considerado. Constata-se que o novo ponto de engargalamento foi a seção de topo da torre desgaseificadora (53), os demais internos atenderam a demanda quando a avaliação hidrodinâmica.

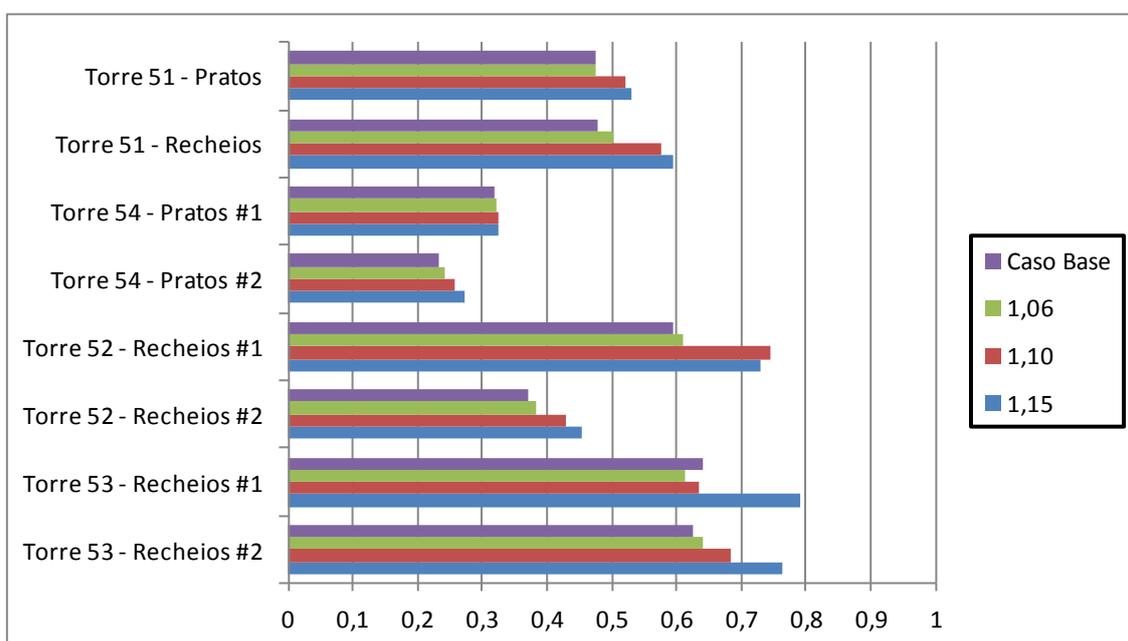


Figura 5.16 Comparativo - Fatores de Avaliação hidrodinâmica - Troca Seção Pratos 52

O novo cenário de operação, com uma nova seção de retificação da torre (52), configura uma maior capacidade de processamento. Trata-se, no entanto, de modificação que demandaria custos fixos de investimento e custos operacionais maiores ao do cenário atual. De forma a subsidiar uma futura análise destes custos, apresenta-se na Tabela 5.3 um quadro comparativo dos

dois cenários, o caso com a torre retificadora com pratos e o caso base com a torre original.

Tabela 5.3 Comparação Caso Base com vazão 23% maior.

Descrição	Caso Base	1,23	Razão Caso Base/1,23
Vazão Solvente - 51 [t/h]	9,54	11,76	0,81
Vazão Solvente - 54 [t/h]	2,00	2,46	0,81
Carga Térmica Condensador 51 [Gcal/h]	2,1	2,4	0,89
Carga Térmica Condensador 54 [Gcal/h]	1,2	1,5	0,81
Carga Térmica Refervedor 53 [Gcal/h]	7,7	9,4	0,82

## 6 Discussões e Conclusões

O objetivo deste trabalho foi realizar a implementação e validação de um modelo representativo da etapa de destilação extrativa de uma unidade de processamento de 1,3-butadieno de uma corrente rica em hidrocarbonetos C4 e, partindo deste modelo, avaliar a capacidade do ativo quanto a um incremento na sua capacidade de processamento.

O agrupamento de compostos de acordo com a similaridade de suas moléculas e respeitando a dinâmica observada no processo real pode ser considerada um divisor de águas deste trabalho uma vez que após realizada, foi possível a obtenção de resultados coerentes e úteis. Constatou-se a inviabilidade, conforme observado, a convergência de um modelo contendo dezessete componentes diferentes tornou-se uma tarefa de elevado grau de complexidade, demandando uma carga computacional não compatível com a disponível e apresentando resultados inconclusivos e incoerentes.

A determinação dos modelos termodinâmicos a serem utilizados nos diversos blocos de cálculo que integram o modelo foi outra etapa importante. A característica dos componentes existentes no processo foi respeitada na escolha de um método onde fosse considerado a não idealidade da fase líquida devido a presença de um solvente polar em contato com os hidrocarbonetos. A quantidade de parâmetros de interação dos componentes envolvidos foi considerada para a escolha do modelo termodinâmico (UNIQUAC) e os dados não disponíveis no simulador foram determinados através de ferramentas preditivas devido a falta de dados experimentais. O mesmo raciocínio foi realizado para a fase gasosa e também para etapas onde a quantidade de solvente não fosse significativa, buscando a utilização de um modelo que representasse a interação dos componentes, porém de maneira simplificada tendo em vista a demanda computacional.

O modelo devidamente construído foi validado a partir de informações coletadas de uma unidade de extração de butadieno operacional. Os principais dados considerados foram: vazões, temperaturas e concentrações. Estes dados industriais foram de suma importância para consolidar a

representatividade das informações geradas a partir das simulações. A comparação entre os dados gerados pelo software de simulação e os resultados reais apresentaram poucas diferenças, confirmando a aderência do modelo construído e seu propósito.

De posse de um modelo representativo iniciou-se a etapa de análises de diferentes cenários de operação. Considerando-se incrementos na capacidade de processamento e também identificação de pontos de engargalamento do ativo existente. A primeira análise realizada foi a avaliação da quantidade de solvente utilizada no processo frente a especificação das correntes de produto e coproduto. Conforme demonstrado, em todos os cenários propostos de redução da razão solvente/carga para as duas torres de absorção, as composições das correntes de produto e coproduto não apresentaram o nível de pureza requerido. Fica comprovado que a quantidade de solvente utilizada no processo é um fator determinante, juntamente com a razão de retirada da torre retificadora pela carga processada, influenciando fortemente a concentração de 1,3-butadieno nas correntes tanto de produto quando de coproduto.

Desta forma, inviabiliza-se qualquer possibilidade de elevar a eficiência da unidade através de uma redução na vazão de solvente circulante pela mesma. Conforme demonstrado, quanto menor a vazão de solvente circulante, menor a quantidade de energia requerida na torre desgaseificadora para garantir a ausência de hidrocarbonetos no solvente.

A proposta seguinte foi a determinação de maior processamento de carga pelo ativo existente com base nos fatores de capacidade dos internos instalados nos equipamentos. Foi possível determinar a condição limite de afogamento em algum dos pratos da torre retificadora, segundo critério de Kister (KISTER, 1990).

O modelo demonstra que o sistema, quando requisitado a processar cargas mais elevadas, apresenta resultados que indicam alta probabilidade de afogamento da seção mencionada. As demais etapas do processo apresentam valores favoráveis.

Decidiu-se pela realização de uma nova análise, porém com a alteração da seção de pratos que limitavam a operação do processo em cargas mais elevadas, mas mantendo-se o diâmetro da coluna, por uma seção de recheios idênticos aos utilizados na 1ª torre de absorção e na seção de topo da torre retificadora. Os resultados das novas simulações apontaram a viabilidade de um incremento de 23% na vazão de carga a ser processada e o novo gargalo do processo fica localizado agora na seção superior da torre desgaseificadora.

Esta alteração, dentre as possibilidades existente, se mostra a mais favorável, principalmente, considerando-se a complexidade de se aumentar o diâmetro da seção afetada. No entanto, deve-se considerar um investimento associado à mudança além do custo operacional envolvido.

Conclui-se que, foi possível verificar benefícios obtidos de um modelo que represente uma unidade industrial com grande aderência. Ficaram evidentes, através da utilização deste, as limitações do processo atual quanto a processar maiores quantidades de carga.

Sugere-se para trabalhos futuros realizar um estudo sobre a viabilidade econômica para possíveis alterações de grande porte na unidade existente a partir dos resultados gerados por esse modelo. A flexibilização do ativo quanto à novas composições de carga e de solvente também podem ser analisadas através da utilização desta ferramenta uma vez que é possível reduzir o grau de incerteza quanto a dinâmica do processo quando este é demandado além dos seus limites de projeto.

## 7 Bibliografia

American Chemistry Council Butadiene Product Stewardship Guidance Manual [Relatório]. - 2010.

**CARLSON ERIC C.** Don't Gamble With Physical Properties For Simulations [Periódico]. - [s.l.] : Chemical Engineering Process, 1996.

**JALALI FERHANG** and **SAFFARI RAHELEH** Simulation and Optimization in 1,3-Butadiene Process [Journal] // 16th European Symposium on Computer Aided Process Engineering and 9th International Symposium on Process Systems Engineering. - 2006. - pp. 901-906.

**KIM YOUNGHOON, KIM SUNGYOUNG** and **LEE BOMSOK** Simulation of 1,3-butadiene extractive distillation process [Journal] // Korean Journal of Chemical Engineering. - 2012. - pp. 1493-1499.

**KISTER HENRY Z.** Distillation Operation [Book]. - [s.l.] : McGraw Hill Professional, 1990.

**PRAUSNITZ JOHN M., LICHTENTHALER RUDIGER N. and AZEVEDO EDMUNDO GOMES DE** Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria [Book]. - New Jersey : Prentice Hall PTR, 1999. - Vol. I.

**REID ROBERT C., PRAUSNITZ JOHN M. and SHERWOOD THOMAS K.** The Properties of Gases and Liquids [Book]. - New York : McGraw-Hill Book Company, 1977. - Vol. I.

**SEADER J. D. and HENLEY ERNEST J.** Separation Process Principles [Book]. - [s.l.] : John Wiley & Sons, Inc., 2006. - Vol. I.

**STICHLMAIR J., BRAVO J. L. e FAIR J. R.** General model for prediction of pressure drop and capacity of countercurrent gas/liquid packed columns [Livro]. - 1989. - Vol. Gas separation and purification : 3.

**STRIGLE R. F. Jr** Random Packings and Packed Towers [Livro]. - Houston, Texas : Gulf Publishing Co., 1987.

**YANG XIAOJIAN, YIN XUAN and OUYANG PINGKAI** Simulation of 1,3-Butadiene Production Process by Dimethylformamide [Journal]. - 2009. - Vol. 17.

**ZHIGANG LEI, RONGQI ZHOU and ZHANTING DUAN** Process improvement on separating C4 by extractive distillation [Journal]. - 2002. - Vol. 82.