



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



# **Modelagem, simulação e ajuste de parâmetros de um reator de hidrogenação de acetileno.**

*Autor: Leonardo Winck Jacques*

*Orientador: Rafael de Pelegrini Soares*

Porto Alegre, 20 de julho de 16

*Às pessoas que acreditaram em mim,  
Às pessoas que me estimularam a ir mais longe  
E às pessoas que me apoiaram ao longo desta trajetória.*

---

## Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Formação do Acetileno	4
2.2	Descrição do processo de craqueamento de nafta	5
2.3	Mecanismos de Remoção do Acetileno	9
2.3.1	Remoção de acetileno por hidrogenação em sistemas Back-End	9
2.3.2	Remoção de acetileno por hidrogenação em sistemas Front-End	11
2.4	Mecanismos da hidrogenação catalítica seletiva	13
2.5	Reações de hidrogenação	14
2.6	Trabalhos anteriores de modelagem e simulação:	15
3	Detalhamento do Estudo de Caso	17
4	Metodologia Computacional	21
5	Resultados e Discussão	25
5.1	Simulações iniciais	25
5.2	Estimação de parâmetros e simulação iniciais	28
5.3	Estimação e simulação de 10% dos pontos da campanha	31
5.4	Estimação de parâmetros e simulação da campanha inteira	34
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	37
7	Bibliografia	38

## Resumo

O acetileno é um subproduto formado no processo de pirólise da nafta que age como veneno para os catalisadores de polimerização. A operação dos sistemas de remoção de acetileno envolvem elevados custos e possuem um alto potencial de impactar no resultado financeiro das indústrias. Mesmo um leve descontrole na concentração de acetileno na corrente de eteno produto pode acarretar em perdas substanciais de produção. Sistemas *Front-end* de remoção de acetileno são sistemas relativamente novos que possuem poucas informações sobre seu desempenho e maneiras de operação.

Neste contexto estudos sobre estes sistemas de remoção de acetileno são de grande relevância para a indústria petroquímica. Estes reatores possuem um grande número de reações e comportamentos dinâmicos variados que podem influenciar em seu desempenho. Este trabalho teve o objetivo de simular o comportamento de um reator de acetileno, buscando entender suas dinâmicas principais. Para isso foi desenvolvido um modelo baseado em equações no software EMSO.

O modelo foi capaz de reproduzir os dados de campanha do reator, confirmando assim que as principais reações químicas do reator que impactam em seu resultado. As tendências das concentrações dos componentes analisados foram reproduzidas com pequenos desvios, assim como a estimativa de temperatura acarretou em valores muito próximos aos valores de campanha. Outro resultado importante do trabalho foi a identificação das dinâmicas principais que ocorrem no reator e o estudo realizado sobre elas.

## Lista de Figuras

Figura 2-1: Representação da molécula de Acetileno.....	4
Figura 2-2: Diagrama simplificado do processamento de nafta. ....	6
Figura 2-3: Diagrama simplificado da configuração <i>Back-End</i> de remoção de acetileno... ..	10
Figura 2-4: Diagrama simplificado da configuração <i>Front-End</i> de remoção de acetileno.. ..	11
Figura 2-5: Afinidade de adsorção das moléculas sobre a superfície do catalisador. ....	13
Figura 3-1: Inter-relação entre as reações de hidrogenação de acetileno e eteno.....	19
Figura 5-1: Influência do número de discretizações na concentração adimensional final de acetileno. ....	25
Figura 5-2: Comparação entre o perfil de temperatura simulado e os dados de planta....	27
Figura 5-3: Comparação entre o perfil de concentração de acetileno simulado e os dados de planta.....	27
Figura 5-4: Comparação entre o perfil de concentração de eteno simulado e os dados de planta.....	28
Figura 5-5: Concentração de acetileno em uma campanha de 14 dias. ....	29
Figura 5-6: Concentração de Eteno em uma campanha de 14 dias.....	30
Figura 5-7: Temperatura em uma campanha de 14 dias. ....	30
Figura 5-8: Concentração de acetileno em de 10% do histórico de operação. ....	31
Figura 5-9: Simulação da concentração de eteno em de 10% do histórico de operação... ..	32
Figura 5-10: Temperatura em de 10% do histórico de operação. ....	32
Figura 5-11: Desvios padronizados obtidos para as variáveis analisadas na simulação de 46 pontos.....	33
Figura 5-12: Concentração de acetileno em todo o histórico de operação.....	34
Figura 5-13: Concentração adimensional de eteno em todo o histórico de operação. ....	35
Figura 5-14: Temperatura em todo o histórico de operação.....	35

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição da corrente gasosa originada no craqueamento da nafta.....	4
Tabela 2: Reações esperadas nos reatores de acetileno. ....	14
Tabela 3: Composição característica da alimentação do reator de acetileno. ....	17
Tabela 4: Valores de $k_0$ estimados para um ponto único. ....	26
Tabela 5: Valores estimados de $k_0$ para campanha de 14 dias.....	29
Tabela 6: Valores estimados de $k_0$ para campanha de 46 dias.....	33
Tabela 7: Valores estimados de $k_0$ para campanha completa do reator.....	36

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

EMSO     *Environment for Process Modeling, Simulation and Optimization*

iiSE     *Industrial Integrated Simulation Environment*

ASPEN     *Advanced System for Process Engineering*





## 1 Introdução

O eteno é um dos produtos petroquímicos mais produzidos no mundo, sendo mais de 90% de sua produção realizada através da pirólise da nafta (Braskem, 2014; Andrade, Pan, Zaporski, & Melo, 1995), um processo conhecido e utilizado desde o início do século 20 (Lee, 2004). Neste processo o acetileno é formado como um subproduto da pirólise a altas temperaturas. O acetileno age como um veneno para os catalisadores de produção de polímeros, portanto sua concentração na corrente de eteno após o craqueamento é da ordem de partes por milhão, porém mesmo concentrações baixas podem gerar grandes impactos negativos na produção de polímeros. Caso ocorram desvios de aumento de concentração de acetileno na corrente de eteno produto, perdas substanciais de produção podem ocorrer. Dentre as principais perdas pode-se citar o reprocesso da corrente de eteno produto e a necessidade de troca do catalisador de polimerização (Mohundro, 2003).

Devido à importância da remoção do acetileno vários processos foram desenvolvidos ao longo dos anos. Os processos mais utilizados são os de hidrogenação catalítica seletiva do acetileno. Sistemas de hidrogenação de acetileno trazem a vantagem de recuperar o acetileno na forma de eteno, gerando um impacto econômico positivo no processo. Os sistemas de hidrogenação de acetileno mais comuns são os sistemas *Back-End* e *Front-End*. A escolha entre esses sistemas impacta diretamente na configuração das instalações planta. Ambos os sistemas são compostos por reatores de leitos fixos de catalisador a base de paládio suportado em alumina. O mecanismo da reação ocorre de maneira simples sendo os reagentes adsorvidos nos sítios ativos do catalisador e então ativados. Pelo fato do hidrogênio estar sempre em excesso, a reação será controlada pela adsorção dos outros reagentes nos sítios ativos do catalisador.

Sistemas *Back-End* de remoção de acetileno são classicamente conhecidos, enquanto que os sistemas *Front-End* são razoavelmente novos (Mohundro, 2003). Fato que faz com que não se tenham muitas referências sobre as melhores maneiras de se operar este sistema de reatores. Neste contexto estudos sobre o comportamento destes reatores são de grande importância para o aprimoramento dos processos produtivos.

## 2 Modelagem, simulação e ajuste de parâmetros de um reator de hidrogenação de acetileno.

Neste trabalho foi analisado um reator de acetileno de uma configuração *Front-End* em uma indústria petroquímica sediada no polo petroquímico do Rio Grande do Sul. A remoção de acetileno do sistema é realizada através de três reatores de leito fixo em série. O reator estudado opera na primeira posição da série. O objetivo do trabalho foi desenvolver um modelo matemático que seja capaz de reproduzir os resultados de campanha do reator. Os objetivos específicos do trabalho são entender e identificar as dinâmicas predominantes no reator, realizar estimativas que dos parâmetros considerados que melhor aproximem as resposta do modelo com os dados de campanha.

## 2 Revisão Bibliográfica

A nafta é uma fração de petróleo muito utilizada na indústria petroquímica como matéria prima para a produção de eteno e propeno, além de gasolina e outros compostos aromáticos. O processo de produção de eteno através da pirólise de nafta é amplamente conhecido e utilizado desde o início do século 20 (Lee, 2004). A nafta é uma fração de petróleo constituída por hidrocarbonetos entre cinco e seis carbonos em sua cadeia principal. Mesmo possuindo cinco ou seis carbonos, o processo de craqueamento pode gerar moléculas simples como o hidrogênio até hidrocarbonetos mais complexos com doze carbonos ou mais carbonos (York, 2014). Os produtos com maior massa molecular são industrialmente chamados de óleos. Os óleos são hidrocarbonetos formados por hidrocarbonetos com mais de oito carbonos, também conhecido como “pesados” na indústria. O óleo é principalmente utilizado para promover a eficiência energética do processo, uma vez que tem a capacidade de carregar grandes quantidades de calor sem sofrer mudança de fase. Os produtos com massa molecular intermediária são industrialmente conhecidos como gasolina industrial. A gasolina industrial é composta por compostos entre oito e cinco carbonos, sua principal utilização é como combustível industrial.

Dentre os diversos produtos do craqueamento, os de maior interesse comercial são os hidrocarbonetos leves que não irão condensar ao longo do processo. Esta fase gasosa é constituída de hidrocarbonetos com quatro ou menos carbonos, além de outros compostos com baixa massa molar. Os componentes da mistura gasosa gerada no processo de craqueamento são mostrados na Tabela 1. Devido ao grande número de compostos que podem ser formados com quatro carbonos, eles são usualmente agrupados em butanos (possuem apenas ligações simples), butenos (possuem uma ligação dupla), e butadienos (possuem duas ligações duplas). É importante ressaltar que caso haja a presença de enxofre na matéria prima e que o mesmo venha a passar pelo processo de craqueamento da nafta, ele sairá na corrente de gases em forma de SO<sub>x</sub>.

#### 4 Modelagem, simulação e ajuste de parâmetros de um reator de hidrogenação de acetileno.

<b>Nº de átomos de carbono na molécula:</b>	<b>Compostos:</b>
0	Hidrogênio; SO <sub>x</sub> .
1 (C1)	Monóxido/Dióxido de Carbono; Metano
2 (C2)	Etano; Eteno; Acetileno.
3 (C3)	Propano; Propeno; Metilacetileno; Propadieno.
4 (C4)	Butanos; Butenos; Butadienos;

Tabela 1: Composição da corrente gasosa originada no craqueamento da nafta.

Os gases gerados são os produtos de maior interesse em uma indústria de craqueamento de nafta. Os gases com maior valor agregado são respectivamente o eteno e o propeno. O eteno é amplamente utilizado na produção de plásticos como polietileno (diferentes densidades) e policloreto de vinila, além de ser capaz de gerar produtos intermediários de interesse como o cloreto de vinila e o óxido de etileno (Brittania, 2016). O propeno é o segundo gás com maior valor agregado, sua utilização é principalmente na fabricação de polipropileno com diferentes densidades. É importante ressaltar que a proporção e composição dos produtos formados depende diretamente da qualidade e origem da nafta, assim como das condições em que o processo de craqueamento foi realizado.

### 2.1 Formação do Acetileno

No processo de craqueamento de nafta o acetileno é produzido nos fornos como um subproduto da pirólise a altas temperaturas. O acetileno é um hidrocarboneto formado por dois carbonos e dois hidrogênios, sendo os carbonos ligados por uma ligação tripla. A molécula de acetileno é demonstrada na Figura 2-1.



Figura 2-1: Representação da molécula de Acetileno

Pode-se notar a similaridade da molécula de acetileno com a molécula de eteno, o que gera uma grande similaridade nas propriedades físico químicas deste composto. Por isto e pelo fato de a quantidade de acetileno na corrente gasosa ser baixa, se torna muito difícil a separação via fracionamento destes dois componentes. No entanto a remoção do

acetileno da corrente gasosa é um processo crítico na produção de eteno através do craqueamento da nafta. Reduzir a quantidade de acetileno na corrente de eteno especificado tem sido um grande desafio para as indústrias petroquímicas.

A razão da remoção de acetileno da corrente de eteno ser tão importante é o fato de o acetileno agir como um veneno para os catalisadores de produção de polímeros. A concentração de acetileno presente na corrente de eteno após o craqueamento é da ordem de partes por milhão, porém mesmo concentrações baixas podem gerar grandes impactos negativos na produção de polímeros. Quanto menor for a quantidade de acetileno na corrente de eteno produto, maior será a vida útil do catalisador de polimerização, diminuindo os gastos com a troca de catalisadores. O eteno para a produção de polietileno necessita atingir uma especificação de pureza de 99,90% com no máximo 5 ppm de acetileno (Lee, 2004) para garantir um bom desempenho na polimerização.

Para reduzir a produção de acetileno durante o craqueamento, controlam-se as variáveis de processo de forma a operar em pontos que minimizem a formação de acetileno. As principais condições que possuem impacto na quantidade de acetileno gerada são a temperatura, a pressão e o tempo de residência da nafta nos fornos. Frequentemente os pontos de operação que minimizam a produção de acetileno podem reduzir a produção de gases com alto valor agregado. Reinterando a necessidade da utilização de algum processo de remoção de acetileno.

## **2.2 Descrição do processo de craqueamento de nafta**

O craqueamento de nafta é um processo simples e classicamente conhecido na indústria petroquímica. O objetivo principal do processo é obter a maior quantidade de gases de alto valor agregado, minimizando a produção de produtos pesados. Ou seja o processo deve estar voltado para maximizar a produção de eteno e propeno dentro dos limites de operação da planta. O craqueamento da nafta é dividido em diversas etapas, cada uma com uma função específica que irá alterar a composição das correntes do processo. Cada etapa possui processos complexos, sendo alguns deles não impactantes no desempenho do sistema de remoção de acetileno. O presente trabalho possui o foco no sistema de remoção de acetileno, portanto a descrição a seguir será focada nas etapas que impactem em seu desempenho. O enfoque principal da descrição será na

composição das correntes intermediárias do processo, que impactará na corrente de alimentação dos reatores de acetileno.

Existem diferentes estratégias para a remoção do acetileno. A escolha da estratégia irá impactar diretamente na configuração da planta. Para demonstrar como a estratégia impacta na configuração primeiramente será descrito um processo simplificado do craqueamento da nafta sem sistema de remoção de acetileno. Após esta descrição serão apresentadas as diferentes estratégias de remoção de acetileno e como as mesmas alteram o processo de produção. A Figura 2-2 demonstra um diagrama simplificado sobre o processo de craqueamento de nafta.

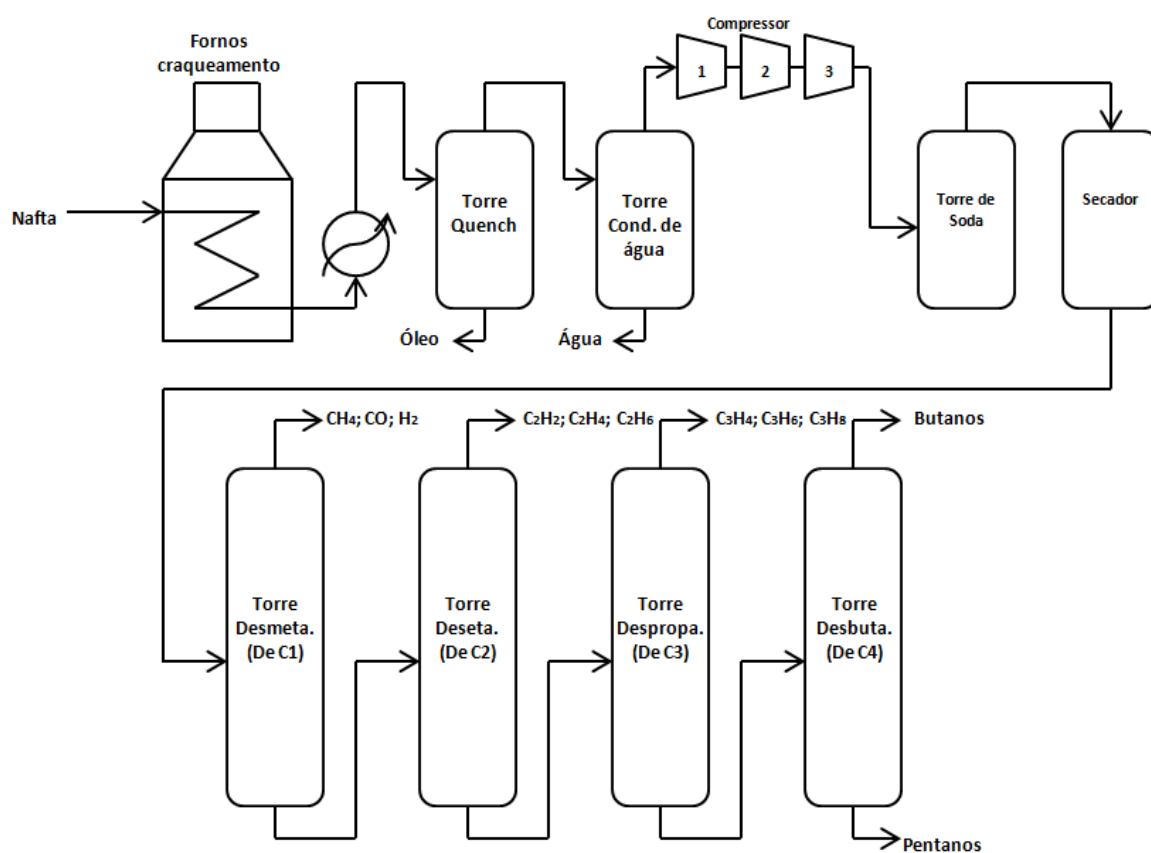


Figura 2-2: Diagrama simplificado do processamento de nafta.

O processo inicia-se nos fornos que irão promover a pirólise da nafta. Os fornos de craqueamento de nafta operam fazendo com que a nafta escoe por dentro de uma tubulação localizada no interior do forno. O forno transfere calor para a parede do tubo de nafta tanto por radiação quanto por convecção. Para tanto o forno possui queimadores de gás combustível ao longo das paredes internas. Os queimadores geram uma chama que libera energia que aquece os tubos em forma de radiação, assim como os gases de combustão que irão aquecer os tubos por convecção. As paredes internas dos

fornos geralmente são de material refratário para que minimizar as perdas de calor para o ambiente.

Como produto dos fornos tem-se uma corrente de diversos hidrocarbonetos a altas temperaturas. As principais variáveis de controle dos fornos que podem impactar na composição do produto são a pressão da nafta nos tubos, a temperatura, e o tempo de residência da nafta nos fornos. As condições de processo de uma indústria dificilmente são divulgadas, porém sabe-se que esta temperatura esta em torno de 900° C e a pressão em torno de 5 bar (Sam, 2014). Outros fatores que impactam diretamente na composição das correntes é a adição de substâncias na corrente de entrada de nafta. Tipicamente se adiciona vapor para diluir a nafta antes de ela ingressar nos fornos, isto faz com que a taxa de formação de coque no interior dos tubos seja reduzida. Aditivos sulfurados também podem ser adicionados como forma de controlar a quantidade de monóxido/dióxido de carbono produzido no processo de craqueamento.

Após os fornos a corrente gasosa sofre um processo de resfriamento abrupto também conhecido como *quenching*. Este processo ocorre em um permutador de calor e tem como objetivo reduzir a energia das moléculas da corrente. A energia das moléculas deve ser reduzida para que elas não tenham energia suficiente para reagir uma com as outras, formando moléculas de cadeias maiores. A eficiência do processo de *quenching* esta diretamente ligada à quantidade de óleo formada no processo.

O produto da nafta craqueada nos fornos a esta altura é uma corrente bifásica líquido-gasosa que é encaminhada para as torres de separação. A Primeira torre tem como objetivo separar os óleos formados do resto da corrente, logo após uma segunda torre condensa toda a água proveniente do vapor adicionado à nafta nos fornos. Estas duas torres operam controlando a pressão e temperatura de forma que o produto destas torres seja uma corrente gasosa de hidrocarbonetos com a presença de monóxido/dióxido de carbono, hidrogênio e traços de compostos sulfurados.

A corrente resultante é encaminhada então para um sistema de resfriamento e compressão que será responsável por fornecer energia ao fluido para que ele consiga passar pelas torres de fracionamento a jusante do compressor. O sistema de compressão é composto por estágios de compressão que promovem a elevação gradual da pressão da corrente. A cada estágio é elevada a pressão da corrente gasosa através de compressão, desta forma se faz necessário a retirada do calor produzido pelo aumento de pressão.

Para isto existem trocadores de calor entre os estágios seguidos de um vaso para retirada de compostos que venham a condensar. Tipicamente um sistema de compressão possui entre três e cinco estágios, o que faz com que hidrocarbonetos com sete ou mais carbonos venham a condensar. Ao final da compressão a corrente de gás possui compostos com seis ou mais carbonos.

Após a compressão o gás passa por uma torre de lavagem com soda cáustica com o intuito de remover o dióxido de carbono e compostos que possuam enxofre. Esta torre promove o contato entre a corrente gasosa e a corrente de gases em contracorrente. Após a torre cáustica a corrente é seca em secadores de gás de carga que operam como peneiras moleculares e tem o intuito de remover toda a água presente na corrente.

Após comprimido e tratado o gás é encaminhado para as torres fracionadoras que realizarão a separação dos gases presentes na corrente. Classicamente a primeira torre do processo é uma torre desmetanizadora. Esta torre tem a função de remover da corrente principal o metano e compostos mais leves como o hidrogênio e o monóxido/dióxido de carbono. Estes gases saem na corrente de topo da torre restando todos os outros hidrocarbonetos formados por dois ou mais carbonos na corrente de fundo. A corrente de topo é então enviada para sistemas que separem o metano da corrente e purifiquem o hidrogênio.

A corrente de fundo da desmetanizadora é encaminhada então para a desetanizadora que por sua vez irá retirar como produto de topo todos os compostos formados apenas por dois carbonos. A corrente de topo vai então para um fracionadora de eteno/etano que irá promover a separação destes dois componentes obtendo o eteno especificado como produto de topo. A corrente de fundo deixa a torre desetanizadora contendo hidrocarbonetos com três ou mais carbonos. As torres seguintes são as torres despropanizadora e desbutanizadora que possuem a função de separar os compostos que possuam três e quatro carbonos respectivamente da corrente principal de gases. A corrente final que deixa a desbutanizadora é composta por hidrocarbonetos com cinco ou mais carbonos que não tenham sido condensados entre os estágios de compressão no início do processo.



## 2.3 Mecanismos de Remoção do Acetileno

Devido à importância da remoção do acetileno de correntes de eteno que serão utilizadas para a produção de plástico, vários processos já foram desenvolvidos durante os anos. A escolha entre os diferentes processos ocorre considerando-se variáveis de processo e econômicas. As principais variáveis de processo são basicamente a concentração inicial de acetileno na corrente a ser purificada e a pureza que se necessita atingir para atender a especificação do produto. Entre as variáveis econômicas pode-se citar o custo envolvido na instalação e operação dos diferentes sistemas. Sistemas de recuperação de acetileno trazem a vantagem ainda de hidrogenar o acetileno a eteno, gerando um impacto econômico positivo no processo. Estes sistemas de hidrogenação são compostos por reatores de leito fixos com diferentes catalisadores e variáveis de controle que serão melhores descritas a seguir. Neste trabalho foram abordados somente os sistemas de hidrogenação de acetileno *Back-End* e *Front-End*, não sendo apresentados outros sistemas de remoção.

### 2.3.1 Remoção de acetileno por hidrogenação em sistemas *Back-End*

Em sistemas *Back-End* de hidrogenação de acetileno, a corrente de gás craqueado é tratada conforme explicado anteriormente. O tratamento remove água, compostos que contenham enxofre, dióxido de carbono e hidrocarbonetos pesados sobrando apenas compostos com 6 ou menos carbonos. Após a compressão a corrente é encaminhada para a desmetanizadora, que irá separar o metano, hidrogênio e monóxido de carbono do restante da corrente. O hidrogênio presente na corrente de topo irá sofrer um processo de purificação utilizado nos reatores de acetileno. O produto de fundo da desmetanizadora composta por hidrocarbonetos com dois ou mais carbonos é então encaminhado para a torre desetanizadora. Esta torre tem como objetivo separar hidrocarbonetos com dois carbonos do resto da corrente gasosa. O produto de topo desta torre é formado por etano, eteno e acetileno, enquanto que o restante dos hidrocarbonetos é concentrado como produto de fundo da torre. O reator de acetileno está localizado na saída de topo da torre desetanizadora, portanto sua alimentação contém somente etano, eteno e acetileno. A Figura 2-3 ilustra a configuração do sistema.

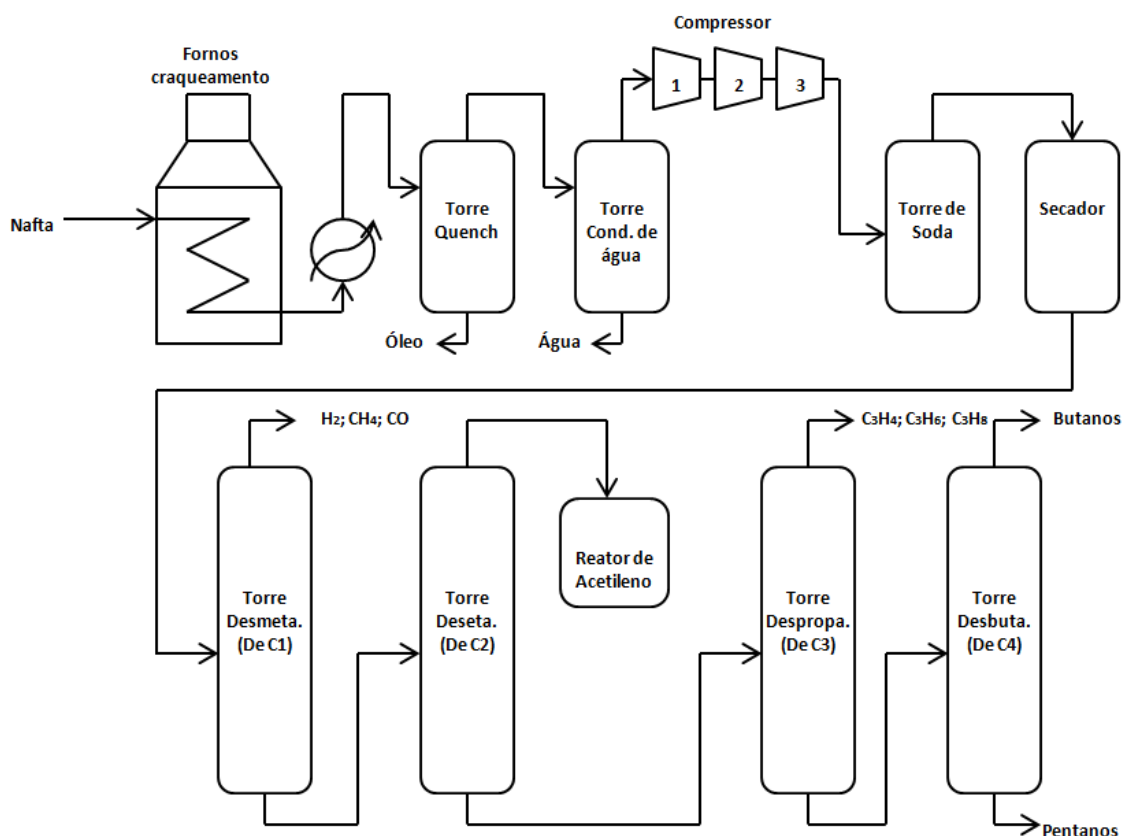


Figura 2-3: Diagrama simplificado da configuração *Back-End* de remoção de acetileno.

O reator de acetileno em um sistema *Back-End* possui um sistema de injeção e controle de hidrogênio no reator. A razão de injeção de hidrogênio é de 1,2 a 2,2 vezes a concentração de acetileno em condições normais (Mohundro, 2003). Porém esta taxa de alimentação pode ser controlada de acordo com a demanda necessária. Monóxido de carbono também é adicionado a fim de moderar a reação e melhorar a seletividade da mesma. O produto do reator possui níveis de acetileno abaixo da especificação necessária para os reatores de polimerização, porém possui outros componentes como hidrogênio não reagido e moderadores como o monóxido de carbono. Esta corrente precisará de um sistema de fracionamento para que então possa ser encaminhada para as indústrias produtoras de polímeros. Fato que se mostra uma desvantagem de se optar por esse sistema, pois acarretará em custos de instalação e operação de um segundo sistema para purificar o eteno. Outra desvantagem associada ao sistema de remoção *Back-End* é consumo energético elevado devido à operação dos equipamentos de purificação do produto do reator, assim como de sistema de controle de temperatura do reator.

### 2.3.2 Remoção de acetileno por hidrogenação em sistemas Front-End

O sistema *Front-End* de remoção de acetileno é uma estratégia que influencia muito na configuração da planta. Ao se optar por um sistema deste tipo para a remoção de acetileno, a configuração da planta sofrerá significativas diferenciações em comparação aos sistemas *Back-End*. Em sistemas *Front-End* os gases gerados nos reatores de pirólise e passam pelo processo de *quenching*, compressão, lavagem cáustica e secagem do gás igualmente ao sistema *Back-End*. Porém em sistemas *Front-End* tem-se a presença de uma torre despropanizadora entre os estágios de compressão. Ou seja, a primeira torre de destilação destes sistemas é uma despropanizadora. Esta torre tem por objetivo realizar um corte grosseiro na corrente gasosa separando compostos com três ou menos carbonos no topo dos demais componentes do gás de carga que saem no fundo. Este corte é grosseiro, pois permite que uma fração de componentes de quatro carbonos seja retirada no produto de topo. O produto de topo da despropanizadora de alta pressão é então encaminhado para os estágios finais de compressão e subseqüentemente para os reatores de acetileno. A figura 2-4 exemplifica a disposição de um sistema *Front-End*.

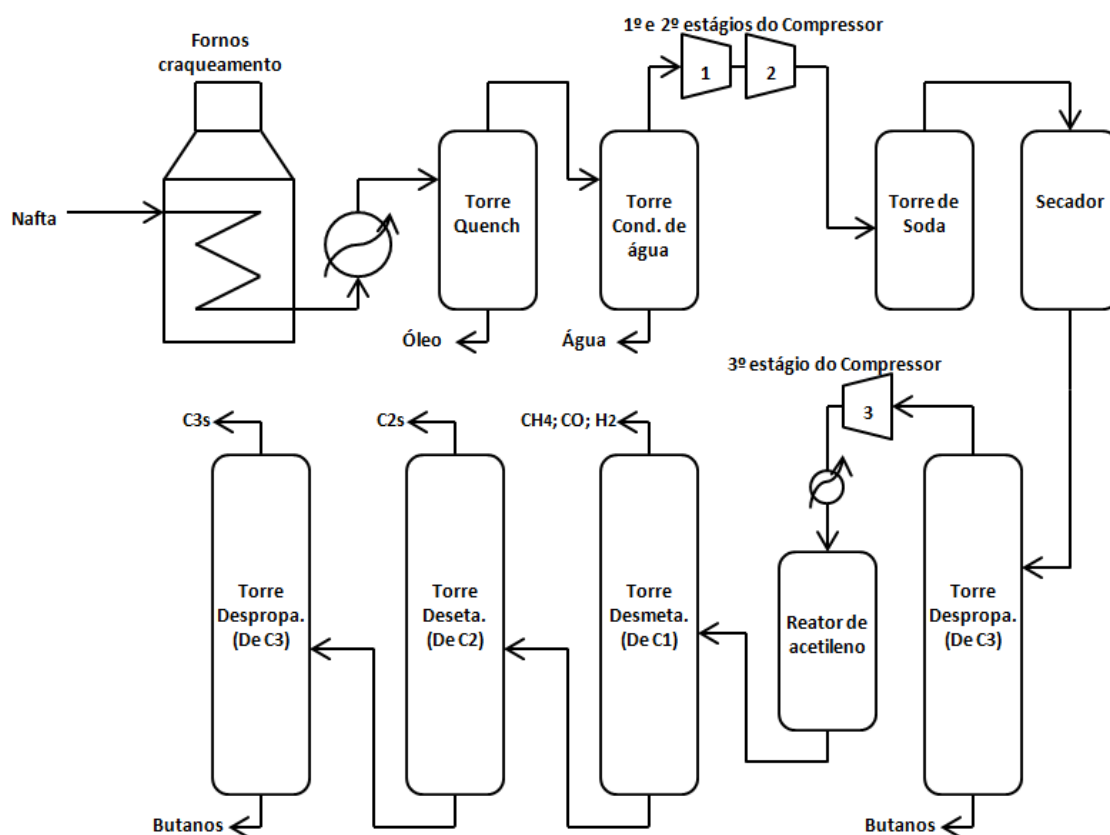


Figura 2-4: Diagrama simplificado da configuração *Front-End* de remoção de acetileno.

Como pode-se ver nestes sistemas o reator de acetileno está localizado antes da torre desmetanizadora no processo. Isso faz com que a corrente final alimentada nos reatores seja composta por hidrocarbonetos com três ou menos carbonos são eles: hidrogênio; metano; monóxido de carbono; etano; eteno; acetileno; propano; propeno; metilacetileno. Além destes compostos, a corrente pode conter baixas concentrações compostos com quatro carbonos (butanos) devido à separação grosseira realizada pela torre despropanizadora. Tipicamente o hidrogênio se apresenta com um percentual molar entre 10% e 20%, valores que garantem o hidrogênio em quantidade suficiente para hidrogenar todo o acetileno presente na corrente (Darin, et al., 2001). O produto dos reatores é encaminhado então para as colunas desmetanizadora, desetanizadora e despropanizadora. As colunas desetanizadora e despropanizadora são seguidas por sua vez por fracionadoras de etano/eteno e propano/propeno.

Os reatores de acetileno utilizados neste sistema são reatores de leitos fixo com apenas uma corrente de alimentação. São classicamente compostos por séries de dois a quatro leitos de reação. O controle da reação ocorre exclusivamente pelo controle da temperatura da corrente de alimentação de cada leito. Esta temperatura é controlada por permutadores de calor na entrada e na saída dos reatores. Por possuir somente uma entrada o reator possui algumas desvantagens em comparação ao sistema *Back-End* no que diz respeito ao controle da reação e da seletividade das reações. Por não se ter um controle direto sobre a composição da corrente de entrada dos reatores, procura-se controlar o processo de formação dos compostos desde os fornos de craqueamento. Outra desvantagem é a tendência de o reator da primeira posição da série ter de formar "*greenoil*" devido a presença de compostos com quatro carbonos.

No entanto as vantagens energéticas na operação do sistema compensam estes pontos fracos. O sistema é energeticamente mais eficiente, pois realiza um corte na corrente que irá passar pelo último estágio de compressão, diminuindo a quantidade de gás que será comprimida. Outra vantagem é o fato de as torres de separação dos hidrocarbonetos possuírem um tamanho menor uma vez que estarão processando uma fração da vazão que um sistema *Back-End* possuiria (Mohundro, 2003). Devido a grande vazão de gases inertes é possível remover o calor liberado pelas reações dos reatores sem ser necessária à utilização de sistemas de controle de temperatura do reator. Finalmente sistemas *Front-End* não necessitam de unidades purificadoras de hidrogênio, assim como

não precisam de unidades adicionais de purificação do eteno produto, uma vez que a mistura é fracionada uma única vez após o reator de acetileno.

#### 2.4 Mecanismos da hidrogenação catalítica seletiva

Os reatores de hidrogenação de acetileno são reatores de leito fixo que promovem a reação entre os componentes na superfície do catalisador sólido. Os reagentes apresentam-se em sua maioria na forma gasosa, porém alguns componentes com maior quantidade de carbono podem condensar. Os reatores geralmente possuem um tempo de residência curto, o que contribui para que somente os reagentes com maior preferência de adsorção reajam. A reação desejada para a conversão do acetileno é a hidrogenação catalítica seletiva. Esta reação recebe este nome porque se trata de uma reação que envolve o hidrogênio, é promovida por um catalisador e necessita ser seletiva uma vez que não é de interesse hidrogenar todos os compostos presentes na alimentação do reator. A hidrogenação tem com finalidade converter a ligação tripla da molécula de acetileno em uma ligação dupla. O principal problema associado a esta reação é que o catalisador pode facilmente hidrogenar a ligação dupla das moléculas formadas, assim como hidrogenar qualquer molécula presente na corrente de alimentação que possua ligação dupla.

O mecanismo da reação ocorre de maneira simples sendo os reagentes adsorvidos nos sítios ativos do catalisador e ativados. Após a adsorção os reagentes possuem energia necessária para reagirem com as moléculas de hidrogênio. A dessorção dos produtos da superfície do catalisador é um processo rápido, fazendo com que após a reação o sitio ativo esteja pronto para receber uma nova molécula de reagente (Pachulski, Schödel, & Claus, 2012). Pelo fato do hidrogênio estar sempre em maior quantidade, a reação será controlada pela adsorção dos outros reagentes nos sítios ativos do catalisador. Entre as moléculas pode-se afirmar que a preferência de adsorção nos sítios ativos do catalisador segue a ordem demonstrada na Figura 2-5 (Darin, et al., 2001).

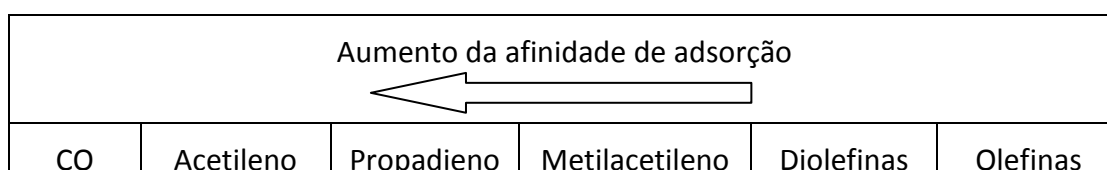


Figura 2-5: Afinidade de adsorção das moléculas sobre a superfície do catalisador.

Como se pode ver pela Figura 2-5 o Monóxido de carbono possui preferência para aderir nos sítios do catalisado seguido pelo acetileno. As olefinas estão no final da preferência de adsorção, porém estão em maior concentração na corrente de alimentação, o que faz com sua adsorção no catalisador seja considerável. O Monóxido de Carbono ao adsorver na superfície do catalisador não sofre reação. Por outro lado ele também não envenena o catalisador. De fato o monóxido de carbono atua somente como um moderador da reação, aumentando a seletividade do catalisador uma vez que ocupara temporariamente alguns sítios do catalisador diminuindo a atividade do mesmo (Ravanchi, Sahebdehfar, & Fard, 2016). Isso faz com que menos sítios ativos estejam disponíveis e o eteno não consiga obter nenhum sítio uma vez que o acetileno possui preferência na adsorção. Outro benefício da presença de monóxido de carbono na corrente de alimentação do reator de acetileno é o controle sobre o “runaway” da reação. Uma vez que esta molécula deixa o sítio ativo do catalisador indisponível, o catalisador irá ter sua atividade reduzida evitando o disparo de temperatura e fazendo a operação deste sistema mais segura. Tradicionalmente a concentração de Monóxido de carbono na corrente de gás é controlada pela adição de agentes surfactantes a alimentação dos fornos de craqueamento de nafta. Esta concentração está na faixa de 1000 ppm.

## 2.5 Reações de hidrogenação

Em sistemas *Back-End* a corrente de alimentação possui um baixo número de componentes, portanto as únicas reações esperadas para este tipo de reatores são a hidrogenação do acetileno e a hidrogenação do eteno conforme Tabela 2.

Nome da reação:	Reação
(1) Hidrogenação de acetileno	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$
(2) Hidrogenação de eteno	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$
(3) Hidrogenação de propadieno	$C_3H_4 + H_2 \rightarrow C_3H_6$
(4) Hidrogenação de Metilacetileno	$C_3H_4 + H_2 \rightarrow C_3H_6$
(5) Hidrogenação de Butadieno	$C_4H_6 + H_2 \rightarrow C_4H_8$

Tabela 2: Reações esperadas nos reatores de acetileno.

A reação um (1) é a hidrogenação do acetileno, esta é a reação de interesse para o sistema. A reação dois (2) é a hidrogenação do eteno, que ocorre paralelamente e deve ser evitada para diminuir as perdas de eteno (Mansoornejad, Mostoufi, & Jalali-Farahani, 2008). Em sistemas *Front-End* de remoção de acetileno tem-se no reator um número maior de reações ocorrendo devido aos diferentes componentes da mistura de alimentação. Portanto é esperado que as reações um (1) e dois (2) ocorram no reator, além das seguintes reações:

A reação três (3) e quatro(4) correspondem à hidrogenação do propadieno e do metilacetileno respectivamente. Esta reação é de interesse para a indústria uma vez que os dois compostos que são hidrogenados possuem uma concentração limite aceitável no produto final. Porém os reatores de acetileno não são projetados para realizar a remoção destes compostos. A remoção é realizada em reatores específicos no decorrer do processo e não será abordada neste trabalho.

A reação cinco (5) corresponde à hidrogenação do butadieno. Esta reação ocorre em baixas quantidades devido à baixa concentração de butadieno na corrente de alimentação do reator. Porém a reação do butadieno é a principal fonte de formação de oligômeros na superfície do catalisador. Desta maneira deve ser evitada a fim de diminuir a desativação do catalisador (Pachulski, Schödel, & Claus, 2012). Outra fonte de formação de oligômeros é a reação de polimerização do eteno. Esta reação é favorecida por temperaturas elevadas, limitando-se assim a faixa de operação do reator.

## **2.6 Trabalhos anteriores de modelagem e simulação:**

Diversos trabalhos anteriores de modelagem e simulação de reatores de hidrogenação foram realizados e podem ser encontrados na literatura. Gobbo, et al.(2004) simulou um sistema de reatores de remoção de acetileno em configuração *Front-End* similar ao estudado no presente trabalho. O modelo desenvolvido considerava tanto as reações principais quanto as secundárias e foi capaz de reproduzir com boa aproximação as taxas de reação observadas no reator. O modelo também foi capaz de simular o efeito da desativação devido a formação de *Green Oil* no catalisador. Outro resultado do trabalho foi a simulação da temperatura observado ao longo do histórico de operação, assim como a determinação da temperatura ótima de operação que maximiza a produção de eteno no reator. Segundo Gobbo, et al.(2004) o perfil de temperatura que

## 16 Modelagem, simulação e ajuste de parâmetros de um reator de hidrogenação de acetileno.

maximiza a formação de eteno é um perfil intermediário entre o aumento linear da temperatura de entrada dos reatores ao longo da campanha e uma temperatura mantida constante ao longo do intervalo.



### 3 Detalhamento do Estudo de Caso

Neste trabalho foi analisado um reator de acetileno que opera na configuração *Front-End*. O reator pertence a uma indústria petroquímica localizada no polo petroquímico do Rio Grande do Sul. A remoção de acetileno do sistema é realizada através de três reatores de leito fixo em série. O Leito dos reatores é no formato cilíndrico possuindo 1,7 metros de altura e 1,5 metros de raio. Para se introduzir o cenário analisado por este trabalho é importante reforçar alguns conceitos trazidos pela revisão bibliográfica.

O sistema *Front-End* de remoção de hidrogênio estudado, possui o reator de acetileno após uma torre despropanizadora. Esta torre tem o objetivo de realizar uma separação grosseira entre os componentes com três e quatro carbonos da corrente principal. O produto de topo desta torre é constituído por hidrocarbonetos de três carbonos ou menos, com a presença de alguns compostos com 4 carbonos. Logo a composição da corrente de entrada do reator de acetileno é dada pelo processo, não sendo possível controlar diretamente as concentrações dos reagentes. No reator estudado a única variável de controle é a temperatura de entrada do reator. O controle da composição da alimentação do reator pode ser realizado somente de forma indireta. Este controle ocorre através do controle de variáveis de processo como temperatura e pressão da nafta nos fornos de craqueamento, assim como através da adição de compostos que favoreçam/inibam a formação de moléculas de interesse. Como exemplo pode-se citar a adição de pequenas quantidades de compostos sulfurosos na alimentação dos fornos para favorecer a formação de monóxido de carbono. Valores típicos das concentrações dos componentes estão demonstrados na Tabela 3.

<b>Componente da alimentação</b>	<b>Faixa de concentrações [%molar]</b>
Hidrogênio	12% – 18%
Monóxido de carbono	Inferior a 2%
Acetileno	Inferior a 2%
Eteno	30% – 40%
Propadieno	Inferior a 1%
Metilacetileno	Inferior a 1%
1,3 Butadieno	Inferior a 0,1%

Tabela 3: Composição característica da alimentação do reator de acetileno.

As concentrações dos componentes observadas estão dentro das faixas referenciadas na literatura (Darin, et al., 2001) e (Lee, 2004). O catalisador utilizado nos reatores é a base de paládio suportado em alumina e possui uma vida útil planejada de no mínimo dois anos. Porém é esperado que um catalisador novo opere por quatro anos antes da necessidade de sua troca. Após este período o catalisador pode ser regenerado podendo operar em média por mais dois anos. O leito catalítico do reator estudado neste trabalho opera com o catalisador regenerado. A necessidade de troca do catalisador em ambos os casos ocorre devido à desativação do mesmo, o que acarreta em perda de atividade e capacidade de conversão do acetileno.

A desativação em reatores de acetileno ocorre pelo mecanismo de deposição e formação de coque ou *Green oil* (Lee, 2004) (Kurukchi & Wines, 2007), sendo que outros tipos de desativação não são esperados. O mecanismo de desativação por formação de coque é comum a sistemas que envolvem hidrocarbonetos, a desativação resulta em um depósito de hidrocarbonetos sobre a superfície do catalisador (Fogler, 2008) impedindo que os reagentes consigam ter acesso aos sítios ativos do leito catalítico. Desativação por sinterização dificilmente ocorre uma vez que o reator opera a temperaturas inferiores a 130°C e os catalisadores conseguem operar a temperaturas muito superiores a esta (Darin, et al., 2001). Desativação por envenenamento pode ocorrer uma vez que o catalisador é suscetível a envenenamento por mercúrio e arsênio (Darin, et al., 2001). Para evitar o envenenamento do catalisador há um controle na composição da matéria prima processada, assim como existem sistemas de remoção de contaminantes dos gases após os mesmos saírem dos fornos de craqueamento.

A regeneração do catalisador torna possível sua reutilização, porém acarreta em uma diminuição de sua atividade (Argyle & Bartholomew, 2015). Ao se comprar um catalisador novo, informações sobre seu desempenho são fornecidas pelos fornecedores dos mesmos. Fato que não ocorre ao se regenerar um catalisador. O processo de decisão entre a compra de um novo catalisador e a regeneração de um catalisador utilizado pode envolver quantias muito expressivas de dinheiro. Portanto estudos sobre os reatores de hidrogenação de acetileno são de muita importância para a indústria.

Outro aspecto que influencia no desempenho do reator é a posição em que o mesmo se encontra na série de reatores. Por estar na primeira posição é esperado que as dinâmicas predominantes no reator estudado sejam as reações de hidrogenação do



possui preferência para adsorver no catalisador e no primeiro leito esta em sua concentração máxima no sistema.

Outras variáveis de operação do sistema também foram avaliadas. O controle da temperatura do reator é realizado de forma a compensar a desativação. Durante o período de campanha é elevada a temperatura gradualmente, o que aumenta a atividade do catalisador. No entanto o aumento da temperatura favorece a reação de hidrogenação do eteno. Portanto a faixa de temperatura de operação dos reatores é delimitada pelo fator econômico relacionado à perda do eteno. A pressão é delimitada pelo sistema de compressão da planta, variando muito pouco dentro do período analisado. Por último a vazão do sistema é dada pela operação da planta como um todo não sendo uma variável direta de controle dos reatores.

## 4 Metodologia Computacional

Para a obtenção do histórico de operação do reator foram primeiramente identificados os pontos de medição das variáveis de interesse. Para a composição foram escolhidos dois pontos de medição, sendo um ponto na alimentação do reator e o outro na saída do reator em estudo. As medições de composição do sistema são feitas durante a operação da planta através de cromatógrafos ligados ao processo. No ponto da alimentação do reator a composição de todos os componentes é medida. Porém no ponto de saída do reator somente as concentrações das componentes de maior interesse são lidas, sendo somente disponíveis dados da concentração de acetileno e eteno. Para a leitura de temperatura foram utilizados os valores lidos imediatamente antes da entrada do reator e imediatamente após a saída do reator. O reator ainda possuía medidas de temperatura ao longo do leito que foram utilizados para se obter um perfil de temperatura do reator, assim como verificar se havia a formação de “hotspots”. A pressão do sistema foi obtida através de indicadores de pressão na descarga do compressor, a montante do reator.

Os resultados das medições realizadas na planta são encaminhados diretamente ao software de controle de processo ASPEN *Process Explorer*, que permitiu o resgate do histórico dos dados de operação do reator em estudo. A base de dados obtida no ASPEN *Process Explorer* foi então comparada e complementada com dados adicionais de composições obtidos de análises laboratoriais periódicas realizadas na planta. Para efetuar as análises laboratoriais mensalmente são retiradas amostras de locais pré-definidos da planta, para então determinar sua composição em laboratório. A comparação dos dados entre as duas fontes de composição revelou uma grande proximidade entre os valores obtidos, sendo a máxima variação de acetileno entre os valores de 8% e a média de variação entre os valores de 4,5%. Nenhum tratamento estatístico de conciliação das duas fontes foi realizado, porém os dados laboratoriais serviram para sustentar as concentrações obtidas pelo ASPEN *Process Explorer*. O período de campanha considerado foi de 463 dias. Correspondendo a aproximadamente 67% da vida útil esperada para o leito catalítico, que é de dois anos por se tratar de um catalisador regenerado.

Depois de obtida a base de dados de campanha, foi então construído o modelo para a simulação do reator. Para se realizar as simulações foi utilizado o software EMSO (“*Environment for Process Modeling, Simulation and Optimization*”) e o software iiSE (“*Industrial Integrated Simulation Environment*”). O iiSE foi utilizado na simulação para se obter as propriedades físicas dos fluídos nas condições de temperatura e pressão simuladas. Para tanto foram definidas a composição da corrente de entrada do reator em um arquivo do iiSE. A conexão entre os dois softwares foi realizada através de “*plugins*” do EMSO. Foram enviados para o iiSE valores de temperaturas e pressão em que queria se avaliar as propriedades dos componentes. Esta conexão entre os softwares foi importante para que a simulação conseguisse atualizar as propriedades físicas dos componentes à medida que a temperatura do leito foi variando.

No EMSO foi escrito o modelo e suas equações. O modelo é baseado em discretizar o reator em diversos volumes de controle ou seja dividiu-se o leito cilíndrico do reator em diversos discos finos e uniformes em série ao decorrer de seu comprimento. Cada fatia da seção circular foi considerada como tendo suas propriedades uniformes e escoamento pistonado. O valor destas propriedades varia ao longo das fatias, fazendo com que possa se observar um perfil nas propriedades simuladas. Para cada volume foram calculadas taxas de reação e realizados balanços de massa e energia. A expressão da taxa de reação e os valores iniciais das constantes foram obtidos consultando-se a base de dados “NIST Livro de Química”–(NIST, [www.webbook.nist.gov](http://www.webbook.nist.gov)). Para expressão da taxa de reação iniciou-se com uma expressão simples de segunda ordem, conforme:

$$(1) -r_{\text{Acetileno}} = kC_{\text{Acetileno}}C_{\text{Hidrogênio}}$$

$$(2) -r_{\text{Eteno}} = kC_{\text{Eteno}}C_{\text{Hidrogênio}}$$

Onde  $-r$  corresponde à taxa de consumo do reagente,  $k$  é a constante cinética de segunda ordem da reação,  $C_{\text{reagente}}$  é a concentração do reagente. Para o cálculo da constante cinética da reação foi utilizada a equação de Arrhenius conforme:

$$(3) k = k_0 e^{-\left(\frac{E_A}{RT}\right)}$$

Onde  $k_0$  é o fator pré-exponencial,  $E_A$  é a energia de ativação da reação,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura. Para o balanço de massa foi considerado um reator sem acúmulo conforme a equação 4. Onde  $C_A$  corresponde à concentração de um componente “A” da mistura,  $t$  é o tempo,  $F_{in}$  e  $F_{out}$  são respectivamente a vazão de entrada e saída do volume de controle,  $C_{Ain}$  e  $C_{Aout}$  são respectivamente a concentração

de entrada e saída de um componente da alimentação,  $r_A$  é a taxa de formação de um componente da mistura e  $V_{sec}$  é o volume de controle considerado. Lembrando que o volume de controle considerado pelo modelo é um disco com mesmo diâmetro do reator e com tamanho dependente do número de discretizações realizadas. As energias de ativação das reações foram obtidas consultando-se referências bibliográficas (NIST, [www.webbook.nist.gov](http://www.webbook.nist.gov)).

$$(4) \frac{dC_A}{dt} = F_{in}C_{A_{in}} - F_{out}C_{A_{out}} + V_{sec}r_A$$

Para o balanço de energia foram consideradas a energia de entrada do fluido, a energia da corrente de saída e a energia desprendida pela reação. Trocas de calor com o ambiente foram desprezadas e o reator foi considerado adiabático, resultando em:

$$(5) \frac{dE}{dt} = F_{in}h_{in} - F_{out}h_{out} + H_{reação}r_A$$

Onde E é a energia interna do elemento discretizado,  $F_{in}$  e  $F_{out}$  são respectivamente as vazões de entrada e saída do volume de controle,  $h_{in}$  e  $h_{out}$  são respectivamente as entalpias das correntes de entrada e saída,  $H_{reação}$  é o calor de reação e  $r_A$  é a taxa de reação. Esta equação é resolvida para todos os volumes discretizados considerando todos os componentes.

Em posse do modelo pronto primeiramente simulações foram realizadas em pontos individuais de operação. O intuito destas simulações foi verificar a capacidade do modelo em reproduzir o comportamento do reator naquele ponto. Pelo fato de as reações predominantes do reator estarem inter-relacionadas, conforme já discutido, havia uma dúvida quanto à capacidade do modelo em reproduzir o comportamento observado no reator. Com o resultado destas simulações foi possível estimar os valores do fator pré-exponencial  $k_0$  que melhor adequavam o comportamento do reator. Com estas primeiras simulações também foi possível observar se os calores de reação obtidos de referência se adequavam ao problema em estudo.

Após ter sido comprovado que o modelo possui a capacidade de reproduzir o comportamento do reator em pontos individuais, simulações com um maior número de dados foram realizadas. Para estas simulações foi utilizada a ferramenta de estimação de parâmetros presente no EMSO. Esta ferramenta permite a estimação dos parâmetros que melhor aproximem a resposta do modelo com os dados de campanha. Para tanto é necessário que sejam fornecidos pontos de operação e valores de referência pelo usuário.

O software irá realizar os cálculos com os valores informados e comparar com os valores de referência, estimando assim os valores que melhor aproximem a resposta do modelo e os valores de referência. Os parâmetros estimados foram os  $k_0$  das duas reações consideradas, sendo obtidos os valores de  $k_0$  que diminuíssem a diferença entre o modelo e os dados de campanha.

As propriedades escolhidas para realizar a comparação entre os resultados obtidos pelo modelo com os dados de campanha do reator foram a composição e a temperatura da corrente. Os valores de temperatura puderam ser avaliados diretamente por possuírem pontos de leitura nos pontos específicos. Enquanto que a composição foi avaliada através da concentração de acetileno e eteno na corrente de saída do reator. Somente o valor destas duas composições é medido entre o primeiro e o segundo estágio dos reatores. Isto porque estes dois compostos são os compostos de maior interesse para a indústria, uma vez que a concentração de acetileno precisa ser removida a um valor limite para que o eteno final possa ser comercializado. Os demais componentes presentes na alimentação do reator não tiveram sua composição comparada com o modelo. De fato as únicas concentrações que se alteram significativamente devido a reações químicas são as do hidrogênio, eteno, acetileno e etano.



## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Simulações iniciais

O modelo desenvolvido realiza a simulação dividindo o reator em diversos discos de propriedades uniformes ao decorrer de seu comprimento. As primeiras simulações realizadas foram a fim de verificar o número mínimo de elementos que o modelo deveria considerar. Para tanto foi simulado a resposta do modelo em um ponto de operação isolado, observando a influência da variação do número de elementos na concentração de acetileno na saída do reator. Portanto nesta simulação variou-se somente o número de elementos que o reator é dividido, deixando os outros parâmetros constantes. Os resultados obtidos são demonstrados na Figura 5-1, que mostra o valor da concentração adimensional de acetileno na saída do reator em função do número de elementos que o leito foi dividido durante a simulação.

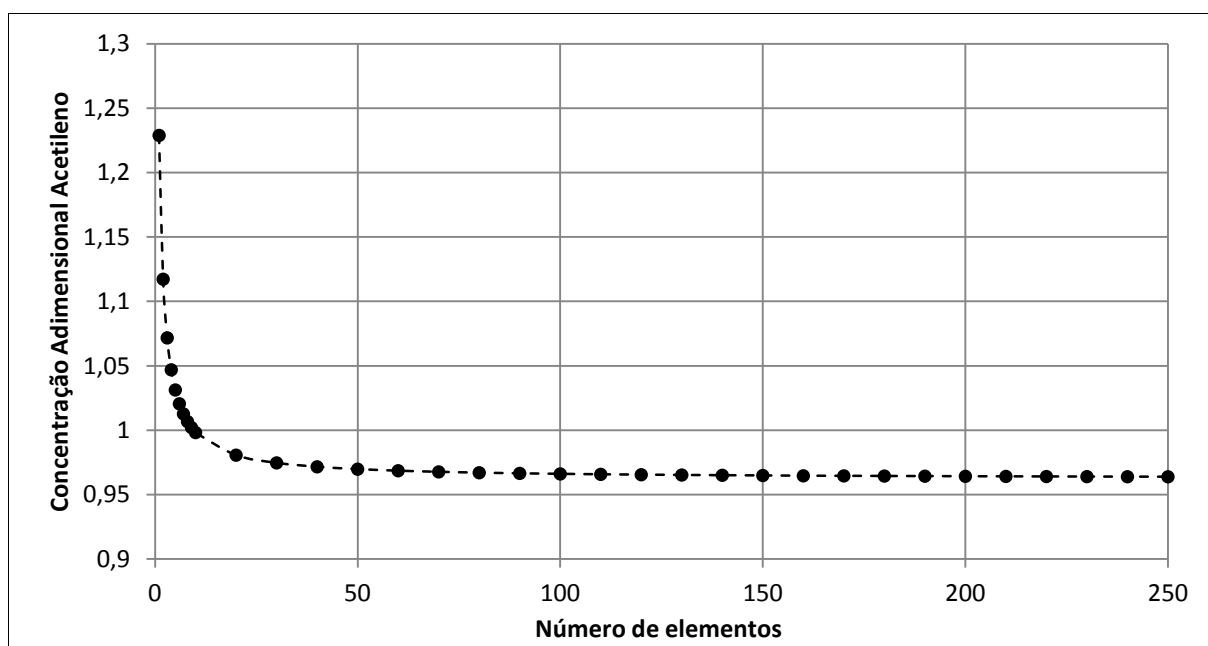


Figura 5-1: Influência do número de discretizações na concentração adimensional final de acetileno.

Como pode se perceber a concentração adimensional de acetileno é muito afetada no início em que o reator é dividido em poucos elementos. Entre um a sete elementos observa-se variações significativas da resposta na ordem de 10% a 1%. Aumentando-se o número de elementos percebe-se que a concentração de acetileno na saída do reator sofre pouca alteração. A partir de sete elementos a diferença entre as respostas de dois pontos consecutivos cai para 0,5%. Sendo assim o número de elementos escolhido para realizar as simulações foi de 10, fazendo com que o modelo dividisse o reator em dez

volumes de controle. A utilização de dez elementos apresentou uma diferença na concentração de acetileno na saída de 0,38% quando comparado ao resultado obtido pelo modelo com nove elementos. Apresentou também uma diferença de concentração de acetileno na saída de 3,5% quando comparado com a simulação utilizando 250 elementos. Outro fator que pesou na escolha do número de elementos a ser utilizado foi o esforço computacional, pois cada volume diferencial do reator tem suas equações diferenciais e propriedades. Um número muito elevado de partições aumenta consideravelmente o número de equações a serem resolvidas durante a simulação. Isto faz com que a simulação seja mais lenta e gere maior quantidade de erros durante a simulação e estimação de parâmetros. O modelo com 10 elementos apresentou o número de 1103 equações a serem resolvidas e 1129 variáveis.

Após definido o número de elementos utilizado, os valores das constantes pré-exponenciais  $k_0$  das reações de hidrogenação do acetileno e do eteno foram estimados. As primeiras simulações foram realizadas em pontos individuais com o intuito de verificar a capacidade do modelo em reproduzir o comportamento do reator. Para a determinação inicial dos valores das constantes de reação  $k_0$  foram testados diferentes valores observando a resposta do reator. Os valores iniciais determinados para as constantes de reação são demonstrados na Tabela 4. Estes parâmetros conseguiram aproximar a resposta do modelo ao histórico do reator com uma diferença inferior a 0,1% para as concentrações adimensionais do acetileno e eteno e a temperatura.

Reação considerada	Constante pré-exponencial $k_0 [\frac{m^3}{kmol h}]$
Hidrogenação de acetileno	$9,5 \times 10^6$
Hidrogenação de eteno	$6,5 \times 10^6$

Tabela 4: Valores de  $k_0$  estimados para um ponto único.

Neste ponto foram ainda analisados os perfis de temperatura e concentração reproduzidos pelo modelo. Os resultados da simulação do perfil de temperatura esta demonstrado na Figura 5-2. Neste gráfico a temperatura simulada em cada elemento é indicada pelas barras, enquanto que a temperatura de entrada e saída é representada pelo "X" na primeira e na última barra. Pode-se perceber que a temperatura aumenta gradualmente ao longo do reator, sendo a maior temperatura do reator a de saída. Este comportamento é esperado, pois o perfil de temperatura é influenciado principalmente pelas reações químicas exotérmicas que ocorrem no reator. Pelo fato do reator ser

isolado termicamente o calor despreendido da reação é absorvido pela corrente gasosa que passa por ele. A variação total de temperatura entre a entrada e a saída do reator fica em torno de 10°C.

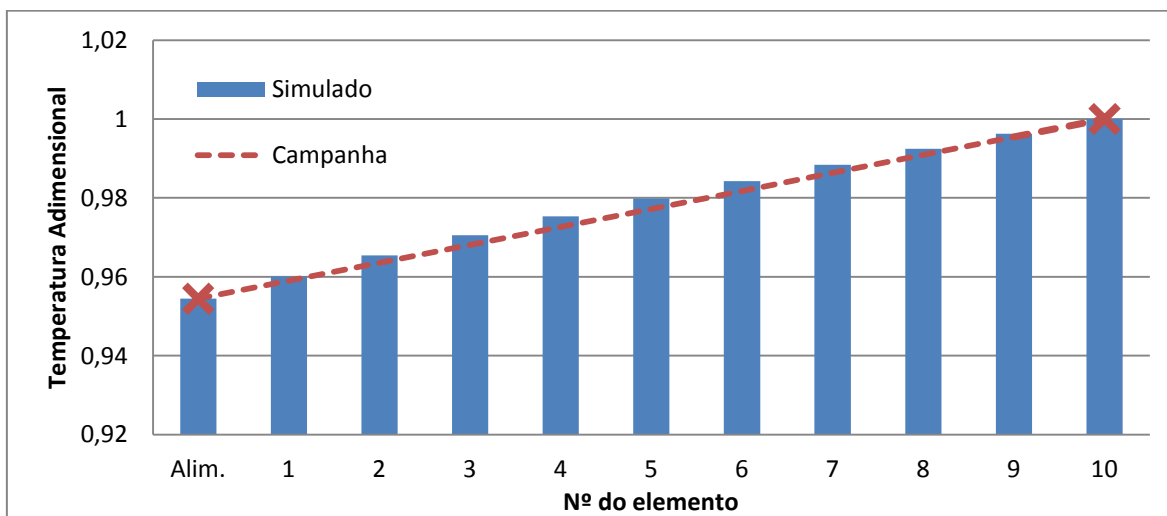


Figura 5-2: Comparação entre o perfil de temperatura simulado e os dados de planta.

Os resultados da simulação do perfil de concentrações adimensionais de eteno e acetileno estão demonstrados na Figuras 5-3 e Figuras 5-4. Pode-se perceber pela Figura 5-3 que a concentração de acetileno diminui ao longo do reator, atingindo uma conversão de 53% ao final do reator. Este resultado era esperado uma vez que a conversão de acetileno esperada para o reator em operação normal é em torno de 45%. O perfil de concentração de acetileno é influenciado unicamente pela reação de hidrogenação do próprio acetileno.

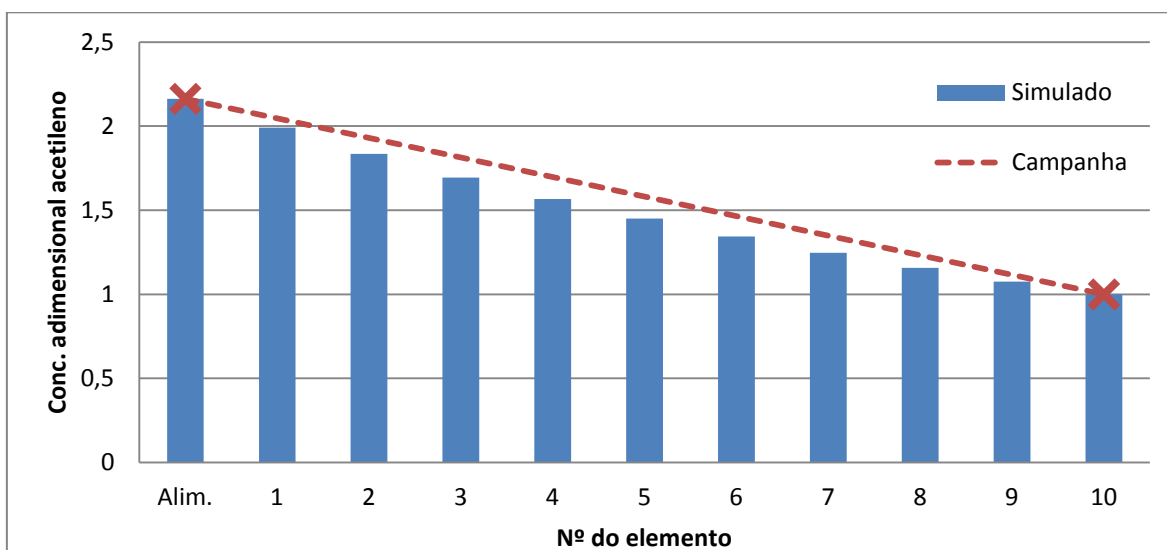


Figura 5-3: Comparação entre o perfil de concentração de acetileno simulado e os dados de planta.

Os resultados da simulação do perfil de concentração de eteno esta demonstrado na Figura 5-4. Pode-se perceber que a concentração de eteno aumenta ao longo do reator. O perfil de concentração do eteno ao longo do reator sofre influencia das duas reações consideradas. Devido ao eteno estar em maiores quantidades do que o acetileno, sua concentração adimensional aumenta percentualmente menos. Porém o fato de estar aumentando indica que o eteno esta sendo formado a uma taxa maior do que é consumido. Isto indica que a reação de hidrogenação do acetileno ocorre em maior proporção do que a hidrogenação do eteno.

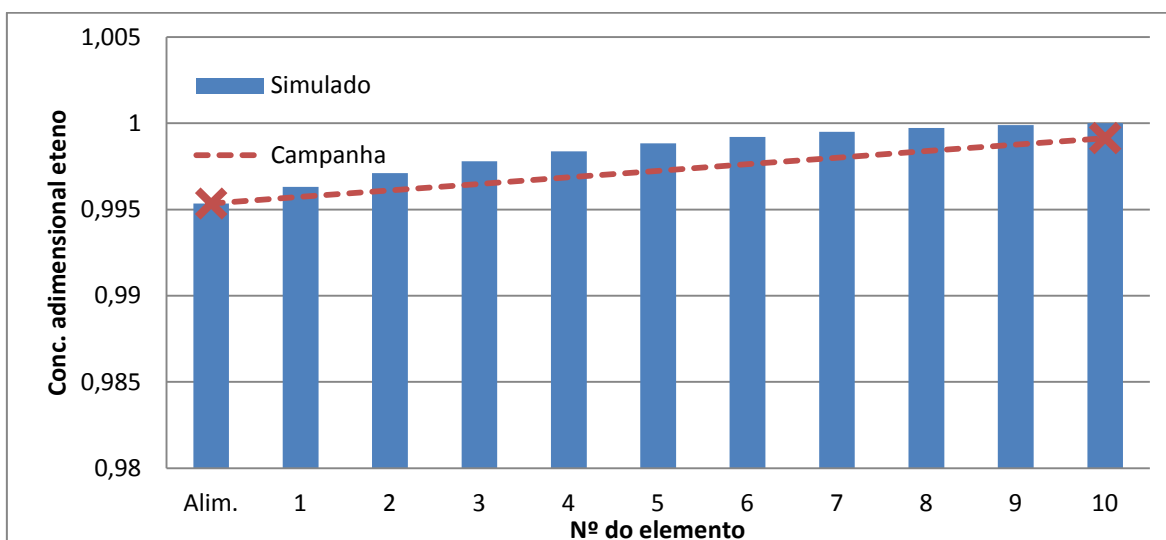


Figura 5-4: Comparação entre o perfil de concentração de eteno simulado e os dados de planta.

## 5.2 Estimação de parâmetros e simulação iniciais

Com as simulações iniciais foi validado o funcionamento do modelo e verificada a capacidade do modelo em reproduzir com precisão o comportamento do reator em estudo em pontos individuais da campanha. O próximo teste foi realizado para verificar a capacidade do modelo em reproduzir um conjunto de pontos do histórico de operação do reator. Para isto foi utilizada a ferramenta de estimação de parâmetros do software EMSO. O Intervalo escolhido para realizar a estimação inicial foi os primeiros 14 dias de campanha, sendo utilizado um ponto por dia. Os parâmetros estimados foram os  $k_0$  das reações e os valores obtidos que melhor aproximaram o modelo com histórico de campanha são mostrados na Tabela 5. Percebe-se que o valor de  $k_0$  é menor do que o valor estimado no ponto isolado, porém mantém a mesma ordem de grandeza.

Reação considerada	Constante pré-exponencial $k_0[\frac{m^3}{kmol h}]$
Hidrogenação de acetileno	$7,503 \times 10^6$
Hidrogenação de eteno	$3,046 \times 10^6$

Tabela 5: Valores estimados de  $k_0$  para campanha de 14 dias.

A seguir são apresentados os resultados de temperatura e concentrações adimensionais de acetileno e eteno obtidos com os parâmetros estimados. O resultado da estimação da concentração adimensional do acetileno é demonstrado pela Figura 5-5. Pode se perceber que o modelo conseguiu reproduzir o comportamento principal da concentração de acetileno no reator.

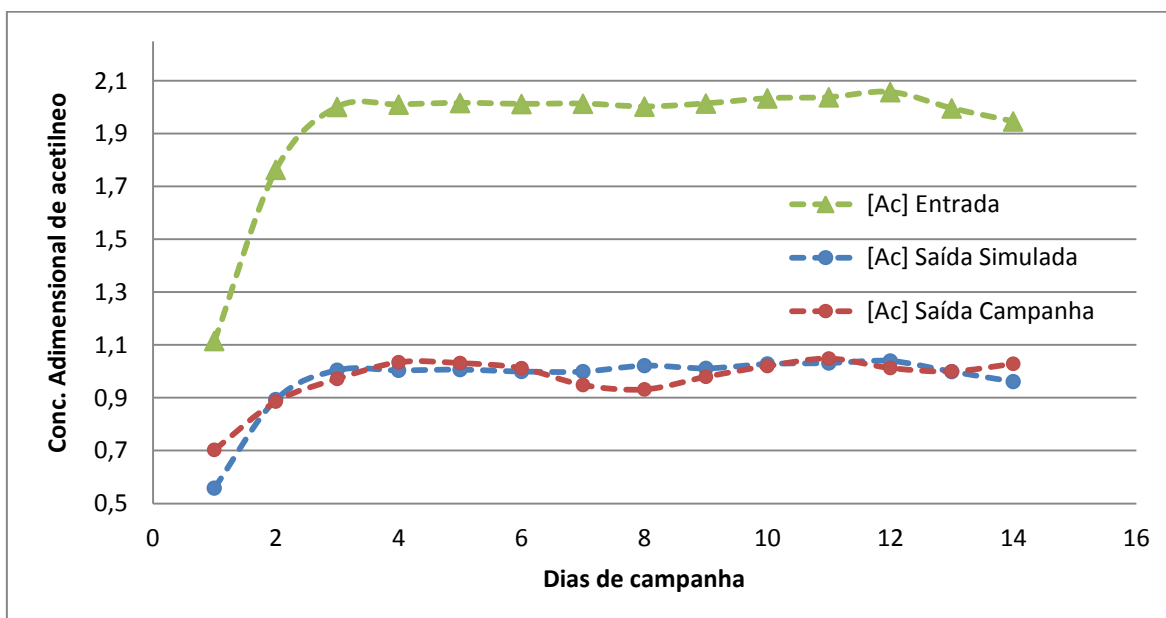


Figura 5-5: Concentração de acetileno em uma campanha de 14 dias.

O resultado da estimação da concentração adimensional do eteno é demonstrado pela Figura 5-6. Pode-se notar pela Figura 5-6 que o modelo consegue reproduzir comportamento da concentração de eteno no reator, porém apresenta uma dificuldade em reproduzir as oscilações que ocorreram durante o período de campanha considerado.

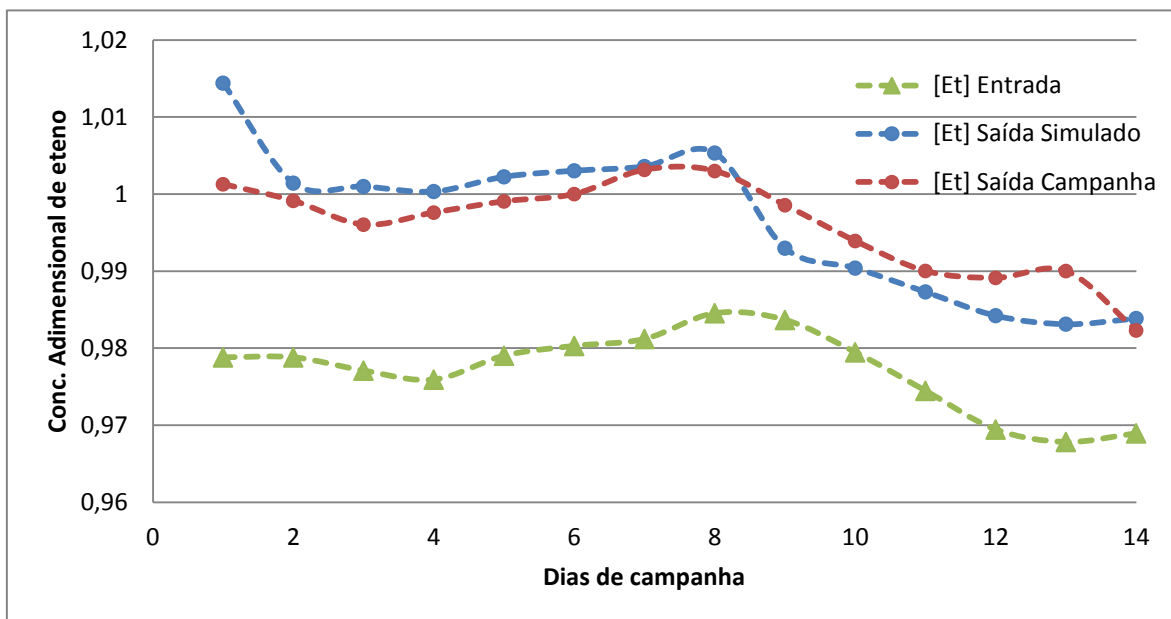


Figura 5-6: Concentração de Eteno em uma campanha de 14 dias.

A temperatura também foi levada em consideração na estimação dos parâmetros para esta campanha. A Figura 5-7 mostra a comparação entre os valores obtidos pelo modelo com os valores históricos da planta. Pode-se notar que o modelo possui a capacidade de simular o comportamento principal da temperatura do reator, assim como simula valores muito próximos aos valores do histórico. Sendo a temperatura o parâmetro que menos apresentou diferenças entre os valores simulados e de histórico da planta. Este comportamento não era esperado uma vez que os calores de reação das reações foram obtidos da literatura (NIST, [www.webbook.nist.gov](http://www.webbook.nist.gov)) não sendo estimados.

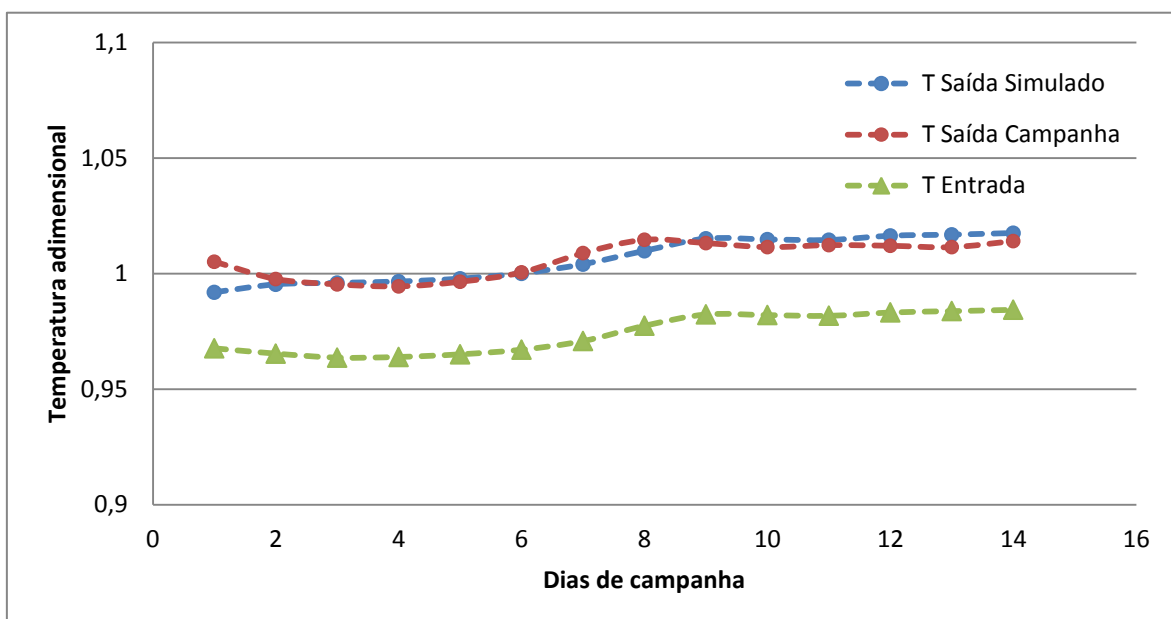


Figura 5-7: Temperatura em uma campanha de 14 dias.

### 5.3 Estimação e simulação de 10% dos pontos da campanha

Após as estimativas iniciais terem sido feitas foi realizada uma estimativa que considerou todo o período do histórico do reator. Para se realizar esta tarefa primeiramente se utilizou 10% dos pontos da base de dados. Portanto 46 pontos igualmente espaçados em 10 dias foram simulados. Os resultados podem ser vistos nas figuras abaixo. A Figura 5-8 mostra a comparação dos resultados obtidos pela simulação com o histórico de operação da planta. O modelo conseguiu reproduzir com precisão a concentração de acetileno observada no reator, calculando valores próximos aos de campanha. Alguns pontos no período de 32 a 38 dias apresentaram uma maior diferença entre os valores históricos e simulados. O desvio provavelmente está relacionado aos componentes presentes na mistura que não são considerados pelas expressões das taxas de reação. Como exemplo pode-se citar o monóxido de carbono que atua como moderador da reação e não tem sua concentração levada em conta nas expressões das taxas de reação.

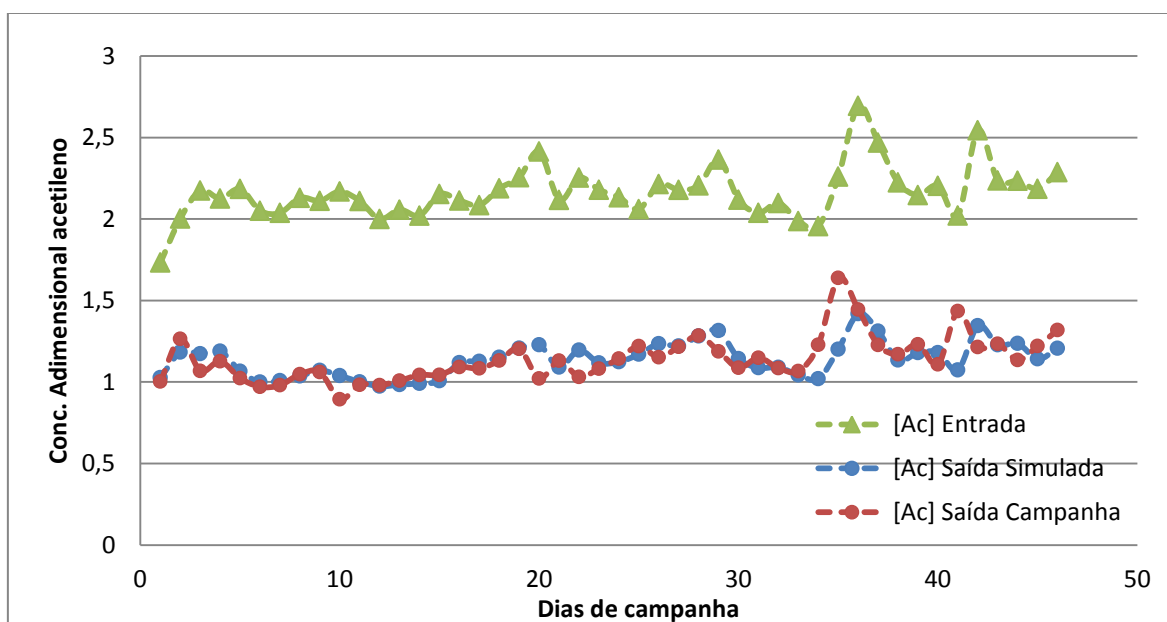


Figura 5-8: Concentração de acetileno em de 10% do histórico de operação.

O próximo parâmetro analisado foi a concentração de eteno. O modelo apresentou dificuldade em ser reproduzida com boa aproximação a concentração de eteno. A Figura 5-10 traz um comparativo entre os valores calculados e o histórico de campanha do reator no período considerado. Pode-se ver que a concentração de campanha de eteno varia percentualmente pouco no período, oscilando sobre uma faixa estreita de

concentrações. Portanto mesmo o modelo não conseguindo aproximar com muita precisão os dados de saída, as oscilações ocorreram na mesma faixa de variação dos dados de campanha.

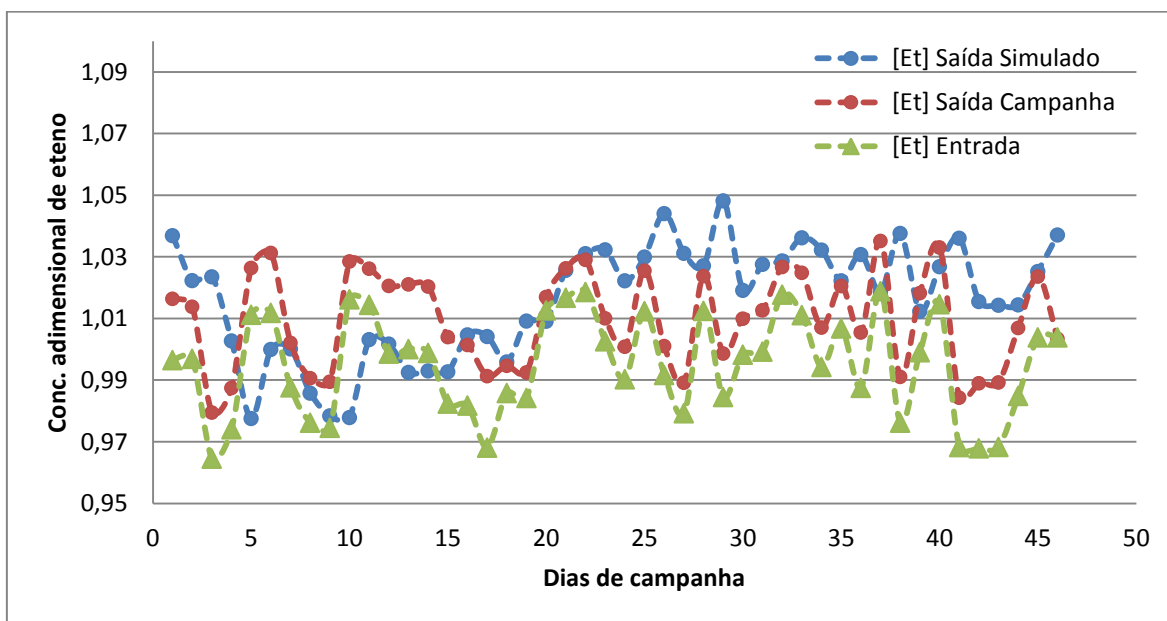


Figura 5-9: Simulação da concentração de eteno em de 10% do histórico de operação.

Por fim o resultado da estimacão para a temperatura adimensional é mostrados na Figura 5-10. É possível notar que o modelo conseguiu reproduzir as tendências da temperatura do reator, assim como obteve valores muito próximos aos valores do histórico. Fato que demonstra a capacidade de reproduzir os valores de temperatura observados na campanha. Novamente foram usados novamente os valores da literatura para os calores de reação das reações.

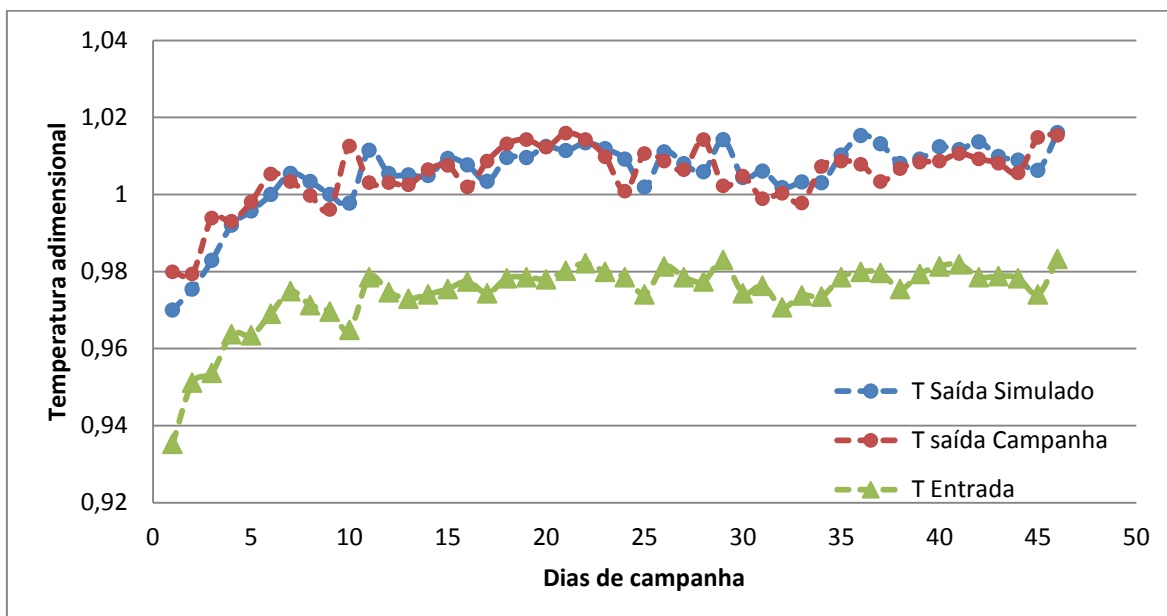


Figura 5-10: Temperatura em de 10% do histórico de operação.



Os parâmetros estimados nesta etapa foram novamente os  $k_0$  das reações envolvidas. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos pelo processo que melhor aproximou a resposta do modelo ao histórico da planta. Novamente o valor observado nesta simulação é menor do que os valores obtidos nas simulações anteriores, porém mantém a mesma ordem de grandeza.

Reação considerada	Constante pré-exponencial $k_0[\frac{m^3}{kmol h}]$
Hidrogenação de acetileno	$5,679 \times 10^6$
Hidrogenação de eteno	$2,063 \times 10^6$

Tabela 6: Valores estimados de  $k_0$  para campanha de 46 dias.

Por último foi analisado o gráfico dos desvios padronizados entre os valores calculados e o histórico da planta, trazidos pela figura 5-11. O desvio padronizado é utilizado internamente pelo EMSO para realizar a estimação dos parâmetros. Ele é calculado fazendo-se a diferença entre o valor calculado e de campanha, dividindo esta diferença por um fator de mesma ordem de grandeza das variáveis consideradas. Pode-se verificar que os desvios padronizados da temperatura e da concentração de eteno oscilaram dentro de uma faixa pequena de valores. O desvio padronizado da concentração de acetileno apresentando picos em algumas regiões durante a simulação. Estes picos devem ser causados por algum parâmetro que o modelo não consegue identificar, como por exemplo a concentração de monóxido de carbono ou distúrbios de operação da planta.

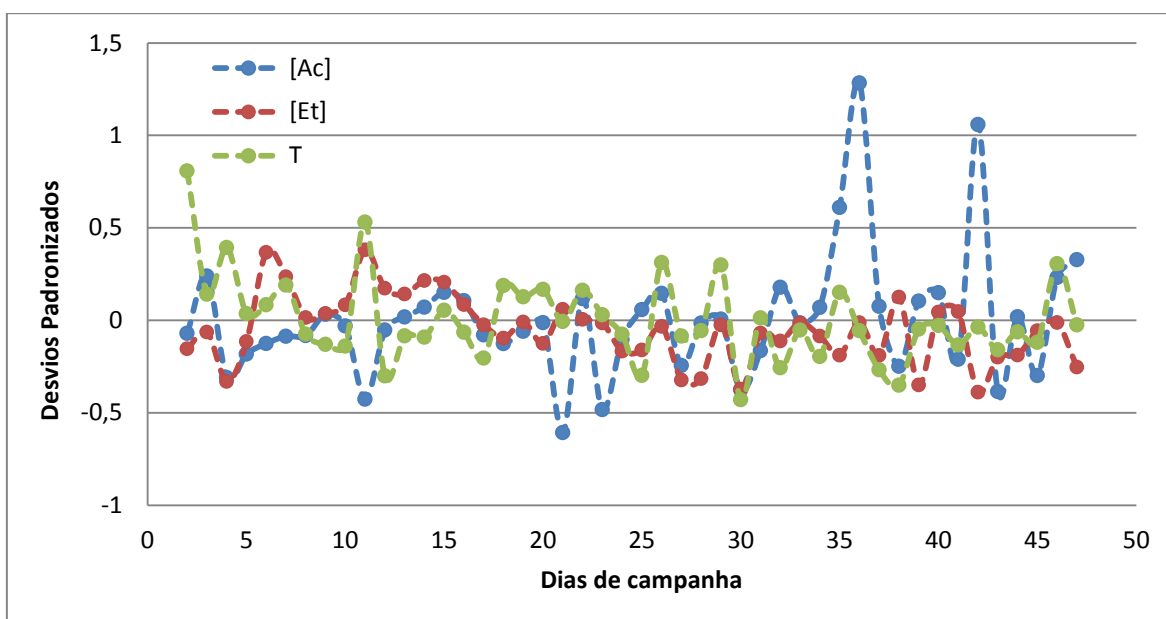


Figura 5-11: Desvios padronizados obtidos para as variáveis analisadas na simulação de 46 pontos.

#### 5.4 Estimação de parâmetros e simulação da campanha inteira

Por fim uma tentativa de estimação de parâmetros e simulação com todos o histórico de operação foi realizada, os resultados são apresentados nos gráficos a seguir. Por serem muitos pontos a ferramenta de estimação do EMSO apresentou algumas dificuldades para concluir a estimação de parâmetros. Sendo assim possível obter a simulação da campanha com uma estimação valores de  $k_0$  com maiores valores de desvios padronizados das variáveis consideradas. Porém os resultados demonstram as tendências que o modelo conseguiu reproduzir. Avaliando os resultados obtidos é possível perceber pela Figura 5-12 que o modelo conseguiu reproduzir o comportamento do acetileno no reator. Os valores simulados ficaram próximos aos dados de campanha e, em sua maioria, abaixo dos valores de campanha do reator. Outro aspecto importante a ser analisado é o fato de o modelo ter apresentado uma diferença acentuada na metade final do intervalo considerado. Esta diferença pode ser um indício da desativação do catalisador, uma vez que é esperado que este catalisador desative.

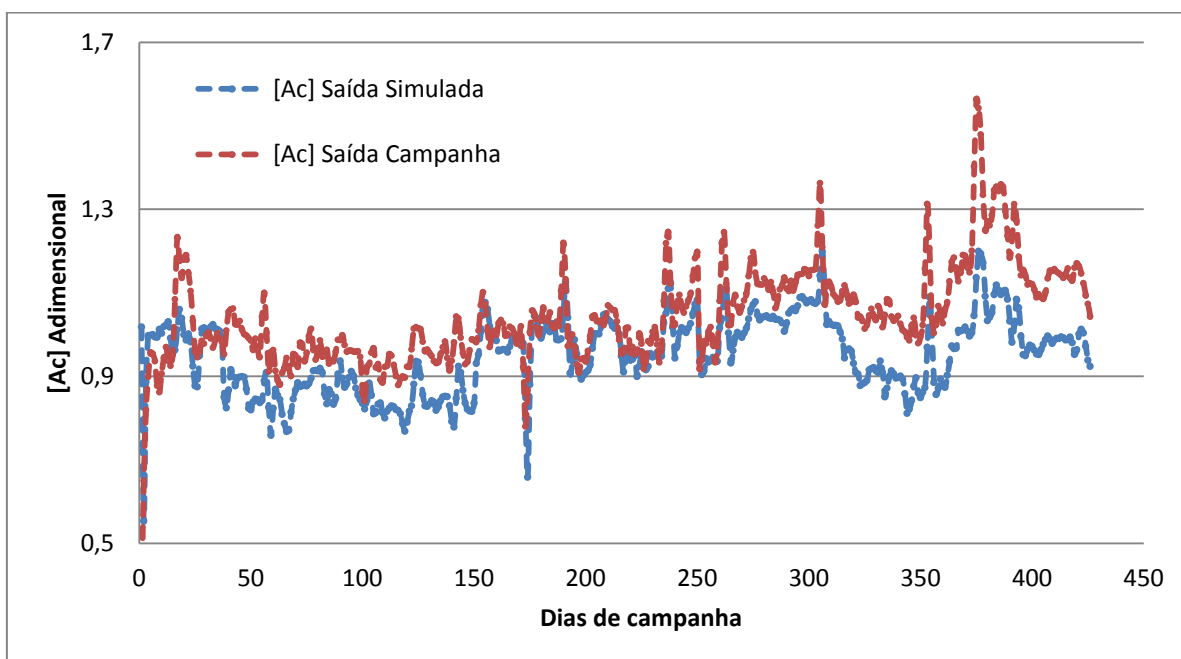


Figura 5-12: Concentração de acetileno em todo o histórico de operação.

A concentração de eteno ao decorrer da campanha foi simulada e esta apresentada na figura 5-13. Novamente o modelo conseguiu reproduzir as concentrações de eteno ao longo da campanha. No entanto o modelo obteve valores superiores ao histórico de campanha no início e no final da campanha, enquanto que apresentou valores inferiores no meio da campanha considerada. O modelo apresentou dificuldades

em acompanhar as oscilações da concentração de eteno. Era esperado que o modelo mantivesse os valores simulados acima ou abaixo dos dados de campanha sem que cruzasse a linha dos dados de campanha muitas vezes. Uma possível causa deste resultado é a baixa variação percentual do valor da concentração de eteno.

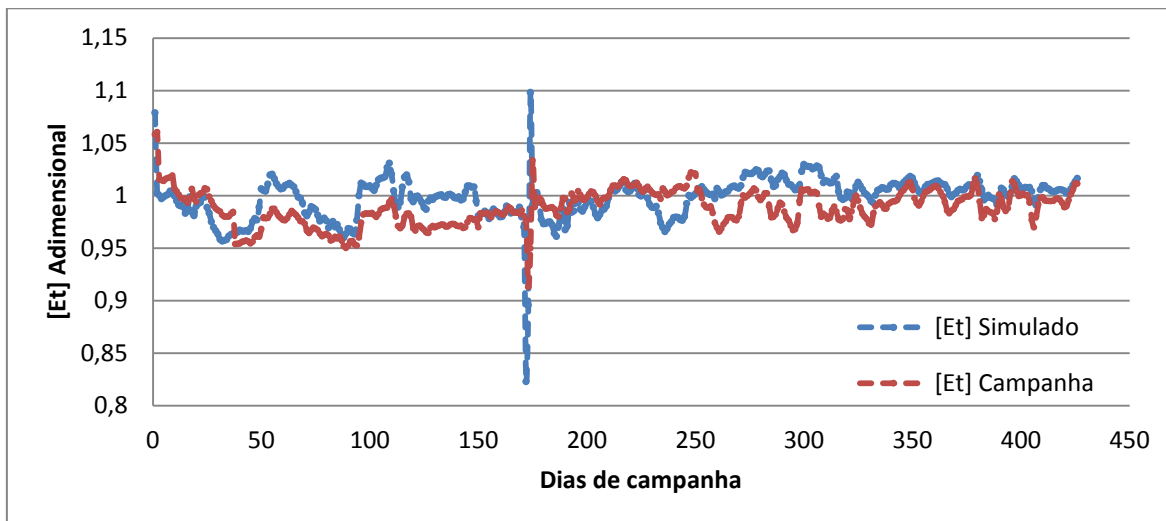


Figura 5-13: Concentração adimensional de eteno em todo o histórico de operação.

Por fim a comparação entre a temperatura obtida nas simulações e a temperatura do histórico da campanha foi realizada. A Figura 5-14 apresenta os resultados obtidos. Nota-se que o modelo reproduziu a temperatura observada no reator durante todo o período de campanha, acompanhando as tendências do reator e apresentando valores na maioria acima dos valores de campanha. O modelo apresenta uma diferença praticamente constante entre as temperaturas simulada e experimental. Este comportamento, como já explicado, pode estar relacionado aos calores de reação considerados, assim como a possíveis perdas de calor.

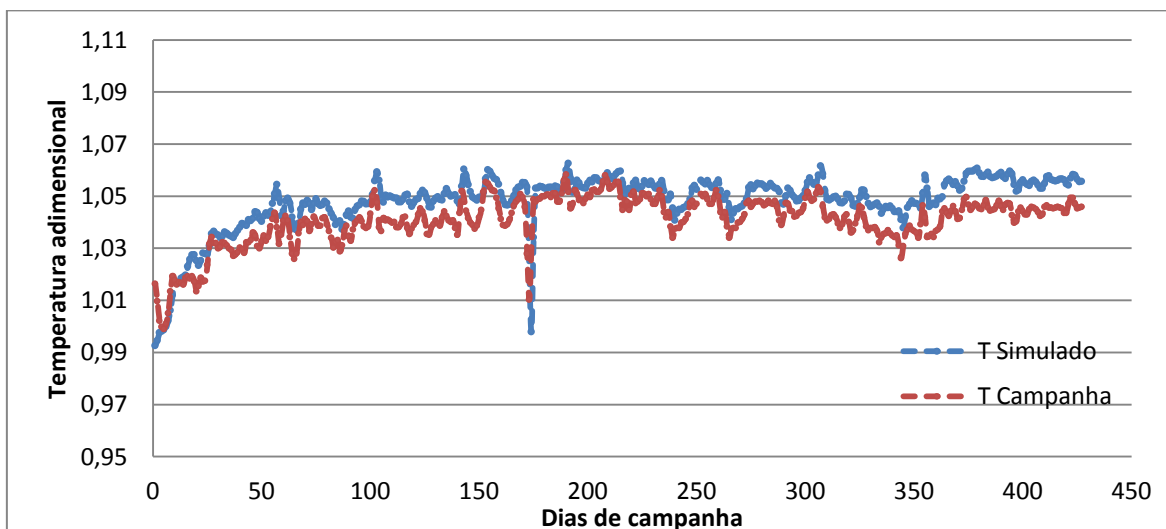


Figura 5-14: Temperatura em todo o histórico de operação.

Os parâmetros estimados durante a simulação da campanha completa foram novamente os de  $k_0$  das reações de hidrogenação. O valor de  $k_0$  apresentado na Tabela 7, corresponde ao valor estimado que melhor aproximou a resposta do modelo ao histórico da planta. Ao se compara o valor de  $k_0$  com os anteriores percebe-se que ele apresenta a mesma ordem de grandeza. Este valor apresenta um valor menor do que os  $k_0$  obtidos nas estimações iniciais da campanha, porém apresenta um valor maior do que o  $k_0$  obtido na simulação de 10% da campanha. Este comportamento pode ser explicado pelo fato das duas estimações terem sido feitas com o mesmo intervalo de campanha, variando-se somente o número de pontos considerados.

<b>Reação considerada</b>	<b>Constante pré-exponencial <math>k_0[\frac{m^3}{kmol h}]</math></b>
Hidrogenação de acetileno	$6,825 \times 10^6$
Hidrogenação de eteno	$2,520 \times 10^6$

Tabela 7: Valores estimados de  $k_0$  para campanha completa do reator.

Os valores de  $k_0$  estimados nas campanhas do reator diminuíram a medida que se foram considerados os pontos próximos ao final do histórico. Isto pode ser um indício de o catalisador considerado sofre efeito de desativação. Simulações para considerando a taxa de desativação foram realizadas, porém não resultaram em melhores aproximações do modelo. Os modelos que consideravam a desativação acarretaram em um aumento no tempo de simulação sem melhorar os resultados. Portanto optou-se por não utilizar expressões para a taxa de desativação.

## 6 Conclusões e Trabalhos Futuros

Pela observação dos aspectos analisados neste trabalho, conclui-se que foi possível desenvolver um modelo capaz de reproduzir os resultados de campanha do reator. Pode-se perceber ao longo das estimações que o modelo possui precisão suficiente para ser utilizado na indústria. Além disso, as dinâmicas predominantes do reator foram identificadas, sendo as reações de hidrogenação do acetileno e do eteno as mais impactantes no comportamento do reator. A ferramenta de estimação do EMSO permitiu que se estimassem os valores de  $k_0$  que melhor ajustavam a resposta do modelo aos pontos experimentais. Analisando somente os valores de  $k_0$  obtidos percebe-se que este valor diminuiu ao decorrer da campanha considerada. Esta diminuição pode estar relacionada à desativação do catalisador. Equações que expressassem a desativação do catalisador foram implementadas, porém sua utilização não trouxe melhoras significativas nos resultados obtidos e acarretaram em dificuldades adicionais na simulação do modelo.

Trabalhos futuros sobre este sistemas podem envolver a implementação de cinéticas de reação que levem em consideração a concentração de outros componentes na mistura. Por exemplo o monóxido de carbono possui uma grande influencia sobre as taxas das reações químicas, sua consideração na cinética da reação poderia trazer melhores resultados. Outra modificação que poderia agregar ao modelo é a inclusão de cinéticas para as reações paralelas que ocorrem no reator. Estas reações ocorrem em baixas taxas quando comparadas as reações do acetileno e do eteno, porém sua simulação poderia ajudar na melhor compreensão e controle destas reações. Por fim um trabalho futuro que pode ser realizado é a aplicação do modelo nos três leitos catalíticos. Com esta aplicação seria possível simular o sistema de remoção como um todo, permitindo explorar e testar novas formas de operação do sistema.

## 7 Bibliografia

- Andrade, J. E., Pan, S. S., Zaporski, J., & Melo, K. C. (1995). A indústria petroquímica-BNDES.
- Argyle, M. D., & Bartholomew, C. H. (2015). Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*, 145-269.
- Braskem. (2014). *O Setor Petroquímico: Brasil e Mundo*. . São Paulo: Braskem.
- Brittania, A. (01 de 06 de 2016). *Enciclopedia Britannica*. Fonte: <http://global.britannica.com/science/polyethylene>
- Darin, B. T., Cheung, P. T., Leger, J., Zisman, S. A., Bergmeister, J. J., & Delzer, G. A. (2001). Chemicals Influencing the activity of palladium-based Catalysts for the Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in Acetylene converters. *13th ethylene producers Conference* (p. 21). Chevron Phillips Chemical Company.
- Fogler, H. S. (2008). *Elements of Chemical reaction engineering*. Prentice-Hall India.
- Gobbo, R., Soares, R. P., Lansarin, M. A., Secchi, A. R., & Ferreira, J. M. (2004). Modeling, Simulation and optimization of a front-end system for acetylene hydrogenation reactors. *Brazilian Journal of chemical Engineering*, 545-556.
- Kniel, L., Winter, O., & Stork, K. (1980). *Ethylene: Keystone to the Petrochemical Industry*. Nova Iorque: Marcel Dekker Inc.
- Kurukchi, S., & Wines, T. (2007). A comparison of separation methods for Green Oil in ethylene production. *Hydrocarbon Asia refining, Gas Processing and Petrochemical Business magazine*, 47-56.
- Lee, S. H. (2004). Partial Catalytic Hydrogenation of acetylene in ethylene production. *Chemical & Biomolecular Engineering*, 9.
- Mansoornejad, B., Mostoufi, N., & Jalali-Farahani, J. F. (2008). A hybrid GA-SQP optimization technique for determination of kinetic parameters of hydrogenation reaction. *Computers & Chemical Engineering*, 1447-1455.
- Miller, S. A. (1965). *Acetylene: Its properties, Manufacture and Uses*. Londres: Ernest Benn Ltd.
- Mohundro, E. L. (2003). Overview on C2 and C3 Selective Hydrogenation in Ethylene Plants. *American Institute of Chemical Engineers 15th Ethylene Produces Conference*, (pp. 531-553). New Orleans.
- NIST, C. W. (s.d.). Fonte: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74851&Units=SI&Mask=8#Thermo-React>
- NIST, C. W. (s.d.). [www.webbook.nist.gov](http://www.webbook.nist.gov). Acesso em 20 de 05 de 2016, disponível em <http://webbook.nist.gov/chemistry/http://kinetics.nist.gov/kinetics/ReactionSearch;jsessionid=A4F10670F9444B815773B99857E3B460?r0=74862&r1=1333740&r2=0&r3=0&r4=0&p0=74851&p1=0&p2=0&p3=0&p4=0&expandResults=true&>
- Pachulski, A., Schödel, R., & Claus, P. (2012). Kinetics and reactor modeling of a Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during selective hydrogenation of ethyne. *Applied catalyst A*, 107-10.

- 
- Pachulski, A., Schödel, R., & Claus, P. (2012). Kinetics and reactor modeling of a Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during selective hydrogenation of ethyne. *Applied Catalysis A*, 445-456.
- Ravanchi, M. T., Sahebdehfar, S., & Fard, M. R. (2016). Influence of Support Structural Characteristics on Long-term Performance of Pd-Ag /  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Tail-end Acetylene Selective Hydrogenation. *Int. J. Chemical reaction engineer*, 1-12.
- Sam, K. (2014). Ethylene Production by Naphtha Cracking Technology. *Inclusive Science and Engineering*.
- York, U. o. (7 de 9 de 2014). *The essential Chemical Industry online*. Acesso em 10 de 04 de 2016, disponível em <http://www.essentialchemicalindustry.org/processes/cracking-isomerisation-and-reforming.html>