



Influência da vazão de água na taxa de corrosão dos condensadores de uma coluna de produção de propeno

Christlaine do Valle Vieira

Projeto Final de Curso

Orientadora

Prof. Heloisa Lajas Sanches, D.Sc.

Fevereiro de 2020

INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE ÁGUA NA TAXA DE CORROSÃO DOS CONDENSADORES DE UMA COLUNA DE PRODUÇÃO DE PROPENO

Christlaine do Valle Vieira

Projeto Final de Curso submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Karina Moita de Almeida, D.Sc

Afonso Carlos da Silva Mello, D.Eng.

Orientado por:

Heloisa Lajas Sanches, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2020

Ficha Catalográfica

Vieira, Chrislaine V.

Influência da vazão de água na taxa de corrosão dos condensadores de uma coluna de produção de propeno. / Chrislaine do Valle Vieira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

ix, 45 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadoras: Heloisa Lajas Sanches.

1. Simulação de processos. 2. Água de resfriamento. 3. Corrosão. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Heloisa Lajas Sanches. I. Influência da vazão de água na taxa de corrosão dos condensadores de uma coluna de produção de propeno.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a toda minha família que de longe sempre me motivaram e estiveram ao meu lado e comemorando cada vitória. Em especial ao meu companheiro André, minha mãe Cristina, meu pai Júlio e minhas irmãs, Christiane e Juliane e minha avó Maria Ferreira por terem acreditado em meus sonhos me dando apoio incondicional mesmo que a distância!

Agradeço a Deus que me deu forças nessa longa e árdua caminhada que trilhei na UFRJ.

Ao Afonso Mello por me ensinar sobre a importância da Engenharia química na indústria sempre está disposto a me ajudar e me proporcionar esse desafio que se transformou na minha monografia.

A minha orientadora, Heloísa Sanches, que acreditou na minha ideia, e me deu todo o suporte para chegar até aqui.

Agradeço ao Raphael Mello e ao Filipe Araújo que me ajudaram durante todo o processo da realização da simulação.

Às amigas e aos amigos que durante esses seis anos sempre me deram suporte para prosseguir no meu objetivo com uma palavra de consolo, um conselho e um sorriso no rosto. Obrigada por todas as conversas, desabafos e diversão que vocês me proporcionaram!

Por fim agradeço a oportunidade que o SISU me proporcionou de cursar engenharia química na UFRJ e desfrutar de todo o conhecimento, aprendizado e oportunidade que pude receber da Escola de Química.

Resumo do Projeto Final de Curso submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE ÁGUA NA TAXA DE CORROSÃO DOS CONDENSADORES DE UMA COLUNA DE PRODUÇÃO DE PROPENO.

Christlaine do Valle Vieira

Fevereiro, 2020

Orientadoras: Prof. Heloisa Lajas Sanches, D.Sc.

O desgaste nos tubos de trocadores de calor é um problema comum na indústria de petróleo e gás, bem como na indústria petroquímica mundial. A corrosão e a incrustação devido a água de resfriamento estão intimamente ligadas às variáveis críticas de operação da unidade como temperatura do fluido, composição e vazão da água, tipo de sistema de resfriamento, oxigênio dissolvido e velocidade do fluido. Neste estudo, foram realizadas simulações do comportamento de uma coluna de destilação para separação propano-propeno, a fim de analisar a relação entre a pressão de operação no topo da coluna e a vazão de água de resfriamento nos condensadores. Além disso, foram avaliados através de correlações empíricas os efeitos da velocidade de escoamento da água de resfriamento para a taxa de corrosão dos tubos desses condensadores. As simulações foram realizadas no simulador ASPEN PLUS e utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson para os cálculos relativos ao equilíbrio de fases. Este modelo termodinâmico mostrou-se adequado para a descrição do sistema, uma vez que os valores das variáveis simuladas ficaram próximos dos dados de projeto. Os resultados mostraram que à medida que a pressão de operação diminui, a vazão e a velocidade do escoamento da água de resfriamento aumentam nos condensadores. A taxa de corrosão atingiu seu valor mínimo quando a pressão de operação na corrente de topo foi igual a 18,2 kgf/cm² e a velocidade da água de resfriamento nos tubos do condensador foi 1,52 m/s. Portanto, conclui-se que a torre de destilação consegue operar em pressões abaixo da atual (20,2 kgf/cm²) sem perder a especificação de produto de topo e com isso. Essa alteração na operação possibilita uma maior velocidade de escoamento de água de resfriamento nos tubos dos condensadores e uma menor taxa de corrosão.

INDÍCE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. PROPENO.....	4
2.1.1. Produção de propeno	5
2.2. DESTILAÇÃO.....	6
2.2.1. Superfracionamento	8
2.2.2. Equilíbrio líquido-vapor e modelos termodinâmicos	9
2.3. ÁGUA DE RESFRIAMENTO	11
2.4. CORROSÃO EM TROCADORES DE CALOR.....	13
2.4.1. Método de avaliação de corrosão em trocadores de calor	17
3. METODOLOGIA	19
3.1. SIMULAÇÃO	22
3.1.1. Seleção do modelo termodinâmico para a simulação de projeto	23
3.1.2. Definição do <i>template</i> e das correntes	24
3.1.3. Especificações.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1. AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE PRESSÃO	27
4.2. AVALIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO	31
5. CONCLUSÕES	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1- Esquema de operação da fracionadora de propeno.....	3
Figura 2.1- Produção Nacional e exportação de propeno.....	4
Figura 2.2- Rotas de obtenção de propeno.	5
Figura 2.3- Desenho esquemático de uma torre de destilação.	7
Figura 2.4 - Fluxograma simplificado de um sistema aberto sem recirculação de água	12
Figura 2.5 - Fluxograma simplificado de um sistema aberto com recirculação de água	12
Figura 2.6- Fluxograma simplificado de um sistema fechado com recirculação de água	13
Figura 2.7 - Desenho esquemático de formas de corrosão.	15
Figura 3.1 - Sistema de separação propano-propeno.....	19
Figura 3.2- Vazão de AGR condensador 1.....	21
Figura 3.3- Vazão de AGR condensador 2.....	21
Figura 3.4- Fluxograma da ordem de eleição do método termodinâmico.....	23
Figura 3.5- Tela da simulação da fracionadora de propeno em ASPEN PLUS V10.	25
Figura 4.1 - Curva da relação entre pressão e temperatura da corrente de topo.....	28
Figura 4.2- Curva de entalpia do propeno	29
Figura 4.3 - Relação entre vazão e velocidade de AGR em diferentes pressões.....	30

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Graus de pureza exigidas para o propeno de acordo com a aplicabilidade... 5	5
Tabela 2.2 - Dados operacionais de separação de binários. 8	8
Tabela 2.3 - Especificação dos Parâmetros das Equações de Estado..... 11	11
Tabela 2.4- Velocidades recomendadas para água de escoamento em tubulações 16	16
Tabela 2.5 - Valores de F_T em diversas temperaturas. 18	18
Tabela 3.1- Características físico química da água de resfriamento. 22	22
Tabela 4.1 – Distribuição dos erros percentuais das correntes da simulação..... 27	27
Tabela 4.2 – Pressões, temperaturas e composições das simulações. 28	28
Tabela 4.3- Resultados da simulação para a AGR e a QW. 29	29
Tabela 4.4 - Valores calculados de CR em diferentes velocidades e temperaturas..... 31	31

LISTA DE ABREVIATURAS/SIGLAS

ABRACO	Associação brasileira de corrosão
AGR	Água de resfriamento
C3	Compostos orgânicos com 3 carbonos (propeno, propano, metil acetileno e propadieno)
CR	Taxa de corrosão final
CR _B	Taxa de corrosão básica
EPDMO	Borracha etileno-propileno-dieno
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FCC	Craqueamento fluido catalítico
F _T	Correção de temperatura da taxa de corrosão
F _V	Correção de velocidade da taxa de corrosão
ICZ	Instituto de Metais não Ferrosos
IMPO	<i>Industrial Maintenance & Plant Operations</i>
ÍRIS	Sistema de Inspeção por Rotação Interna
MAPD	Metil acetileno e Propadieno
MIC	Corrosão induzida microbiologicamente
PR	Equação cúbica de Peng-Robinson
PVT	Pressão-volume-temperatura
QW	Água de <i>quench</i>
SKR	Equação cúbica de Soave e Redlich-Kwong
ZSM-5	Zeólita

1. INTRODUÇÃO

O trocador de calor desempenha um papel importante na indústria química e de petróleo, sendo implementado para fins de aquecimento e resfriamento de fluidos industriais de processo de larga escala. O equipamento é um projeto dinâmico que pode ser personalizado para qualquer processo industrial, dependendo da pressão, temperatura, densidade, tipo de fluido, velocidade de escoamento, viscosidade, composição química e muitas outras propriedades termodinâmicas.

Devido a essa ampla utilização os trocadores de calor são imprescindíveis para o processo e sua queda de performance e eficiência contribui para aumento da frequência de manutenção, aumento de utilização de utilidades como água, energia elétrica e combustíveis até a diminuição da produção, resultando sempre em aumento de custos operacionais. Um dos principais motivos pelos quais os trocadores de calor tenham baixo desempenho é a incrustação, definida como a deposição de partículas nas paredes da troca térmica.

Uma grande parcela das indústrias petroquímicas sofre com os efeitos de incrustações e corrosões e os trocadores de calor são os equipamentos de processo mais afetados pelo problema da deposição que limitam o seu desempenho. Nestes equipamentos, a incrustação pode ser percebida através do aumento da perda de carga, como consequência da redução do diâmetro interno dos tubos por onde escoam o fluido e pelo aumento da resistência de troca térmica, provocado pela adição de uma camada de incrustação. A corrosão do trocador de calor pode ocorrer dependendo dos depósitos de incrustações envolvidos, que geralmente podem ser ocultados pela própria camada de incrustações. Isso reduz a vida útil do trocador de calor e pode resultar em problemas operacionais (VALLE, 2012).

Como diagnóstico dos problemas de baixa eficiência em trocadores de calor por deposições é necessário verificar o histórico operacional do trocador, se existem desvios de condições de projeto, se existem períodos de operação em que os fluxos de fluidos são inferiores ao do projeto. Pois trocadores de calor poderão ter uma deposição mais rápida tanto em baixas quanto em altas velocidades, sendo necessária assim a operação em velocidades medianas (GULLEY, 1996).

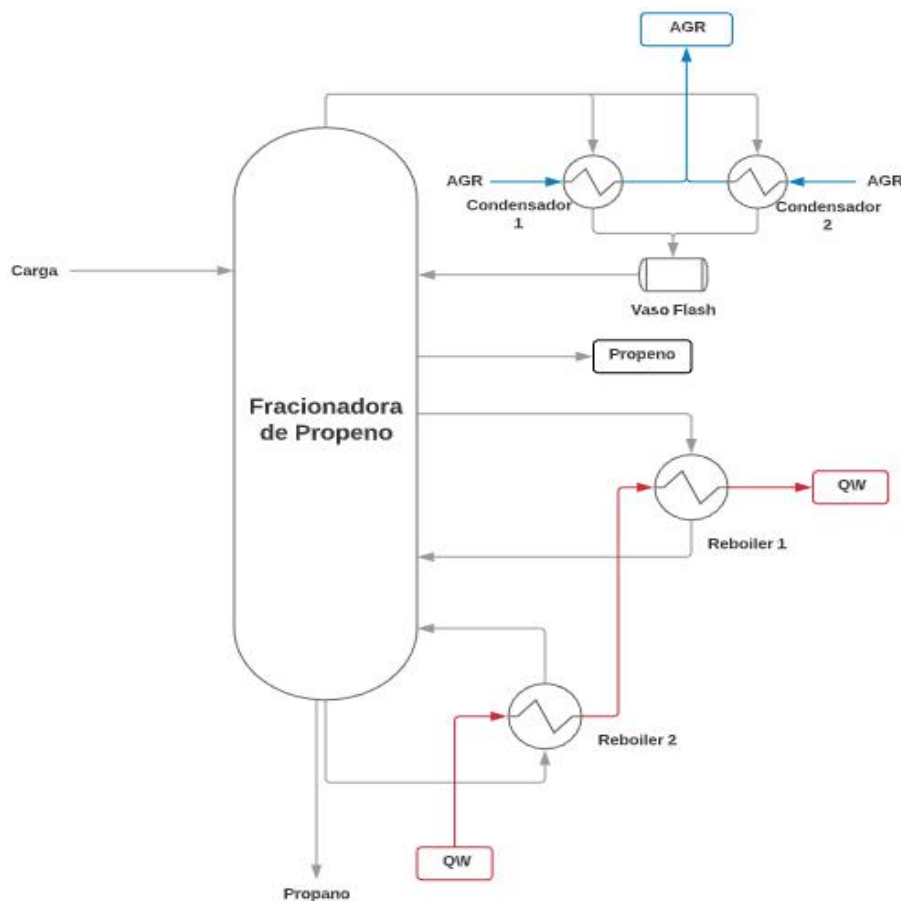
Existem diferentes métodos de controle de incrustações. Uma forma de mitigar a formação de depósitos é o aumento da velocidade de escoamento, pois com isso ocorre aumento da turbulência que tem como função retardar as tendências de incrustação que, afetam o desempenho do trocador de calor e impedem o escoamento de fluidos (VALLE, 2012). Uma outra maneira de mitigação é a limpeza com o equipamento parado, no qual pode ser realizada através do hidrojateamento em alta pressão, com vapor ou com utilização de produtos químicos como tensoativos, inibidores de corrosão, antioxidantes e ácidos e bases (STEINHAGEN et al, 2009). Em alguns casos, a limpeza é feita com o equipamento em operação, através de injeção de produtos químicos que possibilitam o deslocamento ou a solubilização dos depósitos, que inibem as incrustações e corrosão (IMPO, 2013). Podem ser realizados tratamentos da água de resfriamento com o intuito de diminuir a concentrações de íons e partículas que possibilitam a deposição, e mudanças nas condições de operação do processo.

Novas tecnologias estão sendo estudadas para mitigar a formação de deposições, como trocadores de calor de leito fluidizado onde partículas de diferentes materiais e formas são transportados para cima através dos tubos verticais do trocador de calor, juntamente com o líquido incrustante. Outra tecnologia é a de projéteis limpadores como esponjas e arames escovados, que são impulsionados através dos tubos do trocador de calor para remover os depósitos durante o estágio inicial de formação (STEINHAGEN et al, 2009). O tipo de técnica utilizada depende do depósito formado, do equipamento a ser limpo e dos custos associados ao processo.

Esse trabalho foi desenvolvido com o objetivo de analisar a influência das condições operacionais da coluna de destilação sobre a vazão de água de resfriamento (AGR) numa planta industrial a fim, de se analisar a relação entre a ocorrência de corrosão nos tubos do trocador de calor com a velocidade de escoamento do fluído. O sistema a ser estudado é a separação de propano-propeno realizada por destilação fracionada. Essa torre trabalha com dois condensadores em paralelos, devido à alta taxa de refluxo necessária para garantir a especificação do propeno produto. A operação desta torre de separação propano-propeno causa problemas de corrosão no lado da AGR dos condensadores, em virtude do tipo de controle adotado originalmente nessa coluna, o qual atua controlando a pressão de topo da coluna através do controle da vazão de AGR que alimenta esses dois condensadores, sendo assim controla a taxa de condensação e a temperatura de saída do fluído de processo. Por isso esses condensadores operam com

baixa vazão de AGR nos tubos, o que acarreta uma baixa velocidade de escoamento e formação de depósitos neles. Um desses condensadores está com 210 tubos fechados com *plugs* desde 2017, o que equivale a 5,72% da quantidade de tubos do feixe do trocador que é de 3668 tubos. Esse feixe foi condenado pela inspeção e assim foi recomendado a sua troca no último ensaio de ÍRIS realizado em 2017. Contudo, quando ocorrer a troca desse condensador se a condição do processo não for alterada o novo trocador de calor também terá a sua campanha afetada por incrustação e corrosão. Como solução do problema apresentado, é proposto um estudo da redução da pressão de operação da torre para aumentar a vazão nos condensadores através de simulação. O esquema do funcionamento do sistema é apresentado na Figura 1.1.

Figura 1.1- Esquema de operação da fracionadora de propeno.



Fonte: Elaboração da Autora.

1.1. OBJETIVOS

Com o exposto, o presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência das condições de operação da coluna sobre a corrosão dos condensadores, utilizando o ASPEN PLUS. E os objetivos específicos que devem ser alcançados são:

- Realizar diversas simulações da unidade de separação com pressões diferentes e verificar sua influência sobre a vazão de água de resfriamento;
- Analisar a influência da vazão de água sobre a corrosão dos tubos dos condensadores;
- Verificar em que pressão de operação a taxa de corrosão é mínima, sendo também mantida a especificação do produto;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PROPENO

O propeno é um petroquímico básico principalmente utilizado na fabricação de polímeros. Ele pode ser obtido tanto nas centrais petroquímicas quanto nas refinarias de petróleo (EPE, 2018)

O propeno é uma das principais matérias-primas para a indústria petroquímica de segunda geração. No Brasil, esse petroquímico é carga para a produção de polipropileno, ácido acrílico, óxido de propeno, acrilonitrila, oxoalcoois e borracha EPDM. Na Figura 2.1 é possível verificar a produção de propileno no Brasil de 2010 a 2017 (EPE, 2018).

Figura 2.1- Produção Nacional e exportação de propeno.



Fonte: EPE, 2018.

O propeno é o segundo produto em importância como derivado petroquímico e é comercializado com diferentes graus de pureza de acordo com a sua utilização, conforme Tabela 2.1. Em 2010, a divisão de mercado para as diferentes qualidades do propeno, ao

nível mundial, ocorreu na proporção de: Grau Polímero (67%); Grau Químico (24%) e Grau Refinaria (9%) (LEITE, 2013).

Tabela 2.1- Graus de pureza exigidos para o propeno de acordo com a aplicabilidade.

Grau de Pureza	Pureza %v	Utilização
Refinaria	50-70%	Cumeno e álcool isopropílico
Químico	92-96%	Acrilonitrila, oxo álcoois, óxido de propeno, cumeno, álcool isopropílico e ácido nítrico
Polímero	> 99,5%	Polipropileno e elastômeros eteno-propeno

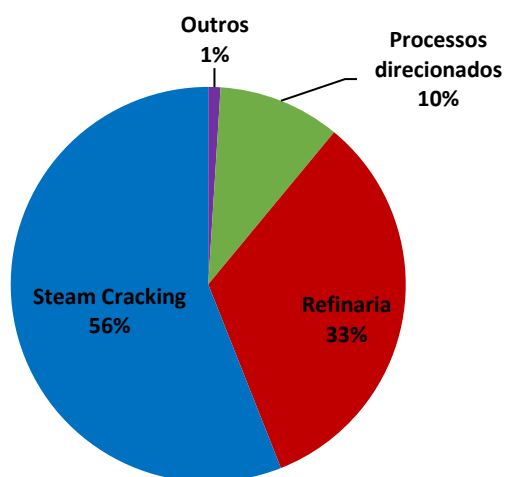
Fonte: autoria própria com informações de ANTUNES (2007)

2.1.1. Produção de propeno

O processo de craqueamento a vapor (*Steam Cracker*) é a rota mais importante de produção de propeno. Além disso, os produtos petroquímicos podem ser obtidos a partir do refino, das unidades convencionais de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) e de suas versões para produção de olefinas leves. A contribuição de processos direcionados a produção de propeno como a desidrogenação de propano e metátese de eteno e propeno ainda é reduzida (LEITE, 2013). Na Figura 2.2 pode se observar a distribuição da produção de propeno nas rotas tecnológicas empregadas a nível mundial em 2011.

Figura 2.2- Rotas de obtenção de propeno.

Fontes de Suprimento de Propeno - 2011



Fonte: LEITE, 2013.

O propeno é o coproduto mais importante do craqueamento térmico à vapor. Esse processo envolve reações de quebra de ligação e formação de ligações duplas, sendo

assim é necessária uma grande quantidade de energia. As condições operacionais são de temperaturas elevadas entre 750 °C e 900 °C; pressão baixa, um pouco acima da pressão atmosférica; tempo de residência nos fornos de pirólise entre 0,1 a 0,5 segundo e presença de vapor de água a fim de favorecer a quebra de moléculas de nafta e/ou gás natural com o objetivo específico da geração de olefinas leves e diminuir a formação de coque.

A unidade de FCC, é a segunda rota mais utilizada na obtenção de propeno sendo utilizada em refinarias. É possível, através da alteração das variáveis operacionais da unidade ou do catalisador, direcionar a produção para as demandas de mercado, gerando maior lucratividade (RANGEL, 2016). O processo consiste em utilizar o gasóleo proveniente da destilação à vácuo como matéria prima num reator com catalisador zeólita, a temperaturas em torno de 500 - 550 °C e pressões variando de 1 a 3 bar. O uso de aditivos contendo ZSM-5 aumenta o rendimento do processo em olefinas leves.

2.2. DESTILAÇÃO

A destilação é a operação unitária mais utilizada no setor petroquímico para a separação de produtos. Esse processo é baseado na diferença de volatilidade entre os componentes da mistura a ser separada. A energia necessária é fornecida através de calor ao sistema. Uma mistura de dois ou mais componentes é separada em dois ou mais produtos, sendo o produto de fundo líquido e o de topo pode ser líquido, vapor ou ambos.

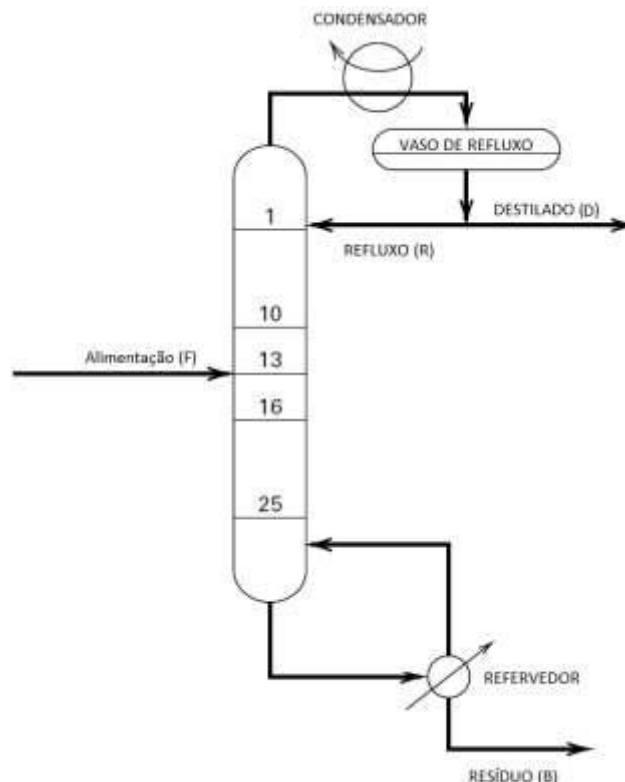
Para que a separação seja efetiva em uma coluna é necessário que uma segunda fase seja formada no equipamento. Por conta da diferença de densidade entre as fases líquida e vapor, cria-se na coluna um fluxo contracorrente natural, no qual o líquido desce enquanto o vapor sobe pela coluna. Esse tipo de fluxo permite uma maior área de contato entre as fases e de acordo com as volatilidades de cada componente eles se particionam entre as duas fases presentes no sistema (RANGEL, 2016).

Torre de destilação é o equipamento que promove a transferência de massa e calor entre correntes líquidas e de vapor. Esta é constituída por um recipiente cilíndrico onde circulam vapor e líquido em contracorrente entre os dispositivos internos que podem ser pratos (perfurados, valvulados ou com borbulhadores), recheios (randômicos ou estruturados) ou chicanas e devem realizar essas tarefas com o mínimo de energia e custo (CALDAS, J.N, et al.2007).

No topo da coluna existe, um condensador que esfria e condensa o vapor proveniente da coluna. Após o trocador de calor existe um vaso de separação mecânica do líquido e do vapor. Parte do condensado, designado por refluxo (R), é reenviado para o prato superior da coluna e a outra parte do condensado é a corrente produzida no topo, que deixa a coluna chamado de Destilado (D).

Na base da coluna encontra-se um refeedor que vaporiza parte da corrente de líquido da base, para o prato inferior, onde entra sob a forma de vapor. Os vapores formados serão a fonte de calor para a coluna, permitindo a revaporização dos componentes mais leves do líquido que descem para a seção inferior, promovendo preferencialmente a consequente condensação dos componentes mais pesados deste vapor (BRASIL, 2010). A corrente retirada na base da coluna designa-se por Resíduo (B) é o produto de fundo da coluna. Na Figura 2.3 encontra-se esquematizado uma coluna de destilação.

Figura 2.3- Desenho esquemático de uma torre de destilação.



Fonte: Adaptado de SEADER et al, 2010.

Uma variável importante para garantir que se tenha uma boa recuperação do produto desejado de topo é a razão de refluxo, denominada como razão entre a corrente

de refluxo (R), que retorna a coluna e o destilado (D), corrente de produto que sai do sistema. A maioria das colunas são projetadas para operarem com razões de refluxo entre 1,1 a 1,5 da razão de refluxo mínima. Na Tabela 2.2 estão apresentados alguns dados de operação de torres de destilação para separação de binários.

Tabela 2.2 - Dados operacionais de separação de binários.

Mistura Binária	Média da volatilidade relativa	Número de pratos	Pressão de operação típica (psia)	Fator operacional da Razão de Refluxo
o-xileno / m-xileno	1,17	130	15	1,12
isobutano / n-butano	1,35	100	100	1,15
propeno / propano	1,4	138	280	1,06
eteno / etano	1,87	73	230	1,07
benzeno / tolueno	3,09	34	15	1,15

Fonte: Adaptado de Seader et al, 2010.

Devido ao propano e propileno terem o tamanho molecular e propriedades físicas semelhantes, sua separação é desafiadora. Esta separação é realizada principalmente em uma coluna de destilação com 150-200 bandejas, com uma taxa de refluxo alta quanto 10-20 e em uma pressão de cerca 16-26 atm. O processo requer alto custo de capital e alto consumo de energia. Para maximizar o lucro, à medida que os preços da energia aumentam, a eficiência energética juntamente com otimizar a qualidade e maximizar os rendimentos dos produtos tornaram-se importantes para os produtores (ANIEDOING & ETIM, 2017)

2.2.1. Superfracionamento

O superfracionamento é aplicado para separação de misturas líquidas por destilação com pontos de ebulição próximos. Devido à relativa volatilidade entre dois componentes estar próxima da unidade, a separação exige, portanto, um grande número de pratos teóricos e altas taxas de refluxo (SCHASCHKE, 2014).

O termo superfracionamento pode ser utilizado a uma torre de fracionamento altamente eficiente usada para separar produtos petrolíferos comuns. Por exemplo, para aumentar o rendimento do combustível do forno a nafta pesada pode ser redestilada em uma torre capaz de fazer uma melhor separação da nafta e dos componentes do óleo combustível. Este último, obtido como um produto de fundo, é desviado para o óleo combustível da fornalha. (SPEIGHT, 2006)

A destilação fracionada normalmente realizada em uma refinaria não separa completamente uma fração de petróleo de outra. Um produto se sobrepõe a outro, dependendo da eficiência do fracionamento, que por sua vez depende: do número de bandejas na torre, a quantidade de refluxo utilizada e a taxa de destilação. Querosene, por exemplo, normalmente contém uma pequena porcentagem de hidrocarbonetos que (de acordo com seus pontos de ebulição) pertencem a fração de nafta e uma pequena porcentagem que deve estar na fração de óleo gasoso. A separação completa não é necessária para os usos comuns desses materiais, mas certos materiais, como solventes para fins específicos (hexano, heptano e aromáticos), são necessários compostos essencialmente puros. Como ocorrem em misturas de hidrocarbonetos, eles devem ser separados por destilação, sem sobreposição de um hidrocarboneto com outro. Isso requer altas torres eficientes de destilação fracionada, especialmente projetadas para essa finalidade e referidas como superfracionadores. Várias torres com 50 a 100 bandejas operadas com uma alta taxa de refluxo podem ser necessárias para separar um único composto com a pureza necessária (SPEIGHT, 2006).

A obtenção do propeno a partir de misturas propano/propeno é de grande interesse para a indústria petroquímica, pois representa o maior custo na produção desta olefina. Devido a baixa volatilidade relativa desses dois compostos para obter o propeno com alta pureza para ser utilizado na produção de polipropileno é necessário um superfracionamento. Como é necessária uma alta taxa de refluxo, no processo analisado a vazão de topo composta em vapor de propeno é resfriada e condensada em dois condensadores em paralelos. O fluido frio utilizado nesses trocadores de calor é água de resfriamento, que devido a utilidade dela não é necessária ser pura. Esse fluido contém uma concentração de íon e sólidos dissolvidos que quando utilizadas com uma baixa vazão de escoamento pode provocar deposição e corrosão no trocador.

2.2.2. Equilíbrio líquido-vapor e modelos termodinâmicos

Para estudar o processo de destilação é importante conhecermos as propriedades termodinâmicas dos compostos e do sistema. Existem várias funções de estado que ajudam a entender o fenômeno e avaliar o processo de forma matemática. As funções de estado descrevem a condição momentânea de um sistema termodinâmico. Independentemente do caminho que o sistema segue para ir de um estado para outro, a

mudança total de qualquer variável de estado será a mesma (SMITCH & ABBOTT, 2007).

Para representar o comportamento PVT de líquidos e vapores, a equação precisa abranger uma larga faixa de temperatura e pressão, e para evitar muita complexidade de cálculos elas devem ser simples. As equações cúbicas são as mais simples para representar comportamentos de líquidos e gases (SMITCH & ABBOTT, 2007).

A primeira equação cúbica proposta foi por Van Der Waals em 1873 (SMITCH & ABBOTT, 2007), que é representada na Equação 3.1.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.1)$$

Onde: a e b são constantes positivas, T é a temperatura,
P é a pressão e V é o volume específico.

Equações de estado cúbicas possuem três raízes para o volume, das quais duas podem ser complexas. Os valores de V com significado físico são sempre reais, positivos e maiores do que os da constante b.

A partir da equação de Van der Waals, as equações de Redlich–Kwong (RK), Soave de Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) foram propostas baseadas nela. Um modelo genérico, válido para todas as funções cúbicas e para todos os gases e líquido pode ser descrito em função da compressibilidade (Z) e é apresentado nas equações a seguir (SMITCH & ABBOTT, 2007). Além disso, os valores das constantes utilizadas em cada método podem ser verificados na Tabela 3.

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z-\beta}{(Z+\epsilon\beta)(Z+\sigma\beta)} \quad (3.2)$$

$$\beta = \Omega \frac{Pr}{Tr} \quad (3.3)$$

$$q = \frac{\Psi\alpha(Tr)}{\Omega Tr} \quad (3.4)$$

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad (3.5)$$

Tabela 2.3 - Especificação dos Parâmetros das Equações de Estado.

Eq. de Estado	$\alpha(\text{Tr})$	Σ	E	Ω	ψ	Zc
vdW (1873)	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK (1949)	$\text{Tr}^{-1/2}$	1	0	0,08664	0,42748	1/3
SRK (1972)	$\alpha_{\text{SRK}}(\text{Tr}; \omega)^*$	1	0	0,08664	0,42748	1/3
PR (1976)	$\alpha_{\text{PR}}(\text{Tr}; \omega)^{**}$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0,0778	0,45724	0,30740

$$\alpha_{\text{SRK}}(\text{Tr}; \omega)^* = [1 + (0,480 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2) (1 - \text{Tr}^{1/2})]^2$$

$$\alpha_{\text{PR}}(\text{Tr}; \omega)^{**} = [1 + (0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2) (1 - \text{Tr}^{1/2})]^2$$

Fonte: SMITCH & ABBOTT, 2007.

2.3. ÁGUA DE RESFRIAMENTO

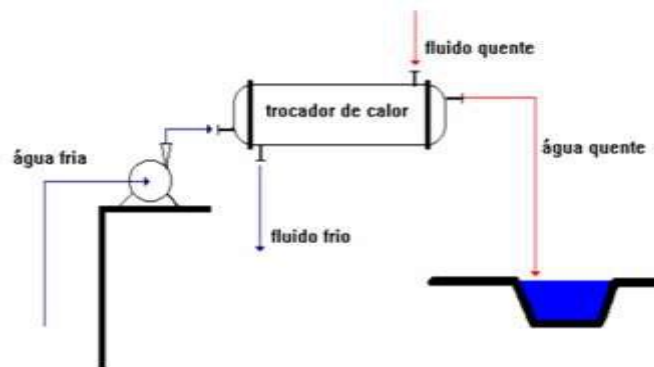
A água é amplamente utilizada em vários processos como agente de resfriamento. Além de sua abundância em nosso planeta, a água apresenta um calor específico relativamente elevado, tornando-a própria para as operações de resfriamento.

O tratamento de água industrial realizado a fim de se obter água de resfriamento pode envolver uma série de operações para torná-la adequada ao sistema em que será utilizada de modo a proteger os trocadores e linhas, usuários de água de resfriamento. Entre essas operações estão clarificação, cloração, controles de pH e microbiológico, adição de inibidores de corrosão e agentes antiincrustantes ou dispersantes, abrandamento ou desmineralização e monitoração usualmente feita com cupons de corrosão ou cupom de incrustação (GENTIL, 1996).

O sistema de resfriamento da água de uma indústria pode ser de 3 tipos diferentes:

- Sistema aberto sem recirculação de água (Figura 2.4): utiliza água de fontes próximas, em altas vazões, a qual após absorver o calor latente do vapor, é devolvida ao corpo de água em temperatura acima daquela em que a água foi captada. O resfriamento ocorre lentamente pois o calor é dissipado para atmosfera pelo processo natural de convecção, evaporação e radiação (SALOMON, 2003). Devido ao grande consumo de água somente indústrias localizadas junto aos grandes mananciais têm condição de usá-la. Como alternativa existem empresas que utilizam água do mar (GENTIL, 1996).

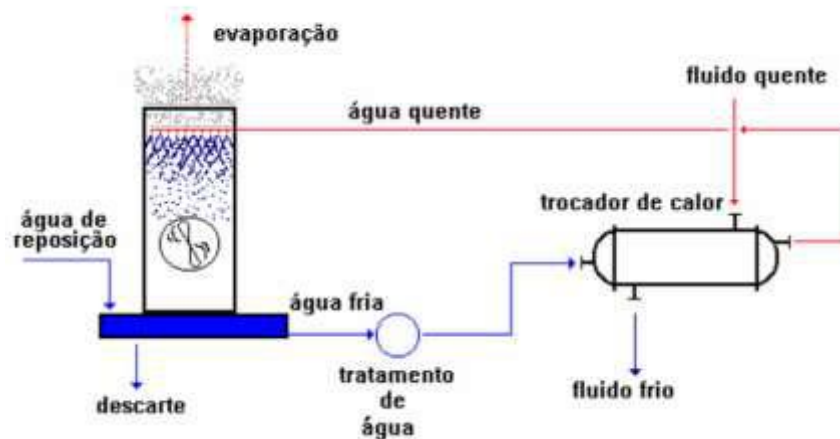
Figura 2.4 - Fluxograma simplificado de um sistema aberto sem recirculação de água



Fonte: MANCUSO, 2011.

- Sistema aberto com recirculação de água (Figura 2.5): são utilizados com a finalidade primordial de economizar água e possibilitar um tratamento adequado contra corrosão, incrustações e proliferação de microrganismos (GENTIL, 1996). Após passar pelos equipamentos de troca térmica que devem ser resfriados, a água então aquecida circula através de uma instalação para reduzir sua temperatura e tornar-se própria para o reuso (TROVATI, 2004). Quando a água quente do sistema entra em contato com o ar, um fluxo espontâneo de calor passa dessa água quente para o ar frio, mas a maior parte do calor é transferida por evaporações da água. A fim de compensar a água evaporada e os respingos, uma nova quantidade de água deverá entrar no sistema como água de reposição (GENTIL, 1996).

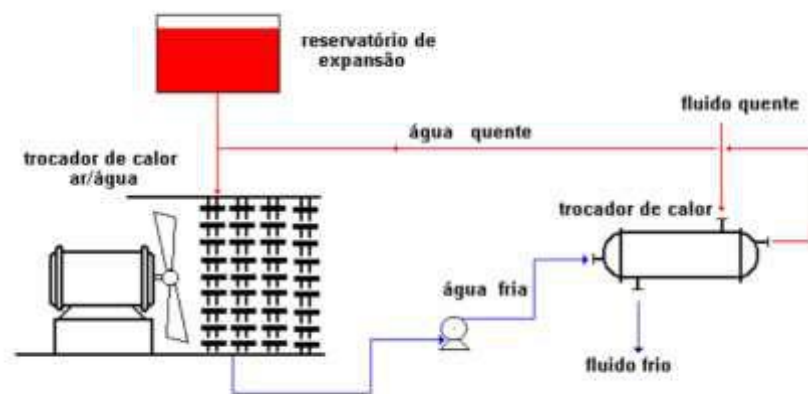
Figura 2.5 - Fluxograma simplificado de um sistema aberto com recirculação de água



Fonte: MANCUSO, 2011.

- Sistema fechado com recirculação de água (Figura 2.6): esse sistema é normalmente aplicado em processos nos quais a água deve ser mantida em temperaturas menores ou maiores do que as conseguidas pelos sistemas abertos; também é empregado em instalações pequenas e móveis (TROVATI, 2004). Neste sistema, a água não entra em contato com o fluido de resfriamento, a dissipação de calor poderá ser feita em um trocador de calor refrigerado por um gás, amônia ou *freon*, ou outro circuito de água (GENTIL, 1996).

Figura 2.6- Fluxograma simplificado de um sistema fechado com recirculação de água



Fonte: MANCUSO, 2011.

2.4. CORROSÃO EM TROCADORES DE CALOR

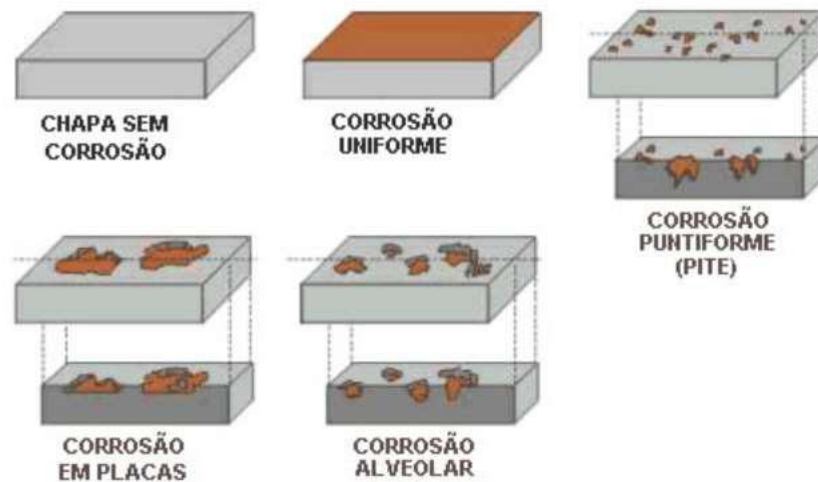
Corrosão pode ser definida como a deterioração da estrutura de um metal através de reações químicas e/ ou eletroquímicas com o ambiente em que o mesmo se encontra. Podemos dizer que a corrosão é uma forma natural dos metais voltarem ao estado original em que eram encontrados na natureza, tais como nos minérios (óxidos); isto ocorre porque, nesta forma, os metais apresentam-se da maneira mais estável possível do ponto de vista energético (TROVATI, 2004).

As formas segundo as quais a corrosão pode manifestar-se são definidas principalmente pela aparência da superfície corroída, sendo as principais:

- Corrosão uniforme: quando a corrosão se processa de modo uniforme em toda a superfície atacada. Esta forma é comum em metais que não formam películas protetoras, como resultado do ataque (ICZ, 2010);
- Corrosão por placas: quando os produtos de corrosão se formam em placas que se desprendem progressivamente. É comum em metais que formam película inicialmente protetora, mas que, ao se tornarem espessas, fraturam e perdem aderência, expondo o metal a um novo ataque (ICZ, 2010);
- Corrosão alveolar: quando o desgaste provocado pela corrosão se dá sob forma localizada, com o aspecto de crateras. É frequente em metais formadores de películas semi protetoras ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial (ICZ, 2010);
- Corrosão por pite: quando o desgaste se dá de forma muito localizada e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordas angulosas. A corrosão por pite é frequente em metais formadores de películas protetoras, em geral passivas, que, sob a ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais se tornam ativos, possibilitando corrosão muito intensa (ICZ, 2010);
- Corrosão Galvânica; este tipo de corrosão ocorre quando dois metais ou ligas estão em contato direto, em meio agressivo, e cada um destes possuem potenciais diferentes. Desta forma o metal mais nobre (catodo) tende a se proteger catodicamente e o metal menos nobre (anodo) tende a sofrer o ataque corrosivo mais intenso (FERRAZ, 2007);
- Corrosão por Aeração diferencial: este tipo de corrosão é devido a presença de depósitos porosos na superfície metálica, formados por limo bacteriano ou lama. As áreas sob o depósito que se acham menos aeradas funcionam como anodo e as áreas limpas mais aeradas como catodo. A corrosão é do tipo localizada, com o aparecimento de pites e alvéolos (GENTIL, 1996)

- Corrosão Erosão/Cavitação: este tipo de corrosão se dá principalmente em ligas macias tais como as de cobre que são frequentemente encontradas em sistemas de resfriamento de água, caso o fluido tenha uma velocidade de operação alta e contenha sólidos abrasivos podemos observar corrosão também em ligas duras. Esta forma de corrosão ocorre devido às repetidas remoções da camada protetora de óxidos da superfície metálica, ocasionando a erosão (FERRAZ, 2007).

Figura 2.7 - Desenho esquemático de formas de corrosão.



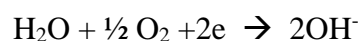
Fonte: Adaptado do ICZ, 2010.

A corrosão envolve reações de óxido-redução, ou seja, troca de elétrons. É um processo eletroquímico no qual o ânodo (espécie onde ocorre oxidação – perda de elétrons) que é consumido está separado por uma certa distância do cátodo, onde ocorre redução (ganho de elétrons). O fenômeno ocorre devido à existência de uma diferença de potencial elétrico entre estes dois locais.

O aço carbono é uma liga metálica constituído de ferro e carbono. Essa liga é muito utilizada na indústria. É amplamente reconhecido que a corrosão do aço carbono em meio água de resfriamento pode ser explicada pela seguinte reação anódica:



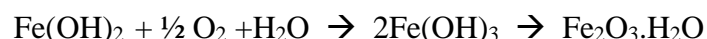
Os elétrons provenientes do ânodo fluem através do circuito, e chegam ao cátodo onde permitem que a reação catódica ocorra. Neste lado catódico existe o ganho de elétrons chamado de processo de redução.



Os íons OH^- deslocam-se através do líquido para a região anódica, onde reagem com os íons Fe^{2+} formando hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que se precipita.



O hidróxido ferroso formado é instável e, na presença de oxigênio e/ ou íons hidroxila, forma-se hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O hidróxido férrico, por sua vez, tende a se decompor em Fe_2O_3 , que é o óxido férrico, popularmente conhecido como ferrugem.



Os custos operacionais das deposições são atribuídos às despesas de manutenção para a remoção de depósitos incrustados, dos tubos retirados ou fechados o que diminui a troca térmica e a compra de novos trocadores de calor para a substituição dos antigos que possuem suas eficiências reduzidas. Os fabricantes de trocadores de calor afirmam que 15% de todos os custos de manutenção de indústrias são creditados aos trocadores de calor e desses 50% se deve a incrustações (IMPO, 2013).

A velocidade de circulação da água é importante, pois o seu acréscimo em geral aumenta a taxa de corrosão, porque pode remover as camadas de produtos de corrosão aderentes ao material metálico, que estavam retardando o processo corrosivo. O aumento da velocidade de circulação da água pode arrastar maior quantidade de oxigênio para a área catódica funcionando como agente despolarizante, acelerando, portanto, o processo corrosivo. Porém, se a velocidade da água for muito pequena, poderá ocorrer a deposição de sólidos e por conseguinte aumentará a possibilidade de corrosão por aeração diferencial (GENTIL, 1996). Devido a isso, o ideal é se trabalhar com uma velocidade de escoamento média. Na Tabela 2.4 é apresentado os limites de velocidade recomendado para o escoamento de água de resfriamento.

Tabela 2.4- Velocidades recomendadas para água de escoamento em tubulações

Materiais Metálicos	Velocidades	
	<i>Favoráveis (cm/s)</i>	<i>Limites (cm/s)</i>
Aço-carbono	120	80-180
Cobre	80	80-120
Latão do almirantado	90	80-150
Cupro-níquel 70/30	230	150-300
Aço inox - AISI-316	300	250-450

Fonte: GENTIL, 1996.

2.4.1. Método de avaliação de corrosão em trocadores de calor

A falha dos tubos do trocador de calor é um dos problemas comuns na indústria do petróleo e gás, bem como na petroquímica. Um estudo realizado por Mokhtar e Zulkifli relata que a temperatura do fluido, tipo de água e tipo de sistema de resfriamento, oxigênio dissolvido e a velocidade do fluido são os fatores críticos para ocorrência de corrosão nos tubos de um condensador através da água de resfriamento (MOKHTAR & ZULKIFLI, 2018).

O estudo realizado se concentrou na análise da relação entre corrosão/incrustação nos tubos do trocador e a velocidade de escoamento da água de resfriamento. Em velocidades muito baixas, pode ocorrer incrustação biológica ou acumulação de depósitos, promovendo ataque sob depósito ou corrosão induzida por microrganismos (MIC) (MOKHTAR & ZULKIFLI, 2018). Mesmo sem depósitos de incrustação, a baixa velocidade incentiva temperaturas mais altas do metal devido ao menor coeficiente de transferência de calor que resultam em um aumento na taxa de corrosão (VALLE, 2012). Em velocidades altas, pode ocorrer corrosão e erosão devido a turbulência do fluido (MOKHTAR & ZULKIFLI, 2018).

A equação 3.6 foi utilizada por Mokhtar e Zulkifli para determinar a taxa de corrosão. Nela a taxa básica de corrosão (CR_B), é ajustada pela temperatura e velocidade de escoamento para calcular a taxa de corrosão (MOKHTAR & ZULKIFLI, 2018).

$$CR = CR_B \times F_T \times F_V \quad (3.6)$$

onde: CR = taxa de corrosão final (mm / ano),

CR_B = taxa de corrosão básica (mm /ano);

F_T = Fator de correção da temperatura na taxa de corrosão;

F_V = Fator de correção da velocidade na taxa de corrosão.

A taxa básica de corrosão, CR_B , é uma estimativa de taxa de corrosão determinada a partir da escala de tendência da água, concentração de cloreto e limiar entre vazão e velocidade. No estudo o valor de CR_B adotado foi de 0,1 (mm/ano). Esse valor foi baseado na taxa média real de corrosão calculado a partir de uma instalação existente do mesmo serviço.

Os valores de F_T encontram-se na Tabela 2.5 e foram estimados baseados na taxa de corrosão do aço carbono em diversas temperaturas do metal e em diferentes sistemas de tratamento de água de resfriamento.

Tabela 2.5 - Valores de F_T em diversas temperaturas.

Temperatura de Operação (°C)	F_T - Sistema Fechado	F_T - Sistema aberto	Temperatura de Operação (°C)	F_T - Sistema Fechado	F_T - Sistema aberto
27,00	0,30	0,30	63,00	2,40	2,40
29,00	0,40	0,40	66,00	2,50	2,50
32,00	0,60	0,60	68,00	2,70	2,70
35,00	0,80	0,80	71,00	2,90	2,90
38,00	0,90	0,90	74,00	3,00	3,00
41,00	1,10	1,10	77,00	3,20	3,20
43,00	1,20	1,20	79,00	3,40	3,30
46,00	1,40	1,40	82,00	3,50	3,30
49,00	1,60	1,60	85,00	3,70	3,30
52,00	1,70	1,70	88,00	3,80	3,30
54,00	1,90	1,90	91,00	4,00	3,10
57,00	2,10	2,10	93,00	4,20	2,90
60,00	2,20	2,20	99,00	4,50	1,70

Fonte: MOKHTAR & ZULKIFLI, 2018

Os valores de F_v podem ser calculados utilizando a Equação 3.7, onde V_a é a velocidade real do fluido em m/s.

$$F_v = \begin{cases} 1 + 1,64(0,914 - V_a) & \text{para } V_a < 0,914 \\ 1 & \text{para } 0,914 < V_a < 2,44 \\ 1 + 0,82(V_a - 2,44) & \text{para } V_a > 2,44 \end{cases} \quad (3.7)$$

Os resultados do estudo de Mokhtar e Zulkifli mostraram que a taxa de corrosão é mais alta em menores velocidades de escoamento devido a deposição por acúmulo e por microrganismos. Em velocidades altas a corrosão também é considerável e é proveniente da turbulência de escoamento do fluido.

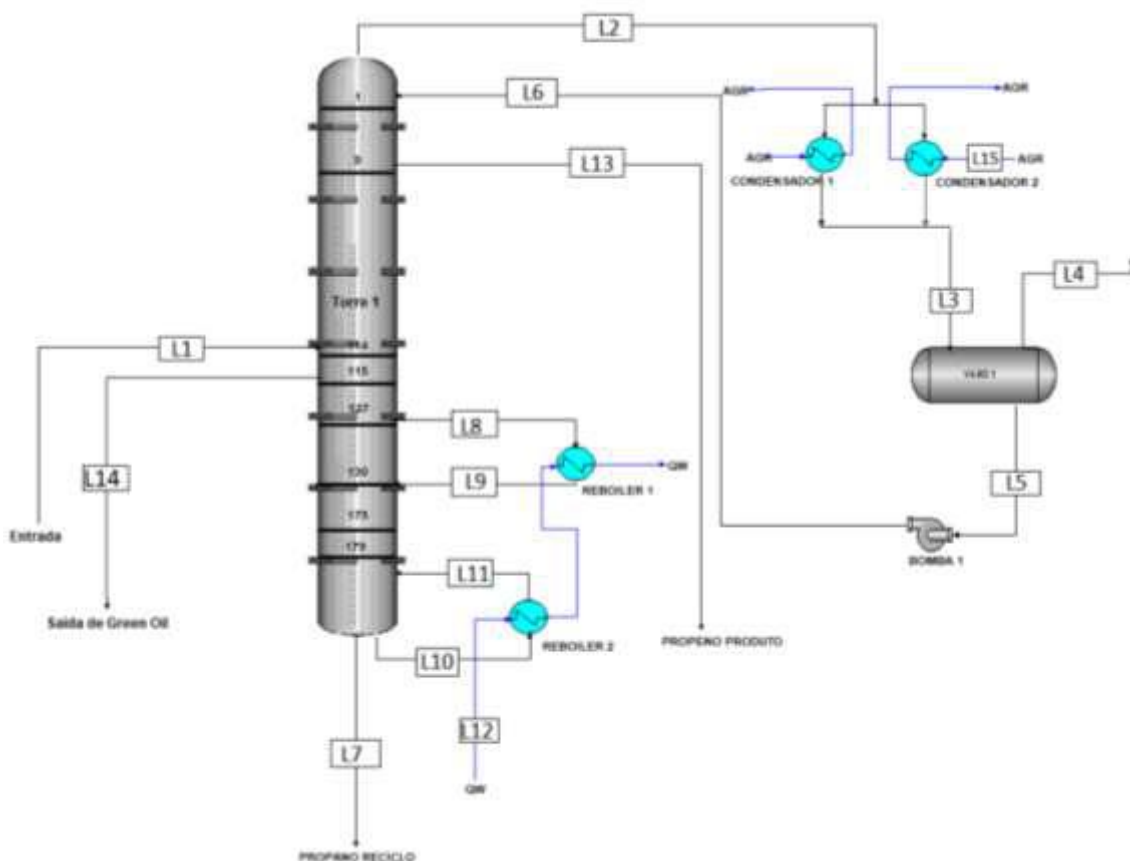
3. METODOLOGIA

3.1. DESCRITIVO DA UNIDADE

O sistema a ser estudado é uma fracionadora de Propeno de uma planta petroquímica. A coluna é de superfracionamento e tem como objetivo separar os dois componentes da corrente de C3 da seção de conversão de metil acetileno e propadieno (MAPD) em propeno grau químico e um produto de fundo contendo propano que é reciclado para os fornos.

A torre de destilação possui 179 pratos, 85.3 metros de altura e 3.7 metros de diâmetro. Opera com uma pressão de topo de 20,2 kg/cm².

Figura 3.1 - Sistema de separação propano-propeno



Fonte: Elaboração da autora.

A Figura 3.1 mostra como é o sistema de separação, no qual a carga para a fracionadora de propeno vem do reator de MAPD e entra na coluna no prato n° 114. O vapor do topo é totalmente condensado com água de resfriamento e é enviado para o vaso

de refluxo da coluna, onde vapor e líquido são separados. O líquido volta para a torre como refluxo. O gás de ventação contendo propeno, hidrogênio, e metano é enviado ao vaso da sucção do quarto estágio do compressor do gás de carga. O líquido no vaso de refluxo é bombeado de volta para o topo da fracionadora de propeno.

O produto de topo constituído de propeno de grau químico (acima de 99,5%) é extraído do prato n° 9 por bombas de produto. Ele é resfriado contra água de resfriamento antes de ser enviado para a produção de polipropileno.

A coluna utiliza o calor de dois refulverdores com evaporação de 50%, um de fundo que extrai calor da água de *quench* (QW) advinda da torre de *quench*, e um lateral que recebe carga do prato n° 127 extrai calor da água de *quench* após ela circular no refulverdor de fundo e a carga retorna ao processo no prato n° 130. A QW é uma mistura de água com gasolina.

Uma corrente de mistura de propano e propeno é extraída da fracionadora de propeno do prato n° 115 e flui por gravidade para o vaso de lavagem de C3 do *green oil* através do misturador estático. Essa corrente é utilizada para retirar o *green oil* da corrente que entra na coluna de fracionamento. O *green oil* é um polímero formado de MAPD e um subproduto da reação de MAPD com hidrogênio. Ele é contido no vaso e enviado de volta para a Depropanizadora, sai do fundo da coluna e finalmente deixa a unidade de eteno com a Gasolina de Pirólise Bruta.

A principal variável de controle nessa coluna é o propano no produto propeno grau químico. Excesso de propano no produto exige um melhor fracionamento. Isto é obtido aumentando-se a razão de refluxo e/ou reduzindo-se a taxa de refervura. A pressão da torre é controlada reduzindo a vazão de água de resfriamento para os condensadores do topo.

Devido a esse controle de pressão os condensadores operam com vazão de AGR baixa, e isso vem causando deposições e corrosão nos tubos, o que acarreta uma menor vida útil do trocador. Essa baixa vazão de AGR pode ser verificado nas Figuras 3.2 e 3.3, onde foram realizadas medições de vazões nas saídas dos dois condensadores e foram comparadas às vazões de projeto.

Figura 3.2- Vazão de AGR condensador 1

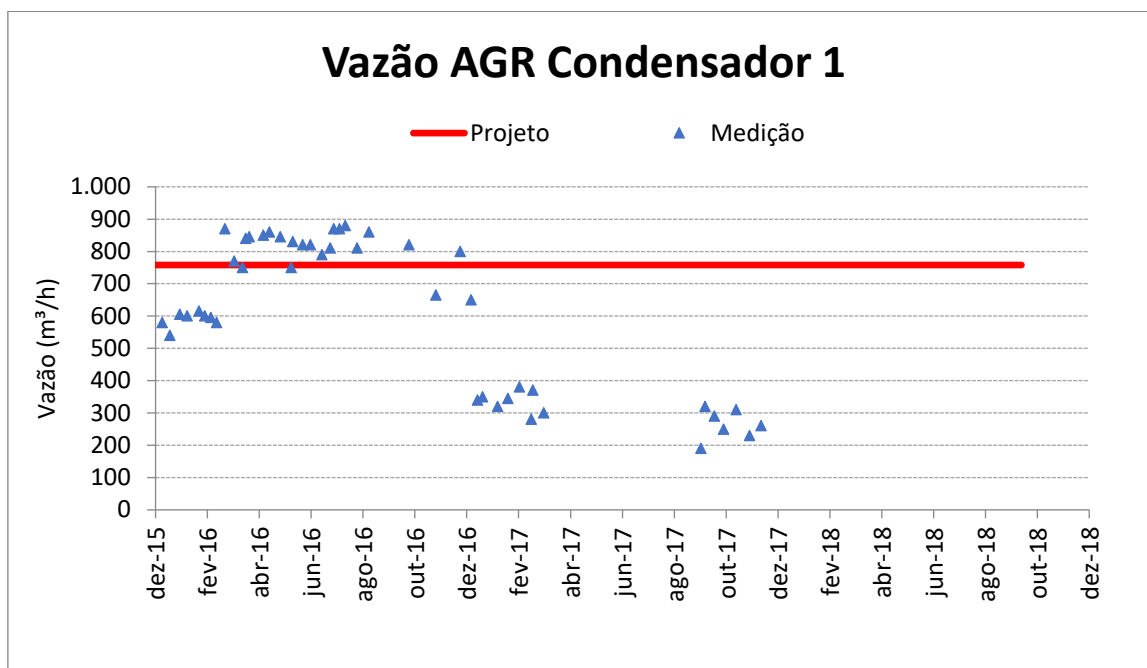
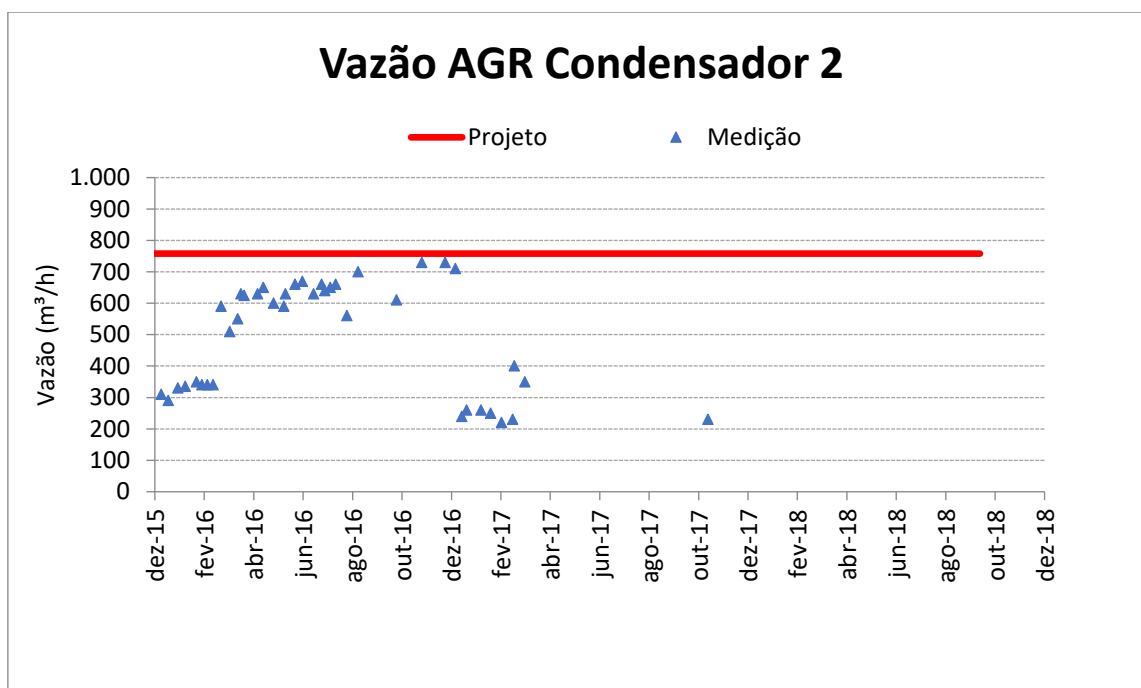


Figura 3.3- Vazão de AGR condensador 2



A água de resfriamento utilizada nos condensadores é provida de um sistema aberto com recirculação. A perda de água de resfriamento devido a evaporação causa aumento na concentração de sólidos dissolvidos totais e de produtos químicos, podendo ocorrer depósitos e incrustações nas linhas e equipamentos. Para controlar o ciclo de concentração destes sólidos, uma porção da água deve ser purgada e substituída com água de reposição. Além disso ela recebe tratamento químico através da injeção de dispersante,

inibidor de corrosão e solução de cloro. Os valores máximos aceitáveis de parâmetros das características físico químicas da água de resfriamento na planta estudada podem ser vistas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Características físico química da água de resfriamento.

PARÂMETROS	Referência Máxima
Turbidez (NTU)	30
pH (25°C)	8,2
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	3000
Dureza-Ca (ppm CaCO_3)	350
Cloreto (ppm Cl^-)	550
Sulfato (ppm SO_4)	200
Ferro Total (ppm Fe)	3

Fonte: Indústria estudada pela Autora.

3.2. SIMULAÇÃO

Para a condução do estudo sobre a relação da pressão na torre com a vazão de água de resfriamento utilizou-se a ferramenta de simulação no software ASPEN PLUS Ver 10®. O ASPEN PLUS™ é um o simulador de processos que contém rotinas embutidas para tratamento e solução das equações dos modelos de processos construindo com sua base. Ele permite simular, otimizar, calcular uso de energias e custos de um projeto.

O ASPEN PLUS™ pode ser usado para uma ampla variedade de tarefas de engenharia química. Por exemplo, ele pode executar tarefas tão simples quanto descrever propriedades termodinâmicas de uma mistura de etanol e água, ou tão complexas quanto prever o comportamento em estado estacionário de uma planta petroquímica em larga escala.

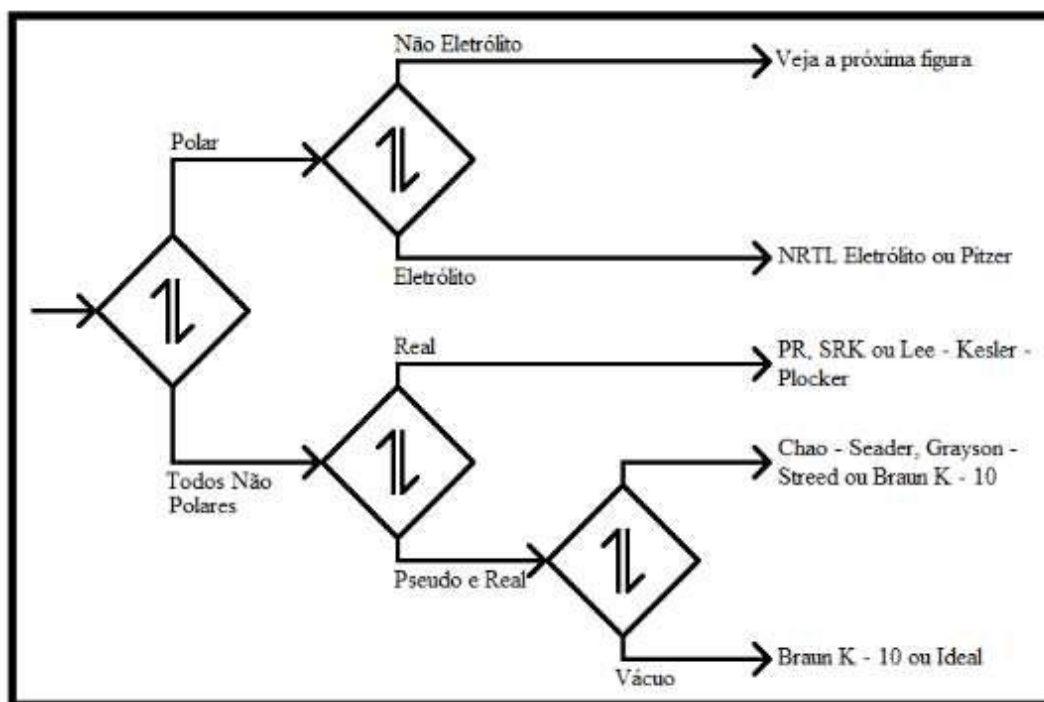
O planejamento das simulações seguiu a seguinte ordem:

- Seleção do modelo termodinâmico para a simulação de projeto;
- Simulação das condições de projeto da torre;
- Validação da simulação do caso de projeto;
- Simulação com diferentes pressões de operação na coluna fracionadora;

3.2.1. Seleção do modelo termodinâmico para a simulação de projeto

O software ASPEN PLUS Ver. 10® disponibiliza uma ferramenta para auxiliar na escolha do modelo termodinâmico, chamada *Methods Assistant*, baseado em um teste lógico de perguntas sobre as características do processo ou dos componentes simulado, como demonstrado na Figura 3.4.

Figura 3.4- Fluxograma da ordem de eleição do método termodinâmico.



O modelo selecionado para a simulação do caso de projeto foi o de Peng Robinson (PR). A decisão levou em conta os seguintes fatores:

- A composição da mistura;
- A pressão de operação;
- Resultados das vazões das correntes de saída da coluna estudada validados com os dados de projeto.

A equação de PR juntamente com a SRK, estão entre as equações de estado de uso mais disseminado na indústria para simulação e modelagem termodinâmica de processos. A experiência acumulada até o presente com o uso destas equações vem mostrando que, de maneira geral, ambas apresentam um desempenho aproximadamente equivalente. Uma examinada geral na vasta literatura publicada sobre a aplicação destas

equações mostra que a superioridade relativa de uma com relação à outra varia de acordo com a natureza do sistema em estudo (classes de compostos presentes, tipo de composição) e com as condições operacionais empregadas (faixas de temperatura e pressão) (CHVIDCHENKO, 2008).

3.2.2. Definição do *template* e das correntes

O simulador disponibiliza alguns *templates* que permitem definir o design das instalações da coluna. São configurações pré-definidas de tipos comuns de colunas, como absorvedoras, retificadoras, destilação, etc. Para essa coluna, escolheu-se o design de coluna *Radfrac*, sem condensadores ou refeedores, visto que como a coluna estudada precisa de dois de cada, sendo necessário adicionar os trocadores por fora da torre.

A coluna *RadFrac* é um modelo rigoroso para simular todos os tipos de operações de fracionamento líquido-vapor de vários estágios. Pode ter vários fluxos de alimentação e produto (incluindo fluxos de bombeamento) e pode simular colunas com bandejas ou empacotadas. As operações possíveis nesse tipo de coluna são: destilação comum, absorção, *stripping*, destilação extrativa e azeotrópica.

Os trocadores de calor utilizados durante a simulação foram do tipo HeatX, que é o modelo utilizado quando se deseja os valores simulados das vazões de dois fluidos diferentes no processo e se precisa de cálculos simples de balanço de massa e energia. Os condensadores tinham como especificação de troca que o fluido quente deveria sair com 1°C de subresfriamento. E os refeedores tinham como especificação que a fração vaporizada do fluido frio deveria ser de 50%. Esses dados foram obtidos do projeto do sistema e dos *data sheets* dos trocadores da planta industrial estudada.

Na etapa de desenvolvimento da simulação, o primeiro passo foi definir as condições da corrente de carga da fracionadora de propeno. Para essa, foi necessário definir temperatura, pressão, composição e vazão.

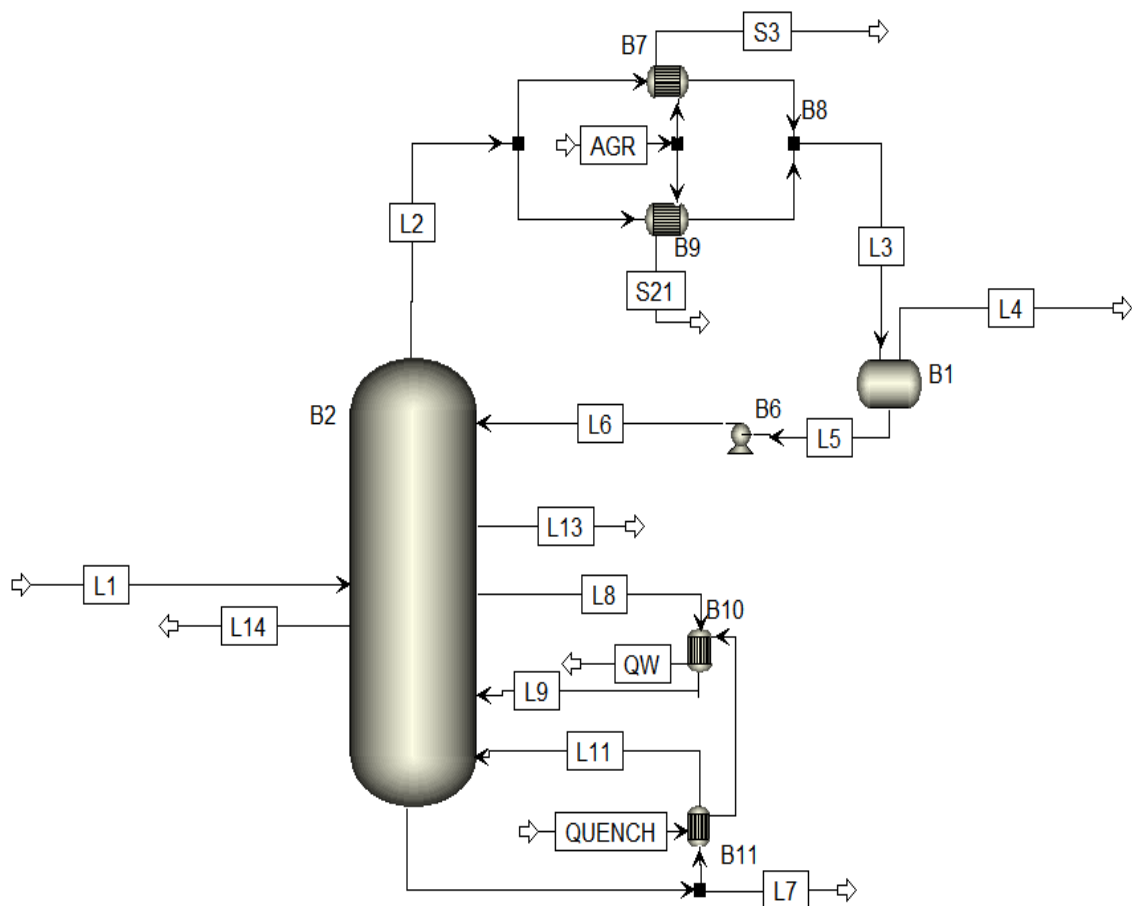
Após foram definidas as configurações da coluna. Como a coluna real possui 179 pratos valvulados, para a simulação foi considerado uma coluna com 179 estágios.

O perfil de pressão da coluna é calculado durante a especificação da mesma. Pressões de topo e de fundo são adicionados e o simulador interpola as pressões dos demais pratos de forma a resultar no perfil de pressões da coluna. Para a simulação de

projeto, as pressões de fundo e de topo foram aproximadas pelas pressões das correntes que saem da coluna no fundo e no topo, respectivamente. E para as demais simulações, a pressão de topo foi adicionado e a pressão de fundo e dos pratos foram calculadas de acordo com a queda de pressão obtida na simulação do projeto.

Todos os graus de liberdade para as demais correntes da simulação foram definidos pelo simulador, e as entradas foram inseridas no decorrer do desenvolvimento da simulação conforme os dados eram requisitados para definição completa dessas correntes. A Figura 3.5 apresenta a disposição das correntes e equipamentos estudados na simulação.

Figura 3.5- Tela da simulação da fracionadora de propeno em ASPEN PLUS V10.



Fonte: ASPEN PLUS V10.

3.2.3. Especificações

Para o cálculo das vazões de AGR e água de *quench* (QW) necessárias ao sistema foi realizado especificações de projeto de forma a conseguir mensurar as vazões. Essas especificações foram realizadas na ferramenta *design spec* no ASPEN PLUS.

Para a especificação do projeto da QW foi estabelecido que a maior temperatura que a água de *quench* deve sair do sistema é de 60.8 °C. Esse valor foi obtido através do *data sheet* dos refeedor.

Para a especificação do projeto da AGR foi estabelecido que a maior temperatura que a água de resfriamento deve sair do sistema é de 43 °C. Esse valor foi obtido através do *data sheet* dos condensadores.

Além disso, é de suma importância que a composição de propeno no produto seja de no mínimo 99,5%, visto que esse foi o valor adotado no projeto e é a especificação no qual ele é vendido. Durante as simulações não foi necessário um *design spec* para essa variável, visto que em todas as pressões simuladas esse valor foi obtido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO NAS CONDIÇÕES DE PROJETO

As propriedades físicas e de equilíbrio de fases previstas por um simulador de processos sempre precisam ser validadas por comparação com dados experimentais. Apesar de ser dispensável a comparação de todos os parâmetros previstos pelo modelo com os dados reais, aqueles parâmetros que possuem uma influência significativa na operação da planta devem ser confirmados (SINNOT, 2013).

Os erros relativos presentes na tabela 4.1 foram calculados segundo a equação 4.1:

$$\text{Erro relativo (\%)} = \frac{\text{dado de projeto} - \text{dado da simulação}}{\text{dado de projeto}} \times 100 \quad (4.1)$$

Tabela 4.1 – Distribuição dos erros percentuais das correntes da simulação.

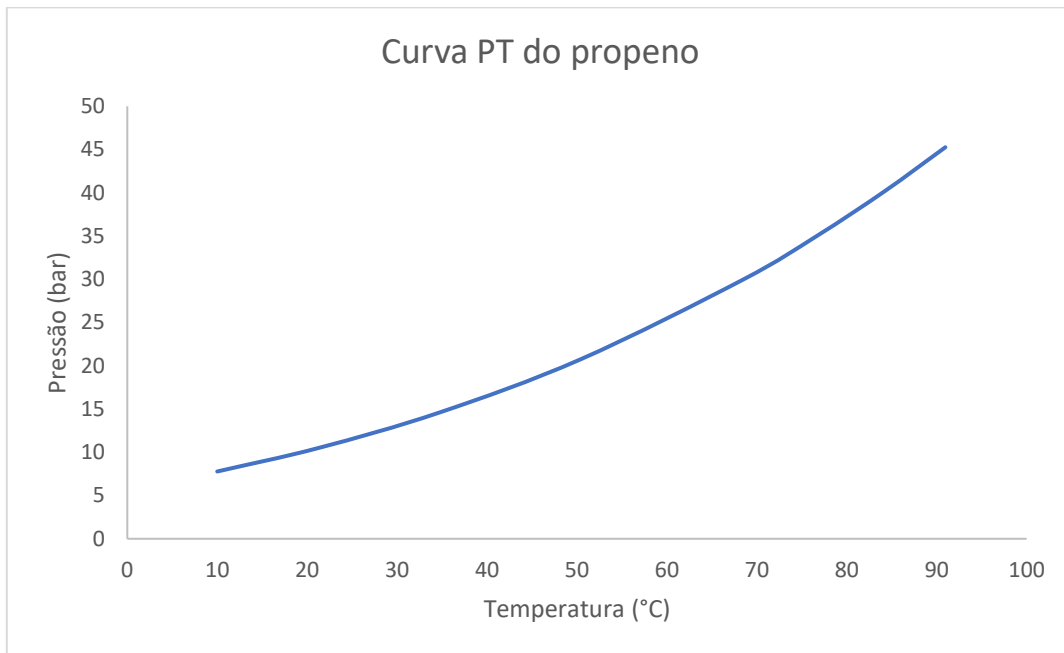
Erro para a variável (%)	Correntes			
	L2	L13	L14	L7
Temperatura	-0,5	-0,3	0,8	0,2
Pressão	0,0	-0,1	0,2	0,0
Vazão mássica	0,5	0,0	0,0	-0,1

Conforme os erros calculados podemos afirmar que a simulação da torre é coerente com os dados de projeto, sendo assim essa simulação representa satisfatoriamente a torre real e pode ser utilizada para cálculos das outras pressões de operação. As correntes nas quais foram calculados os erros relativos, são as correntes de saída da torre de destilação, visto que o os dados inseridos no *software* foi a corrente de alimentação. A posição dessas correntes pode ser vista na Figura 3.5.

4.2. AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE PRESSÃO

A redução da pressão de operação da corrente de topo da torre faz com que a temperatura de operação da torre também diminua. Esse comportamento é previsto e pode ser entendido analisando a curva de pressão e temperatura (Figura 4.1). Temperatura e pressão são proporcionais e devido a isso, uma diminuição na pressão favorece uma diminuição da temperatura.

Figura 4.1 - Curva da relação entre pressão e temperatura da corrente de topo.



Fonte: Elaboração da autora com dados do ASPEN PLUS.

Os valores das pressões de fundo e temperaturas de topo e fundo das simulações realizadas estão listados na Tabela 4.2. Conforme pode ser visto os valores respeitam a termodinâmica do processo, no qual acontece temperaturas e pressões menores no topo que no fundo, caracterizando o perfil da torre. Esse perfil é devido ao calor ser fornecido no fundo da coluna.

Tabela 4.2 – Pressões, temperaturas e composições das simulações.

Pressão topo (kgf/cm ²)	Pressão fundo (kgf/cm ²)	Temperatura topo (°C)	Temperatura fundo (°C)	Propeno produto	Propano fundo
21,2	22,3	50,5	60,9	99,5%	96,8%
20,2	21,3	48,3	58,8	99,5%	97,4%
19,2	20,3	45,9	56,5	99,6%	97,8%
18,5	19,6	44,3	54,9	99,6%	98,1%
18,2	19,3	43,5	54,2	99,7%	98,3%
17,2	18,3	41,0	51,8	99,7%	98,6%
16,2	17,3	38,4	49,3	99,8%	99,0%

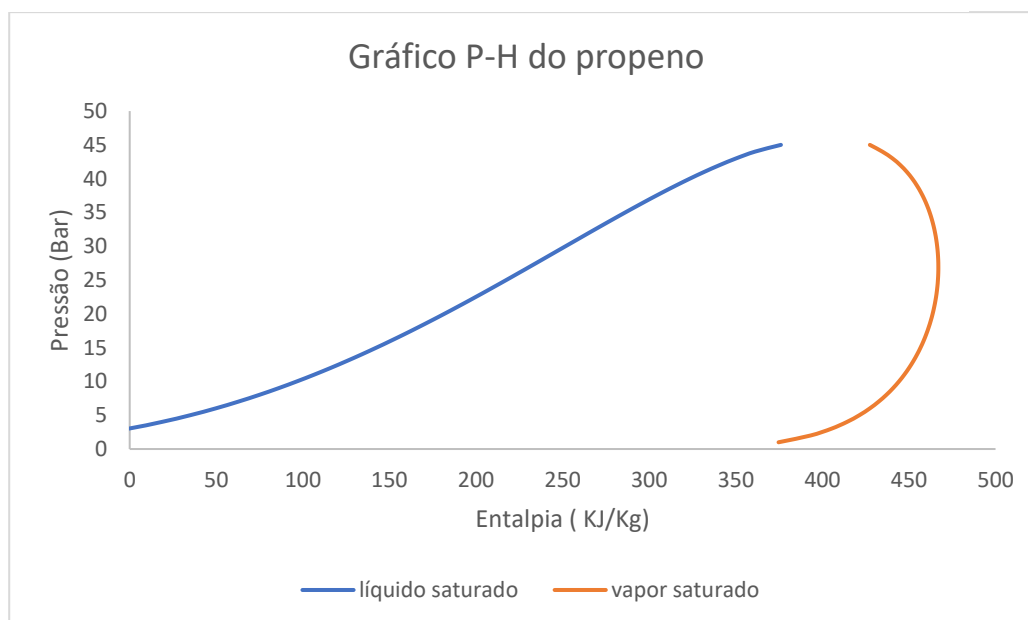
Além da relação pressão/temperatura nas simulações, observa-se na Tabela 4.3 que à medida que a pressão diminui a vazão de AGR nos trocadores aumenta.

Tabela 4.3- Resultados da simulação para a AGR e a QW.

Pressão topo (kgf/cm ²)	Vazão de AGR por trocador (L/h)	Temp. saída AGR (°C)	Vazão de QW (kg/h)	Temp. saída QW (°C)	Entalpia topo (J/kg)
21,2	685.969	43,0	652.404	60,8	454.227,9
20,2	705.621	43,0	667.812	60,8	455.495,4
19,2	722.528	43,0	684.905	60,8	456.139,9
18,5	776.898	42,4	697.523	60,8	456.286,5
18,2	863.501	41,4	703.086	60,9	456.287,0
17,2	1.104.605	39,5	715.670	60,8	455.987,7
16,2	2.680.232	35,2	739.782	61,0	455.257,8

Esse aumento é devido, principalmente, ao aumento da entalpia da corrente de topo. Com um maior ΔH da corrente é necessário uma maior troca energética entre os fluídos no trocador de calor a fim de se conseguir a temperatura de saída do fluído de processo conforme desejada. Esse comportamento é previsto pela curva de pressão e entalpia do propeno, conforme a Figura 4.2. Percebe-se que em pressões menores a distância entre a curva de líquido saturado e vapor saturado aumenta (aumento do ΔH).

Figura 4.2- Curva de entalpia do propeno



Fonte: Elaboração própria com auxílio do ASPEN PLUS.

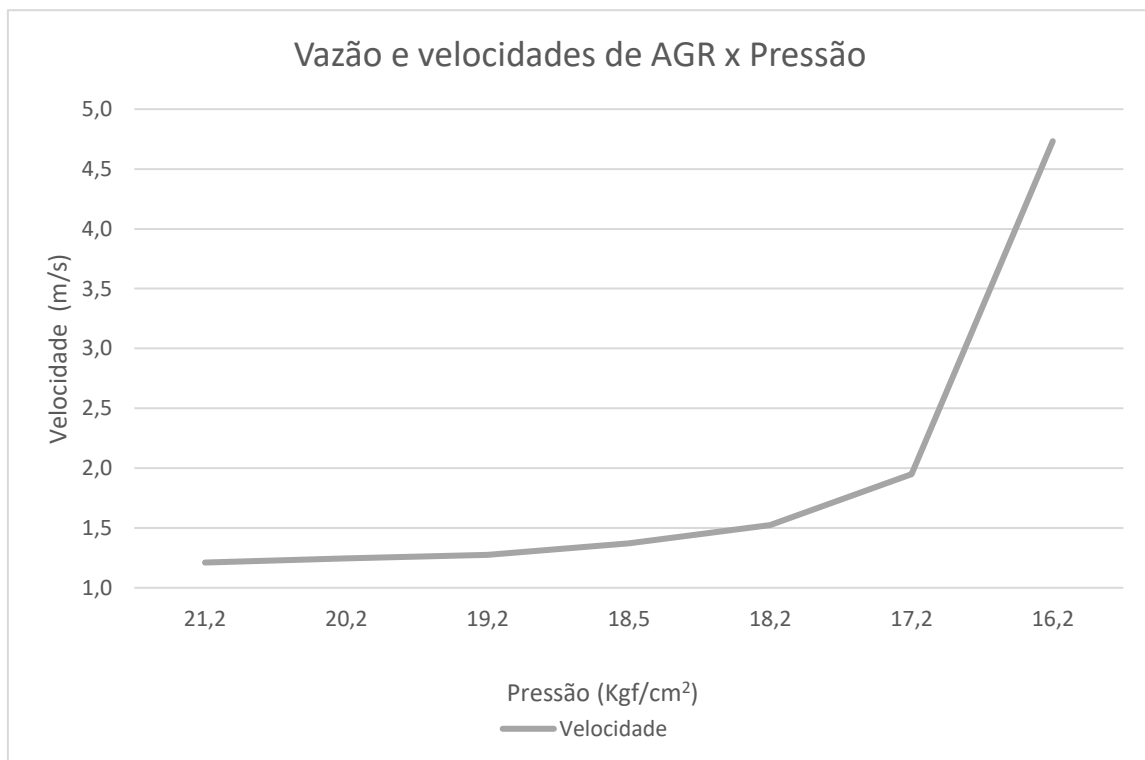
Para o aumento da entalpia da corrente de topo acontecer, é necessário que o sistema ganhe mais calor no refeedor proveniente da QW, ocasionando assim uma maior vazão de QW, conforme pode ser visto na Tabela 4.3. Sendo assim, para se ter a

redução de pressão de operação é necessário fornecer mais calor ao sistema por meio da QW, assim como é necessário retirar mais calor no topo por meio da AGR. Devido a esses fenômenos, a vazão de AGR aumentou ao se reduzir a pressão de operação de topo.

Além disso, a partir de pressões de operação da torre igual ou inferiores a 18,2 kgf/cm² a temperatura de saída da AGR diminui, sendo assim ela não consegue receber todo o calor que ela pode devido ao *crossover* de temperatura entre a entrada do fluido de processo e a saída do AGR. O *crossover* é o cruzamento de temperatura entre os fluidos quentes e frio que é proibido pela segunda lei da termodinâmica. Sendo assim, deve-se ter uma diferença de temperatura mínima entre os fluidos para se ter um processo viável (ARAGÃO, 2011). Por isso nessas pressões é requerida uma maior vazão de AGR para condensar o propeno.

O aumento das vazões de água de resfriamento implica diretamente no aumento da velocidade, visto que nas simulações os mesmos equipamentos foram utilizados, variando apenas a pressão de operação da torre. Os valores de velocidade obtidos nas simulações podem ser analisados na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Valores de velocidade de AGR em diferentes pressões.



É recomendado que a velocidade da água de resfriamento em tubulações de aço carbono esteja entre 0,8 m/s e 1,8 m/s para minimizar a taxa de corrosão e deposição em tubulações (GENTIL, 1996). Nas simulações as pressões entre 21,2 e 18,2 kgf/cm² atenderam essa recomendação. Portanto, essa é a faixa de operação na qual a torre poderá operar.

4.3. AVALIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO

A taxa de corrosão nos tubos do trocador de calor pode ser relacionada a velocidade de escoamento do fluido. Um regime mais turbulento favorece a erosão e corrosão, assim como velocidades muito baixas favorecem a deposição. Devido a isso é importante trabalhar em velocidades intermediárias a fim de garantir a vida útil do trocador de calor.

Como o trocador utilizado no estudo sobre corrosão (MOKHTAR & ZULKIFLI, 2018) é semelhante aos condensadores da fracionadora de propeno, do tipo casco tubo, feito de aço carbono, com água de resfriamento escoando nos tubos, pode-se utilizar esse estudo como modelo matemático para cálculo da taxa de corrosão. O valor de CR_B utilizado será de 0,1 mm/ano, conforme o utilizado no estudo e os valores de F_T, F_V são expressos na Tabela 4.4, conforme a temperatura de operação dos tubos e a velocidade de escoamento em todas as hipóteses simuladas. A temperatura de operação do tubo foi considerada como a temperatura de saída da AGR.

Tabela 4.4 - Valores calculados de CR em diferentes velocidades e temperaturas.

Pressão topo (kgf/cm ²)	Vazão de AGR por trocador (L/h)	Velocidade AGR(m/s)	F _V	Temp. saída AGR (°C)	F _T	CR (mm/ano)
21,20	685.969	1,21	1,00	43,0	1,20	0,12
20,20	705.621	1,25	1,00	43,0	1,20	0,12
19,20	722.528	1,28	1,00	43,0	1,20	0,12
18,50	776.898	1,37	1,00	42,4	1,20	0,12
18,20	863.501	1,52	1,00	41,4	1,10	0,11
17,20	1.104.605	1,95	1,00	39,5	1,10	0,11
16,20	2.680.232	4,73	2,88	35,2	0,80	0,23

Conforme previsto no modelo adotado e nos dados utilizados os maiores valores de taxa de corrosão são esperados para as maiores velocidades. Existe uma faixa entre as velocidades de 0,914 e 2,44 m/s onde não ocorre variação de F_v , visto que nessa faixa o valor é constante e igual a 1. Devido a isso nessa faixa de velocidade a variação entre a taxa de corrosão é devido apenas a variação de temperatura, que favorece a uma menor taxa de corrosão.

Fora dessa faixa de velocidade, percebe-se que acontece um aumento de F_v e consequentemente um aumento do CR. Nessas velocidades o principal mecanismo de corrosão é por erosão devido aos sólidos suspensos e a turbulência do fluido dentro dos tubos do trocador (GENTIL, 1996). Se o movimento turbulento propiciar o aparecimento de bolhas gasosas, poderá ocorrer o choque destas bolhas com a superfície metálica e o processo erosivo resultante é denominado de impingimento, no qual as bolhas de ar causam a destruição das películas de produtos de corrosão expondo o material a novo desgaste corrosivo (ABRACO, 2011).

Por esse modelo matemático e adotando a indicação da velocidade ideal da AGR (GENTIL, 1996), podemos selecionar a pressão de 18,2 kgf/cm² como a melhor. Visto que, a velocidade está dentro da faixa recomendada e nessa pressão se apresenta a menor taxa de corrosão.

5. CONCLUSÕES

Para a simulação das condições de projeto desta unidade de separação propano-propeno em particular, o modelo de Peng Robinson se mostrou adequado, já que a etapa de validação apresentou baixos erros para as principais correntes de vazão da unidade. As simulações da unidade indicam que à medida que a pressão de operação diminuía, aumentou a vazão de AGR e a velocidade de escoamento. O perfil de temperatura variou de acordo com o esperado para uma coluna de destilação, em menores pressões de operação no topo, menores são as temperaturas da mesma corrente. Além disso, a especificação do propeno produto em todas as pressões ficou acima de 99,5% que é a utilizada para venda para a planta de polipropileno. O propano no fundo ficou mais especificado em pressões menores, o que indica menor perda de propeno no fundo. Para pressões menores ou igual a 17,2 kgf/cm² percebe-se que existe um aumento abrupto da vazão de AGR (Tabela 4.3).

O método utilizado para o cálculo da taxa de corrosão foi adequado visto que os equipamentos do estudo da corrosão em trocadores de calor de Mokhtar e Zulkifli e do estudo desse trabalho eram ambos condensadores construídos com aço carbono e com água de resfriamento nos tubos. Além disso, embora no estudo da fracionadora não tenham sido obtidas velocidades de AGR abaixo de 1 m/s os resultados das taxas de corrosão nesse trabalho se assemelham aos obtidos no estudo, pois em velocidades baixas e altas a taxa de corrosão se apresenta maior que em velocidades intermediárias.

Portanto, de acordo com as simulações, as velocidades de escoamento em tubos de aço carbono (GENTIL, 1996) e as taxas de corrosão calculadas. A pressão ótima de operação da fracionadora de propeno a fim de reduzir e mitigar a corrosão nos tubos dos condensadores deve ser próxima de 18,2 kgf/cm².

Para realizar a redução da pressão, deve ser efetuar um estudo para verificar se as vazões requeridas de AGR e QW podem ser satisfeitas, visto que será necessária uma maior vazão tanto nos condensadores como nos refeedores. Atualmente, como a fracionadora de propeno opera em 20,2 kgf/cm² esse ajuste na pressão deve ser lento e gradual e deve-se acompanhar todas as variáveis críticas como temperatura, especificação do produto e as vazões de AGR e QW.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTUNES, Adelaide: **Setores da Indústria química orgânica**. Rio de Janeiro: E-papers 2007.

ARAGÃO, Marcelo Escobar. **Síntese Simultânea de Redes de Trocadores de Calor com considerações Operacionais: Flexibilidade e Controlabilidade**. Dissertação (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO (ABRACO). **Corrosão – uma abordagem geral**, 2011. Disponível em: < http://paginapessoal.utfpr.edu.br/israel/teoria/-Teoria%20-%20Corrosao.pdf/at_download/file> Acesso em 23 jan 2020.

BARDAL, Einar. **Corrosion and Protection**. Manchester. Springer. 2003.

BENNETT, C. A.; NESTA, J. Reduce fouling in shell-and-tube heat exchangers. **Hydrocarbon Processing**. p. 77-82, July 2004.

CALDAS, J. N. et al. **Internos de Torres: Pratos e recheios**. Editora Interciência. 2 ed. 2007.

CHVIDCHENKO, Vitor. **Estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e PR na modelagem de sistemas de interesse para a indústria do gás natural**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Panorama do Refino e da Petroquímica no Brasil**, nov. 2018. Disponível em: < <http://epe.gov.br>> Acesso em 28 out. 2019.

FERRAZ, Rodrigo de Castro. **Avaliação de Sistema Alternativo de Proteção Contra a Corrosão em Circuito de Água de Refrigeração**. 2007. Dissertação (Mestrado)- Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2007.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 1996.

GULLEY, D. Troubleshooting shell-and-tube heat exchangers - **Hydrocarbon Processing** p. 92-98, Set 1996. Disponível em: <<http://www.gulleyassociates.com/publishedart/TroubleshootHeat.pdf>>. Acesso em: 23 nov 2019.

HALE, Matt. Understanding and preventing heat exchanger fouling. **Water Technology** Nov 2019. Disponível em: <<https://www.watertechonline.com/process-water/article/14071807/understanding-and-preventing-heat-exchanger-fouling>> Acesso em 08 dez 2019.

INDUSTRIAL MAINTENANCE & PLANT OPERATIONS (IMPO). **Fouling In Heat Exchangers: A Costly Problem.** set. 2013. Disponível em: <<https://www.impomag.com/maintenance-/article/13216742/fouling-in-heat-exchangers-a-costly-problem>> Acesso em 13 nov. 2019.

INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS (ICZ). **Corrosão.** 2010. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/corrosao.php>>. Acesso em 21 jan 2020.

KERN, D. O.; SEATON, R. E. A theoretical analysis of thermal surface fouling. Brit. **Chem. Eng.** v.14, n.5, 258-262, 1959.

LEITE, Luiz Fernando, **Olefinas leves: tecnologia, mercado e aspectos econômicos.** 1 ed, Rio de Janeiro, Intercência , 2013.

LEMOS, Júlia. **Investigação da mitigação da deposição no projeto de redes de trocadores de calor.** 2017. Exame de Qualificação - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2017.

MANCUSO, Pedro Caetano Sanches. **Reuso de água para torres de resfriamento.** São Paulo, 2001. Disponível em: < colecões.sibi.usp.br/fsp/files/original/952afbf7-4da1f8655a67bbdbbb0dac3.pdf> Acesso em 14 jan 2020.

MOKHTAR, Ainul A.; ZULKIFLI, Azhani. Effects of flow velocity on RBI analysis of cooling water heat exchangers. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 13, n. 14, p 4265-4271, 2018.

MÜLLER-STEINHAGEN, H.; MALAYERI, M. R; WATKINSON A. P. Heat Exchanger Fouling: Environmental Impacts. **Heat Transfer Engineering**, v. 30, n .10-11, p.773-776, jun. 2009.

RANGEL, Katharine O.: **Simulação da distribuição de contaminantes em unidade industrial para separação de propeno grau polímero.** 2016. Monografia –Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2016.

SALOMON, Karina Ribeiro. **Avaliação quantitativa do impacto ambiental das emissões gasosas e do uso da água de resfriamento em instalações de geração termelétrica.** 2003. Dissertação (Mestrado) - Engenharia da Energia, Universidade Federal de Itajubá, 2003.

SEADER, Ernest et al. **Separation process principles: chemical and biochemical operations.** 3 ed. Westford: John Wiley. 2010.

SINNOT, R., TOWLER, G. **Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design.** 2 ed. Ed Elsevier. 2013.

SLAIMANA, Qasim J. M.; HASAN, Basim O. Study on corrosion rate of carbon steel pipe under turbulent flow conditions. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering** v. 88, p. 1114-1120, dez 2010.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. e ABBOTT, M. M., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 7 ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2007.

SPEIGHT, James G. **The chemistry and technology of petroleum**. 4 ed. CRC Press. 2007.

SUPERFRACTIONATION. In **Dictionary of Chemical Engineering**. Oxford: Oxford University PressPrint, 2014. Disponível em: < <https://www.oxfordreference.com/>>. Acesso em 15 nov. 2019.

TROVATI, Joubert. **Tratamento de água de resfriamento**. Araraquara, 2004. Disponível em: <http://www.snatural.com.br/PDF_arquivos/Torre-Caldeira-Tratamento-Agua.pdf>. Acesso em: 20 jan 2020.

UMO, Aniediong M.; BASSEY, Etim N.: Simulation and Performance Analysis of Propylene-Propane Splitter in Petroleum Refinery Case Study. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 8, n. 1, p 1-4, 2017.

VALLE, Rômulo O.: **Determinação da taxa de Incrustação em Trocadores de Calor com o Auxílio de Métodos de Otimização**. 2012. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica, 2012.