



## Adequação do reciclo de hidrogênio para o R-202

### Sumário

1. Objetivo .....	2
2. Descrição do problema .....	2
3. Análise de causa .....	2
4. Procedimentos .....	7
5. Testes envolvendo o FX2007X.....	9
6. Futuros passos.....	12

Elaborado por:  
Produção – Pedro Forastieri de Almeida Prado

<b>Abrangência Aplicação</b>	PP4-SP-ABC	
<b>Emissão Revisão</b>	<b>Número: 01</b>	<b>Data: 03/02/2015</b>
	<b>Resumo: Ações para correção do reciclo de hidrogênio ao R-202</b>	

<b>Nº Revisão: 01</b>	<b>Data da Revisão: 03/02/2015</b>	<b>Pág.: 1/6</b>
Copyright Braskem S.A. Todos os Direitos Reservados.		

## Adequação do FX 2007

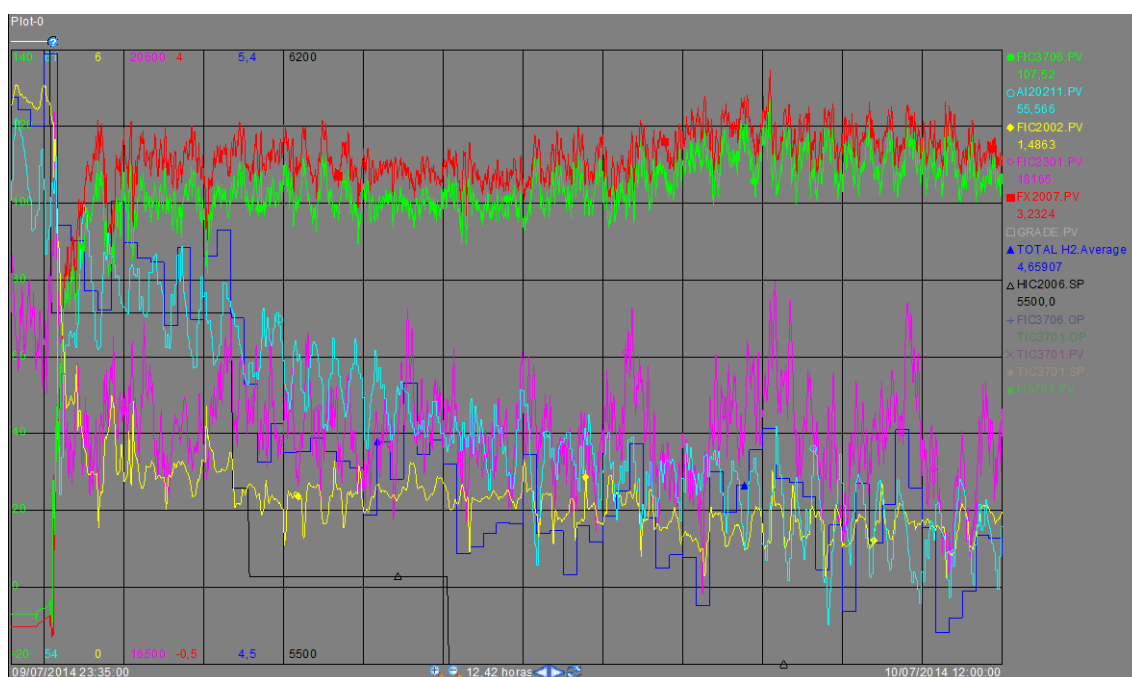
### 1. Objetivo

Adequação do cálculo da massa molar da mistura gasosa na corrente do compressor de hidrogênio (C-302) e maior eficiência no controle das propriedades finais do produto (MI/IF).

### 2. Descrição do problema

No dia 09/07/2014 às 23:35h iniciou-se o primeiro lote de ES 540S (copolímero heterofásico) da campanha de Julho, utilizando-se o compressor de reciclo de hidrogênio C-302 a partir das 00:07h. A primeira análise de MI (S-803) após o início da operação do compressor foi às 2:30h do dia 10/07/2014, no valor de 47,63, acima da faixa de 38-46. Para controlar o MI foi diminuído o set point de H<sub>2</sub> no R202 de 5900 ppm para 5700 ppm, às 2:20h no painel. Às 2:35h, o set point foi reduzido para 5600 ppm e às 5:05h, para 5500 ppm, alcançando um MI de 42,06 às 6:25h.

Figura 1. C-302 em funcionamento (FIC3706.pv, em kg/h), vazão total de hidrogênio fornecida ao reator R-202 (TOTAL H<sub>2</sub>, em kg/h) e set point de hidrogênio no reator (HIC2006.sp, em ppm).



O pico de MI presente no início de campanhas dos grades que utilizam o C-302 já havia sido observado anteriormente de maneira análoga.

### 3. Análise de causa

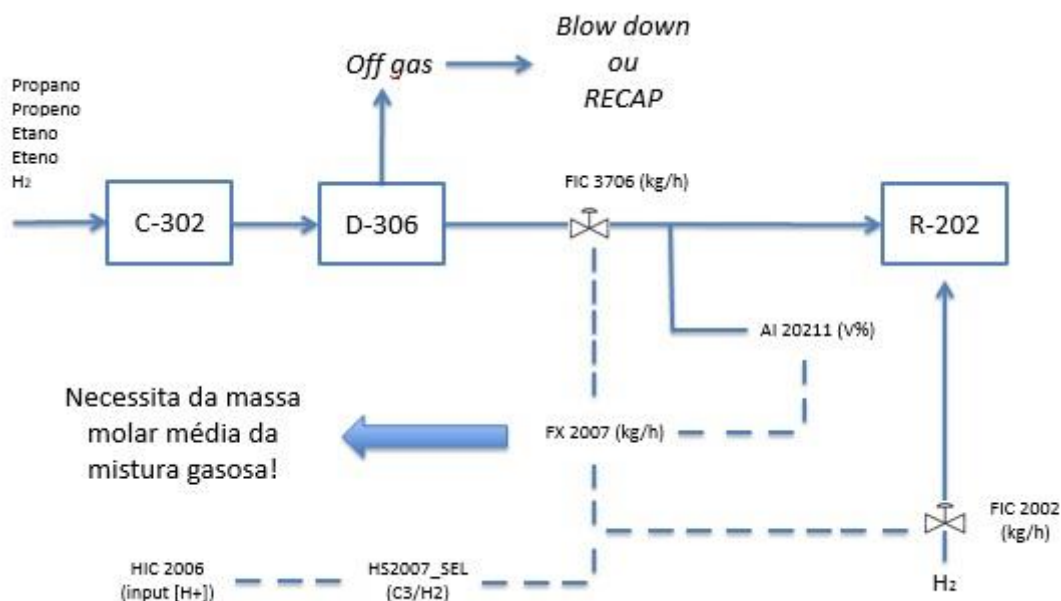
Como o primeiro lote do grade ES 540S analisado, o SPRA4G40, iniciou em alta concentração de hidrogênio nos loops, a vazão de hidrogênio no reciclo manteve-se alta.

Nº Revisão: 01	Data da Revisão: 03/02/2015	Pág.: 2/6
Copyright Braskem S.A. Todos os Direitos Reservados.		

## Adequação do FX 2007

A maior fração de hidrogênio na corrente implica em maior disparidade no cálculo da vazão de hidrogênio na corrente representada pelo FX 2007.pv, já que no cálculo instalado no FX2007.pv a massa molar está fixa na caixa de cálculo, representada pela razão da massa molar de hidrogênio pela massa molar total (constante "C4" da caixa de cálculo). Uma maior fração de hidrogênio no meio tende a diminuir o valor da massa molar total real, aumentando o valor da vazão de H<sub>2</sub> no compressor C-302 expresso pelo FX 2007.pv (Figura 2, esquema da malha de controle do hidrogênio no R-202). Essa diferença entre o valor calculado e o valor real, causa um envio extra de hidrogênio pelo controlador-indicador de vazão FIC2002.pv (dependente do output do FX2007.pv), o que pode explicar os picos de MI no início da formação de lotes.

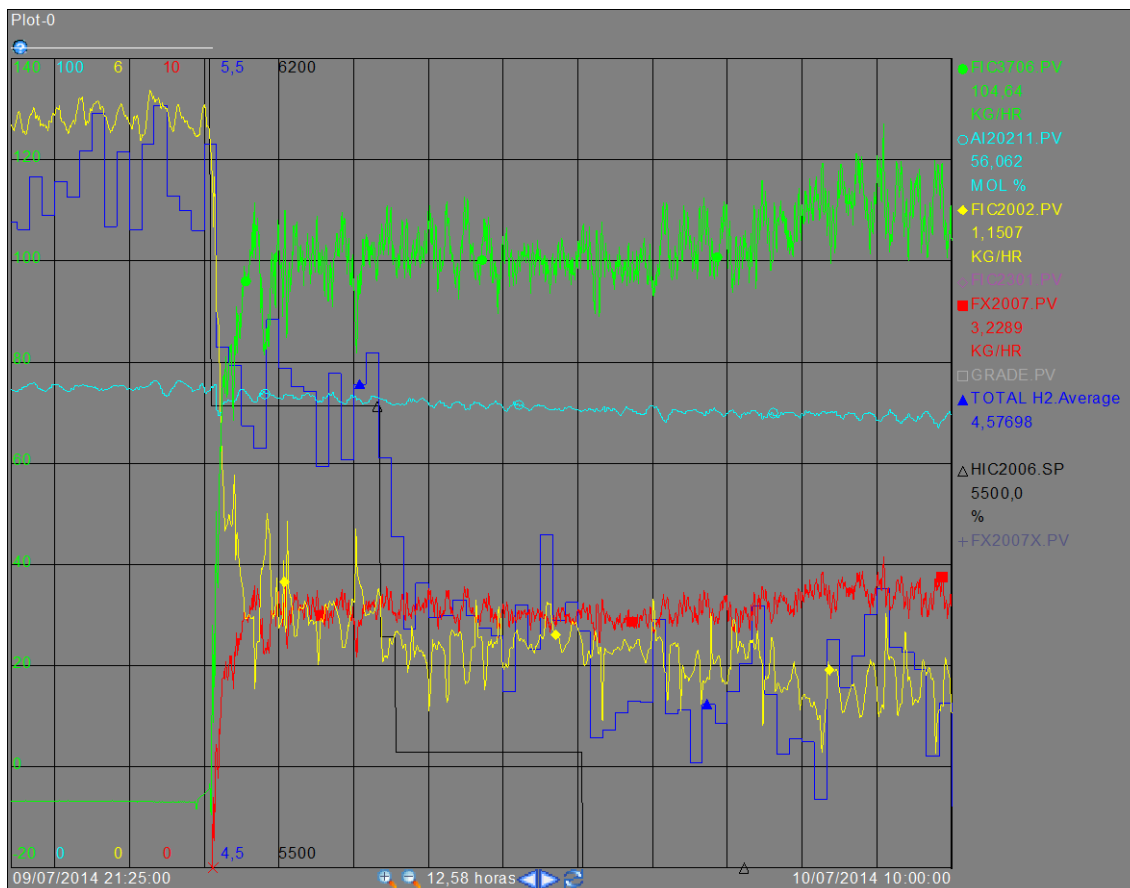
Figura 2. Malha de controle do hidrogênio alimentado ao R-202.



A estimativa do excesso de hidrogênio alimentado ao reator R-202 (o cálculo será mostrado na seção "4 - Procedimentos") revelou que para a campanha de Julho houve aproximadamente 58% de hidrogênio em excesso alimentado no reator, o que explicaria o pico na primeira análise de MI. O controle do MI foi feito no painel reduzindo-se a concentração de hidrogênio no R-202 (HIC2006.sp). A massa molar média fixa antiga era de 36,5 g/mol de mistura. A massa molar média corrigida pela fração de hidrogênio do AI20211.pv (quase 60% de hidrogênio em volume na corrente de reciclo) resultou em 19,6 g/mol de mistura.

## Adequação do FX 2007

Figura 3. Controle pelo set point de hidrogênio (HIC2006.sp, em preto) para o ES 540S, lote SPRA4G40 da campanha de HECO em Julho de 2014.



Na campanha anterior de ES 540S (Maio), a produção não apresentou o mesmo comportamento pois o primeiro lote foi iniciado com o set point de hidrogênio no R-202 menor (iniciou-se o primeiro lote em 5600ppm, em comparação com 5900ppm na campanha de Julho) e portanto a menor fração de hidrogênio na corrente de reciclo (40% em volume na corrente de reciclo) não teve um impacto tão grande no cálculo do FX 2007, sendo o MI controlado mais facilmente. Estimou-se que apenas 20% de hidrogênio extra foi enviado ao reator R-202 para essa campanha.

Essa situação, onde há excesso de hidrogênio no reator R-202 devido ao desvio do cálculo, foi observada em outras campanhas de grades que utilizam o C-302 acompanhados de um pico de MI no início da produção como mostra a Tabela 1.

**Adequação do FX 2007**

Tabela 2. Excesso de hidrogênio no R-202 e peso molecular da mistura no C-302.

Grade	Início	Fim	Excesso %	PM (g/mol)
CP 442XP	08/06/2013 05:05	08/06/2013 14:00	30	25,4
CP 401HC	02/04/2014 21:55	04/04/2014 00:10	10	31,3
CP 202XP	01/04/2014 18:50	02/04/2014 21:50	20	26,8
EP 448R	14/05/2014 21:00	15/05/2014 14:40	20	28,4
CP 741	23/11/2014 13:45	24/11/2014 12:35	15	29,8
EP 440P	26/11/2014 21:15	28/11/2014 22:00	45	20,7
CP 401HC	15/12/2014 07:40	16/12/2014 01:00	15	28,7
CP 241	20/12/2014 05:40	21/12/2014 04:00	40	22,4
EP 440P	27/12/2014 05:00	28/12/2014 23:30	50	19,2
ES 540S	30/12/2014 08:40	01/12/2014 09:30	55	18,8
H 502HC	21/01/2015 13:30	28/01/2015 10:40	0	37,8

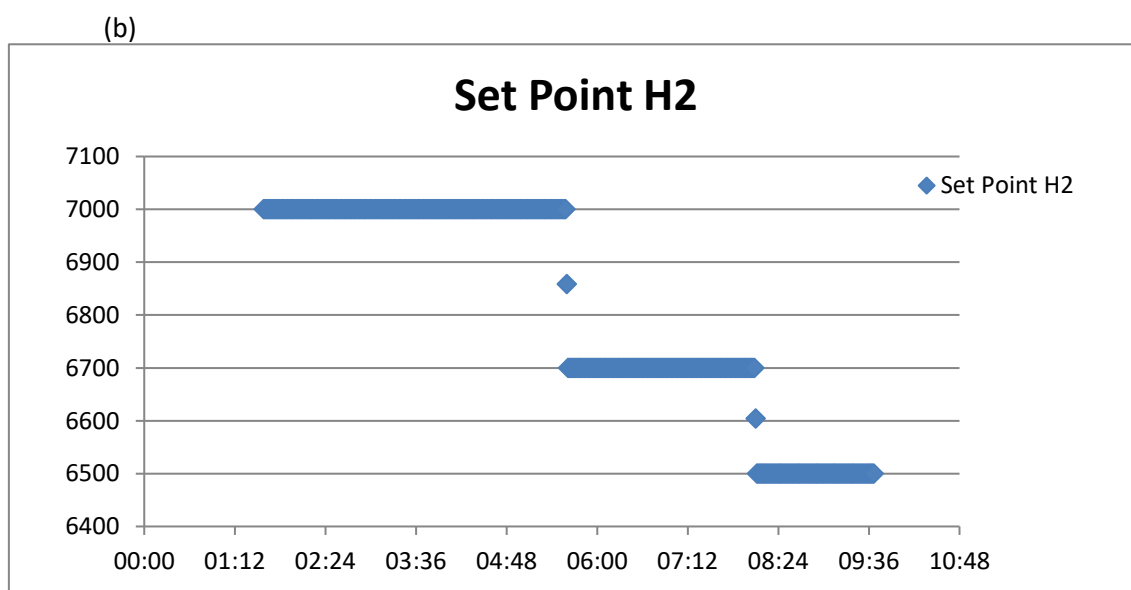
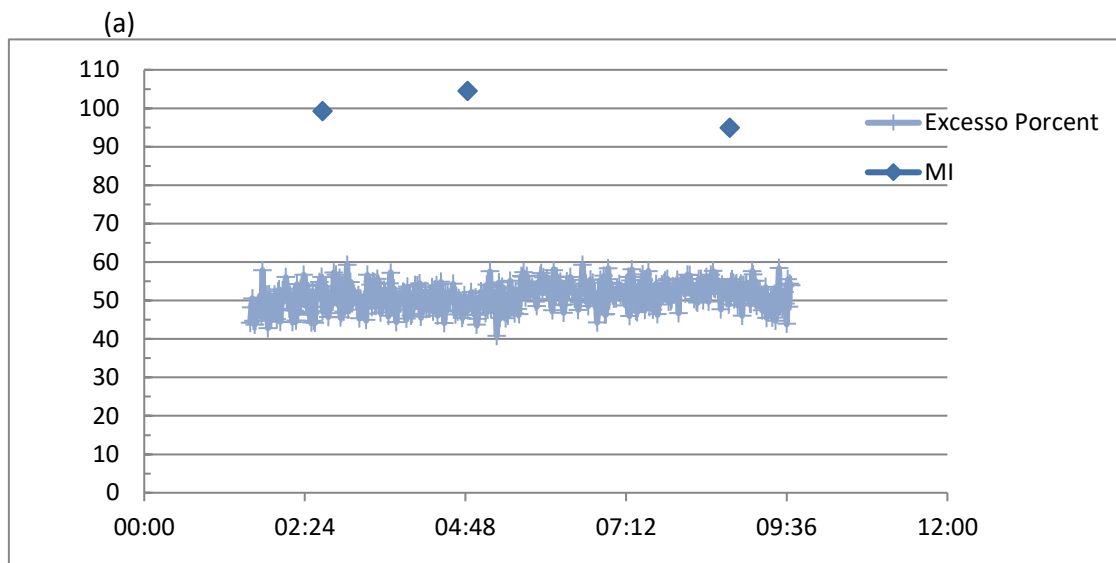
Devido a presença de eteno/etano nos reatores loop dos RACOs, a readequação em um primeiro instante com a abordagem acima utilizada não poderia ser aplicada.

Foi observado que para certos grades, como o H 502HC, a caixa de cálculo FX2007 e portanto a massa molar fixada anteriormente estava coerente. Porém para outros grades como o EP 440P e ES 540S, houve mudança considerável na massa molar final.

Em certas campanhas houve o excesso de hidrogênio alimentado porém algumas vezes não ocorreram saltos de MI no início da produção. Isso se deve ao prévio conhecimento dos operadores com relação à condição ótima de concentração de H<sub>2</sub> a ser inserida no painel (HIC2006.sp) para evitar-se esses picos de MI, através de experiências passadas com o mesmo grade. Reduzindo-se o set point, a fração em excesso continua igual, porém a quantidade total de H<sub>2</sub> fornecida ao R-202 diminui, diminuindo o MI. Isso pode ser observado na campanha de Maio de 2014 do grade CP 100 (Figura 4), que teve 50% de hidrogênio extra sendo reciclado porém o operador de painel diminuiu gradualmente o set point de hidrogênio para controlar o MI.

## Adequação do FX 2007

Figura 4.(a) Excesso constante e MI controlado para a campanha de CP 100 em 18/05/2014. (b) Set point de hidrogênio decrescente para redução do MI.



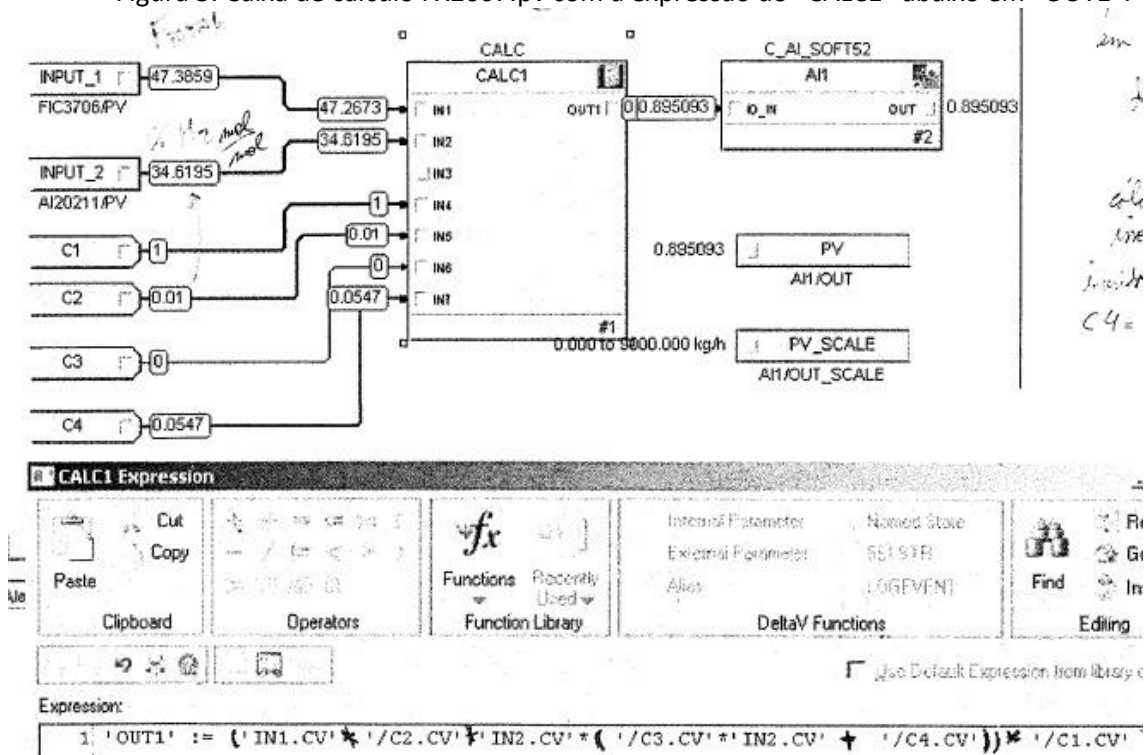
A operação portanto têm contornado esse problema, quando possível, através do set point de H2 para o R-202, o que pode não funcionar dependendo da composição de saída dos loops, sendo característica de cada grade. Além disso, é tanto quanto desejável o maior controle e predição possível das condições de processo.

## Adequação do FX 2007

### 4. Procedimentos

O cálculo presente no FX2007.pv pode ser refeito utilizando-se o valor de fração volumétrica de hidrogênio na corrente de reciclo do C-302 (AI20211.pv, dado pelo cromatógrafo online) para a estimativa da massa molar média da mistura. O valor encontrado na constante "C4" do FX2007.pv atualmente é fixo em 0,0547. Para manter esse parâmetro "C4" dependente da concentração de hidrogênio, pode-se fixar um valor para a fração de propeno na mistura (e consequentemente de propano também devido à proximidade dos pesos moleculares) tal qual para o eteno e etano (igual à 0% para HOMO e HECO). Utilizando-se essas suposições, o cálculo ficará mais próximo do valor real em comparação com o valor fixo atual. A caixa de cálculo do FX2007.pv está expressa na Figura 5.

Figura 5. Caixa de cálculo FX2007.pv com a expressão do "CALC1" abaixo em "OUT1".

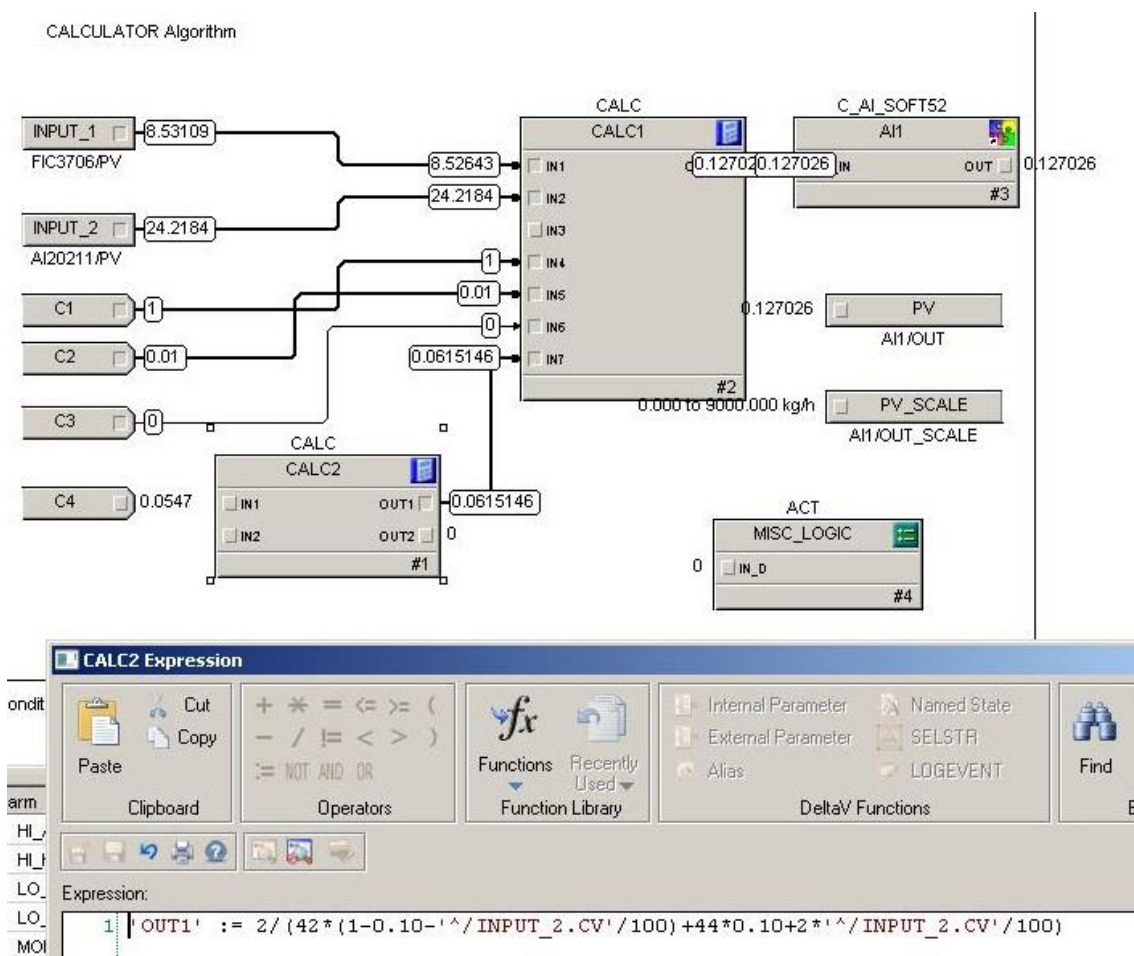


Como o hidrogênio é o componente de maior impacto no cálculo da massa molar, por possuir um valor muito baixo frente aos outros componentes da mistura, uma generalização tanto para grades HECO como para HOMO é mais vantajosa do que o atual valor fixo encontrado no FX2007.pv. Portanto na caixa de cálculo do FX2007X.pv a constante "C4" poderia ser substituída por uma função da fração de hidrogênio no gás de saída do C-302 (AI20211.pv).

Para isso, uma nova caixa de cálculo foi criada (FX2007X.pv, Figura 6) e implantada no DCS, para correção do valor da massa molar, recalculada com os valores de hidrogênio em tempo real dado pelo AI20211.pv.

## Adequação do FX 2007

Figura 6. Caixa de cálculo do novo FX2007X.pv com a expressão do “CALC2” abaixo. A expressão de “CALC1” é a mesma do FX2007.pv exceto pelo “IN7” ser o “OUT1” do “CALC2” e não o antigo “C4”. A fração de propeno foi fixada em 10%.



A mudança realizada na caixa de cálculo será somente no termo “IN7” do “CALC1” que será um “CALC2” dependente do AI20211.pv e não mais o “C4”, como mostrado a seguir:

$$Calc2 = \frac{MM_{hidrogênio}}{X_{eteno} MM_{eteno} + X_{eteno} MM_{eteno} + X_{propeno} MM_{propeno} + X_{propeno} MM_{propeno} + X_{hidrogênio} MM_{hidrogênio}}$$

Simplificando-se para HOMOs e HECOs:

$$Calc2 = \frac{2}{42(1 - X_{C3} - X_{H_2} + 44X_{C3} + 2X_{H_2})}$$



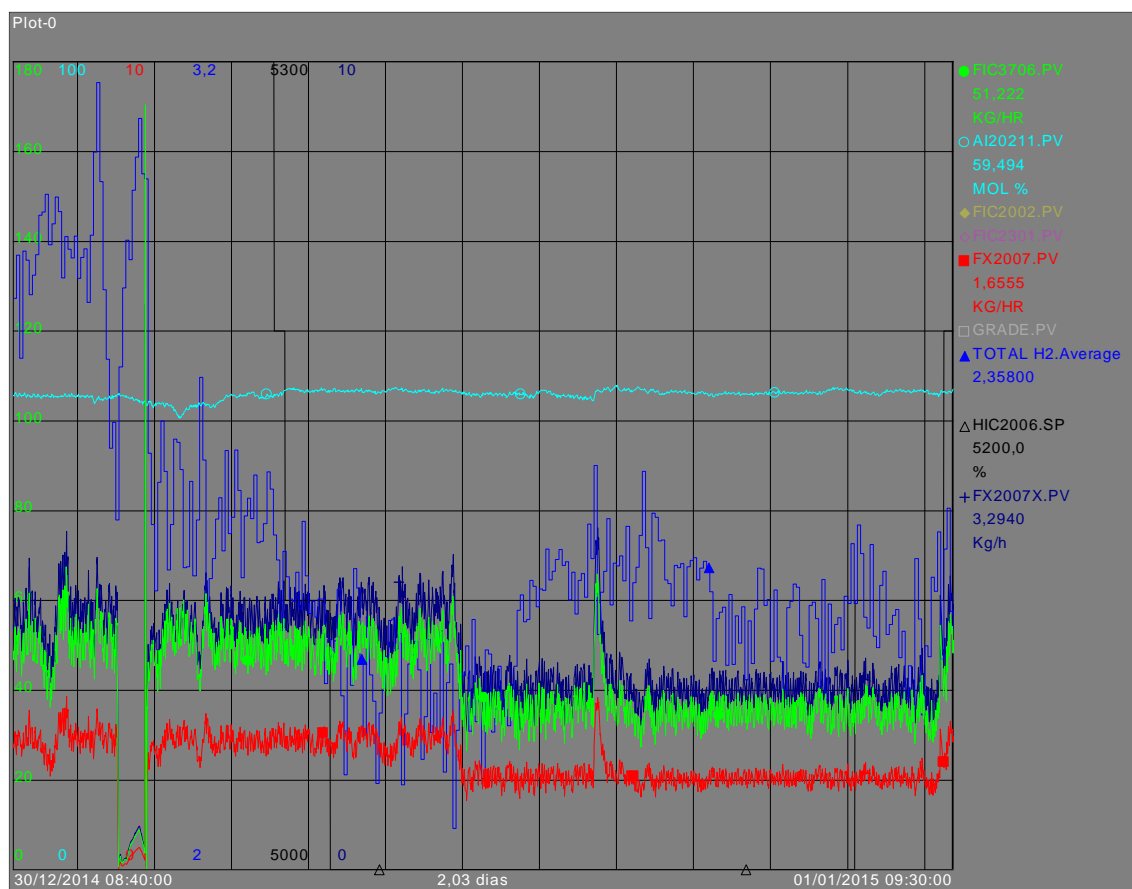
## Adequação do FX 2007

### 5. Testes envolvendo o FX 2007X

#### 5.1. Estimativas para HECOs/HOMOs

Após a implantação em paralelo com o FX2007.pv, a caixa de cálculo do FX2007X.pv foi testada para vários grades, dentre eles o grade ES 540S na campanha de HECO de Dezembro/2014. Para esse grade a diferença entre o FX2007.pv e FX2007X.pv foi grande, devido ao alto teor de hidrogênio no reciclo. O excesso na alimentação total de hidrogênio ao R-202 (incluindo o hidrogênio fresco) foi observada em torno de 55%, com o FX2007.pv indicando em torno de 1 kg/h e o FX2007X.pv indicando 2 kg/h, portanto com diferença de até 100% no hidrogênio reciclado. As vazões estão expressas na Figura 7.

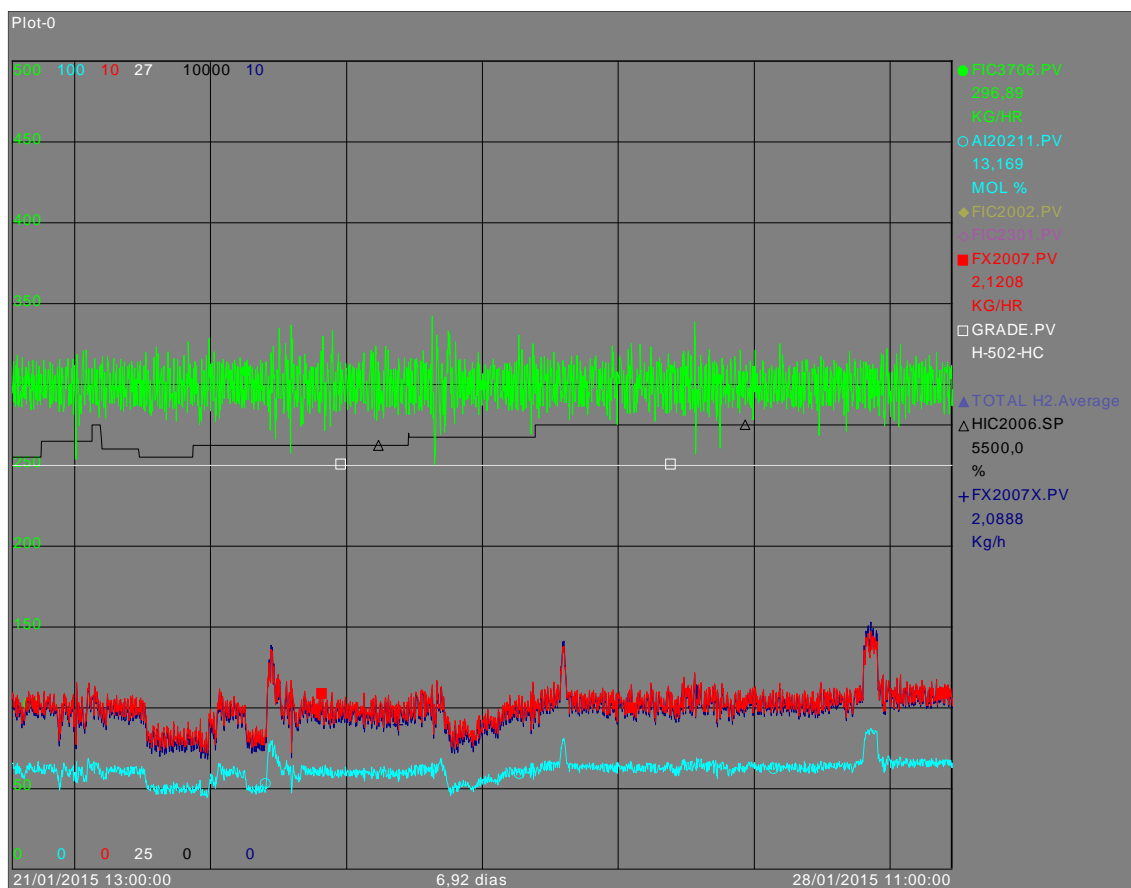
Figura 7. Vazão de hidrogênio no reciclo FX2007 (vermelho) e FX2007X (azul escuro).



## Adequação do FX 2007

Para o grade H 502HC (campanha de HOMO TOHO de 21 a 28 de Janeiro de 2015) a alteração do cálculo não gerou grandes mudanças, sendo um dos poucos grades que isso ocorreu (juntamente com o H 501HC), revelando que a massa molar estava mais adequada a esses grades. A razão seria a baixa fração de hidrogênio no reciclo do C-302 e consequente menor impacto na massa molar total. Não foi observado excesso significativo na alimentação total de hidrogênio ao R-202 (incluindo o hidrogênio fresco. As vazões estão expressas na Figura 8.

Figura 8. Vazão de hidrogênio no reciclo FX2007 (vermelho) e FX2007X (azul escuro).



## Adequação do FX 2007

### 5.2. Estimativa para RACOs

Como há eteno (e etano) injetado no R-201 e R-202 durante a produção de RACOs, a hipótese que reduzia os graus de liberdade da composição gasosa, para calcular a concentração real de hidrogênio, não é razoável. Neste caso, uma análise de cromatografia do LCQ pode revelar a real composição do gás de saída do C-302. Na campanha de RACO de Janeiro de 2015 uma análise de cromatografia revelou a composição do gás de saída para o grade RP 340R do dia 06/01/2015.

Tabela 2. Composição do gás de saída do C-302 para RP 340R (06/01/2015, 12:30h) por cromatografia.

Parâmetro	Resultado	Unidade
Hidrogênio	30,56	% Mol
Metano	0,30	% Mol
Etano	15,78	% Mol
Eteno	16,91	% Mol
Propano	2,73	% Mol
Propeno	33,72	% Mol

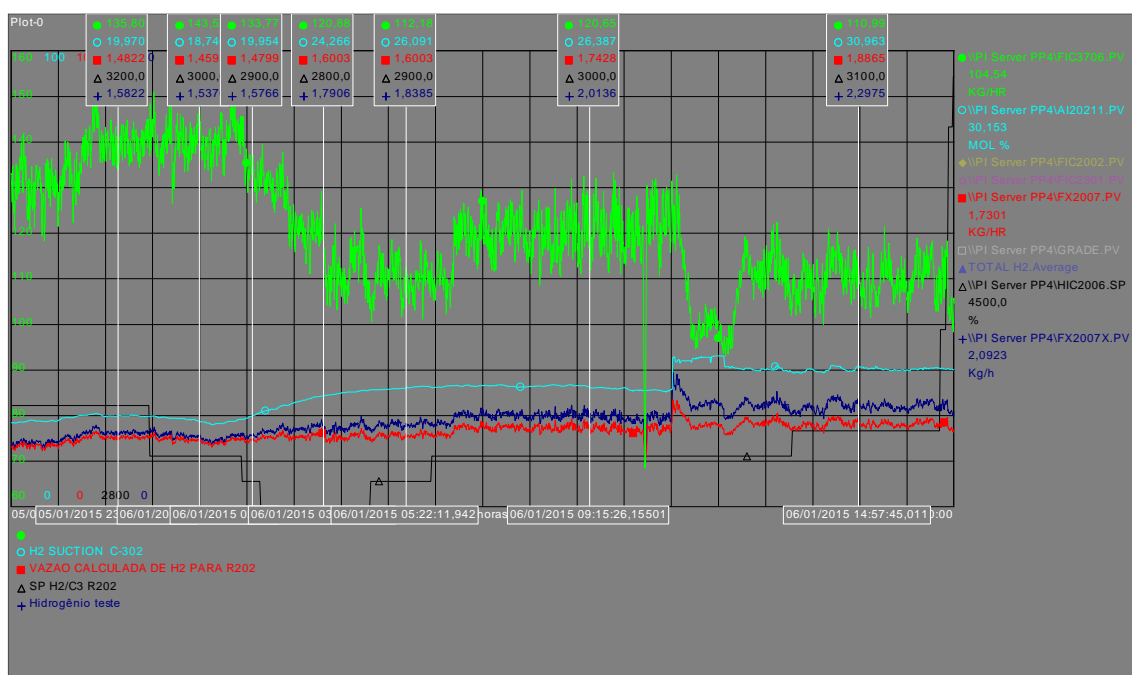
A fração de hidrogênio estava coerente com o valor indicado pelo analisador de área (AI20211.pv = 30,26% mol/mol). Por essa composição estar mais próxima do real que o valor geral utilizado anteriormente, pode-se utilizá-la para o cálculo da massa molar da mistura para os RACOs de uma maneira geral.

Substituindo-se a razão massa molar de hidrogênio pela massa molar média da mistura, agora baseada no valor indicado pelo analisador de hidrogênio, temos um excesso de 30% a 50% de hidrogênio (Figura 9) quando o FIC2002.pv é controlado pelo FX2007.pv.



## Adequação do FX 2007

Figura 9. Trend da campanha de RP 340R de Janeiro de 2015.



No trend da campanha fica evidente que o aumento da composição de hidrogênio na corrente gera uma disparidade maior entre o cálculo do FX2007 e FX2007X, devido ao peso maior do hidrogênio na massa molar. No final da campanha o excesso de hidrogênio ao R-202 alcançou 40%, sendo a razão corrigida de massas molares  $(MM\ H_2)/(MM\ Total) = 0,0783$ .

### 6. Futuros passos

Como já há uma grande quantidade de dados para comparação, mostrados na Tabela 1 e nos trends obtidos para os mesmos grades, o próximo passo do projeto seria substituir a caixa de cálculo do FX2007.pv pelo FX2007X.pv e acompanhar o comportamento do C-302. Para o caso dos RACOS seria interessante substituir a composição no "CALC2" com os valores obtidos da cromatografia do LCQ (obtendo-se uma constante mais razoável do que a encontrada atualmente no FX2007.pv).

Para a implantação seria necessário abrir uma nota GM acerca das mudanças envolvidas para o operador de painel e comunicar a todas as partes envolvidas e de interesse sobre o impacto que a mudança de cálculo teria no controle do set point de hidrogênio. A maior previsibilidade e adequação do processo, decorrente da correção, seriam benéficos a longo prazo.

Nº Revisão: 01	Data da Revisão: 03/02/2015	Pág.: 12/6
Copyright Braskem S.A. Todos os Direitos Reservados.		