

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KAROLINE DANTAS BRITO

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE UMA UNIDADE DE
COMPRESSÃO DE CLORÓ**

CAMPINA GRANDE

2009

KAROLINE DANTAS BRITO

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE UMA UNIDADE DE
COMPRESSÃO DE CLORO

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Campina Grande como requisito parcial para
obtenção do título de mestre em Engenharia
Química.

Orientador: Luis Gonzaga Sales Vasconcelos

Campina Grande

2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B862a

Brito, Karoline Dantas

Avaliação do comportamento dinâmico de uma unidade de compressão de cloro / Karoline Dantas Brito. — Campina Grande, 2009. 69 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

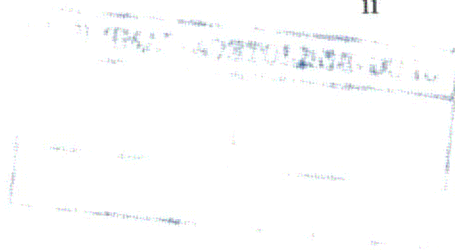
Referências.

Orientador: Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos.

1. Compressão de Cloro 2. Tricloroamina 3. Decomposição
4. Dinâmica I. Título.

CDU 546.173'131(043)

KAROLINE DANTAS BRITO



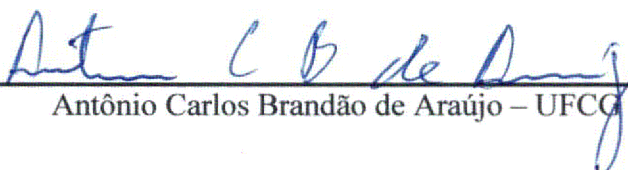
PROJETO DE ESTRUTURA DE CONTROLE DE UM PROCESSO DE COMPRESSÃO
DE CLORO

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Campina Grande como requisito parcial para
obtenção do título de mestre em Engenharia
Química.

Orientador: Luis Gonzaga Sales Vasconcelos

Aprovado em 23 de Outubro de 2009.

BANCA EXAMINADORA


Antônio Carlos Brandão de Araújo – UFCG


Fernando Fernandes Vieira – UEPB


Luis Gonzaga Sales Vasconcelos – UFCG

*Dedico esta dissertação de Mestrado
aos meus pais, Romildo e Núbia,
à meu irmão Romildo e à minha filha linda, Sarah.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Professor Luis Vasconcelos pela paciência em responder a todas as perguntas ridículas que fiz ao longo destes dois anos de Mestrado.

Agradeço mais uma vez, ao meu pai, Professor Romildo Brito pela enorme ajuda durante as simulações no Aspen.

Agradeço a *Braskem*, em especial ao engenheiro Júlio Tavares, pelos materiais fornecidos e pela disponibilidade em tirar dúvidas sempre que me foi necessário.

Aos professores Antônio Brandão e Fernando Fernandes, membros da banca examinadora, que com suas argumentações, opiniões e conhecimento contribuíram para que este trabalho fosse concluído com êxito.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de Campina Grande, mais particularmente ao LENP, pela sua estrutura e apoio financeiro.

*“Aprender é a única coisa que a mente nunca se cansa,
nunca tem medo e nunca se arrepende”*

Leonardo da Vinci

RESUMO

As plantas de processos químicos, devido à natureza intrínseca das substâncias e dos produtos que manuseiam, estão sujeitas a uma gama de riscos que podem, não raramente, produzir danos irreparáveis aos equipamentos, bem como ocasionar graves lesões, ou até mesmo mortes, aos trabalhadores e às comunidades circunvizinhas fora dos limites de suas instalações. Ao longo das últimas décadas, muitas indústrias químicas, petroquímicas e de processamento de petróleo, em todo o mundo, têm se envolvido em acidentes cujos reflexos econômicos, humanos e ambientais muitas vezes ultrapassam os limites de suas instalações. Como consequência, as indústrias foram obrigadas a examinar com mais cuidado os efeitos de suas operações intra e extramuros. Neste contexto, foi abordado o processo de produção de cloro através da eletrólise da salmoura. O cloro produzido arrasta consigo uma série de impurezas, que devem ser eliminadas por processo de resfriamento, secagem, compressão e posteriormente liquefação; onde será reduzido o seu volume, facilitando o seu transporte para o destino de seus consumidores. A área de compressão além de comprimir o cloro também é responsável pela eliminação da principal impureza que acompanha o cloro gás ao longo do seu processamento, a tricloroamina, que em determinadas condições de temperatura, pressão e composição possui caráter instável e explosivo. Sendo assim, esta dissertação de mestrado contempla o Sistema de Compressão de Cloro da *Braskem* em Maceió, onde este sistema foi simulado em ambiente *Aspen Plus* e *Dynamics*. Foi simulado o processo no Aspen o mais próximo possível da realidade, alcançando níveis seguro da tricloroamina. Obtido o modelo do sistema de compressão, foram aplicados distúrbios nas vazões de cloro líquido e cloro gás que entrava no pré resfriador, vazão de cloro líquido que entra no inter resfriador e vazão de vapor que circulava o refeedor. Foi observado e avaliado o comportamento dinâmico da temperatura e nível do refeedor, e as temperaturas de descarga do primeiro e segundo estágio de compressão. Com este trabalho foi possível ter um modelo que representasse de forma qualitativa o sistema de compressão de cloro utilizado na *Braskem* atualmente. Tal modelo permite prever comportamentos diante de situações que podem ocorrer na planta industrial.

Palavras-Chave: Compressão de Cloro; Tricloroamina, Decomposição; Dinâmica.

ABSTRACT

Due to the intrinsic nature of the substances and the products they handle, the chemical process plants are subject to a range of risks which may often produce irreparable damage to equipment as well as cause serious injuries or even death to workers and the surrounding communities outside the boundaries of its facilities. Over the past decades, many chemical, petrochemical and oil processing in the world have been facing a history of accidents with economic, environmental and human impacts often going beyond the limits of its facilities. As a result, the industries were forced to examine more carefully the effects inside and outside their walls. It was in this context that we researched the production of chlorine by the electrolysis of brine. The production of chlorine drags a lot of impurities which must be eliminated by the process of cooling, drying, compression and then, liquefaction, which will result in the reduction in volume, making transport to the destination of consumers easier. Besides compressing the chlorine, the compression area is also responsible for the elimination of the main impurity that comes along with the chlorine gas throughout its processing: the nitrogen trichloride, which under certain conditions of temperature, pressure and composition shows an unstable and explosive nature. Therefore, this dissertation includes the Chlorine Compression System from *Braskem* in Maceió, where this system was simulated in *Aspen Plus* and *Dynamics* environment. We tried to simulate the model in Aspen as close to reality as possible, reaching safe levels of nitrogen trichloride. Once the model of the compression system was reached, disturbances were applied in the liquid chlorine and chlorine gas flow that entered the pre-cooler, in the liquid chlorine flow that enters the inter cooler and a flow rate of steam circulating in the re-boiler. The dynamic behavior of the temperature and level of re-boiler were observed and evaluated, as well as the discharge temperatures of the first and second compression stages. This work made it possible to have a model that represents in a qualitative way the compression system of chlorine used in *Braskem* nowadays. Such model can predict behaviors in situations that may occur in the plant.

Key-Words: Chlorine Compression; Nitrogen Trichloride; Decomposition; Dynamic

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema de Resfriamento e Filtração Úmida do Cloro.....	5
Figura 2 – Sistema de Secagem do Cloro.....	5
Figura 3 – Sistema de Compressão do Cloro.	7
Figura 4 – Sistema de Liquefação e Sub-Resfriamento do Cloro.	8
Figura 5 – Sistema de Processamento do Cloro.	8
Figura 6 – Temperatura de Descarga do 1º Estágio do Compressor de Cloro.	11
Figura 7 – Temperatura de Descarga do 2º Estágio do Compressor de Cloro.	11
Figura 8 – Comportamento da Temperatura do Refervedor de Clorofórmio.....	23
Figura 9 – Fluxograma Oriundo do SDCD da <i>Braskem</i>	26
Figura 10 – Fluxograma do Processo.	27
Figura 11 – Fluxograma do Processo de Compressão de Cloro Desenvolvido no Simulador <i>Aspen Plus</i>	28
Figura 12 – Fluxograma contendo Pré Resfriador e Refervedor (Seção de Degradação).	33
Figura 13 – Fluxograma do Processo de Compressão de Cloro Completo.....	34
Figura 14 – Controle Automaticamente Instalados pelo <i>Aspen Dynamics</i>	37
Figura 15 – Configuração do Controlador de Temperatura.	38
Figura 16 – Resposta para degrau positivo na vazão de vapor.	40
Figura 17 – Massa no interior do refervedor.....	41
Figura 18 – Temperaturas do refervedor obtidas através do modelo e teste de planta	42
Figura 19 – Resposta para degrau negativo na vazão de vapor.....	43
Figura 20 – Massa no interior do refervedor.....	44
Figura 21 – Resposta para degrau positivo na vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador.	45
Figura 22 – Comparação das respostas da temperatura para simulação e teste de planta	46
Figura 23 – Massa no interior do refervedor.....	47
Figura 24 – Resposta para degrau negativo na vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador.	49
Figura 25 – Massa no interior do refervedor.....	50
Figura 26 – Resposta para degrau negativo na vazão de cloro líquido que entra inter resfriador.	52
Figura 27 – Massa no interior do refervedor.....	53

Figura 28 – Resposta para degrau positivo na vazão de cloro gás que entra no pré resfriador.	54
Figura 29 – Massas no interior do refeedor.	56
Figura 30 – Resposta para degrau negativo na vazão de cloro gás que entra no pré resfriador.	58
Figura 31 – Massa no interior do refeedor.....	59
Figura 32 – Resposta para degrau positivo na vazão de reciclo.....	60
Figura 33 – Massa no interior do refeedor.....	61
Figura 34 – Resposta para degrau negativo na vazão de reciclo.....	63
Figura 35 – Massa no interior do refeedor.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados para os Dois Estágios de Compressão.....	10
Tabela 2 – Relação das Variáveis Controladas, Manipuladas e Distúrbios.	39

LISTA DE SIGLAS

- Compr – Modelo do *Aspen Plus* para cálculo de compressores
- Flash2 – Modelo do *Aspen Plus* para cálculo de tanques flash
- Heater – Modelo do *Aspen Plus* para cálculo de trocadores de calor
- RadFrac - Modelo do *Aspen Plus* para cálculo rigoroso de colunas de destilação
- RCSTR – Modelo do *Aspen Plus* para cálculo de reatores de mistura perfeita
- SDCD – Sistema digital de controle distribuído

LISTA DE SÍMBOLOS

- BOTTOM – Corrente da base do inter resfriador
- CL2-GAS – Corrente global de cloro gás que entra no pré resfriador
- CL2-LIQ – Corrente global de cloro líquido
- INTER – Inter resfriador
- MAKE-UP – Corrente de reposição de clorofórmio para o refervedor
- PRE – Pré resfriador
- POS – Pós resfriador
- REACTOR – Reator
- RECYCLE – Cloro gás que sai do pós resfriador e segue para o pré resfriador
- TO-COMP1 – Corrente do topo do pré resfriador que segue para o primeiro estágio de compressão
- TO-COMP2 - Corrente do topo do inter resfriador que segue para o segundo estágio de compressão
- TO-INT-G – Corrente de cloro gás que sai do primeiro estágio de compressão e segue para o inter resfriador
- TO-INT-L – Corrente de cloro líquido que segue para o inter resfriador
- TO-LIQUE – Cloro gás que sai do pós resfriador e segue para o sistema de liquefação
- TO-POS – Corrente de cloro gás que sai do 2 estágio de compressão e segue para o pós resfriador
- TO-PRE – Corrente de cloro líquido que segue para o pré resfriador
- TO-REAC – Corrente da base do pré resfriador que segue para o refervedor
- WASTE – Corrente de eliminação de clorofórmio do refervedor
- 1-STAGE – Primeiro estágio do compressor
- 2-STAGE – Segundo estágio do compressor
- B11, B21 – Splitter
- B12, B25 – Mixer
- Bi (i = 1:26) – Válvulas

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE	3
2.1 O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CLORO.....	3
2.2.1 <i>Processo em Estudo – O Sistema de Compressão</i>	9
2.2 A TRICLOROAMINA (NCL ₃)	15
2.3 HISTÓRICO DE ACIDENTES ENVOLVENDO DA TRICLOROAMINA	16
2.5 ESTUDOS RELACIONADOS À DEGRADAÇÃO DA TRICLOROAMINA.....	18
2.5 O SIMULADOR <i>ASPEN PLUS</i> E <i>DYNAMICS</i>	19
3. O PROBLEMA.....	23
3.1 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	24
4. MODELAGEM E SIMULAÇÃO.....	25
4.1 FLUXOGRAMA DO PROCESSO	25
4.3 MODELOS UTILIZADOS NO SIMULADOR <i>ASPEN PLUS</i>	29
4.4 CONSTRUÇÃO DO FLUXOGRAMA	31
4.5 TESTES EM MALHA ABERTA.....	38
4.5.1 <i>Teste Degrau na Vazão de Vapor para o Refervedor de Clorofórmio</i>	39
4.5.2 <i>Teste Degrau na Vazão de Cloro Líquido Para o Pré Resfriador</i>	44
4.5.3 <i>Teste Degrau na Vazão de Cloro Líquido para o Inter resfriador</i>	50
4.5.4 <i>Teste Degrau na Vazão de Cloro Gás para o Pré resfriador (Distúrbio)</i>	53
4.5.5 <i>Teste Degrau na Vazão de Reciclo para o Pré resfriador (Distúrbio)</i>	59
5.4 CONCLUSÕES	65
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

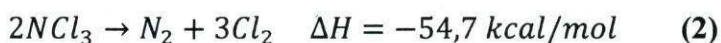
1. INTRODUÇÃO

As reações químicas estão sempre sujeitas à contaminação por impurezas. Embora pouco se tenha estudado a influência de contaminantes no processo, sabe-se que estes afetam a sua segurança e estabilidade, principalmente quando as reações são altamente exotérmicas e rápidas. Traços de impureza contaminando as reações, em escala industrial, podem ocasionar graves acidentes (GUSTIN, 2002).

No contexto onde algumas reações químicas inorgânicas apresentam problemas relacionados à segurança, a produção de cloro, via eletrólise de solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) ou cloreto de potássio (KCl), é considerada. Devido à presença de amônia (NH₃) na salmoura, ocorre a formação de tricloroamina (NCl₃, propriedades químicas explosivas em certas condições) que estará presente no cloro produzido ao fim do processo, segundo a Equação 1:



Desta forma, a NCl₃ é degradada na presença de clorofórmio (CHCl₃), que não participa da reação, funcionando apenas como solvente. É importante frisar que esta é uma reação exotérmica que acontece segundo a Equação 2 abaixo:



Sendo a NCl₃ um composto extremamente instável e explosivo em determinadas condições, é importante conhecer a sua influência neste processo químico, de modo que após este estudo, medidas preventivas sejam tomadas com a finalidade de tornar o processo seguro.

Para representar a integração entre os equipamentos existentes no sistema de compressão de cloro da *Braskem* foi utilizado o software comercial *Aspen Plus* para simular o regime estacionário e o *Aspen Dynamics* para simular o regime transiente.

Simuladores comerciais são ferramentas robustas e eficientes para a solução de problemas da engenharia de processos, isto é, para o desenvolvimento de processos, sempre buscando a representação teórica cada vez mais rigorosa, sendo de grande valia em muitas situações de tomada de decisão. Sua utilização, para a elaboração de plantas virtuais, é justificada para as mais diversas aplicações, desde o nível estratégico até o operacional.

Dentre as muitas vantagens que estas ferramentas apresentam, pode-se citar a existência de bancos de dados amplos, os quais incluem um grande número de compostos químicos e de modelos e/ou métodos termodinâmicos, além de diversas operações unitárias. Isto permite representar adequadamente os processos e investigar o impacto de diferentes projetos conceituais e de condições operacionais no custo e na facilidade de obtenção de produtos específicos.

Esta dissertação corresponde a um estudo da Unidade de Cloro Soda da *Braskem* em Maceió. Tavares (2006) estudou este processo considerando fluxogramas contendo apenas refervedor e pré resfriador interligados. Nesta dissertação o sistema de compressão foi adicionado ao acoplamento refervedor/pré resfriador, e a influência deste sistema de compressão na degradação da tricloroamina foi analisada.

Este trabalho de Dissertação de mestrado representa, particularmente, nos dias atuais, com a investida da *Braskem*, sem mencionar as restrições ambientais cada vez mais rígidas, uma contribuição importante, não somente pelo caso de estudo em si, mas pela simulação inédita que foi realizada.

Sendo assim, a dissertação está dividida da seguinte forma:

O capítulo, DESCRIÇÃO DO PROBLEMA, descreve em detalhes o problema que esta dissertação aborda. Além disso, mostra a importância de resolver o problema e quais os objetivos que deverão ser alcançados.

O capítulo, REVISÃO DO ESTADO DA ARTE, apresenta uma revisão da literatura sobre problemas relacionados à segurança e instabilidade em processos devido à presença de contaminantes, cita casos de acidentes relacionados à presença de impurezas e a importância de utilizar simuladores comerciais, em especial o *Aspen Plus* e *Dynamics*.

O capítulo, MODELAGEM E SIMULAÇÃO, descreve a solução do problema, a Simulação em Aspen. Este capítulo descreve a construção do fluxograma que foi utilizado durante todas as simulações, mostra os testes realizados com variáveis manipuladas, controladas e distúrbios e avalia o comportamento dinâmico do Sistema de Compressão.

O capítulo, CONCLUSÕES, contém as declarações curtas, concisas e inferidas a partir dos resultados obtidos neste trabalho.

2. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

Com o avanço da industrialização, a probabilidade da ocorrência de acidentes aumentou consideravelmente e, por este motivo, a segurança tornou-se uma das maiores preocupações do homem (SAROHA, 2006).

No passado, o conceito de segurança estava ligado a remediar problemas que já estavam acontecendo, como por exemplo, controlar incêndios que por ventura poderiam ocorrer. Atualmente, esse conceito de segurança está ligado à prevenção de acidentes, ou seja, evitar condições que favoreça a ocorrência de acidentes (SAROHA, 2006).

Por manipular produtos altamente tóxicos, explosivos e inflamáveis, as indústrias químicas têm um potencial elevado para causar acidentes. Estes acidentes podem incluir explosões, incêndios, exposição à reatividade e produtos tóxicos. Sendo assim, a indústria química em comparação com outros tipos de indústrias, pode provocar um número muito maior de mortos, feridos ou doenças. Por isso, a segurança deve ser a principal prioridade para uma indústria química (SAROHA, 2006).

Em processos químicos, certas condições de temperatura, pressão e ou composição, podem influenciar na segurança de tal processo. Exemplo disto pode ser citado quando a contaminação com traços de impurezas em certas reações ocasiona graves acidentes devido à decomposição rápida e exotérmica (GUSTIN, 2002).

De acordo com a Unidade de Cloro-Soda da *Braskem* Maceió, a produção de cloro eletrolítico a partir de uma solução de cloreto de sódio ou de cloreto de potássio está inserida no leque de situações onde determinadas condições de processo colocam em risco a segurança do mesmo. Para entender onde está localizado o risco eminente que esta rota de produção de cloro apresenta, considera-se a seguir a descrição do processo, de acordo com a Monografia do Processo da *Braskem* (2002).

2.1 O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CLORO

Nas células eletrolíticas, a salmoura é sujeita à ação de corrente elétrica, que gera a eletrólise no NaCl, formando cloro (Cl_2), hidróxido de sódio (NaOH) e hidrogênio (H_2).

O gás cloro obtido pelo processo eletrolítico através das células eletrolíticas, corresponde à grande maior parte (96%) do total dos gases que deixam o compartimento

anódico das células. O restante é formado por gases oriundos de reações secundárias e situações anormais. Esses gases, geralmente são H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , e NCl_3 .

Pequena quantidade de $NaCl$ também é arrastada pelos gases. Portanto, a fim de que o cloro seja comercializado, é necessário que o mesmo sofra um processamento, com a finalidade não só de eliminar essas impurezas, como também de liquefazê-lo, pois é sob a forma de líquido, que o cloro é transportado de forma segura.

O processamento do gás cloro compreende as seguintes etapas: resfriamento, secagem, compressão, liquefação e abatimento.

A primeira operação unitária que o Cl_2 deve ser submetido é o resfriamento (Figura 1), que tem a finalidade de resfriar, condensando o máximo possível dos vapores de água existentes no cloro produzido nas células eletrolíticas. Dois estágios compõem esta fase:

1. Resfriamento primário do gás cloro: o cloro proveniente das células eletrolíticas arrasta consigo uma grande quantidade de água em forma de vapor. Este cloro entra em um trocador de calor onde é resfriado por contato indireto com água da torre de resfriamento. Neste estágio é condensada a maior parte destes vapores. Essa parcela de água condensada flui para o vaso de água clorada.
2. Resfriamento secundário do gás cloro: consiste em outro trocador de calor que recebe o cloro fluente do resfriador que troca calor com água. Essa outra parcela de água condensada também flui para o vaso de água clorada.

O cloreto de sódio arrastado pelo cloro em forma de névoa é retido em um filtro, cuja finalidade é evitar a formação de sulfato de sódio, decorrente da reação na secagem, do cloreto de sódio com o ácido sulfúrico. Uma parcela de água arrastada é retida nos filtros e flui também para o vaso de água clorada.

O vaso de água clorada é interligado com os resfriadores primário e secundário, filtro de cloro úmido, e sua finalidade é coletar toda a água condensada e enviá-la por bombeamento para a área de cloração de salmoura e coluna de stripper.

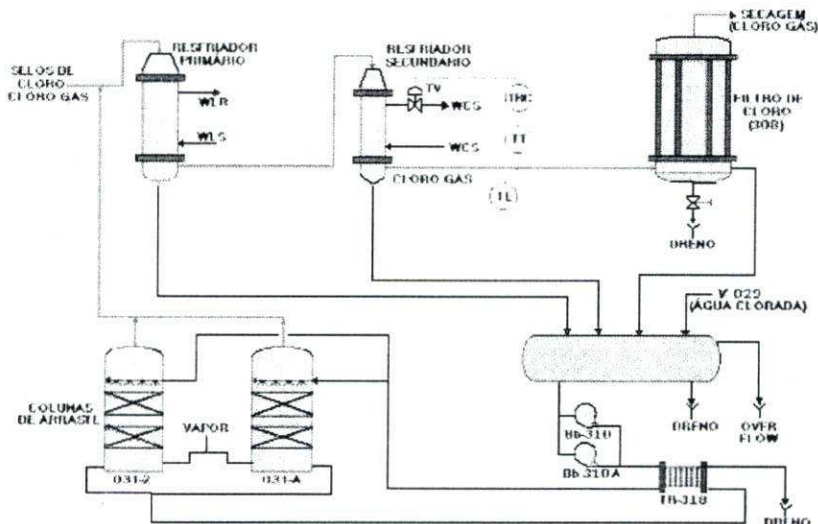


Figura 1 – Sistema de Resfriamento e Filtração Úmida do Cloro.

Embora 99% da água tenha sido retirada do Cl_2 gás, ele ainda é encaminhado para o sistema de secagem para retirar o restante da água ainda existente. A quantidade de água ainda presente no gás não permite o seu manuseio em equipamentos de aço, sem que estes sejam fortemente atacado pelo HCl e HClO , que se formam pela reação do Cl_2 com a H_2O . Portanto, a fim de que seja possível a utilização de equipamentos de aço carbono, para manuseio do gás cloro, é necessário que o mesmo sofra um processo de secagem por contato direto com ácido sulfúrico (H_2SO_4). O processo de secagem é efetuado por absorção com ácido sulfúrico em quatro torres de absorção em série. (Figura 2).

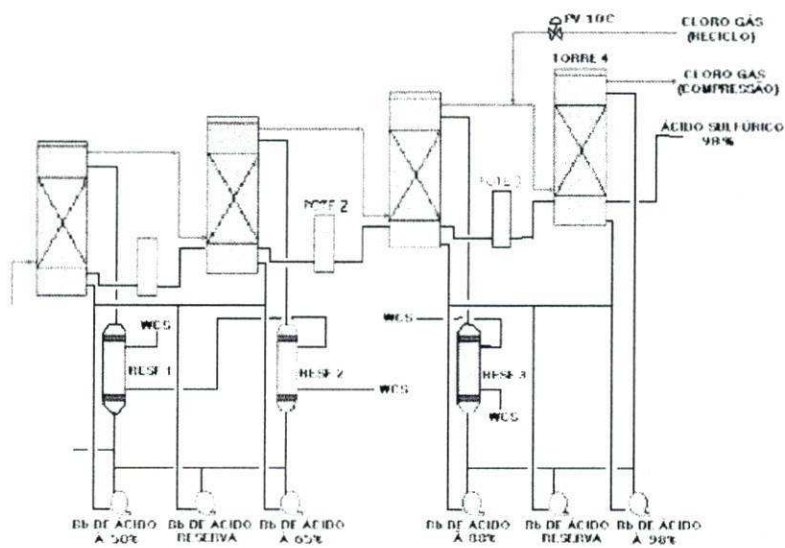


Figura 2 – Sistema de Secagem do Cloro.

Teoricamente o gás cloro após deixar a secagem poderia ser liquefeito; porém, a baixíssima temperatura requerida e os equipamentos necessários tornam praticamente proibitiva essa prática. Comprimindo o gás para posterior liquefação, esta poderá ser feita à temperaturas mais elevadas e dentro de limites econômicos razoáveis. No processo *Braskem* o gás é comprimido por um compressor especial de dois estágios e seis rotores e ainda requer pré resfriador, inter resfriador, pós-resfriador e reciclo de gases.

Com a finalidade de reduzir o volume do gás e permitir que um só compressor seja necessário, o gás é resfriado por evaporação de cloro líquido, em uma torre especial.

O cloro líquido evaporado mais o cloro gás seco resfriado por contato direto entra no primeiro estágio de compressão. Este pré-resfriamento além de atender as exigências do compressor, serve também para eliminar certas impurezas do gás como traços de NaCl, FeCl₃ e NCl₃, levando-as para o refulvedor de CHCl₃. No refulvedor, a solução de CHCl₃ é aquecida através de injeção de vapor na camisa onde deverá ocorrer a degradação da NCl₃.

A temperatura de saída na descarga do primeiro estágio do compressor é elevada a aproximadamente 103°C, exigindo o resfriamento do gás antes de entrar no segundo estágio. Este resfriamento é feito por contato direto com cloro líquido em uma torre especial de aço carbono com duas bandejas em aço inox, onde o cloro líquido evaporado, mais o gás cloro comprimido e resfriado, entram no segundo estágio do compressor.

Os gases comprimidos no segundo estágio do compressor, agora a aproximadamente 10 kgf/cm² e 112°C, são resfriados em trocador de calor, por contato indireto com água da torre de resfriamento para 40°C. Após este resfriamento o gás cloro comprimido passa para a etapa de liquefação, retornando uma parte do gás a ser liquefeito para o reciclo do compressor.

O reciclo dos gases existe para atender as necessidades do compressor, isto é, parte do cloro, comprimido e resfriado, volta para a aspiração do primeiro estágio do compressor, tendo como finalidade assegurar um volume constante na aspiração, evitando que o mesmo venha entrar em “surge”.

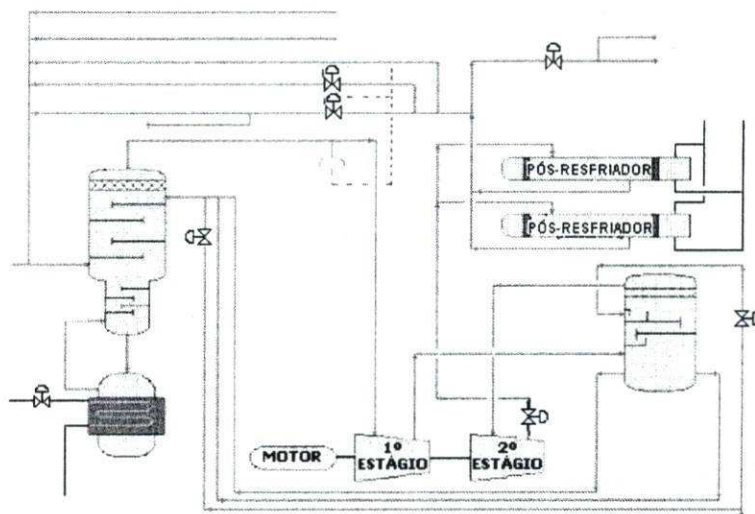


Figura 3 – Sistema de Compressão do Cloro.

O cloro gás comprimido, para que seja liquefeito, necessita somente de um pequeno abaixamento de temperatura, que é feito em três estágios (Figura 4).

1. Liquefação primária do gás cloro: neste primeiro estágio, o cloro gás comprimido passa por dois trocadores de calor em paralelo com água gelada por contato indireto, onde a maior parte se condensa sob a forma de cloro líquido. Os gases que não condensaram seguem o processo, fluindo para o 2º estágio da liquefação.
2. Liquefação secundária do gás cloro: O líquido refrigerante usado para este segundo estágio é o freon 12, o qual, usando um trocador de calor, abaixa por contato indireto a temperatura dos gases saídos do primeiro estágio para -40°C . Uma parte do gás cloro é liquefeita e a parte não condensada segue para o terceiro estágio da liquefação.
3. Liquefação terciária do gás cloro: O freon 12 é usado como líquido refrigerante, que abaixa a temperatura dos gases para -66°C , através de um trocador de calor.

O cloro liquefeito no primeiro, segundo e terceiro estágio da liquefação, flui para um tanque onde é feita a distribuição para os seguintes pontos: Pré e inter resfriadores de cloro, cloroduto e estocagem de cloro, através do sub resfriador ou seu by-pass. O sub-resfriador de cloro tem por finalidade abaixar a temperatura do cloro líquido que será enviado para o cloroduto e para estocagem criogênica.

Os gases não condensáveis, mais um percentual de Cl_2 , se dirigem às unidades de abatimento e fabricação de hipoclorito (HClO).

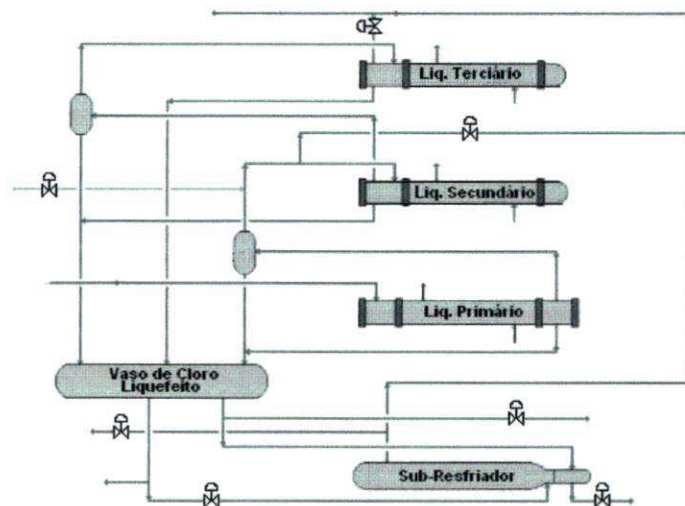


Figura 4 – Sistema de Liquefação e Sub-Resfriamento do Cloro.

Na Figura 5 a seguir está indicado o fluxograma global do processo de produção de cloro conforme se encontra instalado na Unidade Industrial de Cloro/Soda da *Braskem* situada em Maceió.

Esta breve descrição da produção de Cl_2 dá uma idéia de como o processo acontece. Sendo assim, os parágrafos seguintes dão um zoom em uma parte deste processo (em evidência na Figura 5), mostrando o problema que este trabalho pretende resolver ou minimizar.

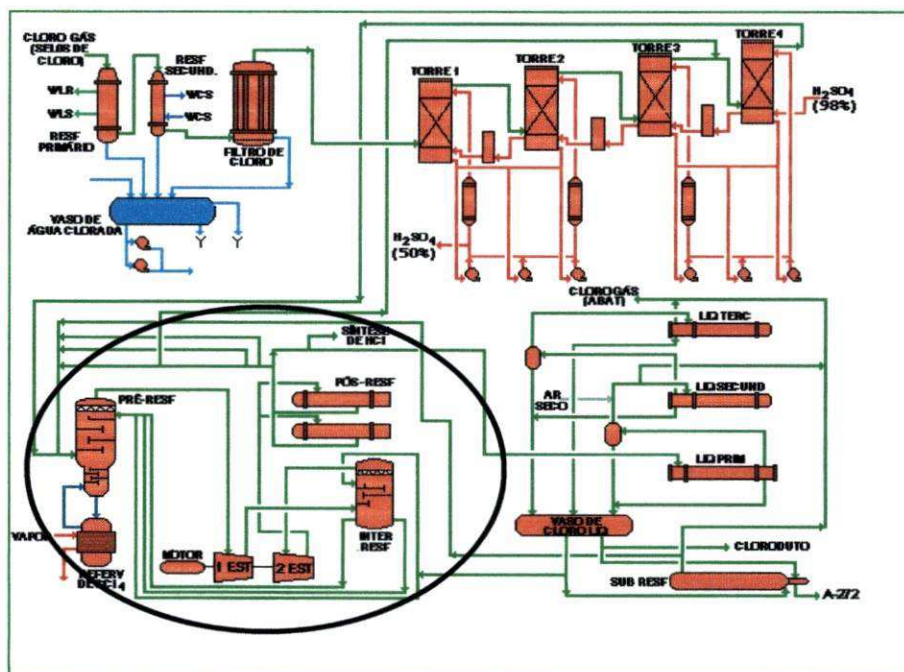


Figura 5 – Sistema de Processamento do Cloro

2.2.1 Processo em Estudo – O Sistema de Compressão

Teoricamente o gás cloro que deixa o sistema de secagem pode ser liquefeito diretamente. Porém a temperatura extremamente baixa e o alto custo operacional requerido tornam na prática, proibitiva a sua liquefação neste ponto do processo. Comprimindo o gás, a liquefação é permitida em temperaturas mais elevadas e dentro de limites econômicos razoáveis. Na *Braskem* a área de compressão foi projetada para liquefazer o gás cloro comprimido a aproximadamente 10 kgf/cm², por um compressor centrífugo e de dois estágios.

Dois estágios de compressão são requeridos, a fim de se evitar altas temperaturas, pois a compressão de um gás provoca desprendimento de calor. O projeto do compressor limita em 150°C a temperatura do contato do cloro com o aço carbono, pois temperatura mais elevada causará corrosão desse material. Se o gás proveniente da secagem fosse comprimido diretamente para aquela pressão, provocaria um desprendimento de calor muito superior a este limite. O primeiro estágio comprime o gás até aproximadamente 3,7 kgf/cm², usando quatro rotores do compressor e o segundo estágio até aproximadamente 10 kgf/cm², com o uso de mais dois rotores, portanto, o compressor possui seis rotores em um só corpo.

O compressor usado pela *Braskem* foi projetado para aspirar gases com um teor mínimo de 96% (v/v) de cloro e na sua temperatura de condensação (ou seja, -34°C para o primeiro estágio e -4°C para o segundo). Caso este percentual de cloro abaixe para 96% devido à entrada de ar no circuito ou a temperatura de entrada dos gases nos estágios sejam superiores aos limites, fazendo com que a densidade do gás abaixe a pressão de descarga também abaixará.

A fim de atender as exigências da temperatura de entrada do gás no primeiro estágio, existe o pré resfriador e, para o segundo estágio existe o inter resfriador. Existe ainda o pós resfriador, cuja finalidade é a de resfriar o gás que sai do segundo estágio do compressor.

Outra exigência de um compressor centrífugo é a vazão mínima de 44 ton/h, essa vazão deve ser mantida superior constantemente, pois caso seja reduzida a 42 ton/h, pode ser atingido o ponto de surge, ou seja, o volume comprimido não é suficiente para selar os labirintos do compressor, havendo retorno de parte dos gases já comprimidos. Isto provoca ruídos anormais, variações bruscas na amperagem do motor e pode causar sérios danos nas partes internas e rotativas do compressor. Como o

volume de gases a ser aspirado pelo compressor não é constante para satisfazer estas condições existe um reciclo de gases, ou seja, parte do gás já comprimido volta para a aspiração, controlado por um sistema automático, que garantirá um volume sempre constante na entrada do compressor. Este sistema forma o conjunto reciclo dos gases.

Os equipamentos necessários para a compressão do gás cloro são: compressor de cloro, pré resfriador, refervedor de CHCl_3 , inter resfriador e pós-resfriador de cloro.

Compressor de Cloro

Compressor centrífugo especial para mistura de gás (mínimo 98,38% em peso ou 96% v/v de Cl_2), dois estágios, seis rotores, 5460 RPM, um motor de 2225 HP com capacidade mostrada na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 – Dados para os Dois Estágios de Compressão.

	kgf/cm ² (ENT)	kgf/cm ² (SAI)	°C
1° ESTÁGIO	0,89	3,7	103
2° ESTÁGIO	3,7	10	112

Este tipo de compressor comprime o gás acelerando-o a uma alta velocidade com um conjunto rotativo e então fazendo com que sua velocidade decresça em uma parte não rotativa, ocorrendo então o aumento da pressão do gás. Este tipo de compressor apresenta um sério problema à medida que a relação de compressão aumenta, isto é, a relação entre a pressão do gás na descarga e a pressão na sucção do compressor. Com uma relação de compressão elevada e vazão reduzida, esta vazão torna-se seriamente instável e pode até reverter completamente no interior do compressor. Esta condição chamada de surge, perturba o equilíbrio de forças dentro do compressor, e pode jogar as partes rotativas contra as estáticas podendo não apenas destruir a máquina, como até causar sérios danos tudo ao seu redor. O surge pode reduzir a eficiência da máquina danificando a selagem interna da mesma (TULIO, 2006).

Nas *Braskem* o compressor apresenta problemas para manter a temperatura de descarga em um intervalo seguro, como mostra a Figura 6 e a Figura 7 a seguir:

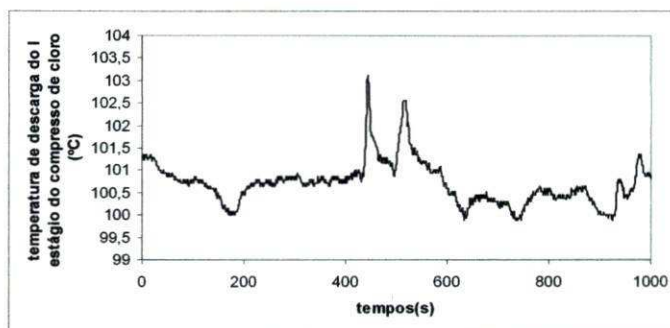


Figura 6 – Temperatura de Descarga do 1º Estágio do Compressor de Cloro.

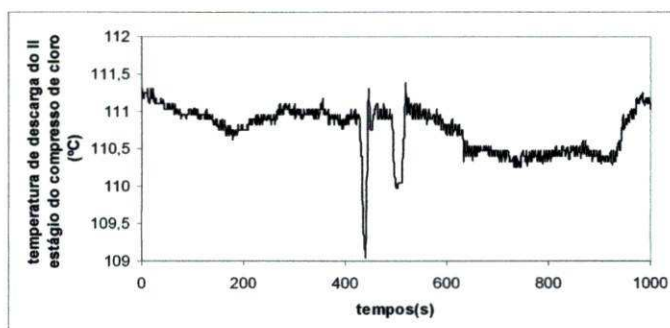


Figura 7 – Temperatura de Descarga do 2º Estágio do Compressor de Cloro.

É necessário que a temperatura de descarga do primeiro e segundo estágio do compressor de cloro seja inferior a 125°C (temperatura de inter-travamento do compressor) assim como estas temperaturas devem ser sempre superiores à 105°C com o objetivo de evitar a possibilidade de arraste de líquido para o interior do compressor e/ou sobre corrente no motor elétrico.

Pré Resfriador

Torre de aço inox com quatro bandejas para contato líquido/gás e um eliminador de névoa tipo venezianas fixas. Flangeada em sua parte inferior existe outra pequena torre com cinco bandejas para contato líquido-gás.

Os gases que saem do filtro de cloro gás seco, antes de entrarem no primeiro estágio do compressor, recebem parcelas de gás cloro de vários pontos do processo, como: degasagem da tancagem e dos vasos flash; gases do sub resfriador de cloro, reciclo do compressor e dos analisadores de umidade e hidrogênio. Após esta mistura, está em torno de 30°C, o que ainda não é a exigida pelas especificações do compressor para a entrada no primeiro estágio (-34°C).

Com a finalidade de resfriar esses gases, existe o pré resfriador, o qual também é usado para eliminar certas impurezas, que ainda acompanham o gás cloro, tais como: NaCl, NCl_3 , FeCl_3 , orgânicos clorados e outras. Essas impurezas são eliminadas por contato direto com CHCl_3 , que circula na parte inferior do pré resfriador.

Os seguintes equipamentos compõem o pré-resfriamento: pré resfriador de cloro e refervedor de clorofórmio.

Os gases a serem resfriados entram pela parte inferior da torre principal do pré resfriador, borbulhando em cloro líquido existente nas cinco bandejas, onde é resfriado. Normalmente em um trocador de calor usa-se o calor específico do refrigerante para resfriar o produto desejado. No presente caso, é usado o calor latente de vaporização do líquido refrigerante, ou seja, aquela quantidade de calor necessária para mudança de fase líquido-gás sem variação na temperatura. O cloro líquido usado como refrigerante entra pela parte superior da torre fluindo por gravidade para o fundo da torre, através das quatro bandejas, vindo sob pressão do tanque de cloro liquefeito ($8,1 \text{ kgf/cm}^2$ a 10°C), este cloro líquido ao sofrer bruscamente uma queda de pressão (para $0,89 \text{ kgf/cm}^2$) provoca o afastamento das moléculas de cloro, o que causa o abaixamento da temperatura (flaxeamento) até a sua temperatura de condensação à pressão ambiente, no caso -36°C . Os gases resfriados na entrada mais o cloro líquido evaporado saem pela parte superior da torre, após passarem por um eliminador de névoa, cuja finalidade é evitar que partículas de cloro líquido sejam arrastadas para o compressor. O líquido necessário para este resfriamento vem diretamente do tanque de cloro liquefeito e também pode ser suprida do fundo do inter resfriador.

Ao entrarem na torre e encontrarem uma temperatura relativamente baixa, certas impurezas que acompanham o gás cloro aumentam de densidade, condensando-se ou não, indo para a parte inferior do pré resfriador (torre menor), juntamente com cloro líquido, que é adicionado em excesso. Nesta parte do pré resfriador chega vapores de CHCl_3 vindos do refervedor, que se condensam pela baixa temperatura, fluindo sob a forma de líquido, através das cinco pequenas bandejas aí existentes. Nesta condensação e descida, o CHCl_3 solubiliza umas (NCl_3 e orgânicos clorados) e arrasta outras (FeCl_3 , NaCl) impurezas, saindo com as mesmas pela parte inferior do equipamento.

Refervedor de Clorofórmio

O refervedor é um vaso em aço carbono, tem diâmetro interno de 1,2 m e capacidade volumétrica de 2,27 m³. É ele quem propicia a circulação de CHCl₃ na parte inferior do pré resfriador através da vaporização do CHCl₃ provocada por aquecimento externo (camisa de vapor), recebendo posteriormente impurezas que são arrastadas pela injeção de cloro em excesso que condensa o CHCl₃, solubilizando a tricloramina que será decomposta por aquecimento. O controle da qualidade desse CHCl₃ circulante deve ser periódico, purgando-o pela parte inferior, quando necessário para eliminar os sólidos. Uma das impurezas mais importantes eliminada por este sistema é a tricloramina (NCl₃), que quando excitada por algum agente externo, é capaz de decompor-se quimicamente gerando considerável volume de gases a altas temperaturas, resultando em liberação de grandes quantidades de energia em reduzido espaço de tempo (poder explosivo). Esta reação de decomposição pode ser iniciada por agentes mecânicos (pressão, atrito, impacto, vibração, etc.) ou pela ação do calor (aquecimento, faísca, chama e etc.). Seu poder explosivo é comparável ao do acetileno (C₂H₂), possuindo uma altíssima instabilidade sob certas concentrações e condições. O CHCl₃ é um estabilizador da NCl₃ e quando mantido em temperaturas ao redor de 50°C, provoca uma decomposição controlada da NCl₃ em nitrogênio e cloro. Temperaturas superiores a 70°C devem ser evitadas, correndo-se o risco de explosão; pois acima deste limite à ação estabilizadora do CHCl₃ já se torna fraca. Temperaturas no refervedor inferiores a 40°C também devem ser evitadas, pois pouco CHCl₃ circularia no pré resfriador, deixando passar quantidades de NCl₃ e tornando o cloro líquido. Além disso, em temperaturas inferiores a 40°C a decomposição da NCl₃ é lenta, o que pode motivar altas concentrações de NCl₃ no CHCl₃, ocorrendo também possibilidade de explosão.

O nível de CHCl₃ pode variar tanto para menor como para maior. Mesmo operando dentro dos limites do projeto, uma pequena quantidade de CHCl₃ é arrastada pelo gás cloro, que deixa o pré resfriador, o que provoca um abaixamento do nível no refervedor. Por outro lado, as impurezas absorvidas pelo CHCl₃, fazem o seu volume aumentar. Vapor é a fonte de calor utilizada para evaporar CHCl₃ no refervedor, essa injeção é feita em uma camisa que envolve externamente o refervedor.

Inter Resfriador

Torre em aço inox, com aproximadamente 4,35 m de altura e 1,52 m de diâmetro com duas bandejas para contato líquido-gás e um eliminador de névoa tipo veneziana fixa no topo.

Os gases que deixam o primeiro estágio do compressor a $3,7 \text{ kgf/cm}^2$ e 103°C precisam ser resfriados até sua temperatura de condensação ($-4,2^\circ\text{C}$) antes de entrarem no segundo estágio. Esse resfriamento é feito no resfriador intermediário do compressor de cloro, usando como refrigerante o calor latente de vaporização do cloro líquido, tal qual é usado no pré resfriador. O cloro líquido usado como refrigerante entra pela parte superior da torre, vindo sob pressão do tanque de cloro liquefeito ($8,1 \text{ kgf/cm}^2$ a 10°C), este cloro líquido ao sofrer bruscamente uma queda de pressão (para $3,7 \text{ kgf/cm}^2$) provoca o afastamento das moléculas de cloro, o que causa o abaixamento da temperatura (flaxeamento). O gás cloro a ser resfriado entra pela parte inferior da torre, borbulhando em cloro líquido existentes nas duas bandejas. O cloro líquido evaporado mais o cloro resfriado ($-4,2^\circ\text{C}$) saem pela parte superior, após passarem por um eliminador de névoa, cuja finalidade é evitar que partículas de cloro líquido sejam arrastadas para dentro do compressor, pois isso causaria corrosão nos rotores.

A disposição dos equipamentos (LAYOUT) é feita de maneira tal, que a transferência do cloro líquido entre o resfriador intermediário e o pré resfriador (quando se está utilizando essa forma de resfriamento), é feita sem o controle de válvulas, apesar da diferença de pressão existente entre as duas torres ($0,89 \text{ kgf/cm}^2$ e $3,7 \text{ kgf/cm}^2$). Isto é possível uma vez que entre a saída e a entrada do cloro líquido, existe uma diferença de nível, que em coluna de líquido equivale a uma pressão suficiente para neutralizar essa diferença de pressão. Caso ocorra nível baixo no resfriador intermediário, este detalhe do LAYOUT impede que o gás cloro passe para o pré resfriador. Caso isso ocorresse faria um reciclo de gases, dificultando o controle automático especificamente existente para isso (reciclo de gases). Uma linha é usada para a transferência deste cloro líquido, pois como o mesmo está em sua temperatura de ebulição, parte deste líquido durante a transferência se gaseifica, dificultando um fluxo contínuo.

Pós Resfriador

São trocadores de calor horizontais, de aproximadamente 0,6 m de diâmetro e 4,0 m de comprimento.

Os gases que saem do segundo estágio do compressor têm uma temperatura muito elevada (110°C), tanto para serem usados no reciclo dos gases como para a liquefação de cloro. É necessário, portanto que sofram um resfriamento, este resfriamento é feito no resfriador final de cloro, usando água da torre de resfriamento, como líquido refrigerante. Nas condições do projeto serão usados 177,6 m³/h de água, a qual deixa o trocador com 2,8°C a mais do que a sua temperatura de entrada. Cuidados devem ser tomados a fim de se evitar a possibilidade de temperaturas inferiores a 26°C no pós resfriador, pois em limites inferiores a este o cloro já se liquefaz nesta pressão (10 kgf/cm²). Caso isso ocorra dificulta o controle automático do reciclo dos gases e ainda provoca trinca nos tubos e severa corrosão no trocador de calor. O projeto prevê em 40°C a temperatura de saída do gás cloro.

Após o pós resfriador parte do gás segue para o reciclo dos gases e a outra parte segue para a liquefação do cloro.

Reciclo dos Gases

A finalidade é a de proporcionar um volume sempre constante na sucção do compressor, mantendo, além disso, uma pressão negativa (vácuo) fixa do lado da aspiração. Isto é possível, fazendo-se com que parte do gás já comprimido, volte para a sucção do compressor, através de um automatismo, que controla esse volume.

2.2 A TRICLOROAMINA (NCl₃)

A oxidação de compostos orgânicos contendo nitrogênio em sua fórmula (aminas, amidas, cianetos, uréia), utilizando cloro, fornece cloroaminas instáveis. Entre as cloroaminas, NCl₃ é extremamente instável e é uma das principais impurezas existentes no processo de produção de cloro. A NCl₃ é apenas ligeiramente solúvel em água e pode ser obtida por cloração de soluções aquosas contendo íons amônio, nitrato de amônio, sulfato de amônio, cloreto de amônio ou amoníaco. A formação de NCl₃ é possível na cloração processos e no tratamento da água através de cloro ou água sanitária (GUSTIN, 2005).

A NCl₃ foi obtida pela primeira vez por Pierre Louis Dulong através da cloração de uma solução de cloreto de amônio. Dulong foi seriamente ferido por diversas explosões de líquido de NCl₃ (GUSTIN, 2005).

O calor de formação da NCl_3 foi determinado em soluções de tetracloreto de carbono (CCl_4): $\Delta H = 54,7 \text{ kcal/mol}$ ou $\Delta H = 457 \text{ kcal/kg}$ de NCl_3 . Nesta decomposição, 1 mol de nitrogênio e 3 moles de cloro são produzidos por 2 mol de NCl_3 . O solvente não participa desta decomposição (GUSTIN, 2005).

A NCl_3 é solúvel em Cl_2 , CCl_4 e CHCl_3 . Outros solventes às vezes também são mencionados como o benzeno ou o dissulfeto de carbono, mas deve ser evitado o uso de solventes que possam ser reagidos por NCl_3 ou cloro, pois a solução obtida pode ser instável e violenta. Espera-se que soluções de 12 a 15% em peso de NCl_3 em CCl_4 ou CHCl_3 sejam estáveis em temperaturas abaixo da temperatura ambiente, mas que se decompõe acima de 60°C (GUSTIN, 2005).

No contexto onde a segurança é prioridade para a indústria química e, considerando todos os comentários feitos sobre o cloro e a NCl_3 , considera-se o processo de produção de cloro. O cloro pode reagir com amônia para formar NCl_3 , que é um composto extremamente instável e de caráter explosivo, como citado anteriormente. A NCl_3 é formada durante a cloração de íons amônio. A NCl_3 formada provoca explosões muito facilmente durante aquecimentos rápidos, mesmo em quantidade de uma grama. Esta detonação pode ser evitada com a adição de compostos alcalinos ou agitação intensa (GUSTIN, 2005).

Todas as reações com cloro e hipoclorito de um lado e aminas de outro devem ser avaliadas, no que diz respeito à possibilidade de formar cloroaminas. Em tais situações devem ser analisadas alternativas a fim de se evitar maiores desastres. Se isso não for possível, então a formação de NCl_3 deve ser controlada e as condições propícias à sua formação devem ser evitadas (GUSTIN, 2005).

A NCl_3 é líquida em condições normais de temperatura e pressão. O ponto de ebulição teórico é de $71,8^\circ\text{C}$. A densidade do líquido é de $1,635 \text{ g/cm}^3$ à temperatura ambiente, e por este motivo, o líquido pode se acumular abaixo da água sem ser detectado. A pressão de vapor do líquido puro é de 150 mmHg à 20°C e 80 mmHg à 0°C (GUSTIN, 2005).

2.3 HISTÓRICO DE ACIDENTES ENVOLVENDO DA TRICLOROAMINA

Considerando o processo de produção de cloro usando a eletrólise de NaCl ou KCl , parte do processo diz que o cloro é lavado em um pré resfriador que opera abaixo

da pressão atmosférica e a uma temperatura de -35°C para remover a NCl_3 formada. A NCl_3 e os compostos orgânicos clorados passam por um refeedor que está acoplado a um pré resfriador contendo CCl_4 que promove a remoção da NCl_3 . O CCl_4 é um solvente adequado para extrair a NCl_3 porque não favorece o processo de cloração e, além disso, seu ponto de ebulição é de 77°C versus 71°C da NCl_3 . Este refeedor permite a vaporização do cloro que deve retornar ao pré resfriador (GUSTIN, 2005).

O refeedor pode operar frio (entre 0 e 5°C), mas a NCl_3 formada deve ser imediatamente descartada ou o refeedor pode operar aquecido (45 e 60°C), onde ocorre a decomposição térmica da NCl_3 . No caso da decomposição térmica, a temperatura deve ser cuidadosamente controlada a fim de evitar o acúmulo da NCl_3 . Esta etapa do processamento está sujeita a muitos problemas e vários estudos de caso sobre acidentes devido à eliminação da NCl_3 (GUSTIN, 2005).

Há muito tempo atrás, o cloro líquido era utilizado para lavar a NCl_3 presente no cloro gasoso proveniente do pré resfriador descrita acima. Este cloro residual líquido era coletado em cilindros e foi verificado que ocorria auto-aquecimento em seu interior. O cilindro não era destruído, mas ficou claro que a concentração da NCl_3 no cloro residual estava elevada e que este método de eliminação da NCl_3 não era seguro (GUSTIN, 2005).

Depois deste incidente o processo foi modificado e o tetracloreto de carbono foi adicionado a um refeedor acoplado ao pré resfriador de purificação de cloro para extração da NCl_3 . A solução de NCl_3 no cloro líquido foi continuamente descarregada na base do pré resfriador para um refeedor de aço e a NCl_3 era degradada em uma solução de CCl_4 a uma temperatura entre 45 e 60°C . Após as modificações no processo de eliminação de NCl_3 nenhum grave acidente foi relatado (GUSTIN, 2005).

Em outro exemplo, a NCl_3 foi extraída pela adição da mistura entre tetracloreto de carbono e clorofórmio ao refeedor acoplado à coluna de purificação. A NCl_3 na solução de cloro líquido é alimentada ao refeedor, desgaseificada e retirada para ser levada para a incineração. Nenhum grave acidente ocorreu com este tipo de eliminação (GUSTIN, 2005).

No entanto, o controle da concentração da NCl_3 em CCl_4 , CHCl_3 e soluções de organoclorados é crítica, já que a decomposição da NCl_3 pode ser violenta mediante aquecimento. American Chlorine Institute relata acidentes causados por reações descontroladas.

Em Lake Charles (Luisiana, EUA) um refeedor de eliminação de NCl_3 em solução de CCl_4 e CHCl_3 explodiu em 17 de outubro de 1967. Após o incidente, foi possível deduzir a concentração da NCl_3 analisando a base da coluna de purificação, onde a concentração estava em torno de 8,5% em peso de NCl_3 . É possível que a solução tenha liberado calor, onde sua temperatura tenha sido elevada acima da temperatura ambiente e a reação de eliminação tornou-se descontrolada causando a ruptura do vaso (INSTITUTE, 1975).

Outro caso de acidente relatado sobre o mesmo tipo de instalação em local desconhecido também foi registrada em uma carta de 3 de fevereiro de 1995 emitido pela Chlorine Institute. Neste acidente, uma válvula instalada entre o pré resfriador e o refeedor foi manuseada incorretamente causando explosão e matando dois operadores (INSTITUTE, 1975).

A EuroChlor recomenda que a concentração de NCl_3 não deva ultrapassar 20 ppm em cilindros de 1000 kg de cloro, 10 ppm em tanques fechados de 20000 e 50000 kg de cloro e 2 ppm em quantidades acima de 300000 kg de cloro (EUROCHLOR, 1990).

2.5 ESTUDOS RELACIONADOS À DEGRADAÇÃO DA TRICLOROAMINA

A degradação da NCl_3 foi estudada por Tavares (2006). Tavares desenvolveu uma estratégia de controle para o processo da decomposição térmica da NCl_3 . O sistema usado para decomposição foi constituído por um pré resfriador e um refeedor acoplados, cujo problema principal era a manutenção da temperatura do refeedor dentro de uma faixa segura. Peculiaridades foram verificadas, como o fato do sistema nunca entrar em regime estacionário, ou seja, apresentar comportamento integrador. O processo foi simulado em Aspen e os resultados comparados com dados de planta industrial. Além disso, Tavares propôs uma nova configuração de controle. A implementação dos resultados do trabalho de Tavares na planta industrial resultou em forte redução da variabilidade da temperatura do refeedor.

Tavares (2006) concluiu que em relação a cinética o CCl_4 atuava apenas como diluidor para a NCl_3 e a degradação era fortemente dependente da temperatura. A causa principal da oscilação da temperatura no refeedor era a manipulação da vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador. A temperatura do refeedor era fortemente

dependente das vazões de cloro líquido e de cloro gás. Diminuindo a vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador, a vazão de recirculação ao pré resfriador foi diminuída drasticamente, o que resultou em uma menor perda de tetracloreto de carbono e menor carga térmica.

O LENP (2004) estudou a substituição do CCl_4 por CHCl_3 na unidade de degradação de NCl_3 do processo de produção de Cloro da Unidade de Cloro Soda de Alagoas da *Braskem*, através do desenvolvimento e implementação do modelo matemático, validado com dados da planta operando com CCl_4 .

O LENP (2004) concluiu que mantendo a pressão do refeedor igual à pressão usada com sistema contendo CCl_4 , a perda de CHCl_3 foi o dobro da perda de CCl_4 . Elevando a pressão do refeedor para $2,4 \text{ kgf/cm}^2$ a perda de CHCl_3 foi igual à perda de CCl_4 . Reduzindo-se a vazão de refluxo (cloro líquido) a vazão de recirculação do pré resfriador diminuiu drasticamente: a perda de CHCl_3 foi igual à perda de CCl_4 e; a carga térmica foi aproximadamente 50 % da carga usada na planta. A quantidade de CHCl_3 a ser utilizada foi igual à atual (CCl_4 , ~1500 kg de holdup). No caso do CCl_4 , era possível aumentar a temperatura até $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (ponto de ebulição do CCl_4 a 1.5 kgf/cm^2); no caso do CHCl_3 , a temperatura não poderá ser aumentada mais do que $74 \text{ }^\circ\text{C}$ (ponto de ebulição do CHCl_3 à 1.5 kgf/cm^2) sob risco de esvaziar o refeedor. Em relação a cinética o CCl_4 atua apenas como “diluidor” para a NCl_3 , e o mesmo acontecerá com o CHCl_3 , ou seja, também é apenas um diluente. A temperatura da parede do refeedor influencia fortemente a degradação. O modelo desenvolvido pode ser utilizado para prever as diversas situações (estacionária e dinâmica) encontradas na planta.

2.5 O SIMULADOR *ASPEN PLUS* E *DYNAMICS*

A utilização de simuladores comerciais é uma ferramenta robusta e eficiente na solução de problemas da engenharia de processos, isto é, no desenvolvimento de processos, sempre buscando a representação teórica cada vez mais rigorosa dos mesmos e sendo de grande valia em muitas situações de tomada de decisão (LUYBEN, 2004). Sua utilização é justificada para as mais diversas aplicações, desde o nível estratégico, até o tático e o operacional de empresas e de centros de pesquisa e universidades: gestão estratégica, planejamento, gerenciamento da operação, adoção de tecnologias, desenvolvimento de processos e treinamento de profissionais e pesquisadores.

A simulação de processos permite prever o comportamento de um determinado processo utilizando relações básicas da engenharia, tais como as trocas de massa e de energia, o equilíbrio químico e de fases. Dados termodinâmicos confiáveis, operações realísticas, e modelos rigorosos dos equipamentos podem ser simulados com um comportamento bem real da planta (CUSTÓDIO, 2007).

A simulação de processos permite o simulador realizar análises que executam estudos de sensibilidade e de otimização. Com isso, podem-se projetar plantas melhores e aumentar a rentabilidade de plantas existentes. A simulação de processos é útil durante todo o ciclo de vida de um processo, da pesquisa e do desenvolvimento de um projeto até a sua produção.

Segundo Luyben (2004), o software comercial mais utilizado em simulações é o desenvolvido por *Aspen Technology* – *Aspen Plus* para a simulação em estado estacionário e *Aspen Dynamics* para simulação dinâmica, sendo estas ferramentas utilizadas também neste trabalho de dissertação. A notação padrão do Aspen é utilizada, por exemplo, os estágios da coluna de destilação são contados de cima para baixo, sendo o condensador o estágio de número 1 e o refeedor o último estágio.

Um processo consiste nos componentes químicos que estão sendo misturados, separados, aquecidos, refrigerados e convertidos por operações das unidades. Estes componentes são transferidos de unidade a unidade através das correntes do processo. Pode-se traduzir um processo no simulador *Aspen Plus* executando-se as seguintes etapas (CUSTÓDIO, 2007):

1. Definição do *Flowsheet* do processo:

- Definição das operações unitárias do processo.
- Definição das correntes do processo e das operações da unidade.
- Selecionar os modelos do *Aspen Plus* na biblioteca modelo para descrever cada operação da unidade e para utilizá-los no *flowsheet* do processo.
- Colocar as correntes no *flowsheet*, nomeá-las e conectá-las aos modelos da operação da unidade.

2. Especificar os componentes químicos do processo. Pode-se fazer uma busca dos componentes o banco de dados do simulador *Aspen Plus*, ou o usuário mesmo pode defini-los.

3. Especificar os modelos termodinâmicos para representar as propriedades físicas dos componentes e das misturas no processo. Estes modelos são construídos pelo *Aspen Plus*.
4. Especificar os componentes e as taxas de fluxos, e as condições termodinâmicas (por exemplo, temperatura e pressão) das correntes que alimentam o processo.
5. Especificar as circunstâncias operacionais para os modelos da operação da unidade. Com a *Aspen Plus*, pode-se interativamente mudar as especificações como, a configuração do *flowsheet*; circunstâncias operacionais e composições da alimentação, para realizar casos de estudo novos e para analisar alternativas do processo.

Além de processar a simulação, o simulador comercial *Aspen Plus* permite que sejam executadas muitas outras tarefas, tais como, estimativa e regressão de propriedades físicas, geração de resultados gráficos e tabelas dos resultados finais, dados apropriados da planta aos modelos da simulação e otimização dos resultados do processo (CUSTÓDIO, 2007).

Alguns trabalhos têm feito uso da simulação computacional para a proposição e avaliação de processos.

Torres (2001) inter-relacionou os modelos do *Aspen Plus* para representar a Refinaria de Poços de Caldas, simulando o balanço de massa e energia do processo Bayer. Além de validar o modelo do processo Bayer ao comparar os resultados do simulador com o da planta, foi possível identificar oportunidades de melhoras do processo produtivo, em que fosse viável a aplicação do processo produtivo.

Custódio (2007) propôs uma nova configuração para o processo da produção de acetato de etila através da reação de esterificação do ácido acético com o etanol. O projeto conceitual proposto incluiu um reator de tanque contínuo (CSTR) acoplado a um retificador, um decantador e duas colunas de purificação, para a água e o acetato de etila. O software comercial *Aspen Plus* foi utilizado para a realização dos estudos do processo proposto através de simulação computacional em estado estacionário, e o simulador *Aspen Dynamics* foi utilizado para a simulação dinâmica. A contribuição principal de seu trabalho foi a proposta de uma planta conceitual com alta pureza de todas as correntes do processo, o que diminuiu desperdícios, de modo que o produto indesejado ou os reagentes não convertidos não estivessem presentes nas correntes de saída do sistema. No processo proposto, todos os reagentes são de origem renovável.

É importante frisar que o software não é auto-suficiente, ou seja, para a construção de modelos de planta é necessário que se conheça o aplicativo e o processo muito bem. Além de conhecer o processo, é muito importante entender como as informações estão disponíveis e em que base de unidades se encontram, pois o poderoso banco de dados do aplicativo pode direcionar o usuário erroneamente, se a interface de informações entre a planta e o aplicativo não for corretamente entendida (TORRES, 2001).

3. O PROBLEMA

Como citado anteriormente, Tavares (2006) simulou o refeedor e o pré resfriador do sistema de compressão de cloro da *Braskem* acoplados como um reator e uma coluna de absorção utilizando o tetracloreto de carbono (CCl_4) como solvente. Neste trabalho pretende-se ampliar o trabalho de Tavares (2006), acrescentando todos os equipamentos do Sistema de Compressão. Além de simular o refeedor com um novo solvente, o clorofórmio, que é solvente substituto do CCl_4 . Esta substituição foi devido ao banimento do CCl_4 exigido pelo Protocolo de Montreal.

Na Figura 8 a seguir, é apresentado o comportamento dinâmico real da temperatura do refeedor de clorofórmio em uma situação típica, onde é possível observar a forte interferência do fenômeno na segurança e estabilidade do processo. A degradação da NCl_3 é bastante comprometida devido à grande variabilidade na temperatura do refeedor.

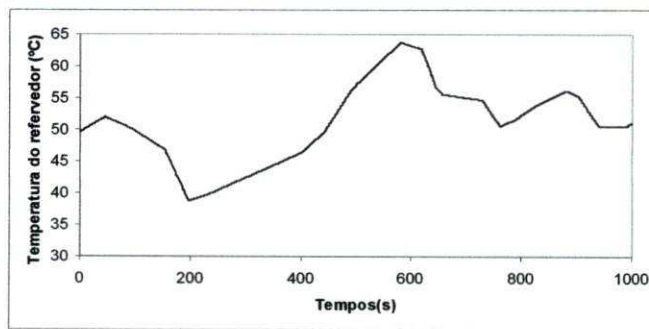


Figura 8 – Comportamento da Temperatura do Refeedor de Clorofórmio.

É possível verificar nitidamente a importância deste trabalho, considerando o fato de que o processo não opera de forma satisfatória, necessitando ser controlado com o intuito de evitar distúrbios que se propaguem e geram problema de segurança graves, como por exemplo, o aumento da concentração da tricloroamina no refeedor. Ainda é possível perceber que o refeedor é um dos pontos críticos na produção do cloro eletrolítico, pelos motivos que já foram extensamente apresentados ao longo desta dissertação.

3.1 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Esta dissertação tem como objetivo geral simular todo o Sistema de Compressão de Cloro da *Braskem* o mais próximo possível da realidade.

Sendo assim os objetivos específicos são:

1. Modelar em *Aspen Plus* o regime estacionário do sistema de compressão de cloro utilizando o clorofórmio como solvente;
2. Simular o sistema através do *Aspen Dynamics* até o sistema alcançar o estado estacionário.
3. Provocar perturbações nas variáveis manipuladas e distúrbios e avaliar o comportamento dinâmico do Sistema de Compressão.

Os objetivos específicos dizem respeito ao resultado que se deseja obter na planta industrial, que é limitar o valor da tricloroamina em torno de 1000 ppm no interior do refeedor.

4. MODELAGEM E SIMULAÇÃO

4.1 FLUXOGRAMA DO PROCESSO

A produção de cloro, como comentado anteriormente, é realizada a partir da eletrólise da salmoura. O cloro produzido passa por etapa de filtração e resfriamento para retirada de cloreto de sódio e vapores de água, respectivamente, ainda passa por uma etapa de secagem, onde o restante dos vapores de água é retirado, passa por uma etapa de compressão a fim de diminuir a sua temperatura de liquefação, e depois é liquefeito, já que o cloro é transportado sob a forma de líquido. Como este trabalho enfatiza a etapa de compressão, o fluxograma do processo de compressão foi baseado na tela do SDCD da *Braskem*, como mostrado na Figura 9.

Os equipamentos necessários para a compressão do gás cloro são: compressor de cloro, pré resfriador, refulvedor de CHCl_3 , inter resfriador e pós-resfriador de cloro. O processo de compressão pode ser fragmentado em duas seções, uma de degradação da tricloroamina e outra de compressão do gás cloro produzido, conforme delimitado da Figura 10.

O modelo no estado estacionário foi implementado usando o simulador *Aspen Plus*. Os resultados obtidos no estado estacionário foram usados como valor inicial para as simulações dinâmicas, as quais foram realizadas no *Aspen Dynamics*.

Utilizando o simulador *Aspen Plus* juntamente com dados e informações fornecida pela *Braskem* indústria, foi realizada a construção do fluxograma do processo de compressão do cloro, de acordo com a Figura 11.

Este processo foi desenvolvido na versão 20 do simulador comercial *Aspen Plus*. Esta versão apresenta melhores bancos de dados para cálculo de propriedades de componentes e misturas, além de novas ferramentas no modo dinâmico. A maior parte das restrições encontradas em versões anteriores, principalmente em relação aos modelos termodinâmicos e respectivos parâmetros já foram superadas na versão 20.

Na construção do fluxograma na versão 20, foram utilizados os mesmos valores do fluxograma original da planta referentes às correntes de alimentação de matérias-primas, dados de processo (temperatura, pressão, composição), e dimensionamento de equipamentos. Posteriormente foram efetuadas modificações para implementação do processo.

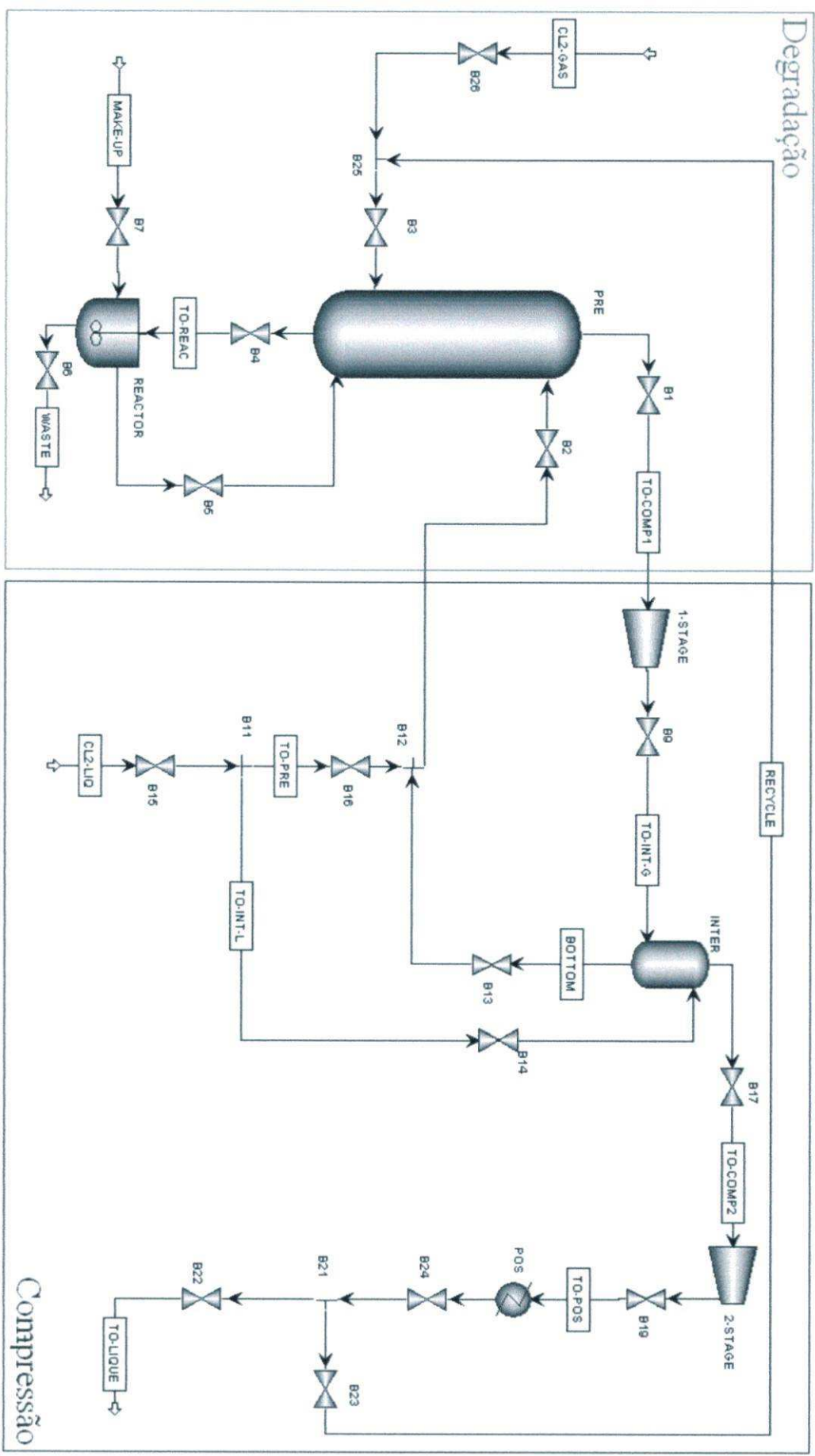


Figura 10 – Fluxograma do Processo.

Z

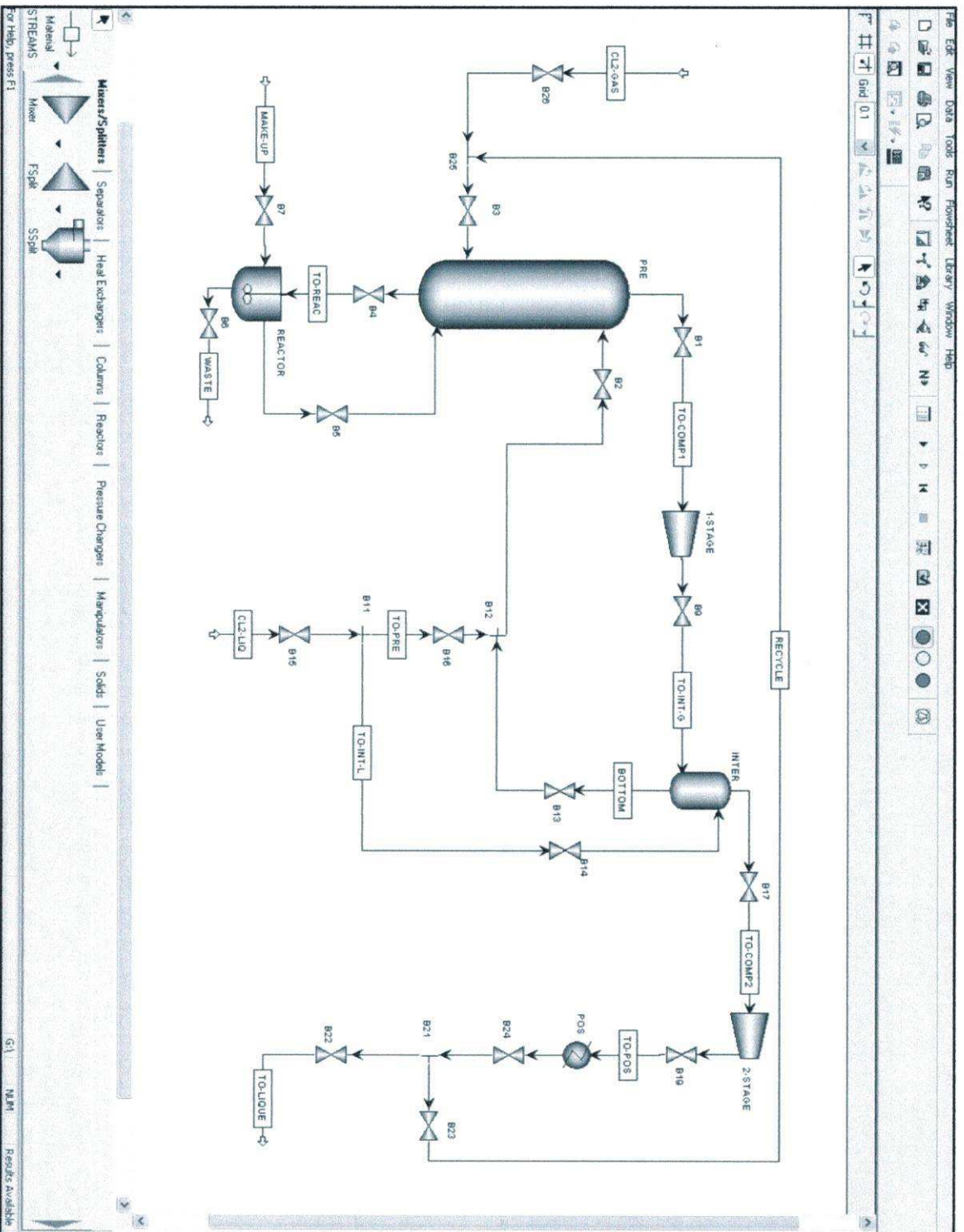


Figura 11 – Fluxograma do Processo de Compressão de Cloro Desenvolvido no Simulador Aspen Plus.

4.3 MODELOS UTILIZADOS NO SIMULADOR *ASPEN PLUS*

Cálculo de Propriedades

O modelo termodinâmico utilizado para o cálculo de propriedades das misturas encontradas no processo e nos equipamentos foi o modelo de Peng-Robinson.

Pré Resfriador

O primeiro equipamento adicionado foi o pré resfriador, que foi simulado como uma coluna de absorção com pratos. Este equipamento é responsável pelo resfriamento do gás proveniente da área de secagem usando cloro líquido como líquido refrigerante. Os dados de projeto dessa coluna foram:

- 09 estágios;
- 1º ao 4º estágio com 419 mm de diâmetro;
- 5º ao 9º estágio com 400 mm de diâmetro;
- Eficiência de Murphee igual a 70 %.

Para a simulação foi usado o modelo *RadFrac* que consiste de um modelo rigoroso para cálculo de operações multi-estágios de fracionamento líquido-vapor. Essas operações podem ser de destilação simples, absorção, arraste, destilação extrativa, azeotrópica e reativa. O modelo permite a manipulação das eficiências dos estágios para aproximação de sistemas reais, dimensionamento de pratos, estágios, avaliações de perfis hidráulicos e térmicos, entre outros. Cálculos de equilíbrio são realizados de acordo com o modelo termodinâmico escolhido.

Refervedor

O refervedor de CHCl_3 foi simulado como um reator do tipo CSTR, com as seguintes características:

- Adiabático (por hipótese);
- Diâmetro de 2 m;
- Orientação vertical do vaso;

- Volume de $2,27 \text{ m}^3$;

No simulador foi usado o modelo *RCSTR*, que consiste em um modelo rigoroso de um reator de tanque de mistura contínua (mistura perfeita). Este modelo é usado quando são conhecidas as cinéticas das reações e quando o conteúdo do reator tem as mesmas propriedades do fluxo de saída. O modelo *RCSTR* pode calcular a temperatura do reator, quando a carga térmica é fornecida ou inversamente, pode calcular a carga térmica do reator, quando sua temperatura de operação é fornecida.

Compressor

O compressor de cloro foi simulado usando o modelo *Comp* do simulador *Aspen Plus*. Este modelo pode simular um compressor centrífugo politrópico, um compressor de deslocamento positivo politrópico e um compressor isentrópico. Se a pressão ou a energia requerida ou a curva de desempenho forem conhecidas, o modelo *Compr* é utilizado para provocar uma mudança na pressão da corrente. Algumas especificações são requeridas dependendo do tipo de compressor. O compressor isentrópico pode ser modelado usando os métodos GPSA, ASME, ou Mollier. O método GPSA pode estar baseado nas condições de sucção ou na média das condições de sucção e descarga. O método ASME é mais rigoroso do que o método para GPSA para cálculos utilizando compressor isentrópico. O Mollier é o método mais rigoroso para os cálculos isentrópicos. Este trabalho optou por não seguir nenhum dos métodos existentes, portanto, utilizou-se apenas um compressor do tipo isentrópico, ou seja, um compressor ideal que opera de forma adiabática.

Inter Resfriador

O modelo matemático escolhido no simulador *Aspen Plus* para o inter resfriador é denominado *Flash2*. Este modelo é utilizado para modelar tanques Flash, evaporadores, tanques de mistura e outros separadores de apenas um estágio. O modelo *Flash2* realiza os cálculos de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido-vapor de acordo como modelo termodinâmico escolhido. Quando especificadas as condições de saída, o modelo determina as condições térmicas e de fase para mistura de uma ou mais correntes de entrada. O inter resfriador tem a finalidade de realizar uma destilação flash. A corrente de cloro gás é resfriada no flash adiabático por uma corrente de cloro gás que dá origem a duas correntes saturadas. Uma de

líquido e outra de vapor, em equilíbrio. Sendo assim, o flash foi especificado segundo as condições abaixo:

- Carga térmica = 0;
- Queda de pressão igual a zero.

Pós Resfriador

Trocador de calor que tem a finalidade de resfriar os gases provenientes do segundo estágio de compressão, para isto utiliza-se água da torre de resfriamento como líquido refrigerante. O modelo matemático usado no simulador foi o *Heater*, que é utilizado para sistemas de troca térmica entre duas correntes. O modelo *Heater* é utilizado para cálculos de ponto de bolha e de ponto de orvalho, adicionar ou remover qualquer quantidade de taxa de calor, encontrar grau de super aquecimento ou sub-resfriamento, determinar a taxa de aquecimento ou resfriamento para atingir certa fração de vapor ou ainda para especificar ou modificar condições termodinâmicas de uma corrente. As especificações deste trocador foram:

- Temperatura da corrente de saída = 40°C;
- Queda de pressão de 0,1 kgf/cm².

4.4 CONSTRUÇÃO DO FLUXOGRAMA

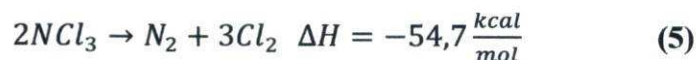
A cada dimensionamento de equipamento foi feita a simulação para geração dos dados das correntes de saída do bloco. A construção do sistema foi iniciada a partir do pré resfriador e do refeedor.

O pré resfriador, conforme citado anteriormente foi modelado como uma coluna de absorção de 9 estágios (1º ao 4º estágio com 419 mm de diâmetro; 5º ao 9º estágio com 400 mm de diâmetro). Foram consideradas as correntes *CL2-GAS* e *CL2-LIQ* para o pré resfriador com seus valores de vazão, temperatura, pressão e composição iguais às usadas nas correntes do processo real. O pré-resfriador foi simulado com as respectivas correntes de saída e entrada.

As correntes de *MAKE-UP* e *WASTE* foram simuladas para o refeedor. Embora estas correntes não existam na planta real havia a necessidade de utilizá-las nesse momento da construção do fluxograma, com a finalidade de injetar clorofórmio para o interior do refeedor.

Outra especificação do refeedor foi fixar a sua temperatura de operação em 50°C, que é a mesma temperatura utilizada na planta industrial.

De acordo com o relatório da Euro Chlor (2001), a reação de degradação da tricloroamina é exotérmica e de 1ª ordem, segundo a mostra a Equação 5 a seguir:



Conforme o relatório citado, a taxa da reação de degradação é expressa pela Equação 6 a seguir:

$$r = -Kx \quad (6)$$

onde x é fração mássica de NCl_3 .

No *Aspen Plus* a implementação da cinética desta reação é realizada através da equação de Arrhenius, conforme mostra a Equação 7:

$$K = K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

O método, utilizado para encontrar a constante pré-exponencial e a energia de ativação, está disponível em Tavares (2006). Esses dados cinéticos têm os seguintes valores:

$$E_a = 1,347 * 10^5 \frac{J}{mol}$$

$$K_0 = 5,8 * 10^{19} h^{-1}$$

Com o pré resfriador e o refeedor modelados no simulador, a seção de degradação é finalizada e mostrada na Figura 12 a seguir.

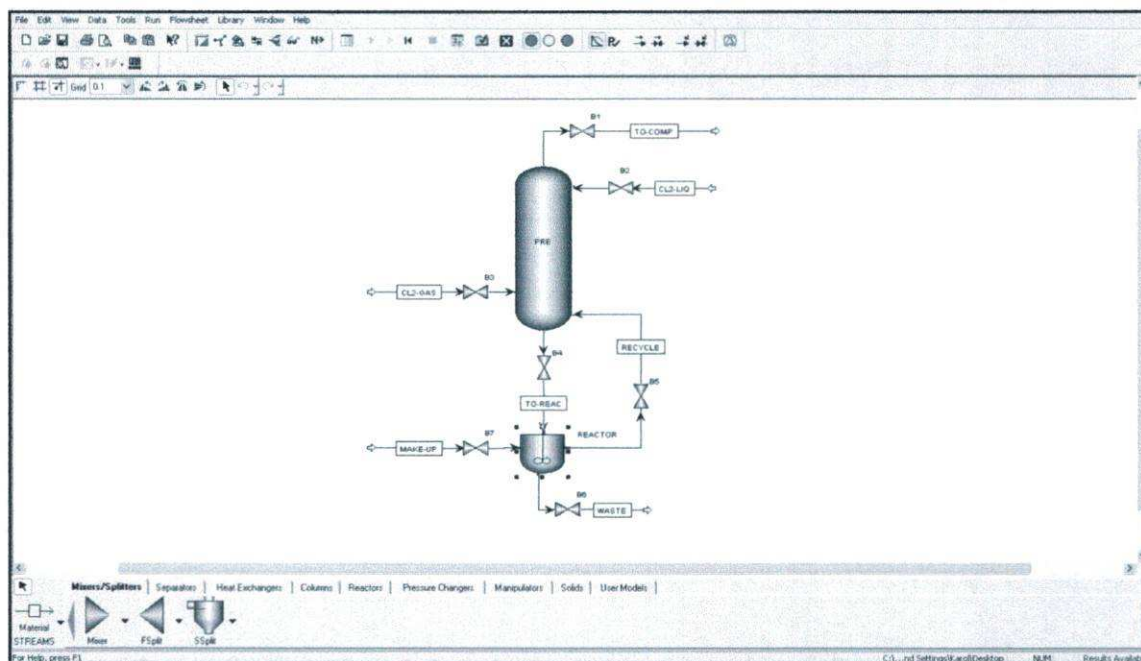


Figura 12 – Fluxograma contendo Pré Resfriador e Refervedor (Seção de Degradação).

Diversos erros foram apresentados pelo fluxograma com dados de planta durante inúmeras tentativas de simular o arquivo no *Aspen Plus*. Esta seção de degradação, onde ocorre o primeiro resfriamento do cloro gás no pré resfriador e a degradação da tricloroamina do refervedor de clorofórmio, pode ser considerada a etapa crítica de todo o processo de compressão de cloro, devido à reação de degradação da NCl_3 . A convergência com dados de planta é extremamente complicada, sendo necessária a alteração de dados para obter convergência. Em especial a temperatura do refervedor que opera a 50°C na planta industrial, neste momento da simulação foi de 35°C , acima deste valor o sistema não converge. Além disto, a fração mássica da tricloroamina, que deve ser abaixo de 1000 ppm, está extremamente alta, em torno de 0,027. Esta situação, na planta industrial, está apta a causar graves acidentes. Esta dificuldade em convergir pode ser explicada da seguinte forma: a uma temperatura de 50°C o balanço de massa não é obedecido, devido a uma perda considerável de clorofórmio pelo topo do pré resfriador, quando a temperatura é diminuída, o balanço de massa é obedecido e o arquivo converge na plataforma *Aspen Plus*.

A seguir foram adicionados os blocos, *1-STAGE*, *INTER*, *2-STAGE* e *POS* finalizando o fluxograma, como mostra a Figura 13.

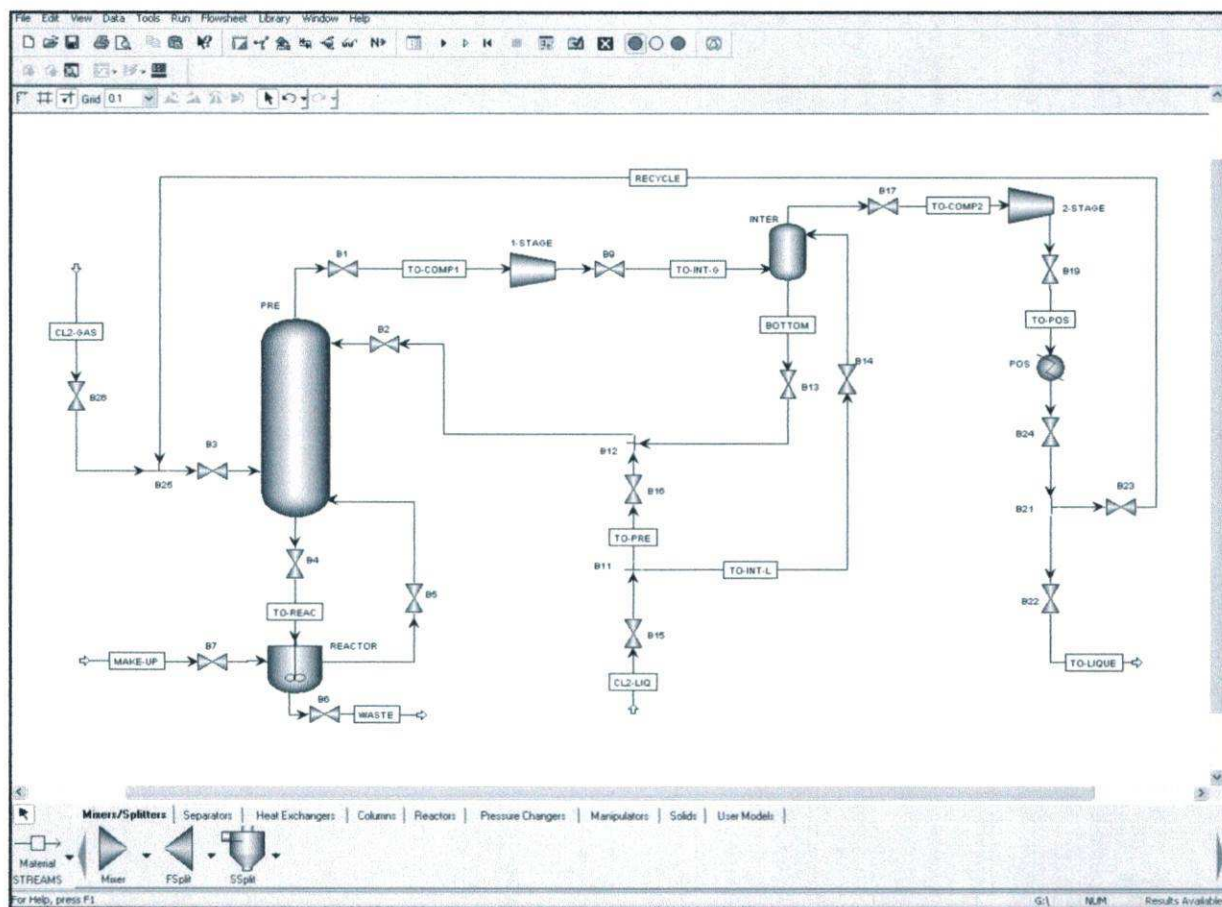


Figura 13 – Fluxograma do Processo de Compressão de Cloro Completo.

Observe que as correntes de alimentação para o pré resfriador foram alteradas. Com a adição do inter-resfriador, a corrente *CL2-LIQ* é dividida em duas, onde uma parte segue para o pré resfriador, e a outra parte restante segue para o inter resfriador. A corrente *RECYCLE* somada à corrente *CL2-GAS* é a nova alimentação de cloro gás para o pré-resfriador. Ao simular este arquivo, a convergência não é alcançada facilmente. Um dos principais erros obtidos está relacionado ao inter resfriador. Na planta industrial, apenas a corrente de topo tem fluxo de massa, enquanto a sua vazão da base (*BOTTOM*) é nula. Ao simular o arquivo este é o resultado obtido, no entanto, o simulador *Aspen Plus* não considera este resultado satisfatório e, portanto o arquivo converge com recomendações. Estas recomendações sugerem que todas as correntes tenham valor maior que zero, pois só assim será possível exportar o arquivo do *Aspen Plus* para o *Aspen Dynamics*. Sendo assim é preciso fazer várias tentativas aumentando o valor da corrente *CL2-LIQ*, não esquecendo que apenas um valor em torno de 6000 kg deve fluir para o pré resfriador (esta restrição é especificada no *Aspen Plus* no bloco *FSplit*). A vazão mínima da corrente *BOTTOM* que fizer o sistema convergir é a correta. Outro detalhe é com relação à razão entre as correntes *TO-LIQU* e *RECYCLE*. A corrente que segue para liquefação, *TO-LIQU*, é

a maior parte da vazão mássica que chega neste ponto do processo. A corrente *RECYCLE* existe apenas para atender a exigência de volume constante na aspiração do compressor.

A vazão de topo do pré resfriador (*TO-COMPI*) sai a uma temperatura de $-34,7^{\circ}\text{C}$ e pressão de $0,89\text{ kg/cm}^2$. Um compressor isentrópico foi utilizado para o primeiro estágio da compressão onde foi especificada a pressão de descarga de aproximadamente $3,7\text{ kg/cm}^2$. O compressor eleva a temperatura do Cl_2 gás de $-34,7^{\circ}\text{C}$ para 103°C .

Após a compressão, o Cl_2 gás (*TO-INT-G*) segue para o inter resfriador. No *Aspen Plus* o inter resfriador foi simulado como um flash, onde a pressão e a carga térmica foram especificadas iguais a zero. Além da alimentação de Cl_2 gás, há a entrada de Cl_2 líquido (*TO-INT-L*). Esta corrente é uma ramificação proveniente de um splitter onde a alimentação deste, é Cl_2 líquido à temperatura de 10°C e pressão de 8 kg/cm^2 . A vazão de alimentação para este splitter foi de 16000 kg/h , onde 10000 kg/h são direcionados para o inter resfriador e os outros 6000 kg/h seguem como uma segunda alimentação para o pré-resfriador. As especificações do flash levam a entender que este inter resfriador funciona como um misturador adiabático entre a corrente de cloro gás e a corrente de cloro líquido. O inter resfriador baixa a temperatura de 103°C para $-1,4^{\circ}\text{C}$. Este abaixamento da temperatura acontece à pressão constante.

Agora, a vazão de Cl_2 gás (*TO-COMP2*) segue para o segundo estágio da compressão. Mais uma vez, o compressor utilizado é isentrópico e sua descarga foi especificada em 10 kg/Cm^2 . O compressor eleva a temperatura de $-1,4^{\circ}\text{C}$ para 112°C .

Passada as duas etapas de compressão, a vazão de Cl_2 gás (*TO-POS*) a 112°C e 10 kg/cm^2 é a alimentação para um pós-resfriador, onde no *Aspen Plus* é simulado como um trocador de calor. A temperatura e a pressão do trocador foram especificadas em 40°C e $-0,1\text{ kg/cm}^2$.

A saída deste pós resfriador passa por um splitter que divide a alimentação em duas correntes, a maior parte da alimentação (*TO-LIQUE*) segue para o sistema de liquefação e, apenas uma pequena parte da corrente de Cl_2 gás proveniente do trocador (*RECYCLE*) retorna ao processo (pouco mais de 1%). Essa recirculação se une a uma corrente de Cl_2 gás proveniente das células eletrolíticas em um misturador, onde a corrente de saída deste misturador é a alimentação do pré resfriador.

No fluxograma são incluídas apenas as válvulas para controle do processo, que foram configuradas de acordo com dados iniciais de forma a conferir maior robustez ao processo. Para isso foi realizada a análise de fases das correntes de material, e partir de seus resultados foram definidas válvulas: “somente líquido”, e “somente vapor”. Essa determinação reduz a presença

desnecessária de correntes bifásicas, uma vez que sua presença pode ser resultado de pequenas imprecisões de cálculo durante os processos de iteração numérica (CARVALHO, 2007).

Depois de construir o processo é necessário reiniciar a seqüência de cálculo, pois durante a construção dos blocos do processo, podem ter sido gerados erros e valores residuais. Para realização dos cálculos e convergência em cada simulação, o software *Aspen Plus* utiliza os resultados da simulação anterior como valores iniciais para a próxima iteração numérica. Caso ocorra algum erro durante este processo seqüencial de cálculo, erros e valores residuais podem ter sido usados em cálculos, gerando resultados finais imprecisos (CARVALHO, 2007).

Para evitar que esses possíveis erros tenham influenciado nos resultados finais do processo, todos os valores, exceto as correntes de alimentação de reagentes novos, foram apagados, ou seja, o fluxograma completo passa a ter apenas os dados de equipamentos e correntes de alimentação de matéria-prima.

Pode se chamar este procedimento de simulação de partida, pois a seqüência escolhida e inclusão de equipamentos foram idealizadas a partir do provável procedimento real de partida da unidade produtiva.

Então se iniciou o teste de convergência com o fluxograma completo para avaliar a resposta do simulador. Inicialmente todos os blocos do *Aspen Plus* foram desativados, ou seja, eles permanecem no fluxograma, mas não fazem parte dos cálculos da simulação.

Após este procedimento de reinicialização, o arquivo do processo estacionário do *Aspen Plus* foi revisado em relação à pressão *Pressure Check*. No caso de alguma incompatibilidade entre pressões no processo, o *software* abre uma janela com a localização e todas as informações que devem ser corrigidas para que o sistema seja regido pelas diferenças de pressão. No caso de todos os equipamentos estarem corretamente dimensionados e configurados, o arquivo encontra-se preparado para ser exportado ao *Aspen Dynamics*.

4.4 MODELO DINÂMICO

A simulação de processos em estado estacionário permite a proposição da melhor topologia, especificações e utilidades requeridas para a obtenção dos produtos desejados, através da construção de diversos cenários distintos, bem como a otimização de processos. Entretanto, qualquer processo, de um modo geral, está sujeito a perturbações, de forma que a análise do comportamento dinâmico torna-se uma ferramenta necessária para a proposição da sistemática de controle adequada para um dado sistema. A solução obtida em estado estacionário é o ponto de partida para tal análise.

Após o procedimento e a verificação da compatibilidade de pressão ao longo do fluxograma completo, o arquivo foi transferido para o *Aspen Dynamics* no formato “*dynf*”, que o configura para ter os fluxos regidos pela diferença de pressão entre pontos. No *Aspen Dynamics* o arquivo é aberto, e são realizadas sugestões de controle básico pelo próprio programa, como mostra a Figura 14. O manual do *Aspen* sugere a retirada de todas as malhas de controle antes de inicializar a simulação.

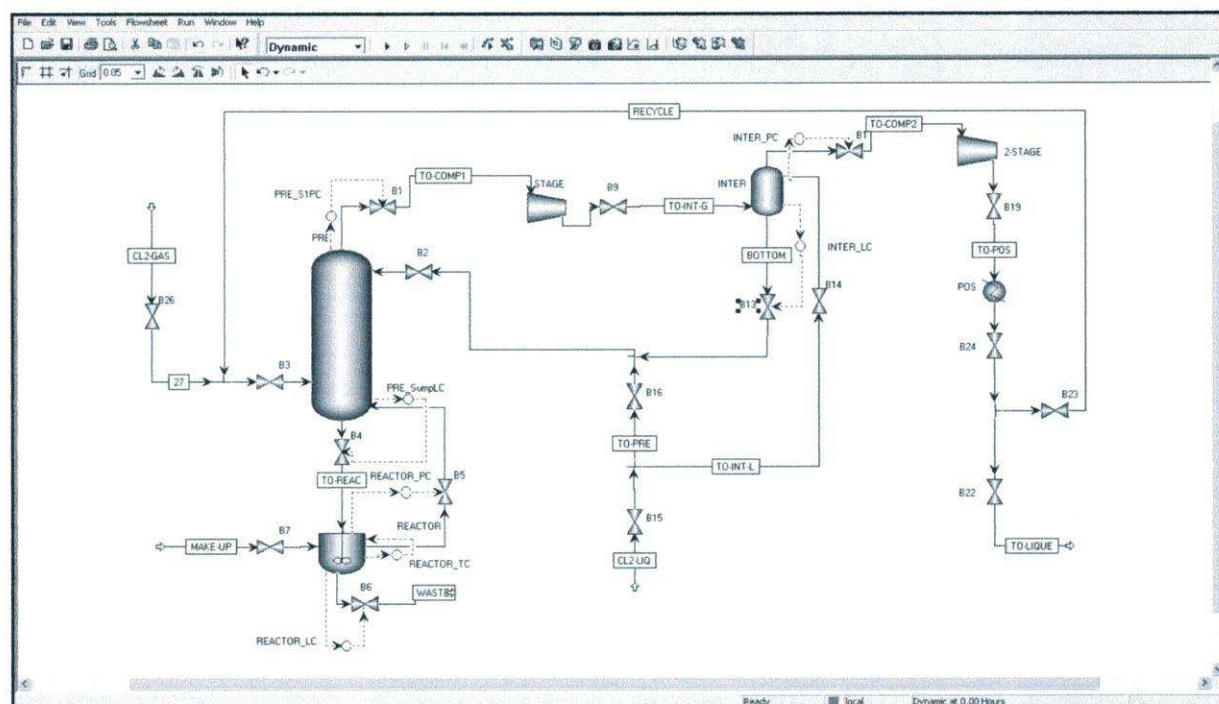


Figura 14 – Controle Automaticamente Instalados pelo *Aspen Dynamics*.

Na planta industrial, quando o processo vai dar partida, o refervedor já está devidamente preenchido com CHCl_3 . No entanto, simular esta situação não é possível. A alternativa encontrada foi adicionar uma corrente de solvente ao refervedor (*MAKE-UP*), e adicionar uma corrente de saída (*WASTE*), como citado em outro momento. No estado estacionário essas correntes possuem valores maiores que zero. A corrente *MAKE-UP* é de aproximadamente 500 kg/h. Na simulação dinâmica, a válvula da corrente *WASTE* é fechada, conseqüentemente, o nível do reator começa a aumentar. Após o valor de nível desejado ser alcançado (aproximadamente 1 m), a corrente *MAKE-UP* é gradualmente minimizada até atingir um valor nulo.

No *Aspen Plus*, a temperatura de operação do refervedor simulada foi de 35°C para que a convergência fosse alcançada. Como a temperatura de operação real é de 50°C , um controlador PID de temperatura é colocado no refervedor a fim de se atingir as condições planta. Somente no regime transiente é possível obedecer ao balanço de massa à 50°C . A uma temperatura em torno

de 50°C, uma decomposição eficiente da NCl_3 é alcançada (concentração de 700 ppm). Para controlar a temperatura deste revededor utilizou-se uma camisa de aquecimento que fornecia energia por volta de 43400 kcal/h.

O ajuste do controlador foi realizado pela inicialização automática dos valores na janela do controlador, conforme mostrado na Figura 15. Este controlador trabalha de forma reversa, ou seja, para manter a temperatura num set point se o seu valor aumentar, a quantidade de energia fornecida ao reator deve diminuir, mas se o valor da temperatura diminuir, a quantidade de energia fornecida ao reator deve aumentar. Portanto o controlador opera de forma reversa, como indicado na Figura 15.

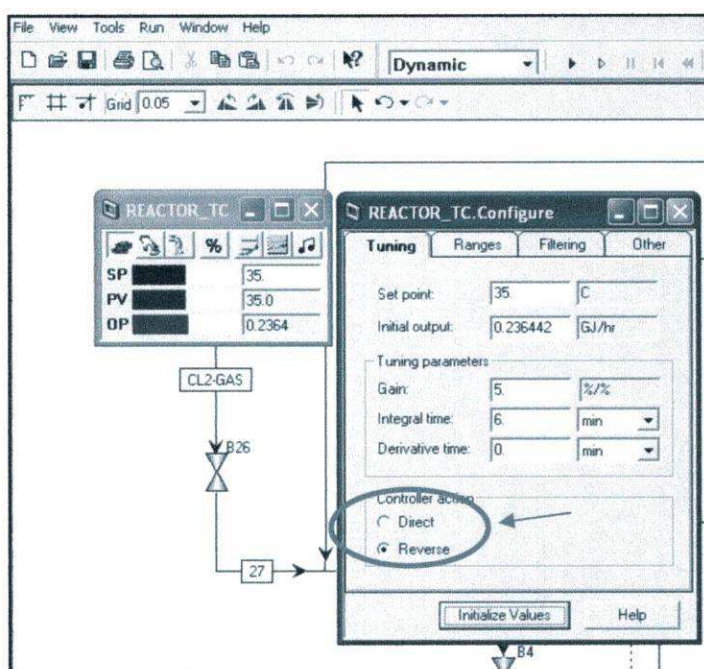


Figura 15 – Configuração do Controlador de Temperatura.

Para as simulações do processo de produção no aplicativo *Aspen Dynamics* foram utilizados os métodos de Newton para equações não lineares e de Euler Implícito no algoritmo de integração. A tolerância para a convergência nas iterações foi configurada para um valor de 10^{-5} , e o tempo discreto de 0,001 horas.

4.5 TESTES EM MALHA ABERTA

Com o estado estacionário alcançado, o controlador foi retirado para permitir que o sistema opere em malha aberta. Foram realizados alguns testes para verificar o comportamento de variáveis significativas para a manutenção da estabilidade do processo. A escolha das

variáveis manipuladas foi baseada num estudo feito por Tavares (2006). Segundo Tavares, a definição das variáveis manipuladas, controladas e distúrbios levaram em consideração o entendimento, o conhecimento e a experiência existente sobre o sistema em estudo. A Tabela 2 abaixo apresenta a escolha das variáveis manipuladas, controladas e distúrbios. Todas as variáveis controladas e manipuladas foram avaliadas, mas apenas o efeito do distúrbio da vazão de cloro produzido é considerado.

Tabela 2 – Relação das Variáveis Controladas, Manipuladas e Distúrbios.

Variáveis Controladas (CV)	Variáveis Manipuladas (MV)	Variáveis Distúrbios (DV)
Temperatura do refeedor	Vazão de vapor para o refeedor	Vazão do cloro produzido
Temperatura de descarga do I estágio do compressor	Vazão de Cl ₂ líquido para o pré resfriador de cloro	Vazão de Cl ₂ gasoso do sub-resfriador de Cl ₂
Temperatura de descarga do II estágio do compressor	Vazão de Cl ₂ líquido para o inter resfriador de cloro	Vazão de Cl ₂ gasoso da estocagem de Cl ₂

Tavares, 2006.

4.5.1 Teste Degrau na Vazão de Vapor para o Refeedor de Clorofórmio

A Figura 16 mostra o comportamento para a temperatura e nível do refeedor, e temperaturas do I e II estágio de compressão mediante uma perturbação de +10% aplicada na vazão de vapor para o refeedor, 1 hora após o estado estacionário ser estabelecido (todas as perturbações nas variáveis manipuladas e distúrbios neste trabalho foram aplicados quando a simulação estacionária atingiu exatamente 1 hora). O degrau de +10% na vazão de vapor corresponde a aproximadamente +8 kg/h.

A simulação foi realizada até 4,5 horas, após este período o refeedor foi esvaziado e não houve necessidade em dar continuidade à simulação. Com o aumento na vazão de vapor, a temperatura cresce rapidamente até $t = 4$ h, onde alcança um máximo ($\sim 75^{\circ}\text{C}$) e, neste valor permanece por quase 30 minutos. Este período de “estabilidade” não representa um estado estacionário, mas sim um período de saturação, que pode ser justificado da seguinte forma: a mistura do refeedor é formada praticamente por clorofórmio, e quando a mistura reacional alcança a temperatura de ebulição do clorofórmio a $1,5 \text{ kg/cm}^2$ ($\sim 75^{\circ}\text{C}$), este começa a vaporizar e após 30 minutos praticamente não há mais líquido no interior do refeedor. Com relação à resposta das temperaturas de descarga no 1º e no 2º estágio do compressor, pode ser verificado que uma perturbação do tipo degrau positivo na vazão de vapor não tem influência sobre estas duas variáveis.

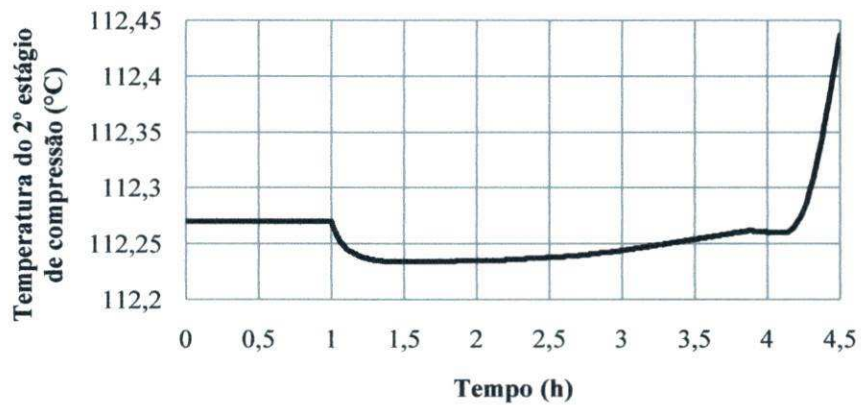
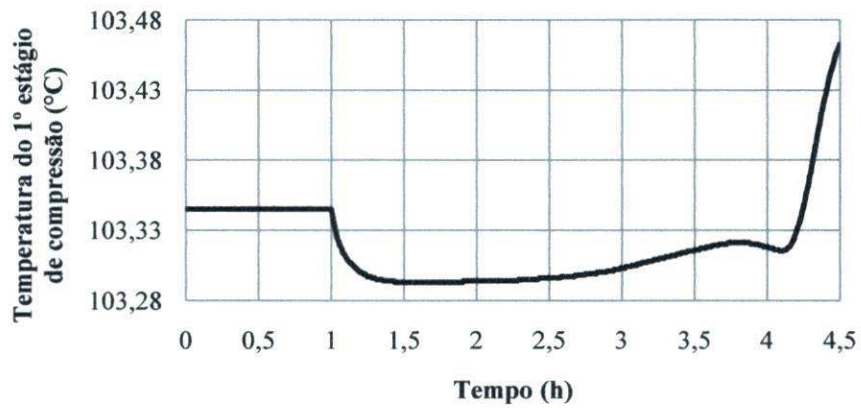
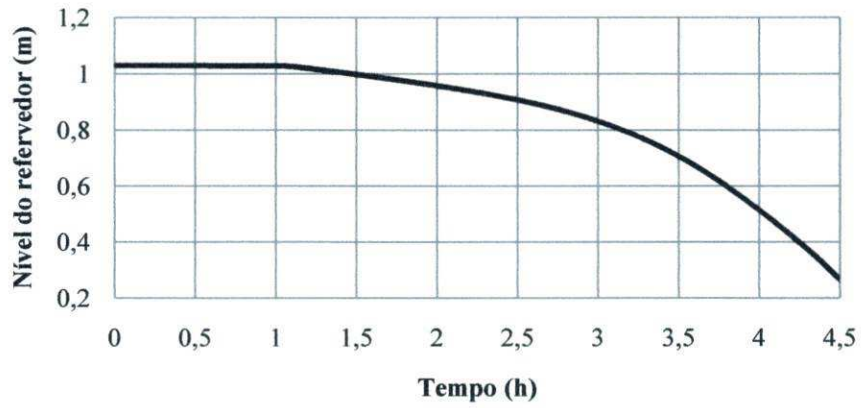
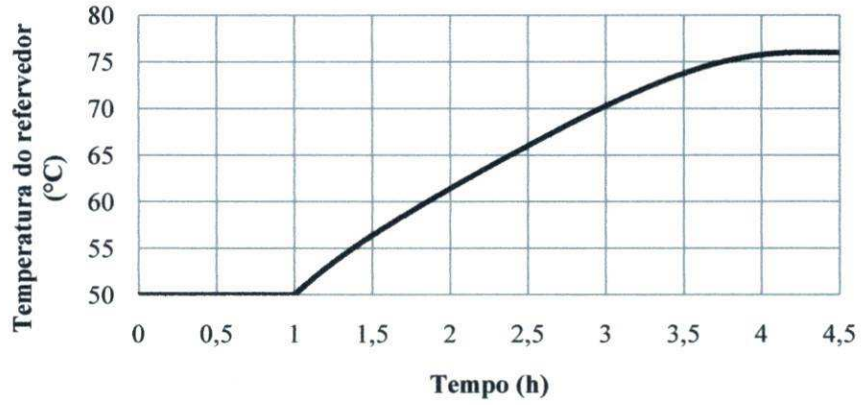


Figura 16 – Resposta para degrau positivo na vazão de vapor.

De acordo com a Figura 17, o nível do refervedor é esvaziado, então é de se esperar que todo o seu conteúdo também atinja um valor nulo, o que é comprovado observando a Figura 17, que mostra as quantidades de cloro, clorofórmio e tricloroamina no interior do refervedor.

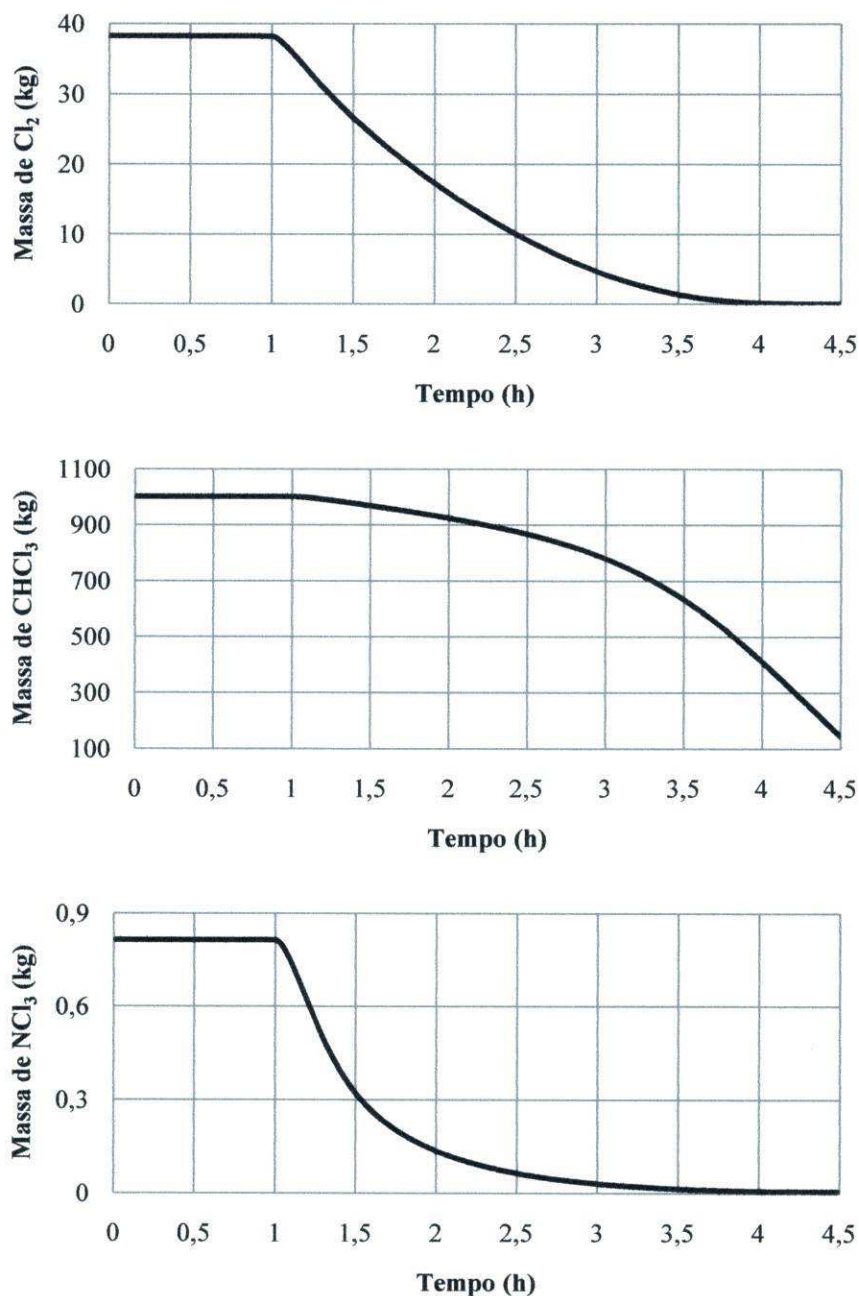


Figura 17 – Massa no interior do refervedor.

Tavares (2006) estimulou o sistema estudado em seu trabalho em 2,9 kg/h na vazão de vapor para o refervedor. Em seu trabalho, as simulações realizadas em *Aspen* eram comparadas com os testes feitos na planta industrial (*Braskem*). Ele observou que o comportamento real da temperatura a este estímulo foi similar ao comportamento simulado em *Aspen Dynamics*, como

mostra a Figura 18. Ele observou que o comportamento da curva é similar ao resultado obtido na simulação equivalente utilizando-se o modelo no *Aspen Dynamics* com um coeficiente de correlação de 99,28%. Tavares concluiu que se o teste na planta industrial fosse concluído, a temperatura atingiria o ponto de ebulição do CCl_4 na pressão de operação do refeedor, o que provocaria o completo esvaziamento do refeedor.

Portanto, é possível perceber a concordância entre os modelos simulados neste trabalho e os resultados obtidos no trabalho de Tavares. O modelo em *Aspen* não considera influências como ruído, tempo morto e eventuais erros de leitura e calibração. Ainda assim, é possível considerar o modelo simulado compatível e satisfatório com o sistema existente na *Braskem*.

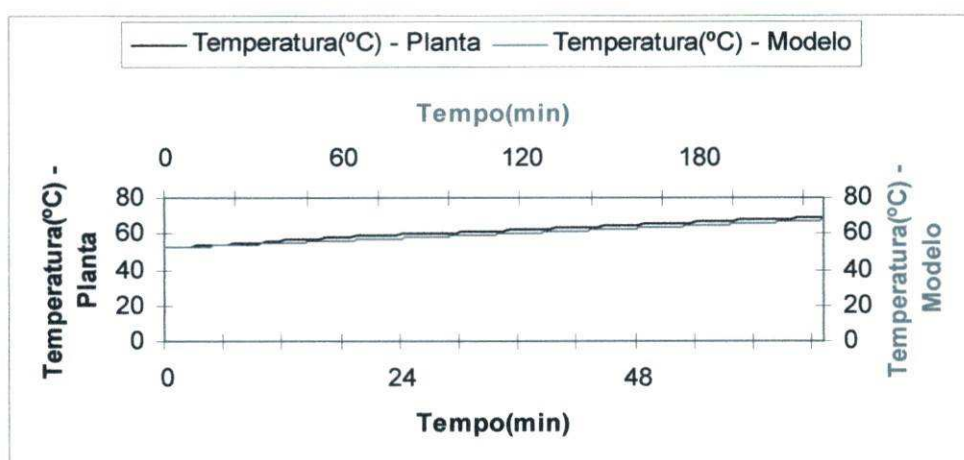


Figura 18 – Temperaturas do refeedor obtidas através do modelo e teste de planta (TAVARES, 2006).

Considerando um degrau negativo na vazão de vapor, por exemplo -10% ou 8 kg/h (Figura 19), a resposta da temperatura de descarga nos dois estágios de compressão tem comportamento extremamente semelhante com o obtido para um degrau positivo, ou seja, pouca ou nenhuma influência. Com relação à temperatura, como era de se esperar, se a energia fornecida ao refeedor diminui, conseqüentemente, a temperatura de operação do refeedor cai. Além deste fato, observa-se que, em aproximadamente 15 horas, o volume do refeedor é preenchido completamente, ou seja, o refeedor transborda devido a pouca vaporização do clorofórmio, neste momento a temperatura do refeedor é tão baixa que provavelmente o reator estará congelado.

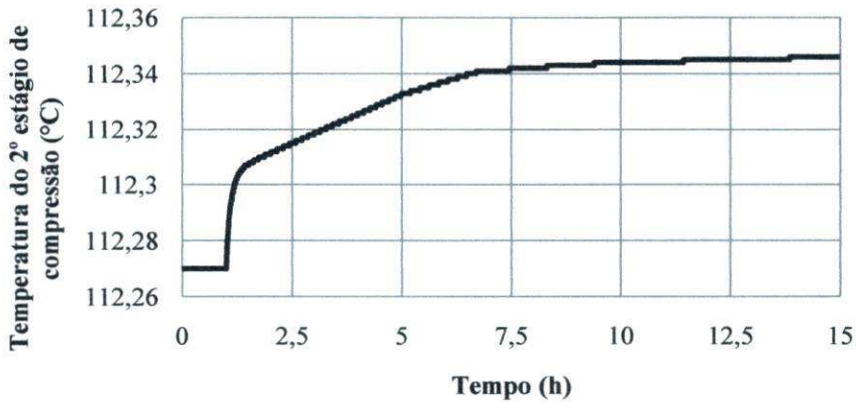
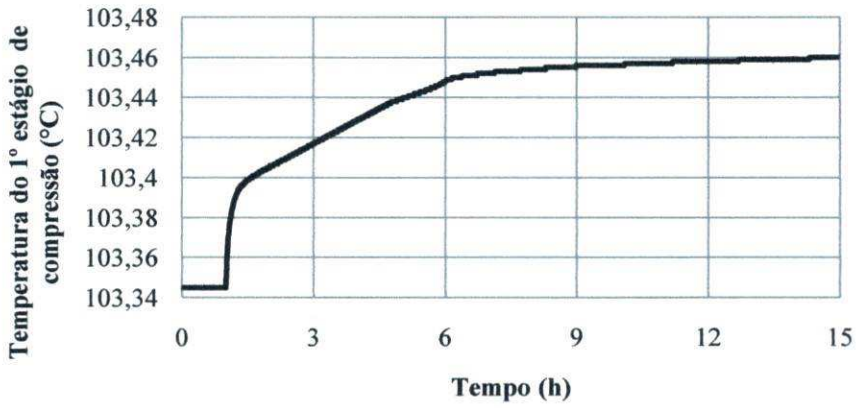
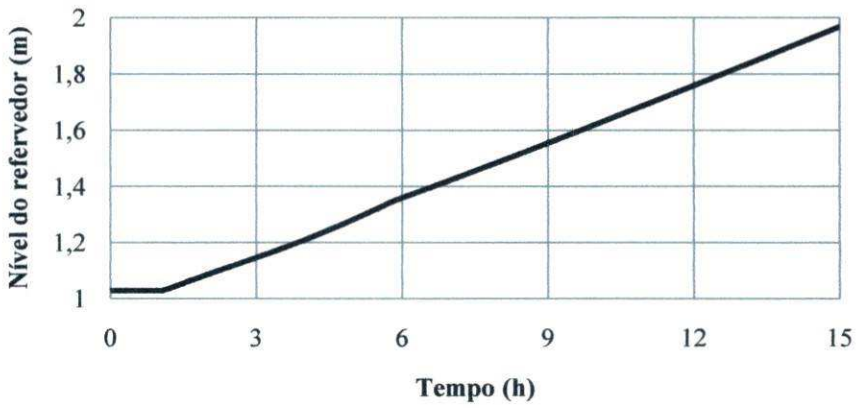
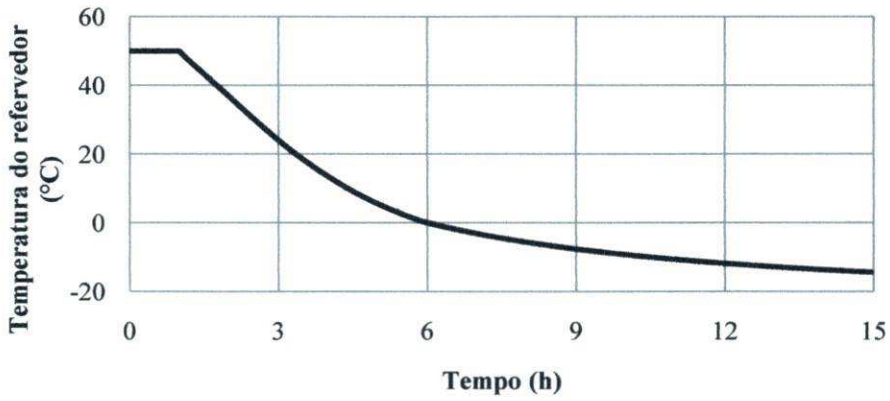


Figura 19 – Resposta para degrau negativo na vazão de vapor.

Ao diminuir a temperatura, a velocidade de reação também cai, o que favorece o aumento da massa da tricloroamina no interior do refeedor, como mostra a Figura 20. Assim como a NCl_3 , também é verificado aumento nas quantidades de Cl_2 e CHCl_3 .

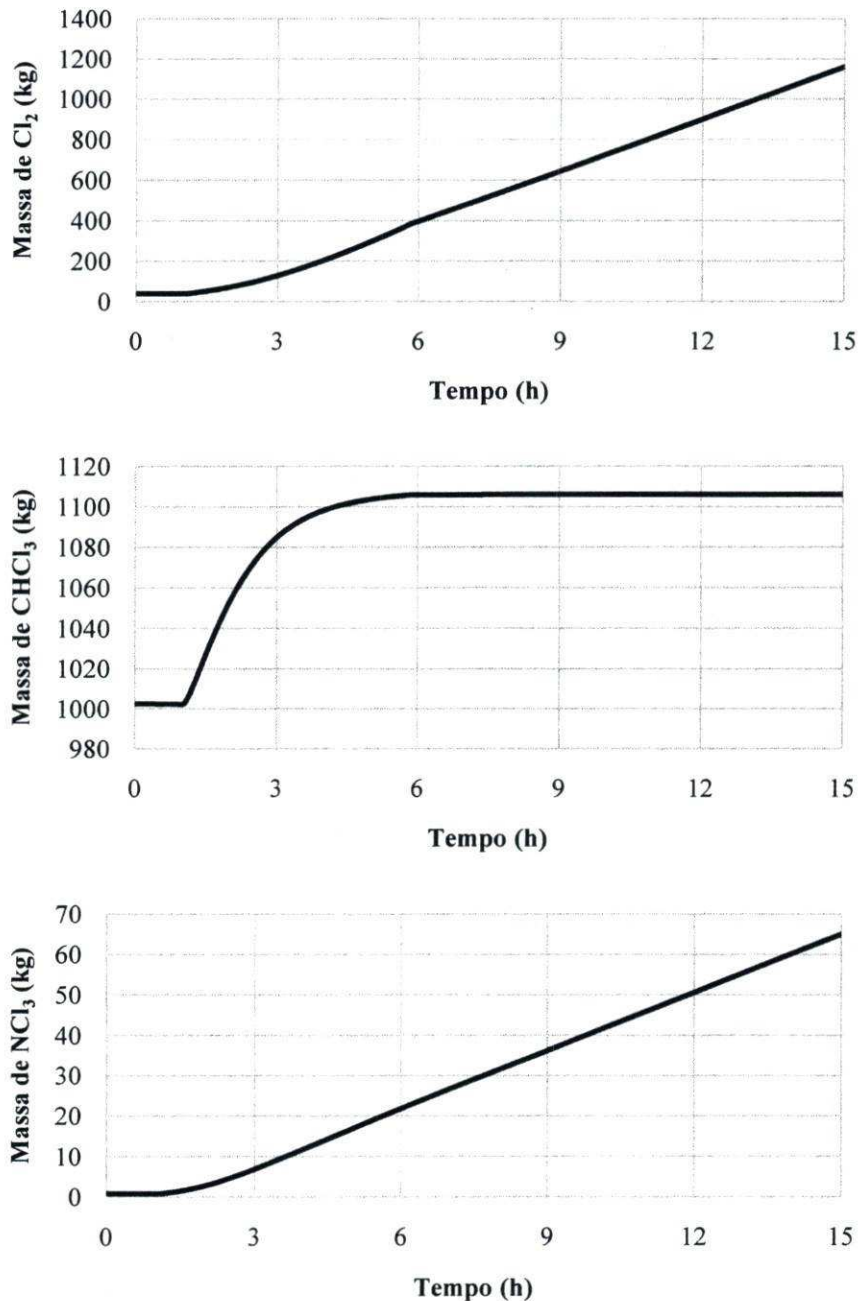


Figura 20 – Massa no interior do refeedor.

4.5.2 Teste Degrau na Vazão de Cloro Líquido Para o Pré Resfriador

Considera-se uma perturbação degrau de +173 kg/h na vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador, como mostrado na Figura 21. Esta perturbação corresponde a uma abertura na válvula desta corrente de aproximadamente +3%.

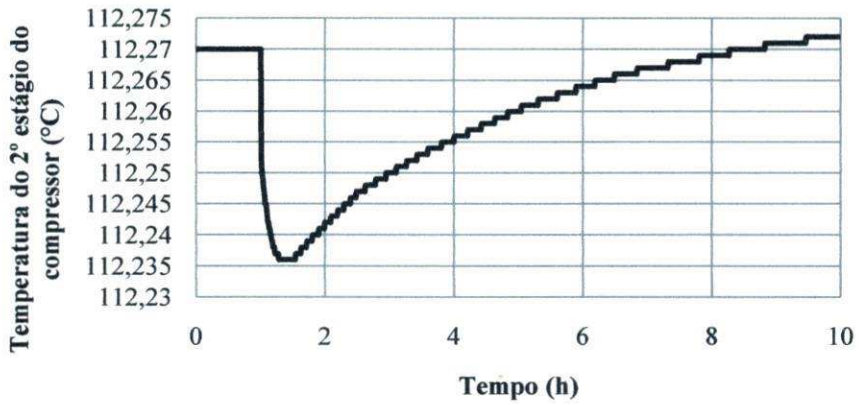
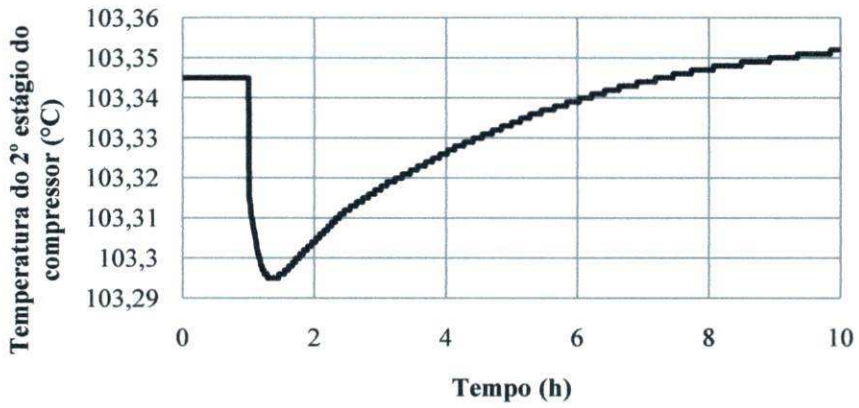
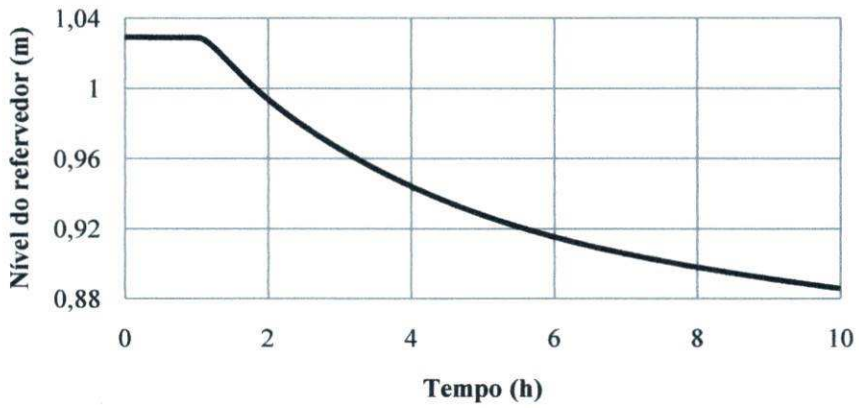
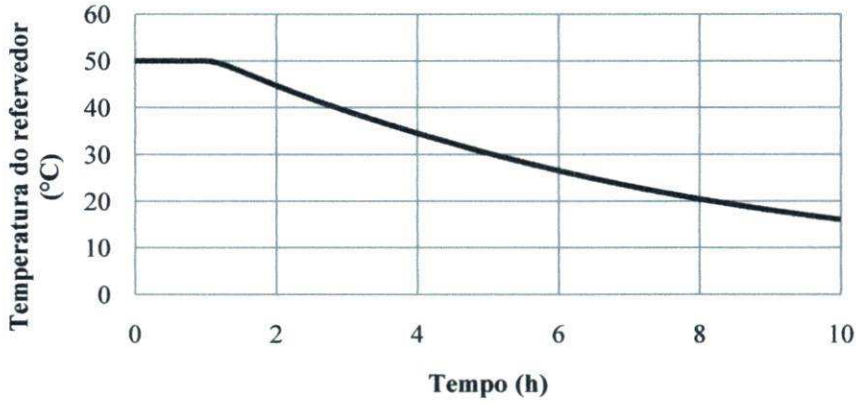


Figura 21 – Resposta para degrau positivo na vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador.

Uma perturbação degrau de +173 kg/h na vazão de cloro líquido para o pré resfriador gera uma diminuição suave tanto na temperatura como no nível do refeedor. A diminuição na temperatura do refeedor pode ser explicada da seguinte forma: no pré resfriador, cloro gás a 30°C e cloro líquido a 10°C são alimentados. Na base do pré resfriador, a corrente de saída tem temperatura de -18°C, resultante da mistura cloro/clorofórmio/tricloroamina (como o pré resfriador opera à pressão constante, as temperaturas de saída da base e do topo são apenas função da composição). Após o degrau positivo na corrente de cloro líquido, a concentração de cloro no pré resfriador aumenta, fazendo com que uma maior quantidade de cloro saia na vazão da base, além de diminuir a temperatura devido ao maior grau de resfriamento (a temperatura da base passa a ter um valor de -30°C). A vazão da base do pré resfriador é a alimentação do refeedor, então, uma maior quantidade de cloro frio entra no reator fazendo a temperatura do refeedor sofrer uma diminuição. Com relação às temperaturas de descarga dos dois estágios de compressão não foi observado nenhuma mudança.

No trabalho de Tavares (2006), foi feita uma comparação entre o modelo e o teste de planta para o distúrbio provocado na vazão de cloro líquido para o pré resfriador. Observa-se na Figura 22, o comportamento da temperatura no pré resfriador, obtida pelo modelo e pelo teste de planta, quando uma perturbação degrau de 252 kg/h foi aplicada na vazão do cloro líquido (modelo) e 1363,2Kg/h aplicado na vazão de cloro líquido (teste de planta). Considerando que os valores obtidos no teste de planta estão sujeitos a influências não consideradas no modelo, tais como ruído, tempo morto e eventuais erros de leituras e calibração, Tavares (2006) concluiu que o modelo representa o processo real de forma satisfatória.

Por sua vez, é possível concluir que o modelo simulado neste trabalho segue a tendência semelhante ao obtido por Tavares (2006).

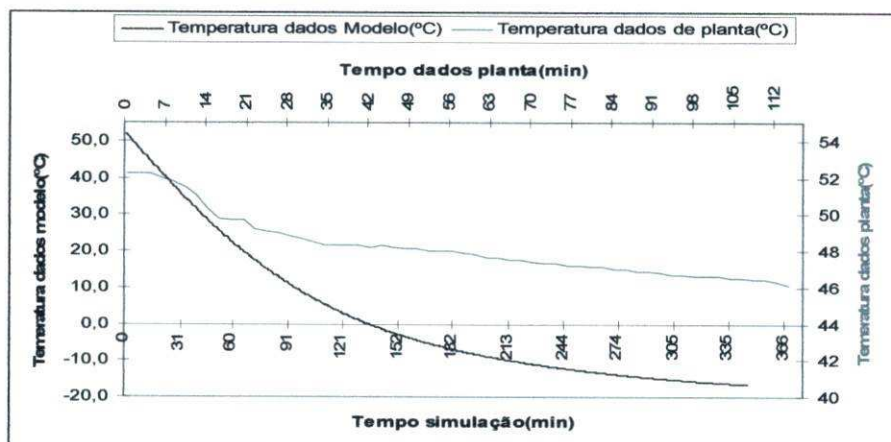


Figura 22 – Comparação das respostas da temperatura para simulação e teste de planta (TAVARES, 2006).

Foi observado que o nível da mistura no refervedor diminui o que não corresponde ao comportamento esperado por uma análise simplificada. Esta diminuição é devido à queda na quantidade de clorofórmio (Figura 23) no interior do refervedor. No entanto, ainda não foram encontradas explicações plausíveis para a queda na quantidade de clorofórmio. Foi verificado aumento na massa de NCl_3 , devido à diminuição na temperatura do refervedor, o que favorece ao aumento da sua concentração.

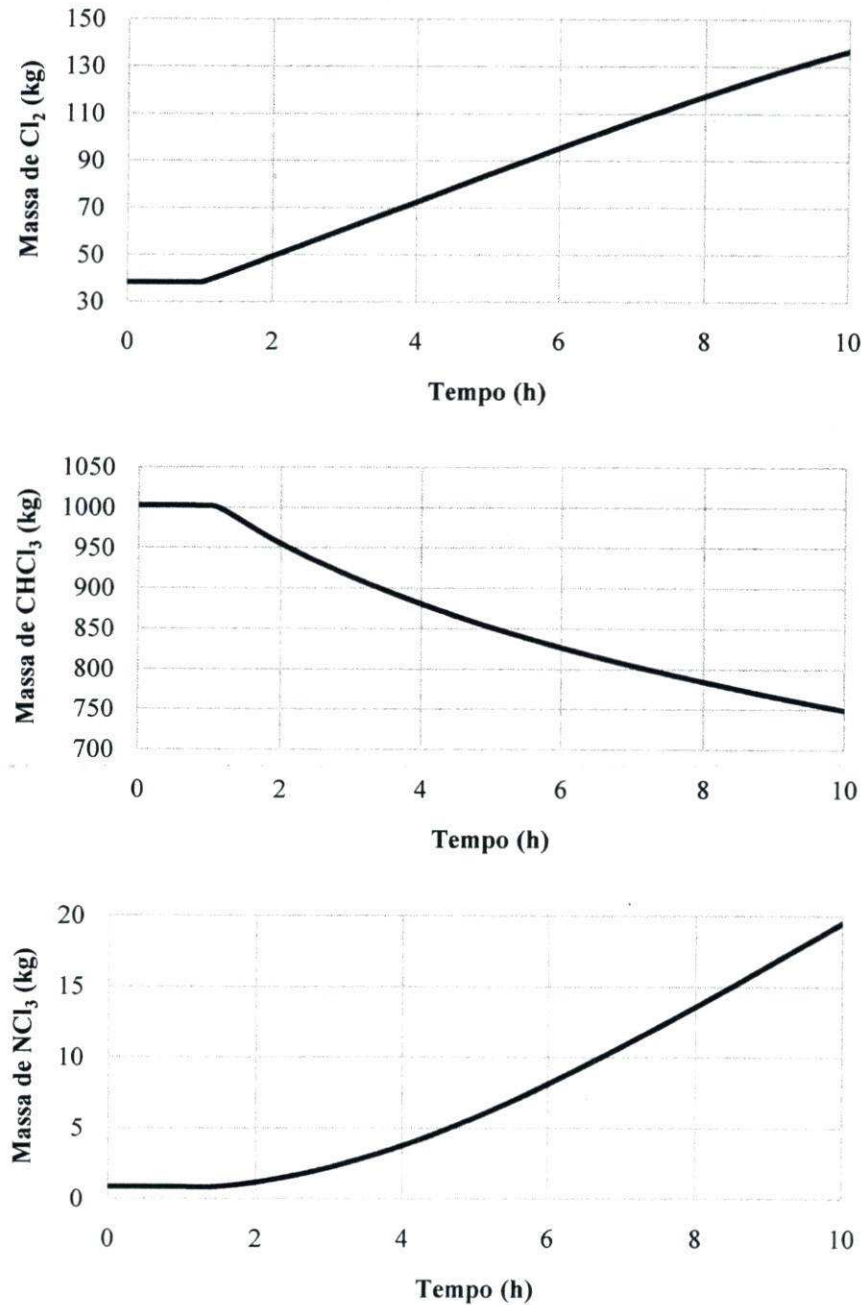


Figura 23 – Massa no interior do refervedor.

Em outra simulação, a vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador foi estimulada através de um degrau com amplitude de -204 kg/h , o que corresponde em fechar a válvula de controle em aproximadamente 3% (Figura 24). Assim, menos cloro líquido entra no pré resfriador para resfriar o cloro gás, fazendo com que a temperatura de saída na base seja maior (passa de -18°C para 62°C). O cloro líquido mais quente entra no refeedor, contribuindo com a energia que está sendo fornecida e, por este motivo, o holdup entra em ebulição na pressão de operação do refeedor, que esvazia em torno de 6 horas de simulação.

Com relação à resposta das temperaturas do primeiro e segundo estágios de compressão ainda observar a Figura 24. A corrente de saída do pré resfriador que antes do distúrbio tinha uma temperatura $-34,7^\circ\text{C}$ passa a ter uma temperatura maior de -34°C , onde o acréscimo é justificado pelo fato de que uma pequena parte de clorofórmio escapa pelo topo do pré resfriador, o que faz com que a temperatura de saída do topo aumente. Por sua vez, uma temperatura maior entra no compressor, e como é de se esperar, a temperatura de descarga no primeiro estágio do compressor também se eleva. A mesma justificativa pode ser usada para explicar o aumento na temperatura de descarga no segundo estágio do compressor.

A Figura 25 mostra que as massas de cloro, clorofórmio e tricloroamina diminuem até o completo esvaziamento do reator, como indicou o nível mostrado na Figura 24.

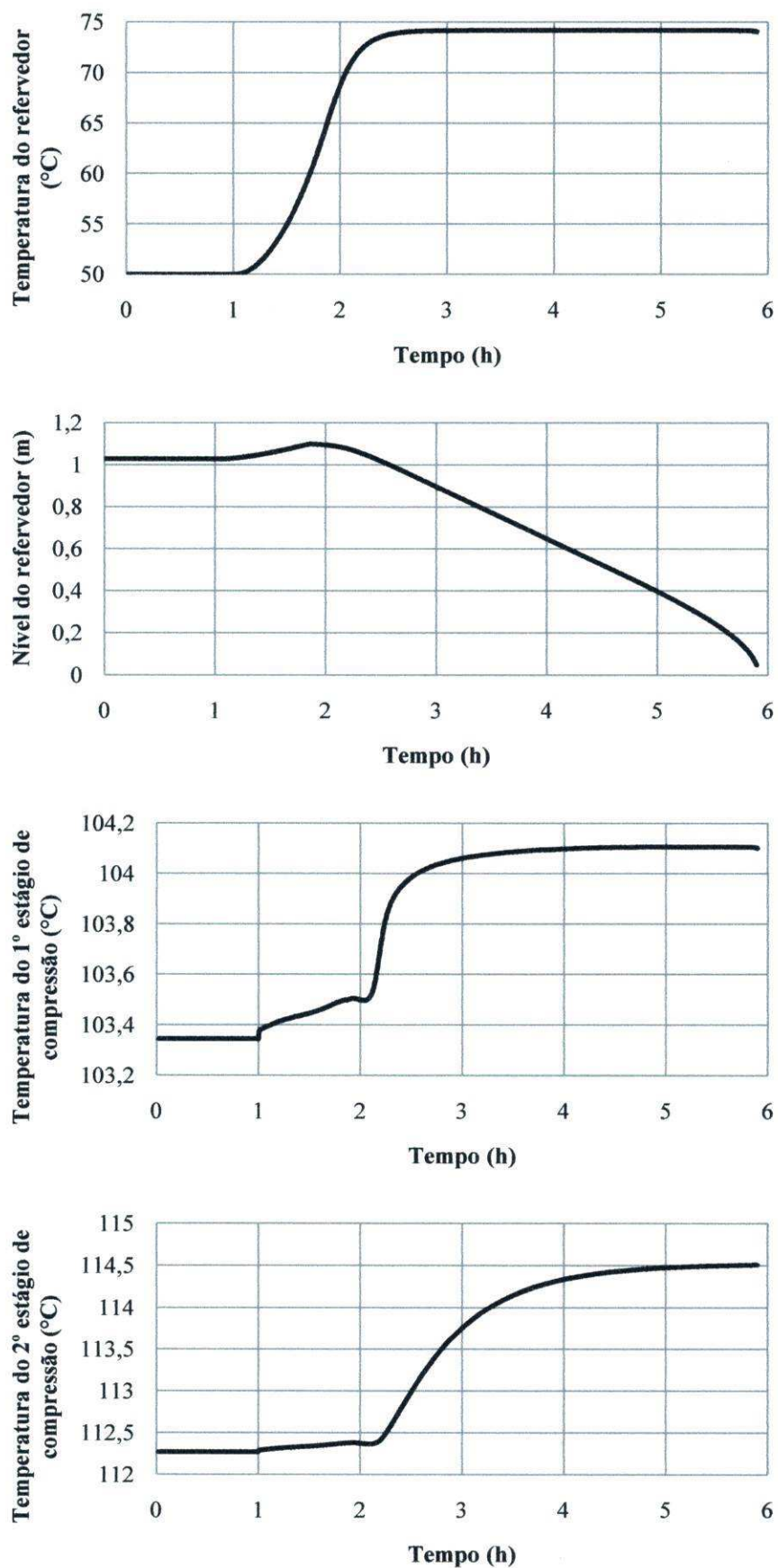


Figura 24 – Resposta para degrau negativo na vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador.

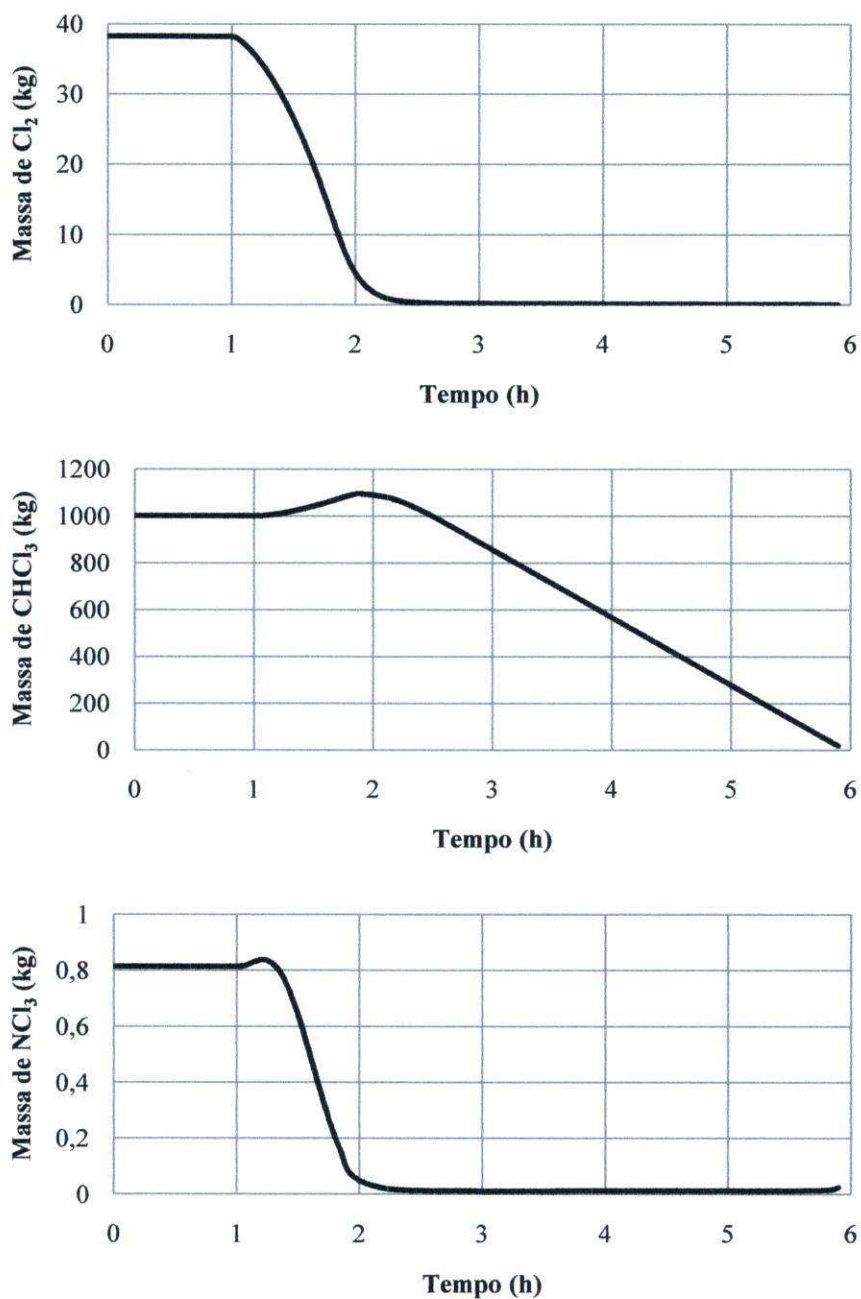


Figura 25 – Massa no interior do refervedor.

4.5.3 Teste Degrau na Vazão de Cloro Líquido para o Inter resfriador

O terceiro tipo de estímulo gerado durante a simulação foi na vazão de cloro líquido que alimentava o inter resfriador, que foi de 1566,7 kg/h na vazão de cloro líquido que entra inter resfriador, o que significa abrir a válvula em +8%. Os resultados relacionados às temperaturas do refervedor, primeiro e segundo estágios de compressão foram praticamente inalterados. Além disso, o nível do refervedor também se manteve praticamente o mesmo.

Já para um degrau negativo na vazão de cloro líquido de -8% (1641 kg/h) para o inter resfriador a resposta da temperatura no refeedor foi extremamente parecida com a resposta obtida para uma perturbação negativa na vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador: a temperatura aumenta até atingir o ponto de saturação na pressão de operação do refeedor (75°C) e depois, nesse período permanece por quase 3,5 horas. Isto acontece porque a diminuição na vazão de cloro líquido que entra no inter resfriador acarreta numa diminuição na vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador. Como explicado anteriormente para um distúrbio negativo na vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador, se a vazão de cloro líquido que entra no pré-resfriador diminui, o comportamento da temperatura segue o mostrado na Figura 26. Menos cloro líquido entra no pré resfriador para resfriar o cloro gás, fazendo com que a temperatura de saída na base seja maior. O cloro líquido mais quente entra no refeedor, contribuindo com a energia que está sendo fornecida e, por este motivo, o holdup entra em ebulição na pressão de operação do refeedor, que esvazia próximo de 7 horas de simulação.

Com relação ao nível de líquido no refeedor, a tendência é de redução até esvaziamento do mesmo. Esse esvaziamento ocorre por volta de 7 horas na simulação (Figura 26). Finalmente é observado um acréscimo significativo para a temperatura de descarga no II estágio do compressor, de aproximadamente 17°C. Este aumento é devido à diminuição na vazão de cloro frio necessário para resfriar o cloro gás (quente), que acarreta em uma temperatura de saída do inter resfriador maior, fazendo com que a temperatura de descarga do II estágio do compressor também seja mais elevada (Figura 26).

A Figura 27 exhibe as massas de cloro, clorofórmio e tricloroamina que diminuem com o tempo até atingirem valor próximo de zero, já que o reator é esvaziado.

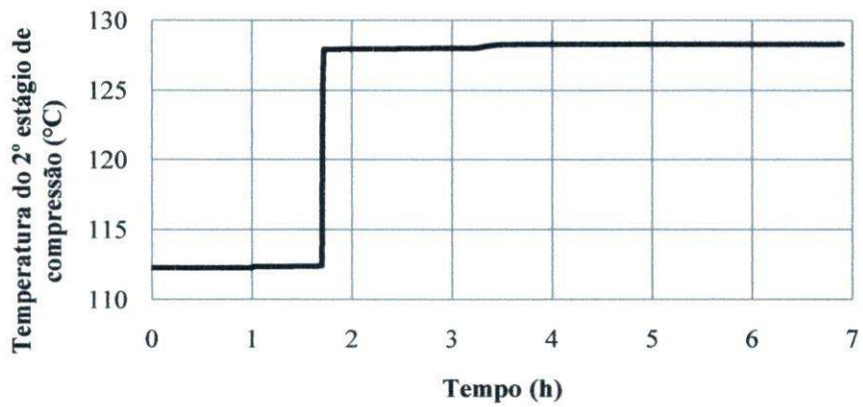
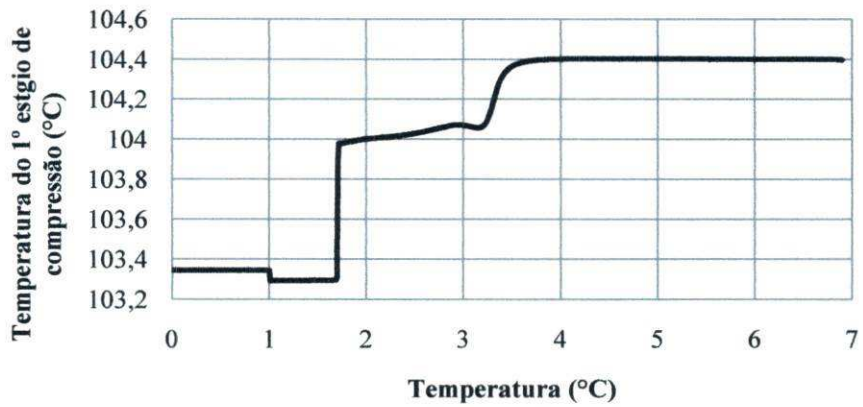
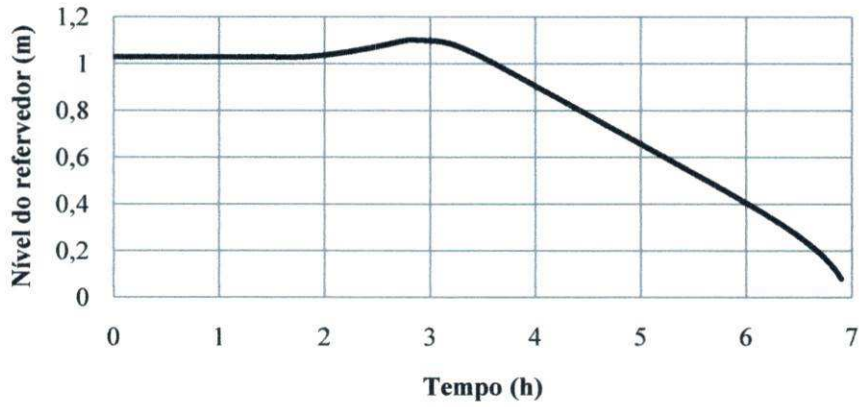
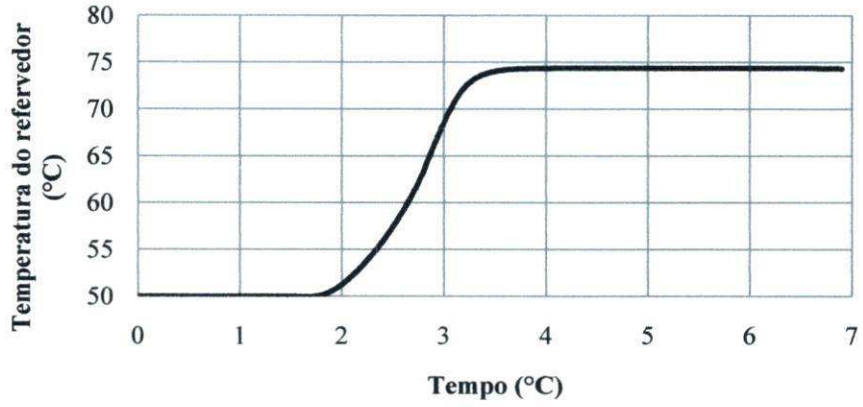


Figura 26 – Resposta para degrau negativo na vazão de cloro líquido que entra inter resfriador.

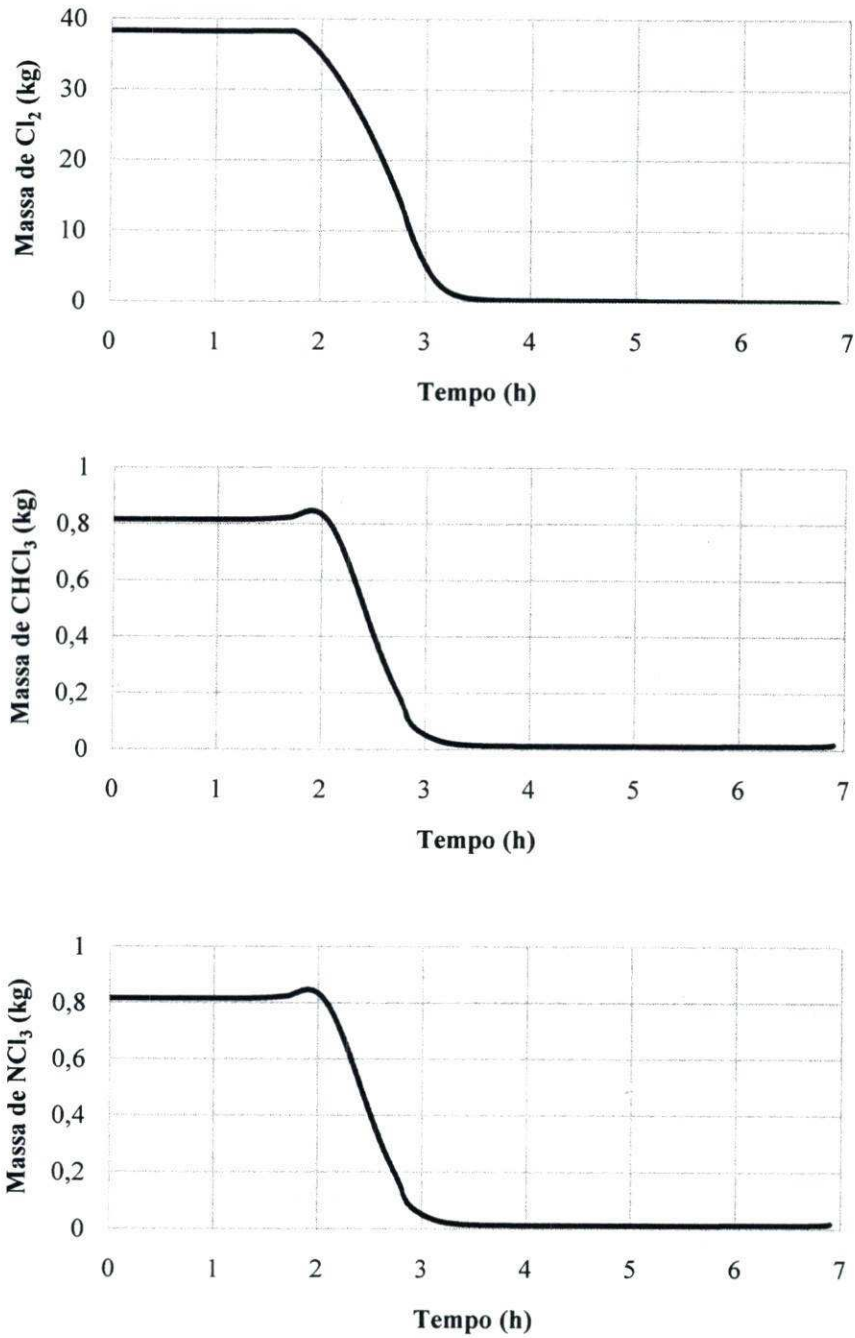


Figura 27 – Massa no interior do refeedor.

4.5.4 Teste Degrau na Vazão de Cloro Gás para o Pré resfriador (Distúrbio)

A Figura 28 mostra um estímulo na corrente de cloro gás que entra no pré resfriador de aproximadamente 2553 kg/h (ou abertura de +5% na válvula).

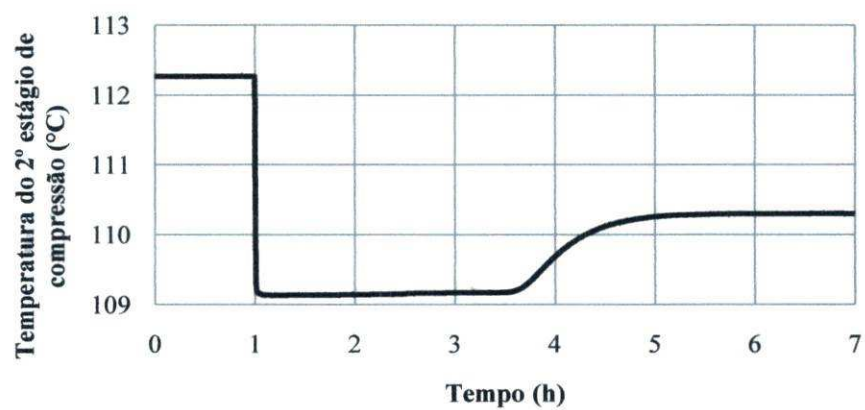
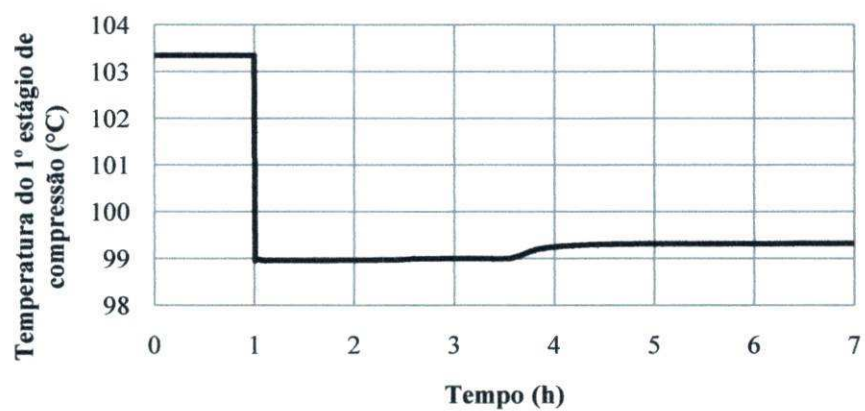
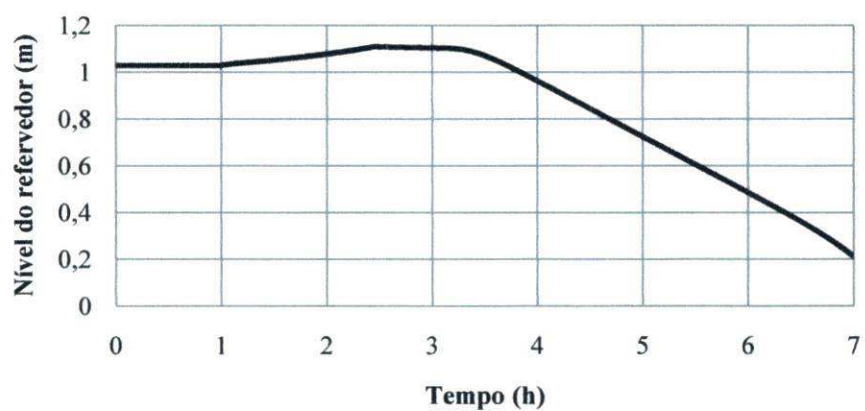
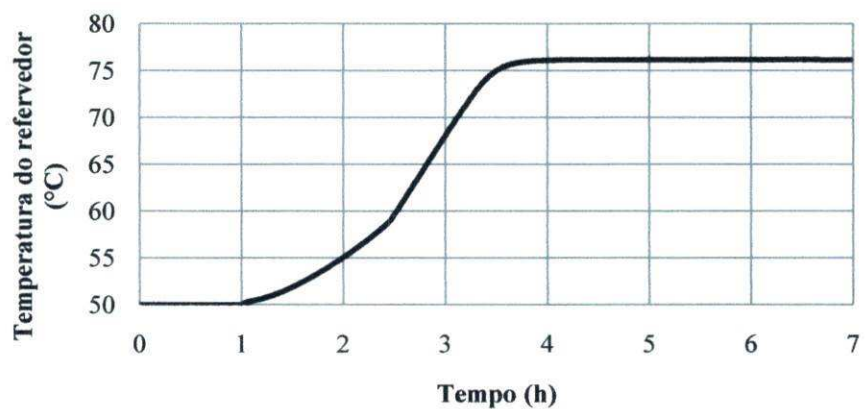


Figura 28 – Resposta para degrau positivo na vazão de cloro gás que entra no pré resfriador.

Verifica-se, segundo a Figura 28, um aumento na temperatura do refulvedor. Se a vazão de cloro gás aumenta, a concentração de cloro líquido diminui, ou seja, aumentar a vazão de cloro gás tem o mesmo efeito que uma diminuição na vazão de cloro líquido. Sendo assim, o comportamento para a temperatura pode ser justificada utilizando-se dos mesmos argumentos utilizados para uma perturbação de grau negativa na vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador. O nível, ainda segundo a Figura 28, segue o comportamento esperado de diminuição até o completo esvaziamento alcançado em 7 horas de simulação.

Com relação às respostas nas temperaturas de descarga dos dois estágios de compressão verifica-se o comportamento mostrado na Figura 28. A temperatura do 1º estágio de compressão teve uma diminuição em torno de 5°C. Como a vazão de cloro gás aumentou, uma maior quantidade de cloro gás sai pelo topo do pré resfriador. A consequência de processar maior volume de cloro gás para uma mesma pressão de descarga especificada foi a queda na temperatura de descarga dos estágios do compressor.

Como o nível do reator atingiu um valor nulo, é de se esperar que as quantidades de cloro, clorofórmio e tricloroamina também sejam nulas, como pode ser comprovado através da Figura 29.

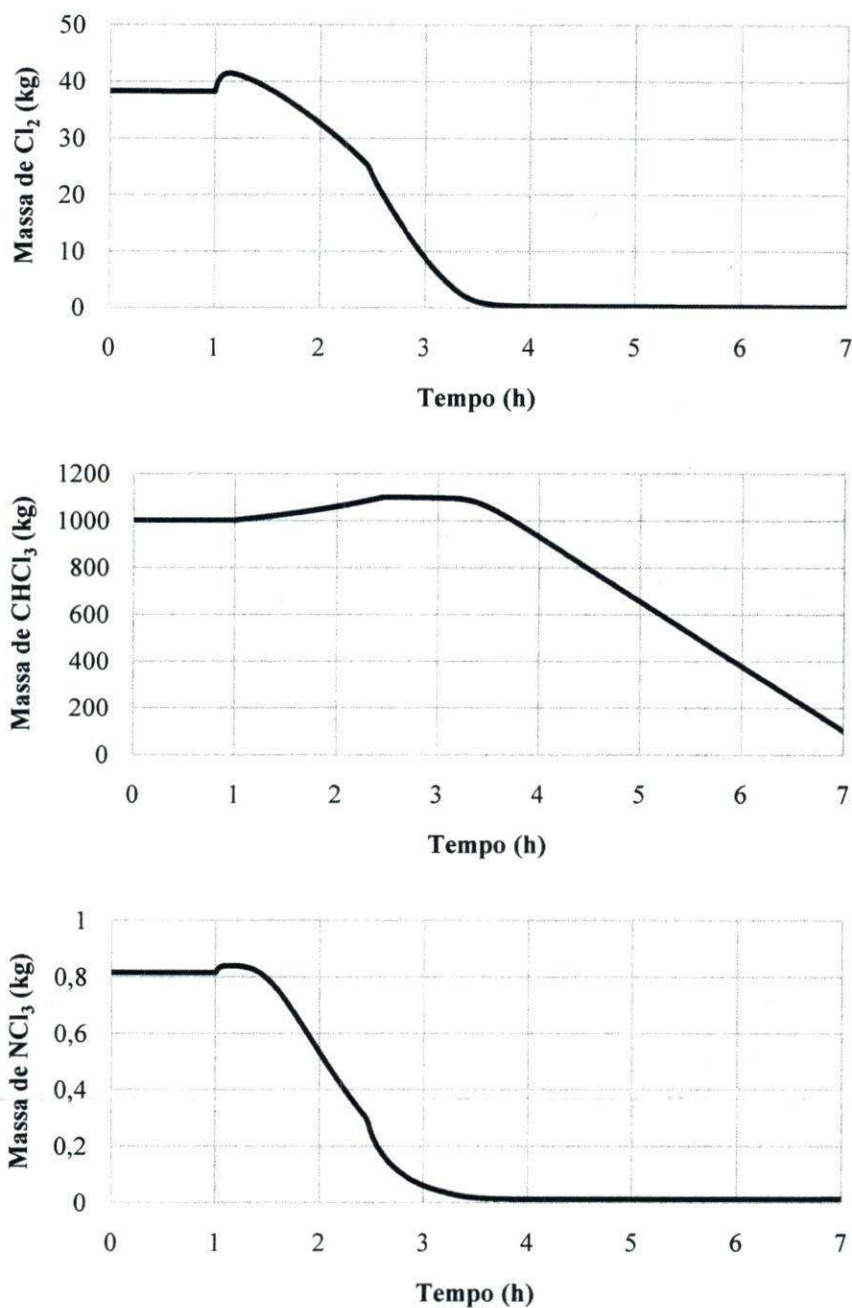


Figura 29 - Massas no interior do refervedor.

Um degrau negativo foi aplicado à vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador de 2773 kg/h, o que corresponde uma abertura na válvula de 5% (Figura 30).

A temperatura do refervedor é reduzida de forma suave. O comportamento de queda para a temperatura do refervedor foi obtido quando um degrau positivo foi aplicado à vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador. Se a vazão de cloro gás que entra no pré resfriador diminui, a intensidade de resfriamento aumenta, ou seja, a concentração de cloro líquido mais frio que deve entrar no refervedor também aumenta, fazendo com que haja um decréscimo suave na

temperatura do holdup do refeedor. Semelhantemente ao comportamento do nível quando aplicada uma perturbação degrau positiva na vazão de cloro líquido que entra no pré resfriador, o nível também diminui lentamente ao longo de 10 horas.

As temperaturas de descarga do compressor inversamente ao caso anterior têm seus valores incrementados. Como o compressor deve processar menor volume de cloro gás para uma mesma pressão de descarga na sua saída, a consequência é o aumento da temperatura de descarga.

A Figura 31 mostra as massas de cloro, clorofórmio e tricloroamina para o degrau negativo na vazão de vapor que alimenta o pré resfriador. Como a temperatura do refeedor diminui, a taxa de reação também diminui, favorecendo ao aumento da quantidade de tricloroamina no interior do refeedor. Assim como aconteceu para degrau positivo na vazão de cloro líquido para o pré resfriador, também não foram encontradas explicações plausíveis para a diminuição do nível do refeedor, assim como na quantidade de clorofórmio.

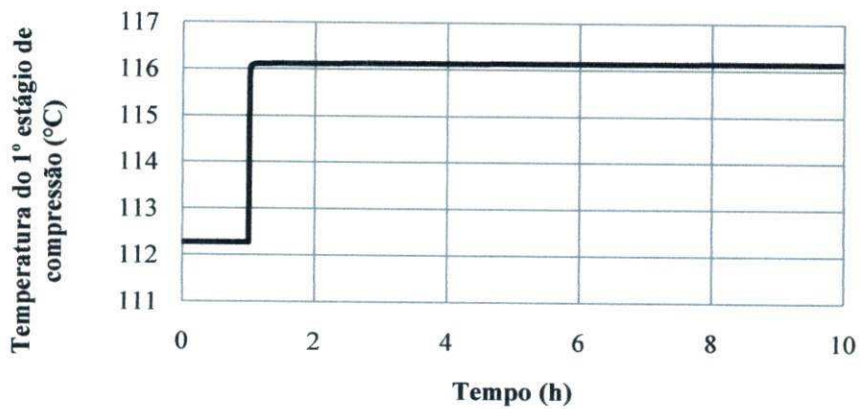
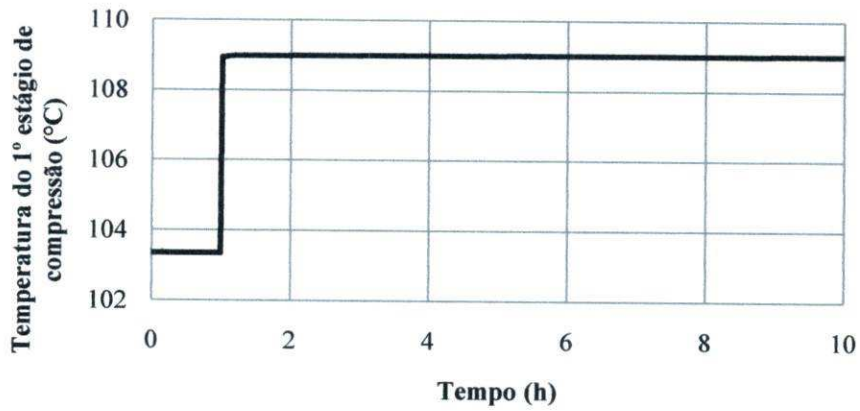
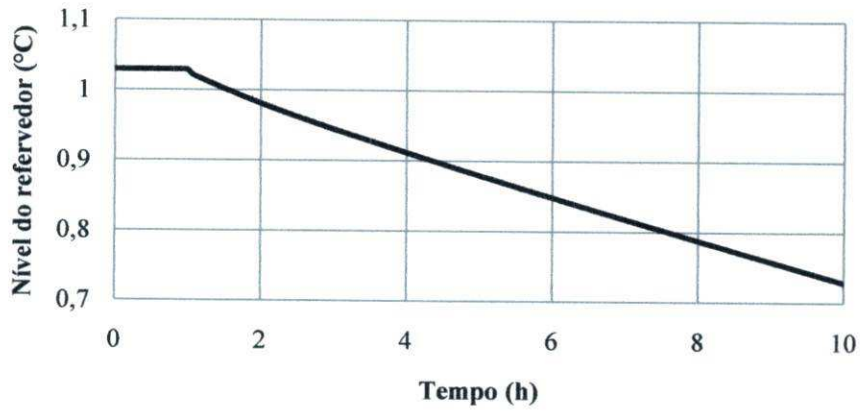
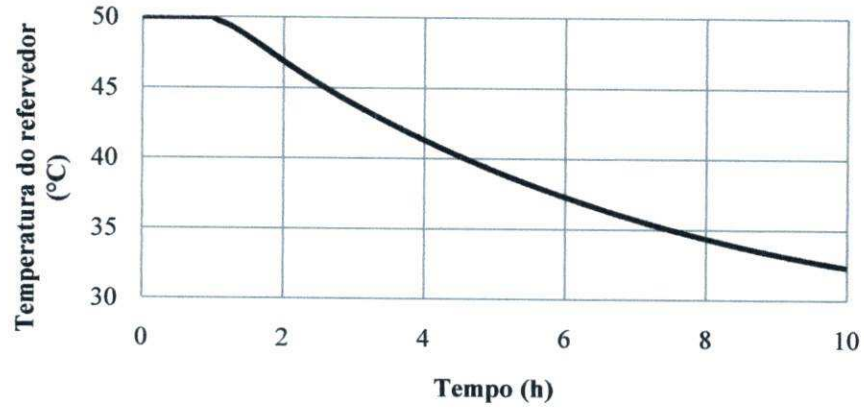


Figura 30 - Resposta para degrau negativo na vazão de cloro gás que entra no pré resfriador.

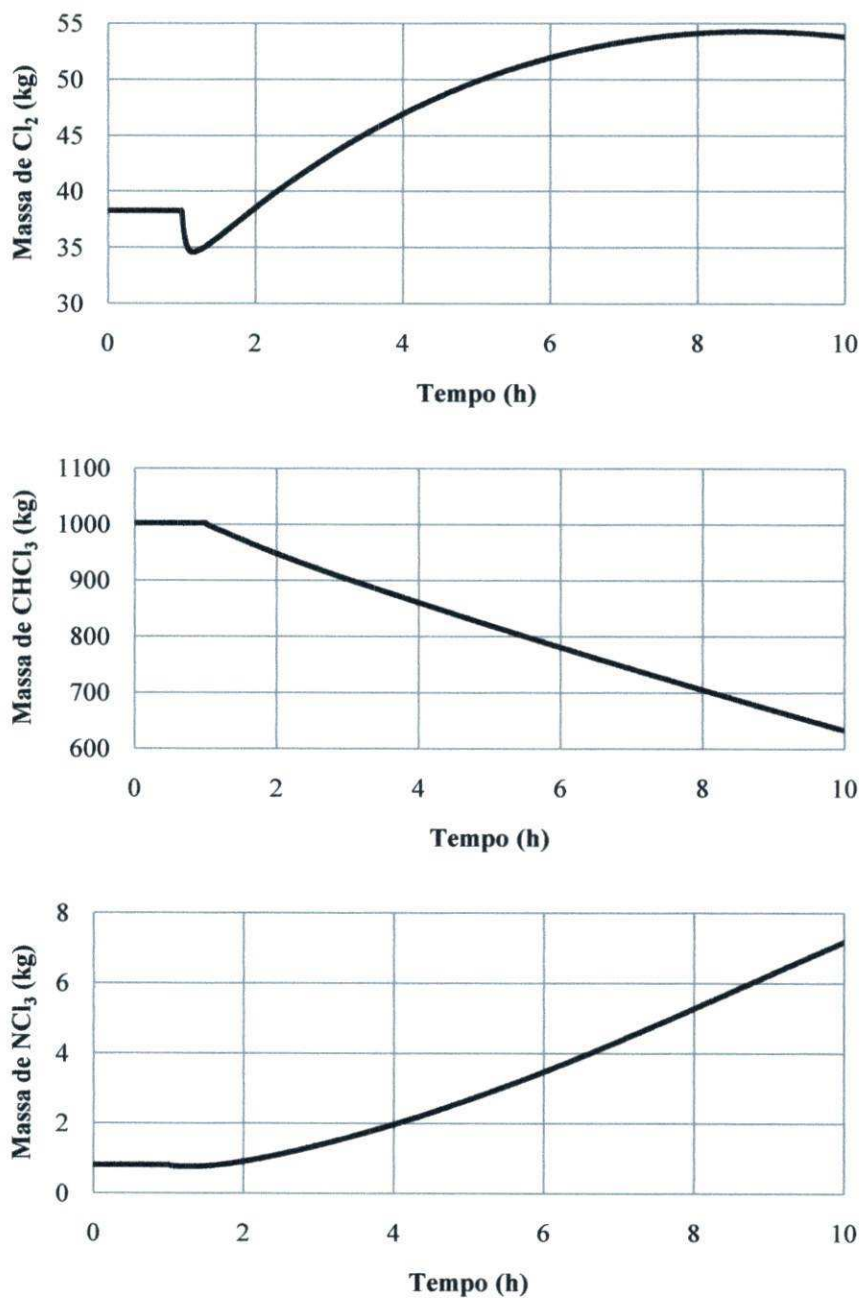


Figura 31 - Massa no interior do reator.

4.5.5 Teste Degrau na Vazão de Reciclo para o Pré resfriador (Distúrbio)

A vazão de reciclo para o pré-resfriador é formada por apenas 882 kg/h de cloro gás. Um estímulo na forma de degrau de + 176,265 (abertura de 10% na válvula) nesta vazão não provoca alterações significativas nas variáveis analisadas, como mostra a Figura 32.

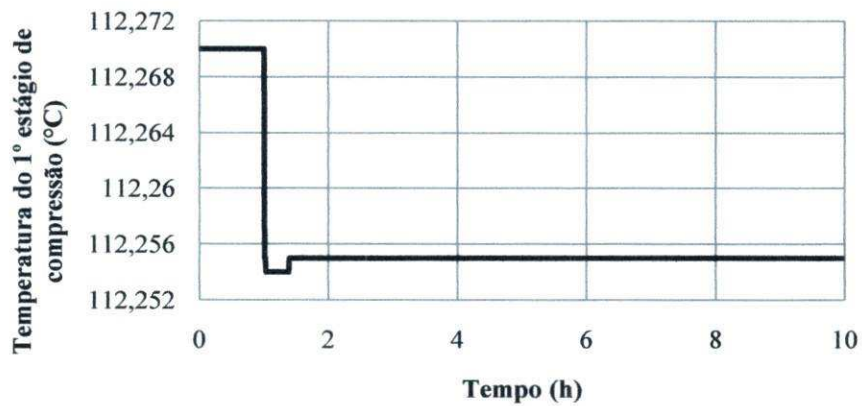
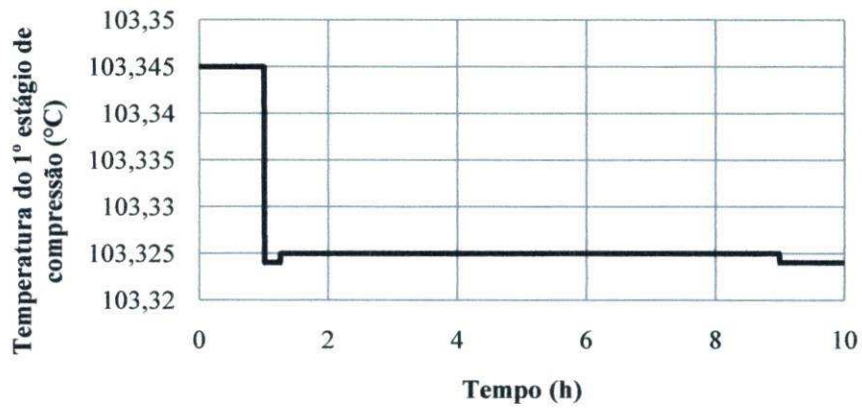
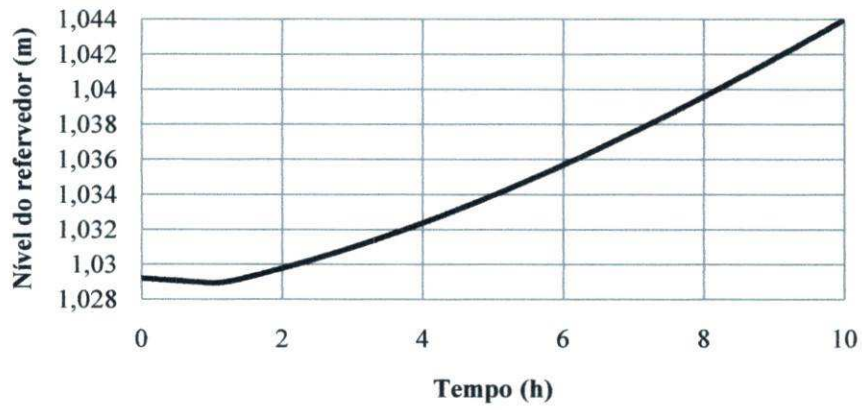
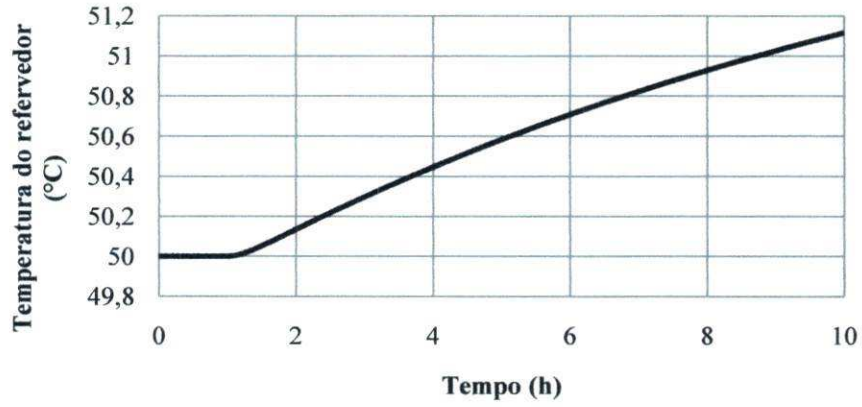


Figura 32 – Resposta para degrau positivo na vazão de reciclo.

A Figura 33 a seguir mostra a massa de cloro, clorofórmio e tricloroamina no interior do refervedor para perturbação positiva na vazão de reciclo. Como o nível de líquido no refervedor praticamente não varia, é de se esperar que as massas também não tenham variações significativas.

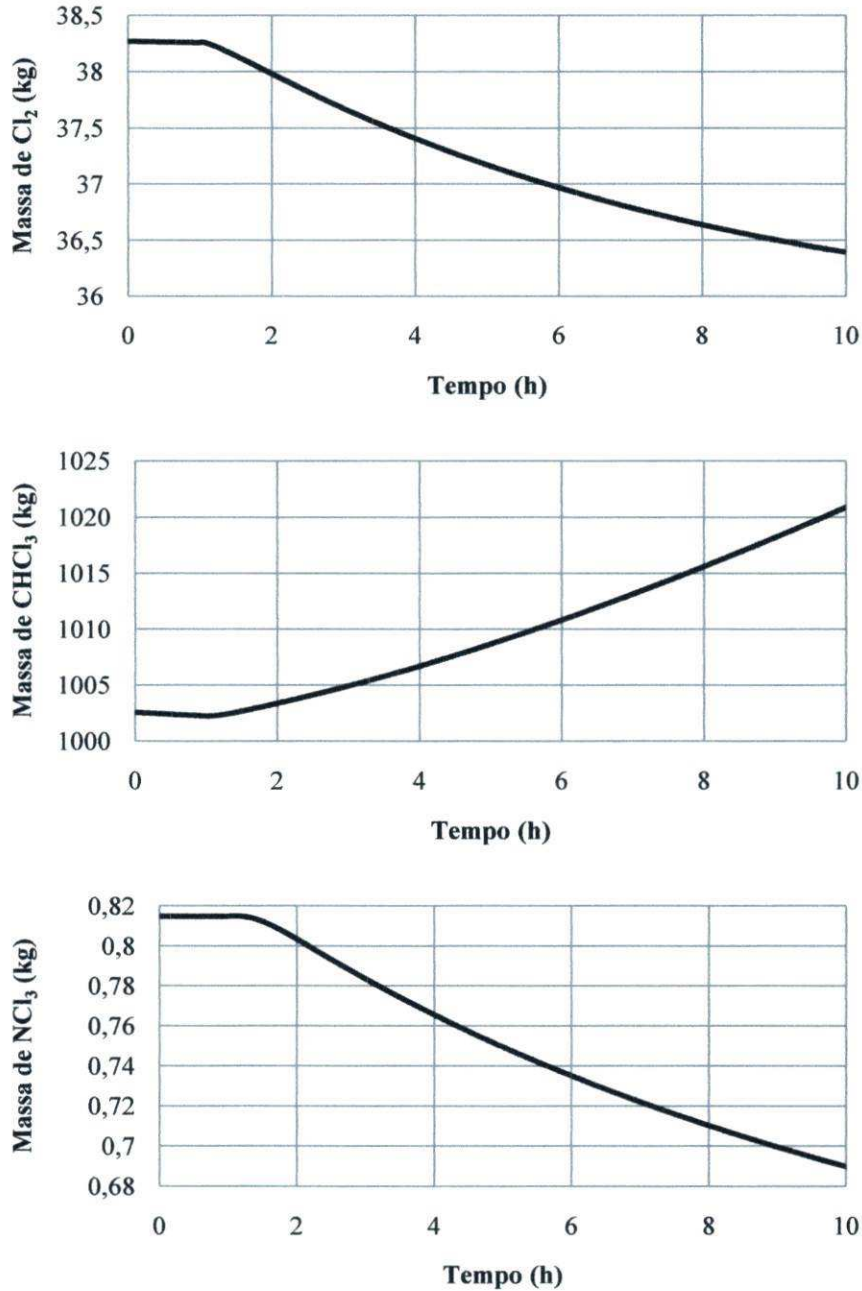


Figura 33 – Massa no interior do refervedor.

Um estímulo negativo na vazão de reciclo em 176,461 kg/h (válvula fechada em 10%) provocou um decréscimo bastante suave na temperatura e no nível do refervedor ao longo das 10

horas de processo segundo a simulação realizada. Quanto às temperaturas de descarga do I e II estágio de compressão não houve variação durante o período estudado.

A Erro! Fonte de referência não encontrada. a seguir mostra a massa de cloro, clorofórmio e tricloroamina. Como era de se esperar devido ao resultado obtido para o nível (variação desprezível), não há variações significativas no holdup do retervedor.

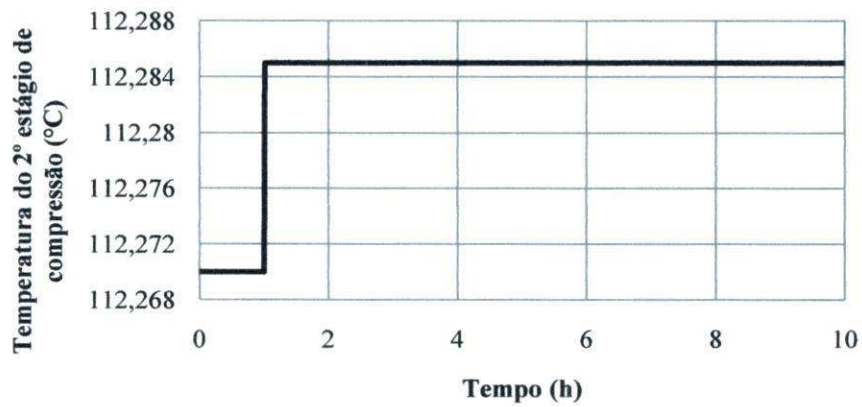
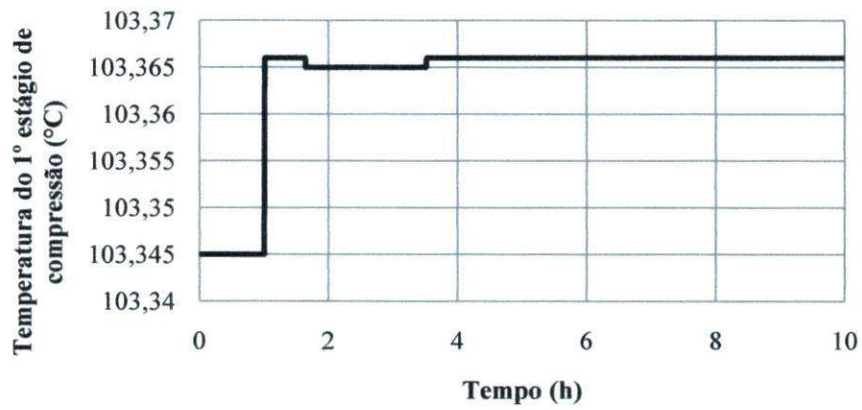
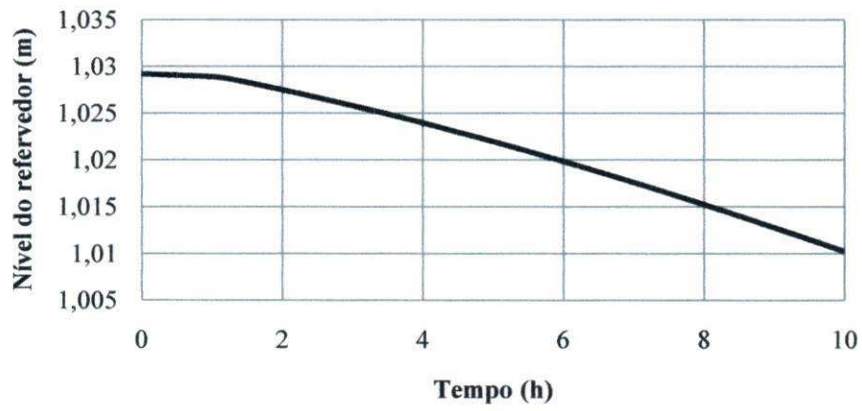
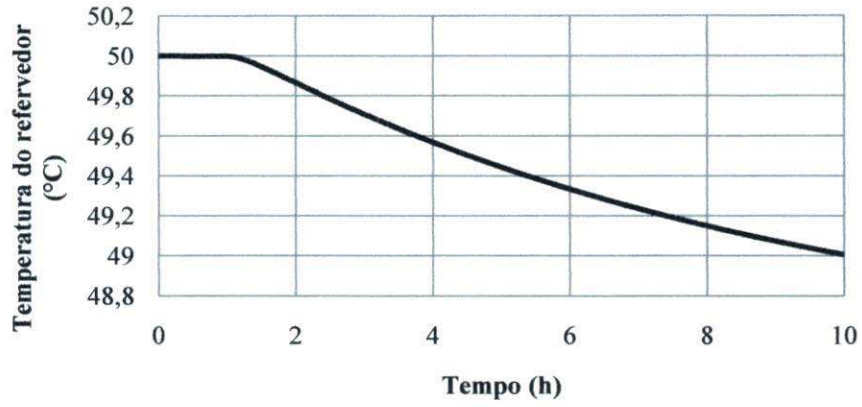


Figura 34 – Resposta para degrau negativo na vazão de reciclo.

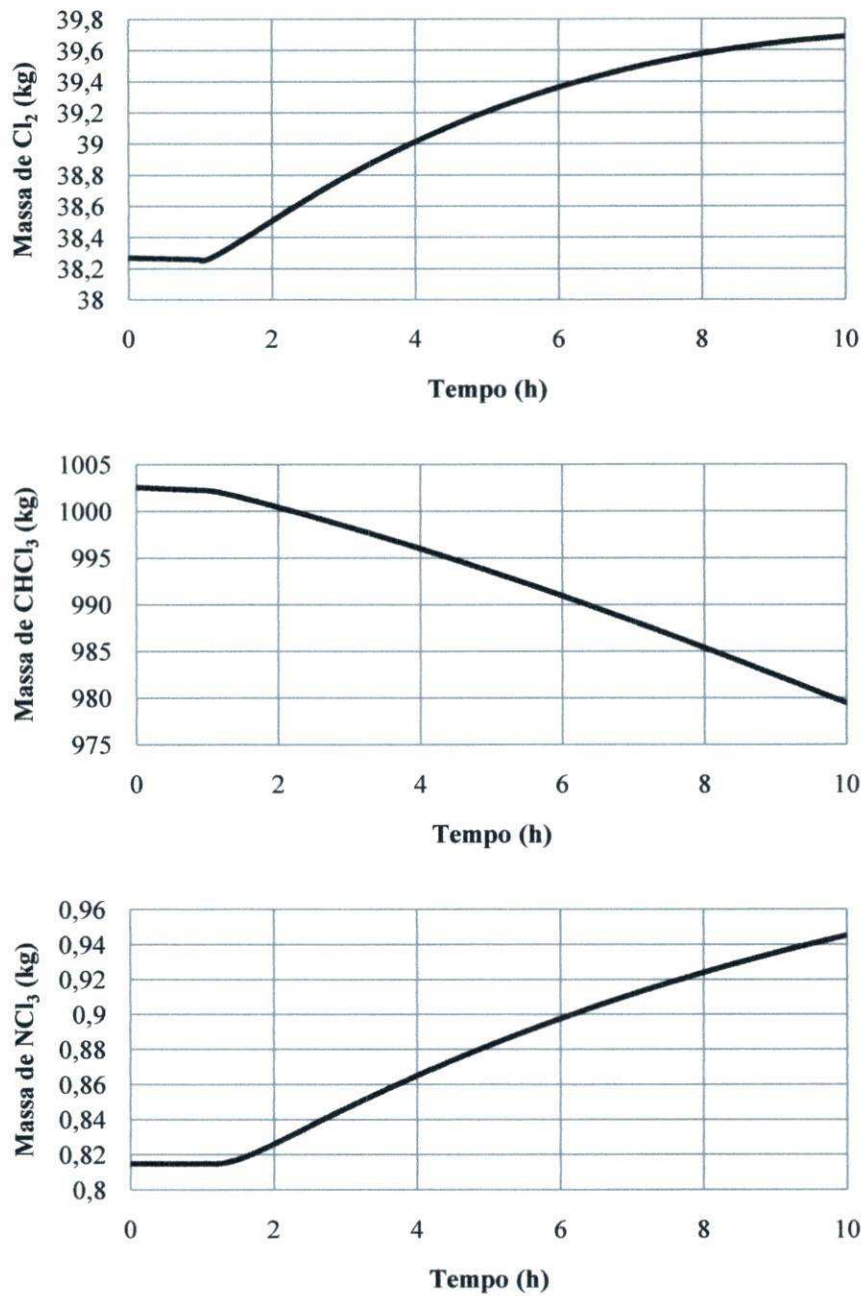


Figura 35 – Massa no interior do refeedor.

5.4 CONCLUSÕES

Levando em consideração os resultados parciais obtidos até agora, alguns comentários finais podem ser feitos.

A princípio, foi apresentada a necessidade de tentar minimizar os distúrbios existentes na Unidade de Cloro-Soda da *Braskem* Maceió, em especial na seção de Compressão do Cloro. As variáveis onde houve necessidade de evitar variações bruscas são a temperatura do refervedor de clorofórmio e as temperaturas de descarga do primeiro e segundo estágio do compressor.

O simulador de processos *Aspen Plus* apresentou alguns bons resultados em modo estacionário, sendo possível a composição de um fluxograma de processo de produção compressão de cloro que reproduz condições operacionais semelhantes as reportados na fábrica.

No simulador *Aspen Plus* tentou-se alcançar as condições existentes atualmente na planta. Devido à complexidade do processo notou-se uma elevada dificuldade de alcançar tais condições, e para tal, alguns artifícios foram utilizados, com o propósito de tornar o fluxograma simulado o mais próximo da realidade.

O simulador *Aspen Dynamics* se mostrou muito útil para avaliações dinâmicas do processo, em especial para alcançar as condições da planta que não foram atingidas no *Aspen Plus*.

Foram feitos testes em malha aberta do tipo degrau nas variáveis de relevância com o objetivo de compreender o comportamento dinâmico das mesmas diante de possíveis distúrbios reais existentes na planta.

Foi observado que a temperatura do refervedor é fortemente dependente da vazão de vapor da camisa do refervedor, como era de se esperar. Sendo a temperatura do refervedor um fator crítico para a degradação da tricloroamina e, por sua vez, para a segurança do processo, o seu controle é de fundamental importância.

Foi observado que perturbação positiva na vazão de cloro líquido corresponde a uma perturbação na vazão de cloro gás, e vice-versa.

Em alguns casos, foi observado que a temperatura chega a um ponto de saturação (75°C) e a partir deste ponto o clorofórmio evapora-se até o completo esvaziamento do refervedor. Em outros casos, a temperatura diminui, causando ao longo de determinado período de tempo o transbordamento do refervedor.

Com relação às temperaturas de descarga nos estágios do compressor foi verificado que a maior parte dos distúrbios não provocava nenhuma mudança significativa. Variação notável

aconteceu para perturbação negativa na vazão de cloro líquido que alimenta o inter resfriador e nas perturbações positivas e negativas da vazão de cloro gás que alimenta o pré resfriador.

Durante todo o trabalho foi mostrado que esta dissertação correspondeu a uma ampliação do trabalho efetuado por Tavares. Foi possível comparar de forma qualitativa os resultados obtidos com o sistema completo de compressão utilizando novo solvente com os resultados obtidos na simulação do acoplamento pré resfriador/refervedor usando tetracloreto de carbono.

Ao fim da dissertação, é possível verificar a importância deste trabalho, visto que, o modelo construído e simulado em *Aspen* pode ser utilizado para prever e modelar situações que acontecem na prática industrial da *Braskem*.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros tem-se:

- Otimizar o fluxograma proposto;
- Usar de Matlab para a modelagem e implementação de um controle MPC;
- Avaliar a influência do compressor e do reciclo sobre a degradação da NCl_3 ;
- Avaliar os ganhos do sistema de compressão devido à mudança de solvente do refeedor;
- Fazer um estudo de emparelhamento para identificar as melhores variáveis manipuladas e controladas deste sistema;
- Estudar o compressor e determinar se ele é o gargalo deste sistema de compressão;
- Avaliar a formação de HCl no interior do refeedor devido à mudança de solvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARVALHO. (2007). Avaliação De Desempenho Da Técnica De Controle Global No Processo Industrial De Obtenção De Metilaminas. *Mestrado* . Curitiba.
- CUSTÓDIO, A. F. (Agosto de 2007). Proposição de um Processo Intensificado e Via Tecnologia Verde para a Obtenção de Acetato de Etila. *Tese de Doutorado* . Campinas, São paulo, Brasil: Unicamp - Biblioteca Central.
- EUROCHLOR. (1990). *Maximum Level of Nitrogen in Liquid Chlorine*. Brussels: Document Gest 76/55, 9th ed.
- GUSTIN, J. L. (1989). Gas Phase Explosions of Mixtures of Organic Compounds With Chlorine. *6th International Symposium Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, (p. Paper no 91). Oslo, Norway.
- GUSTIN, J. L. (2002). Influence of Trace Impurities on Chemical Reaction Hazards. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* , 37-48.
- GUSTIN, J. L. (2005). Safety of Chlorine Production and Chlorination Processes. *Chemical Health Safety* , 5-16.
- INSTITUTE, T. C. (1975). *Chlorine Precooler Drain Piping Explosion*. New York.
- INSTITUTE, T. C. (1975). *Nitrogen Trichloride, A Collection of Reports and Papers*. New York.
- KNOTHE, H. W. (1997). The Formation of Explosive Chlorine Nitrogen Compunds During the Process of Precious Metals Separation. *Journal od Harzard Materials* , 137-148.
- LENP, L. d.-U. (2004). *Eliminação de Tricloroamina no Processo de Produção de Cloro – Substituição do Tetracloroeto de Carbono pelo Clorofórmio*. Proposta de Consultoria, Campina Grande - 882.
- LUYBEN, W. L. (2004). Use of Dynamic Simulation to Converge Complex Process Flowsheet. Bethlehem, PA.
- MONTREAL, P. (2001). *Use of CTC in the Elimination od Nitrogen Trichloride in the Production od Chlorine and Caustic Soda*.

- PAULINO, D., & ANDRADE, V. (2002). *Monografia do Processo*. Alagoas - Maceió.
- SAROHA. (2006). Safe Handling of Chlorine. *Journal od Chemical Health and Safety* , 5-11.
- SEFERLIS, P., & DALAOUTI, N. (2006). A Unified Modeling Framawork for the Optimal Design and Dynamic Simulation of Staged Reactive Separation Process. *Computers and Chem. Eng.* , 1264-1277.
- TAVARES, J. I. (2006). Industrial and Simulation Analysis of Nitrogen Trichloride Decomposition Process in Eletrolytic Chlorine Production. *Journal of Harzards Materials* .
- TORRES, A. A. (Julho de 2001). Modelagem do Processo Bayer Utilizando o Software Comercial Aspen Plus. *Dissertação de Mestrado* . Campinas, São Paulo, Brasil: Unicamp - Biblioteca Central.
- TULIO, D. (2006). Sistema de Proteção Anti-Surge para Compressores. *Monografia* . Curitiba.