



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Simulação do Pré-Resfriador de Cloro em modelo Estacionário –
Estudo de Caso**

Mestrando: FELIPE VIEIRA SANTOS

Orientador: Dr. ANTONIO CARLOS BRANDÃO

CAMPINA GRANDE-PB

Março 2015

FELIPE VIEIRA SANTOS

Simulação do Pré-Resfriador de Cloro em modelo Estacionário – Estudo de Caso

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito exigido para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Simulação de Processos

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão

Campina Grande

Março 2015

FELIPE VIEIRA SANTOS

Simulação do Pré-Resfriador de Cloro em modelo Estacionário – Estudo de Caso

DISSERTAÇÃO APRESENTADA EM 17/03/2015

BANCA EXAMINADORA

Dr. Antonio Carlos Brandão de Araújo – Orientador

Dr. Antonio Tavernard Pereira Neto - Examinador Externo

Dr. Jose Jailson Nicácio Alves - Examinador Interno

Campina Grande

Março 2015

DEDICATÓRIA

*Às mulheres da minha vida:
Gilca, Gizélia, Gislaine e Sandra,
sem vocês eu não estaria aqui hoje.*

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Antônio Brandão e José Jailson pelo apoio, paciência e orientação ao longo do trabalho.

A Ricardo Pimentel pelo incentivo, apoio e entusiasmo em relação a este trabalho.

À Braskem S.A. pelo apoio e suporte na realização do curso de mestrado para sua equipe de engenheiros.

À Sandra pelo apoio, paciência, incentivo, cumplicidade e compreensão nesta reta final.

À Gizélia, Gislaine e Jailson Bittencourt vocês sempre foram meu exemplo e inspiração no despertar da curiosidade técnica e modelo para o profissional que sou hoje.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO 1	14
1 – INTRODUÇÃO.....	14
1.1– Justificativa	14
1.2 – Objetivos	16
1.2.1– Geral	16
1.2.2 – Específicos	16
CAPÍTULO 2	17
2 – CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	17
2.1 – Produção e Processamento de Cloro	17
2.2 – A importância da Remoção de Impurezas	18
2.3 – O Pré-Resfriador de Cloro	20
2.4 – Hidráulica de Colunas	27
2.5 – Eficiência de Pratos	46
CAPÍTULO 3	54
3 – DESENVOLVIMENTO DA SIMULAÇÃO	54
3.1 – Software e Modelo Utilizado	54
3.2 – Método de Convergência	56
3.3 – Ajuste aos Dados de Planta	58
3.4- Análise de Sensibilidade	60
CAPÍTULO 4	61
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1 – Ajuste aos dados de Planta	61

4.2 – Influência das Variações em dados de entrada na resposta térmica da Coluna	63
4.3 – Avaliação dos Parâmetro Hidráulicos	66
4.3.1 – Inundação	67
4.3.2 – Nível do Downcomer e Tempo de Residência	71
4.3.3 – Perda de Carga	77
5 – CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquemático geral do processamento de Cloro	18
Figura 2 – Esquemático geral do pre-resfriador de cloro	21
Figura 3: Perfil de Temperatura ao longo das seções do Pré-Resfriador	26
Figura 4: Nível e Pressão de operação do Refervedor.....	26
Figura 5: Vazão de Cloro Líquido oriundo da Estocagem	27
Figura 6 – Esquemático da dinâmica de um prato	28
Figura 7 – Zona de Operação Normal de um Prato.....	30
Figura 8 – Transição entre os Regimes de Fluxo	32
Figura 9 – Ponto de Inundação Incipiente para $\sigma = 20 \text{ din/cm}$	37
Figura 10 – Ponto de Gotejamento	40
Figura 11 – Coeficiente de descarga para fluxo de gás em pratos perfurados	42
Figura 12: Perda de Carga nas seções do Pré-Resfriador.....	46
Figura 13 – Fluxograma simulação Pré-Resfriador de Cloro.....	56
Figura 14 – Screenshot do algoritmo de Sequencia da simulação	58
Figura 15: Resposta térmica à variações na vazão de cloro líquido de topo.....	64
Figura 16: Resposta térmica à variações na vazão de vapor para o refervedor.....	65
Figura 17: Resposta térmica à variações na temperatura de cloro líquido na alimentação	66
Figura 18: Fator de inundação% em função da variação da vazão de cloro líquido de alimentação.....	67
Figura 19: Fator de inundação% em função da variação da vazão de cloro líquido de alimentação.....	68
Figura 20: Fator de inundação% em função da variação da temperatura de cloro gás de alimentação.....	69
Figura 21: Fator de inundação% em função da variação da temperatura de cloro líquido de alimentação	69
Figura 22: Fator de inundação% em função da variação da temperatura de cloro gás de alimentação.....	70
Figura 23: Fator de inundação% em função da variação da temperatura de cloro líquido de alimentação	70
Figura 24: Fator de inundação% em função da variação da carga térmica no refervedor	71

Figura 25: Fator de inundação% em função da variação da carga térmica no refervedor	71
Figura 26: Nível no downcomer % em função da variação da vazão de líquido de alimentação.....	72
Figura 27: Nível no downcomer % em função da variação da temperatura de cloro gás	72
Figura 28: Nível no downcomer % em função da variação da temperatura de líquido .	73
Figura 29: Nível no downcomer % em função da variação da carga térmica.....	73
Figura 30: Nível no downcomer % em função da variação da vazão de líquido de alimentação.....	74
Figura 31: Nível no downcomer % em função da variação da temperatura de cloro gás	75
Figura 32: Nível no downcomer % em função da variação da temperatura de líquido .	75
Figura 33: Nível no downcomer % em função da variação da carga térmica.....	76
Figura 34: Tempo de residência no downcomer em função da variação da vazão de líquido de alimentação.....	77
Figura 35: Tempo de residência no downcomer em função da variação da vazão de líquido de alimentação.....	77
Figura 36: Perda de carga mmca em função da variação da vazão de líquido de alimentação.....	78
Figura 37: Perda de carga mmca em função da variação da temperatura de entrada de líquido.....	79
Figura 38: Perda de carga mmca em função da variação da temperatura de entrada de gás.....	79
Figura 39: Perda de carga mmca em função da variação da vazão de líquido de alimentação.....	80
Figura 40: Perda de carga mmca em função da variação da temperatura de entrada de gás.....	81
Figura 41: Perda de carga mmca em função da variação da temperatura de entrada de líquido.....	81
Figura 42: Perda de carga mmca em função da variação da vazão de vapor	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dimensionais do Pré-Resfriador em função D Stripping	24
Tabela 2 – Pontos Normais de Ebulição.....	24
Tabela 3 – Correção do Fator de Capacidade.....	37
Tabela 4 – Parâmetros para Análise de Sensibilidade.....	60
Tabela 5 – Dados de entrada simulação caso base	61
Tabela 6 – Ajuste Eficiência de Vaporização dos Pratos	62
Tabela 7 – Distribuição da composição caso base em % m/m.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.I.Ch.E.	Instituto Americano de Engenheiros Químicos
Chlorine Institute	Associação Americana das Indústria de Cloro e Soda
Eurochlor	Associação Europeia das Indústria de Cloro e Soda
CF	Fator de Capacidade
CSB	Fator de capacidade modificado
FP	Parametro de Fluxo
d_h	Diâmetro do orifício
g	Aceleração da gravidade
\dot{m}	Vazão mássica do líquido
\dot{M}	Vazão mássica de gás
h_l	Nível de líquido no prato
ρ_g	Densidade da fase gás
ρ_l	Densidade da fase líquida
v_g	Velocidade do gás na área de borbulhamento
F	Razão entre o somatório da área dos orifícios e a área de borbulhamento do prato
b	Razão entre o comprimento do vertedouro e a área de borbulhamento
v_g	Velocidade do gás na área livre da coluna
σ	Tensão superficial do líquido em din/cm.
h_h	Perda de carga através dos orifícios,
h_σ	Pressão hidrostática causada pela tensão superficial do líquido
A_h	Área dos orifícios
A_a	Área ativa do prato
U_h	Velocidade do gás no orifício
C_{vo}	Coefficiente de descarga através dos furos
TT	Espessura do prato
Pitch	Espaçamento entre os furos
h_{ow}	Altura da crista de líquido acima do vertedouro
q	Vazão volumétrica de líquido
L_w	Comprimento do vertedouro
β	Fator de aeração
h_t	Perda de carga total através do prato perfurado
h_w	Altura do vertedouro
Δh_l	Perda de carga através da massa de líquido

E_o	Eficiência total da coluna
N	Número de estágios de equilíbrio
N_t	Número real de estágios necessários para realizar a separação
E_{Mij}	Eficiência de Murphree da fase vapor do componente i no prato j
y_{ji}	Fração molar real do componente i na fase vapor deixando o prato j
$y_{j+1,i}$	Fração molar real do componente i na fase vapor entrando no prato j
y_{ji}^*	Fração molar hipotética do componente i na fase vapor deixando o prato j
K_{Mij}	Constante de equilíbrio liquido-vapor para o componente i na temperatura de bolha
x_{ji}	Fração molar real do componente i na fase líquida deixando o prato j na temperatura de bolha
E_{ij}	Eficiência de vaporização
f_{ji}^V	Fugacidade do componente i na fase vapor
f_{ji}^L	Fugacidade do componente i na fase líquida
γ_{ji}^V	Fugacidade do componente i na fase vapor
γ_{ji}^L	Fugacidade do componente i na fase líquida

RESUMO

Durante a produção do cloro diversas impurezas são incorporadas ao produto e sua remoção se dá durante o processamento. A remoção das impurezas é fator fundamental não só para garantir a qualidade do produto final como também do ponto de vista de segurança, pois determinados contaminantes geram riscos de explosão. Nas etapas de processamento a remoção de uma das principais impurezas se dá no pré-resfriador, equipamento que consiste numa torre de pratos que tem função de além de remover os contaminantes pesados também reduz a temperatura do gás para sucção do compressor. O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver uma simulação estacionária em simulador comercial que reproduza as condições de operação de um pré-resfriador de cloro tais como perfil de temperatura nas bandejas, perfil de pressão e hidráulica da coluna, tendo como estudo de caso um dos equipamentos de uma das plantas de processamento de cloro da Braskem S.A. Foi realizada uma descrição detalhada da função do equipamento no processo e um breve histórico contemplando as atualizações tecnológicas realizadas desde a primeira identificação da necessidade deste tipo de equipamento no processamento de cloro até o impacto na última década com a assinatura do protocolo de Montreal. Também foi realizada uma discussão sobre os principais parâmetros hidráulicos de colunas de pratos que afetam seu desempenho e estabilidade. É apresentada uma breve discussão sobre eficiência de pratos e os métodos para a estimativa deste parâmetro. No desenvolvimento da simulação foi utilizado o simulador comercial ASPEN Plus V8.4. Foi utilizado bloco RADFRAC para as seções da coluna além de um bloco separado para o refeedor. Foi realizado ajuste dos parâmetros da simulação aos dados de planta e realizada análise de sensibilidade para identificação da resposta dos principais parâmetros às variáveis chave e realização de diagnóstico quanto ao desempenho do equipamento. Foi verificado que a simulação reproduziu satisfatoriamente os dados de planta e que para os parâmetros normais de operação existem limitações hidráulicas que levam a instabilidade do mesmo. Foram realizadas recomendações para ajuste do sistema e estabilização da operação do equipamento.

Palavras-chave: Simulação Estacionária, Pré-resfriador, Hidráulica.

ABSTRACT

During the Chlorine production many impurities are incorporated to the product and it's removed along the chlorine processing. Impurities removal is a key factor to assure not only product quality but also from a safety stand point, due to the fact that many of these impurities represent explosion hazards. On the processing process, the removal of one of the most hazardous impurity takes place at the pre-cooler, a trayed-column that besides removing the heavy impurities chills the chlorine gas prior to compression. The main objective of the present work was to develop a steady-state simulation on a commercial simulation software that represents the operating parameters of a pre-cooler like temperature profile along the trays, pressure profile and column hydraulics using as a case study a piece of equipment installed at one of Braskem S.A. chlorine processing plants. A detailed description of the equipment purpose and a brief description of the main technology updates since the first designed one back to 1930 until the Montreal Protocol signature and it's impacts on the technology. It is also presented a discussion regarding the main hydraulic parameters and its effects on column performance and stability. A brief discussion regarding plate efficiency and the predictive methods. The simulation was developed under ASPEN Plus V8.4. A RADFRAC block was the choice to model the column sections and a separated FLASH block to reboiler. Plant data were used to adjust and validate the simulation and a sensitivity analysis took place to verify the response of the process parameter to variation on the key process input variables, a diagnostic of equipment performance was performed as well. It was concluded that the use of the simulation was satisfactory to reproduce plant data and identified that some hydraulic constraints that leads to operational instability are possibly in place. Recommendations are given to stabilize the equipment operation and adjust at the equipment design.

Keywords: Steady-state simulation, pre-cooler, hydraulics

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

O Cloro figura entre os 10 produtos químicos mais produzidos no mundo e o desenvolvimento da indústria de cloro soda remonta ao século 19 (O'BRIEN ET AL, 2005). A aplicação do cloro na sua forma gasosa e anidra no tratamento de água desde 1910 representou um grande avanço no combate a doenças relacionadas com o consumo de água contaminada como cólera e a febre tifoide (PENFIELD ET CUSHING, 1939) e contribuiu para a elevação na expectativa de vida no mundo. Além das aplicações diretas como produto químico o cloro também é matéria prima para uma série de outros produtos da vida moderna tais como fármacos, plásticos, sabões, herbicidas e desinfetantes. Para qualquer uma destas aplicações a pureza no produto final é primordial para o consumidor, seja de maneira a evitar a formação de subprodutos seja na ocorrência de reações indesejadas ou até mesmo a ocorrência de acidentes dentro da própria planta de processamento e purificação de cloro.

1.1– Justificativa

O sistema a ser estudado e modelado será o pré-resfriador de cloro, equipamento que além de cumprir com a função de reduzir a temperatura do cloro gás, antes do primeiro estágio de compressão, também desempenha papel fundamental na purificação do cloro removendo a tricloroamina, contaminante existente no cloro gasoso gerado nas células eletrolíticas, através do contato direto com cloro líquido já estocado.

O sistema em questão já foi objeto de estudo por Tavares Neto em 2006 e sua importância discutida neste trabalho.

Segundo (ALMEIDA FILHO, E. M. 2006) a tricloroamina é instável e, se concentrada, pode decompor-se violentamente, danificando equipamentos e gerando vazamentos de cloro. A natureza explosiva da tricloroamina é dependente da sua concentração e quantidade. Em concentrações muito altas, a liberação de energia pode ser equivalente a

30-40% da força explosiva do TNT. A causa da decomposição/detonação pode ser o contato com metais (cobre ou ligas como o monel), vibração ou temperaturas altas. Bastam 1,5 g de NCl_3 pura / cm^2 de superfície metálica para causar fraturas em um vaso típico de cloro. Já foram relatados casos onde cilindros de cloro vazios simplesmente explodiram com causa provável sendo imputada à presença de tricloroamina residual.

Mesmo estando presente em baixas concentrações na corrente de cloro, a tricloroamina tende a acumular-se:

a) em nos pontos baixos do processo devido à grande diferença de pressão de vapor entre o cloro (ponto de ebulição -35°C) e a tricloroamina (ponto de ebulição 71°C);

b) nos tanques e cilindros de armazenamento, caminhões de transporte, etc, quando o cloro, contendo inicialmente teores seguros de tricloroamina, vaporiza, concentrando a tricloroamina.

Até o ano de 2008 o solvente utilizado para a remoção de tricloroamina no presfriador de cloro era o tetracloreto de carbono, solvente inerte e extremamente estável, porém devido a pressão pela redução no consumo de químicos agressores da camada de ozônio e a assinatura do protocolo de Montreal, a fabricação e comercialização do tetracloreto de carbono foi suspensa nos países signatários, impossibilitando assim, a continuidade da utilização deste solvente. Visando a substituição do tetracloreto foi eleito o clorofórmio como solvente substituto e para tanto foram realizadas modificações no sistema tanto nos internos e layout do equipamento de modo a adequar às propriedades do clorofórmio, quanto no material de construção utilizado devido a característica corrosiva do meio além da implementação de novos controles e modernização na instrumentação.

Após a partida do sistema com as modificações inseridas foram observadas alterações no comportamento operacional que interferem na sua continuidade, como por exemplo: elevação da pressão na parte inferior do equipamento, perfil de temperatura nos pratos em desacordo com o previsto segundo o projeto, má distribuição hidráulica na coluna levando a fluxos de líquido pela linha de retorno de gases, intervenções mais frequentes para abertura e limpeza do equipamento, consumo elevado de clorofórmio superando o previsto em projeto, instabilidade no controle de temperatura no refeedor e coluna. Estas perturbações levam a descontinuidade da planta como um todo elevando os custos operacionais assim como podendo imputar na inserção de falhas no sistema decorrentes de intervenções mais frequentes. Portanto, um estudo para melhor entendimento do

comportamento do equipamento em operação com clorofórmio, bem como os fenômenos que ocorrem no interior da coluna se mostra primordial para reduzir a quantidade de intervenções e otimizar os custos desta unidade a partir de tomadas de decisão acertadas e baseadas num maior entendimento do desempenho do equipamento, assim como para servir de referência para sistemas semelhantes em plantas com tecnologia semelhante se mostra pertinente.

1.2 – Objetivos

1.2.1– Geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver uma simulação estacionária em simulador comercial que reproduza as condições de operação do pré-resfriador de cloro tais como perfil de temperatura nas bandejas, perfil de pressão e hidráulica da coluna, tendo como estudo de caso um dos equipamentos de uma das plantas de processamento de cloro da Braskem S.A.

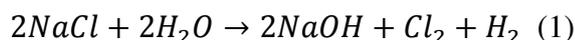
1.2.2 – Específicos

- Avaliar hidráulicamente o pré-resfriador e identificar os limites operacionais superior e inferior do sistema em função da variação de carga hidráulica para o sistema;
- Avaliar a sensibilidade para separação da NCl₃ e perdas de clorofórmio do sistema em função das variações da composição de entrada de cloro;
- Identificar o melhor ponto de operação do sistema e o perfil esperado de temperatura e pressão ao longo da coluna;
- Avaliar a sensibilidade do sistema às variações nas correntes de alimentação;

2 – CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

2.1 – Produção e Processamento de Cloro

O cloro e a soda cáustica são produzidos através da eletrólise do cloreto de sódio em solução aquosa pela seguinte equação:

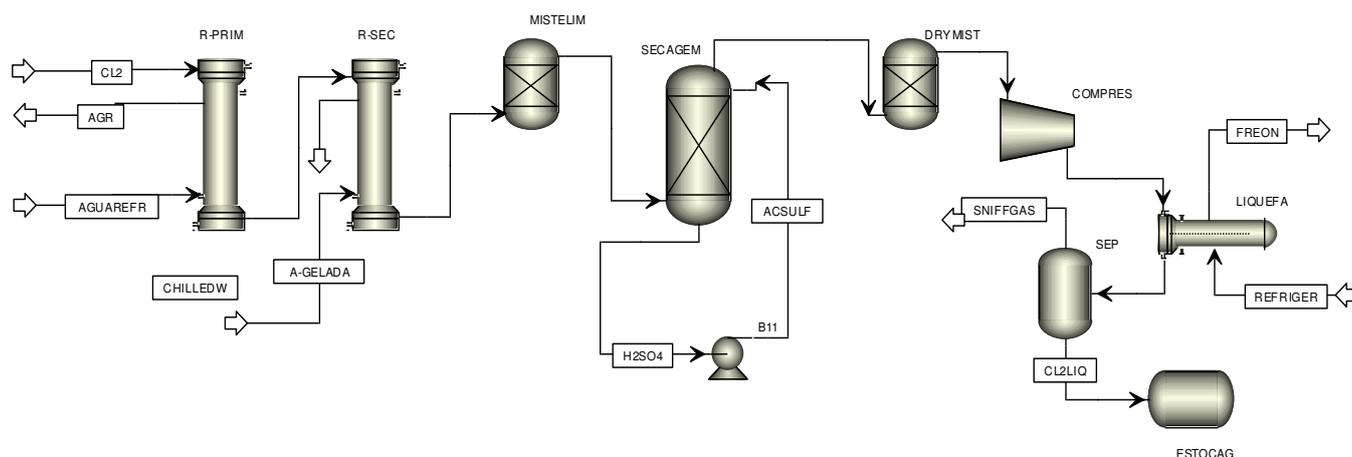


A reação ocorre em células eletrolíticas que podem ser de três tecnologias distintas a saber: Diafragma, Mercúrio ou Membrana. Cada tecnologia confere a Soda cáustica produzida um nível de pureza específico e possui eficiências de correntes distintas podendo consumir comparativamente mais ou menos energia elétrica para a geração da mesma quantidade de produtos.

Independentemente da tecnologia utilizada nas células a geração do cloro ocorre no anodo e o seu processamento segue as mesmas etapas gerais, podendo conter alguma diferenciação devido a pureza da salmoura utilizada ou da disponibilidade e características das utilidades disponíveis.

O cloro gás contém umidade, oxigênio eletrolítico e um pouco de hidrogênio. Adicionalmente contém dióxido de carbono, oxigênio e nitrogênio devido entrada de ar atmosférico pelos equipamentos ou tubulações (O'BRIEN ET AL, 2005), além disso possui outras impurezas geradas como subprodutos dentro da célula devido reações paralelas. Um diagrama simplificado na Figura 1 representa o processo para produção de cloro gás seco e cloro líquido a partir do gás gerado nas células eletrolíticas. O sistema é mantido em vácuo através de um compressor, ao sair da casa de células o cloro é resfriado em duas etapas e então passa por um demister para remover gotículas de água e partículas de sal. Uma vez resfriado o gás passa por uma ou mais torres de secagem com ácido sulfúrico em recirculação, tipicamente são utilizadas três torres em série para a remoção da umidade, em seguida passa por outro demister para a remoção de gotículas de ácido que possam ter sido arrastadas. O cloro então é comprimido e liquefeito a baixa temperatura e estocado. Os gases não condensáveis e o resíduo de cloro não liquefeito é chamado de sniff gas ou tail gas e é utilizado para produção de hipoclorito de sódio e/ou ácido clorídrico.

Figura 1 – Esquemático geral do processamento de Cloro



2.2 – A importância da Remoção de Impurezas

O objetivo final do processamento de cloro é a remoção total das impurezas já citadas anteriormente, como umidade, hidrogênio, ar atmosférico e outras impurezas oriundas de reações paralelas dentro da célula eletrolítica.

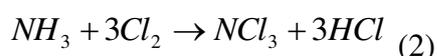
A influência de traços de impureza é frequentemente mencionada como uma das causas de acidentes na indústria química. Em condições de processo (pressão, temperatura e composição) onde existe potencial para reação de decomposição rápida e exotérmica, a contaminação com traços de impurezas pode ocasionar acidentes graves. Exemplos clássicos dessa situação envolvem processos com compostos orgânicos nitrogenados e estocagem de monômeros reativos, e algumas reações químicas inorgânicas (GUSTIN, 2002).

A presença de umidade pode levar a corrosão severa de sistemas construídos em aço carbono ou inoxidável e esta deve ser removida na etapa de secagem do cloro, assim como a presença de hidrogênio mesmo em ausência de oxigênio pode levar a uma reação explosiva com cloro.

Devido a baixa energia na ligação Cl-Cl existe sempre a tendência da molécula de cloro em formar radicais livres e esses radicais buscam avidamente por moléculas de hidrogênio para formar uma ligação mais estável gerando HCl (O'BRIEN ET AL, 2005) Esta reação em cadeia é exotérmica e a liberação energia pode levar a ocorrência de explosões. No processamento de cloro, a etapa que cumpre a função da remoção de impurezas na forma de gases leves tal qual hidrogênio e ar é a liquefação.

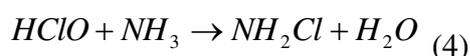
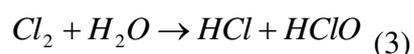
Outra classe de impurezas mais pesadas que se apresenta em concentrações menores mas que pode gerar grandes transtornos pois se acumula no cloro liquefeito é o que comumente é referido na literatura como “taffy”. Esta mistura é constituída em sua maioria de compostos organoclorados, brometos e outros compostos mais pesados que são estáveis a temperatura ambiente (PEINFELD ET CUSHING, 1939) tal como a tricloroamina (NCl_3). Sua concentração dificilmente ultrapassa 0,2% em massa, porém possui a tendência a se acumular quando há a evaporação do cloro ou reciclo de cloro líquido. Os primeiros relatos da presença de taffy foram realizados por usuários de cilindros de cloro para tratamento de água e efluentes municipais que ao final de campanha encontravam os equipamentos com depósitos de um líquido de cor marrom avermelhada com odor muito forte e característico (PEINFELD ET CUSHING, 1939). Tal tipo de depósito além de gerar transtornos para os usuários ao longo tempo se mostrou perigoso para os fabricantes quando as concentrações de tricloroamina no taffy eram elevadas.

A origem da NCl_3 no cloro se dá devido à presença de amônia (NH_3) no sal, em função da reação química que ocorre no interior da célula eletrolítica:



Registros de explosões em plantas de Cl_2 devido a altas concentrações de NCl_3 são relatados por (VOGLER, 1963), (DOKTER, 1985), (GUSTIN, 2005) e (GERRAT, 2002).

Desta forma, a eliminação da NH_3 antes da eletrólise se faz necessária e, normalmente, é realizada através da injeção de uma corrente de Cl_2 gasoso na corrente de salmoura enviada para as células eletrolíticas, o que proporciona a formação da monocloroamina (NH_2Cl), um composto volátil que se desprende do meio líquido com facilidade, de acordo com as reações:



Entretanto, mesmo a concentração de NH_3 presente no sal sendo muito baixa a sua eliminação não é completa, de forma que a salmoura enviada para a eletrólise ainda

contém um residual, o que proporciona a formação da NCl_3 . A NCl_3 formada dentro da célula eletrolítica segue com a corrente de Cl_2 gasoso, torna-se uma impureza perigosa do Cl_2 líquido, visto que a evaporação posterior do Cl_2 líquido em vasos fechados irá concentrar a NCl_3 , formando meio explosivo. De acordo com o relatório GEST 76/55 (EUROCHLOR, 2001), 1 ppm de NH_3 na salmoura a ser eletrolisada é suficiente para resultar em mais de 50 ppm de NCl_3 no Cl_2 líquido, de modo que a recomendação é manter a concentração de NCl_3 em todas as partes da planta abaixo de 1.000 ppm (TAVARES NETO, 2006).

Tendo em vista a importância da remoção do taffy da corrente de cloro gás e eliminação da tricloroamina de modo a não gerar riscos tanto para o fabricante de cloro quanto para o usuário final sob a forma de transtornos de qualidade ou segurança, surge a necessidade de uma etapa no processamento que cumpra esta função de remover os componentes pesados do cloro gás e também eliminar o risco de explosão decorrente da presença de NCl_3 .

Devido à natureza instável da tricloroamina, existem várias possibilidades para a sua remoção segura do cloro. Inúmeras plantas realizam a destruição com luz ultravioleta. Lâmpadas de vapor de mercúrio são úteis e se obtém mais sucesso na remoção em cloro na fase gasosa do que em fase líquida. No entanto a manutenção de lâmpadas UV em um ambiente de uma planta química em operação pode ser um problema e além disso o arranjo físico das lâmpadas e as tubulações de cloro são um item bastante importante. Algumas plantas se valem da instabilidade térmica da NCl_3 e a taxa de decomposição se torna útil em temperaturas a partir de 50°C (O'BRIEN, ET AL. 2005).

No estudo de caso deste trabalho foi empregada uma solução que lida simultaneamente com a questão da remoção do taffy e a eliminação da tricloroamina da corrente de processo que é o uso de um pré-resfriador por contato direto acoplado a um refervedor de clorofórmio.

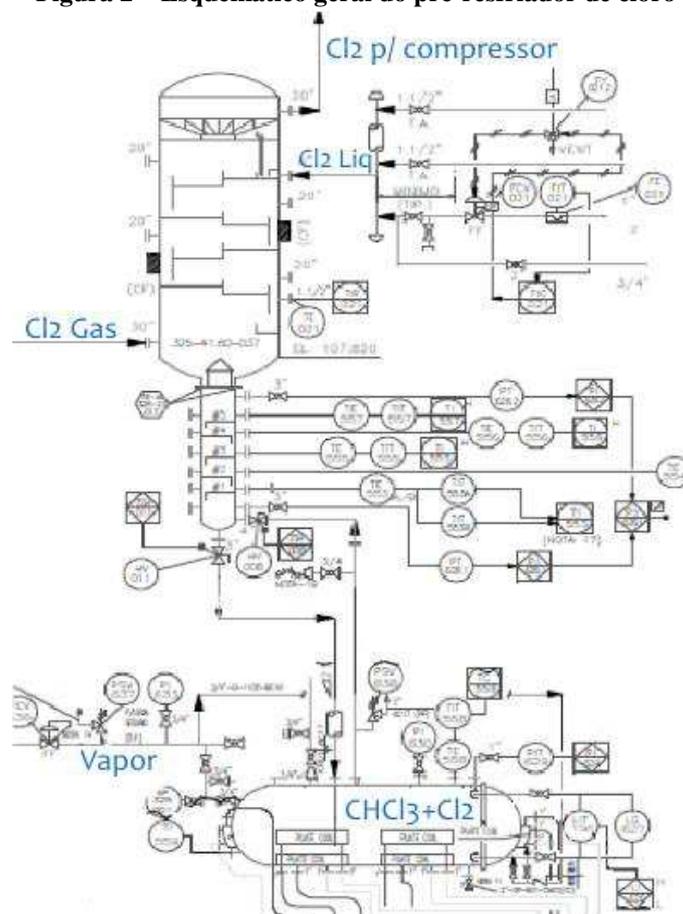
2.3 – O Pré-Resfriador de Cloro

Com o objetivo de realizar a remoção das impurezas mais pesadas do cloro e, além disso, cumprir a função de resfriar o cloro gasoso oriundo da secagem após a passagem pelo demister seco e antes da admissão pelo compressor de cloro, foi concebido um sistema que é denominado de pré-resfriador de cloro. A compressão do

cloro é realizada em dois estágios e a pressão é elevada até $7,5 \text{ kgf/cm}^2_{\text{g}}$. Devido a esta razão de compressão elevada a temperatura do cloro sofre um aumento considerável sendo necessário um pré-resfriamento e um inter-resfriamento de modo a maximizar a eficiência da compressão e também devido ao fato do cloro reagir com o ferro em temperaturas acima de 150°C causando incêndio Fe-Cl (CHLORINE INSTITUTE, 2008) e (CHLORINE INSTITUTE, 2005) desta forma podendo comprometer a integridade dos internos do compressor ou das tubulações na descarga da máquina.

O pré-resfriador consiste em uma coluna de pratos perfurados com duas seções de diâmetros distintos acoplada na parte inferior a um vaso horizontal inventariado inicialmente com clorofórmio que possui um aquecimento na parte externa através de vapor de baixa pressão ($15 \text{ kgf/cm}^2_{\text{g}}$) que é alimentado a um conjunto de serpentina do tipo placas que são denominadas plate-coils, estas são fixadas ao vaso por uma massa condutora, que como a própria denominação indica, tem a função de elevar a transferência do calor entre as plate-coils e a parede do vaso, maximizando a troca térmica. O arranjo da coluna com o refervedor pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 – Esquemático geral do pré-resfriador de cloro



No trabalho sobre a purificação de cloro publicado por Penfield and Walker em 1939, é apresentado o conceito do que seria o primeiro pré-resfriador de cloro empregado a remoção de taffy, segundo o conceito desenvolvido pelos autores o equipamento consistiria em uma coluna de pratos valvulados tipo “bubble cap” com um condensador de refluxo no topo e o fundo encamisado com vapor para a vaporização do excesso de cloro que eventualmente atingisse a seção inferior da coluna, além disso havia uma válvula de fundo para a purga do taffy de acordo com a necessidade, neste trabalho não é citado qual o destinado dado a este resíduo.

O princípio por trás dos sistemas permanece o mesmo e reside na diferença entre o ponto de ebulição do cloro e das impurezas realizando uma destilação fracionada. Quando da concepção do sistema na primeira metade do século 20, a tecnologia dos anodos era diferente, até o início dos 60 anodos de grafite eram amplamente utilizados e uma grande quantidade de organoclorados era arrastada para a corrente gasosa (O'BRIEN, ET AL. 2005), levando a uma concentração suficiente de impurezas para a realização do fracionamento sem a utilização de um solvente auxiliar, outra diferença também consistia na ausência de elementos coalescedores para a remoção das gotículas de NaCl arrastadas bem como de ácido sulfúrico levando a presença de sólidos na corrente, resultante da formação de sulfato de sódio pela mistura entre o cloreto de sódio e o ácido.

Com a evolução da tecnologia dos anodos empregando o uso de Titânio recoberto com coating de dióxido de rutênio e dióxido de titânio combinados, a formação de subprodutos caiu e para o funcionamento do sistema conforme concebido se fez necessário o uso de um solvente organoclorado que se assemelhasse aos contaminantes anteriormente presentes, em que tanto as impurezas quanto o cloro fosse solúvel e que não fosse passível da formação de subprodutos em presença de cloro, além de possuir diferença suficiente no ponto de ebulição em relação ao cloro para propiciar a separação e simultaneamente haver temperatura suficiente para a degradação da tricloroamina.

A opção de solvente escolhida na década de 70 foi o tetracloreto de carbono, por ser um organoclorado que atendia a todos os requisitos, por ser completamente clorado e com ponto de ebulição em 70°C, bastante acima do cloro que na pressão atmosférica é de -35°C. Com a assinatura do protocolo de Montreal em 1997, que restringiu a produção e comercialização de químicos agressores da camada de ozônio, a comercialização do tetracloreto de carbono foi banida em 2010, para manter a

continuidade da operação um novo solvente foi identificado e a escolha foi o clorofórmio, que atende ao requisito de solubilidade tanto em relação às impurezas quanto em relação ao cloro, é estável em presença de cloro, porém possui um ponto de ebulição em 61°C, estando 10°C mais baixo do que o tetracloreto de carbono, fato que levou a necessidade de algumas adaptações ao sistema.

Da mesma maneira que uma coluna de destilação o pre-resfriador é dotado de duas seções distintas: a seção de retificação que constitui a parte superior do equipamento e a seção de stripping que constitui a parte inferior, acoplado à seção de stripping está o refeedor interligado pelas linhas de descida de líquido e de subida de gases, conforme pode ser visto na Figura 2.

Na seção de retificação o cloro gás a ser purificado e resfriado é alimentado na parte inferior, esta corrente está superaquecida a 30°C e é composta pelo cloro oriundo das células eletrolíticas após passar pela secagem e se junta ao reciclo da descarga do segundo estágio do compressor, de modo a manter a vazão constante na sucção da máquina. Devido a densidade do cloro gás ser 400 vezes menor que a do cloro líquido esta seção possui um diâmetro muito maior em relação a seção inferior para poder comportar hidraulicamente a corrente gasosa ascendente, na Tabela 1 há o descritivo com os dimensionais aproximados da coluna em função do diâmetro da seção de stripping. Pelo topo da seção acima do primeiro prato é alimentado o cloro líquido a -35°C, esta corrente líquida é oriunda da tancagem de cloro e do excesso de cloro líquido do interresfriador. Ao entrar em contato com o cloro líquido saturado as impurezas contidas na corrente gasosa condensam e passam para a fase líquida, desta forma é realizada a purificação desta corrente. Devido ao calor de condensação dos compostos menos voláteis uma parte do cloro líquido saturado é evaporado e se junta a corrente gasosa purificada, à medida que o líquido vai entrando em contato com o gás ascendente através dos pratos nos estágios o processo acontece e a massa de líquido descendente vai diminuindo chegando ao seu menor volume na parte inferior da seção junto ao bocal de entrada de gás. Neste ponto o que existe é cloro líquido rico em taffy e principalmente em tricloroamina, para uma melhor selagem e separação das fases entre a seção de retificação e stripping existe um aparato denominado chapéu chinês entre as duas seções que permite ao mesmo tempo que este líquido desça para seção inferior de menor diâmetro e que a separação de gotas de líquido que possam ter sido arrastadas com o gás vindo da seção de stripping.

Na seção de stripping o cloro líquido oriundo da seção de retificação entra em contato com o clorofórmio alimentado ao refeedor previamente a partida do sistema. Este clorofórmio se encontra na fase gasosa pois está sendo continuamente evaporado no refeedor, ao entrar em contato com o clorofórmio quente o cloro líquido presente se evapora e as impurezas que possuem maior ponto de ebulição permanecem na fase líquida descendo pela coluna até atingirem a parte inferior e serem esgotadas para o refeedor. Eventualmente haverá algum cloro ainda presente na corrente líquida em conjunto com o clorofórmio, tricloroamina e outros organoclorados, este cloro será evaporado em conjunto com o clorofórmio pois o refeedor deve ser mantido a aproximadamente 60°C, temperatura de ebulição do clorofórmio na pressão de operação do sistema. A esta temperatura a tricloroamina é degradada gerando Cl₂ e N₂ gasosos dentro do vaso que se ascenderão até a coluna e se juntarão com a corrente de processo.

É importante observar que neste sistema não há retirada constante de líquido pelo fundo do refeedor, como costuma ser o usual em colunas de destilação, desta maneira a carga de líquido deve ser sempre equilibrada com o vapor adicionado às plate coils de modo a manter o equilíbrio entre o líquido que chega até o refeedor e a o gás que é evaporado, de modo a manter o nível no refeedor. Periodicamente é analisada a concentração de tricloroamina e umidade no líquido do refeedor de modo a verificar se houveram perturbações no processo não identificadas que levaram ao acúmulo destas substâncias indesejadas, sendo então necessária a drenagem e reposição por solvente novo de modo a não comprometer a segurança e operacionalidade do sistema.

Tabela 1 – Dimensionais do Pré-Resfriador em função D Stripping

Seção	Retificação	Stripping
Diâmetro (d/d)	4,06	1
Numero de Pratos	4	5
Espaçamento Entre Pratos (d/d)	1,37	0,9

Fonte: Documentos internos

Tabela 2 – Pontos Normais de Ebulição

Composto	Ponto de Ebulição °C
Cloro	-35
Clorofórmio	61
Tricloroamina	71

Fonte: O'Brien et al, 2005

Na operação do pré-resfriador existem dois controles definidos por conceito: A malha de controle de temperatura na última bandeja da seção de Stripping e uma malha de controle de temperatura do clorofórmio no refeedor. A temperatura da quinta bandeja da seção de stripping deve ser controlada em 45°C, cerca de 75% da temperatura de ebulição do clorofórmio, através da modulação da válvula de admissão de cloro líquido no topo da seção de retificação. Esta malha tem como função evitar a adição excessiva de líquido pelo topo levando a inundação das seções, principalmente da seção de stripping devido a seu diâmetro menor e também evitando a elevação de nível no refeedor. O controle da temperatura do refeedor é feito através da manipulação da válvula de vapor para a platecoil e tem como objetivo garantir a geração contínua de vapor de clorofórmio e cloro para a coluna mantendo seu equilíbrio hidráulico com a remoção e degradação contínua da tricloroamina.

Adicionando complexidade ao sistema existem mais duas variáveis que interferem na operação do pré-resfriador e são afetadas por sua performance, uma delas está sujeita uma malha independente de controle que é a pressão de sucção do compressor de cloro e a outra delas é a temperatura de descarga do primeiro estágio, que conforme citado anteriormente no texto, é crítica do ponto de vista de segurança devido ao risco da reação entre o cloro e o ferro contido nas tubulações e internos do compressor, gerando incêndio a partir de 150°C. Desta maneira, como a corrente de cloro líquido adicionada é controlada por uma malha distinta e eventualmente a temperatura de topo pode não atingir o mínimo requerido para estar na zona segura da temperatura de descarga do compressor, a malha pode ser atuada em manual de modo a realizar um maior resfriamento da corrente de topo que deixa o pré-resfriador, ou seja, esta variável é afetada diretamente pela eficiência dos pratos da seção de retificação e pelo contato adequado entre as fases líquida e gás nos sucessivos estágios da coluna.

Avaliando graficamente dados de planta, para o caso abordado neste trabalho referente ao ano de 2014, podemos perceber oscilações principalmente nas temperaturas da seção de stripping do pré-resfriador estudado, assim como em outras variáveis que serão abordadas nos próximos tópicos. As figuras 3, 4 e 5 representam o perfil de operação para as temperaturas do Refeedor, Bandejas 1 e 5 a seção de stripping e o topo do pré-resfriador, a vazão de cloro líquido adicionado pelo topo, medida na linha oriunda da tancagem, o nível do refeedor e a pressão no refeedor todos os gráficos estão representados em função da % da faixa de operação.

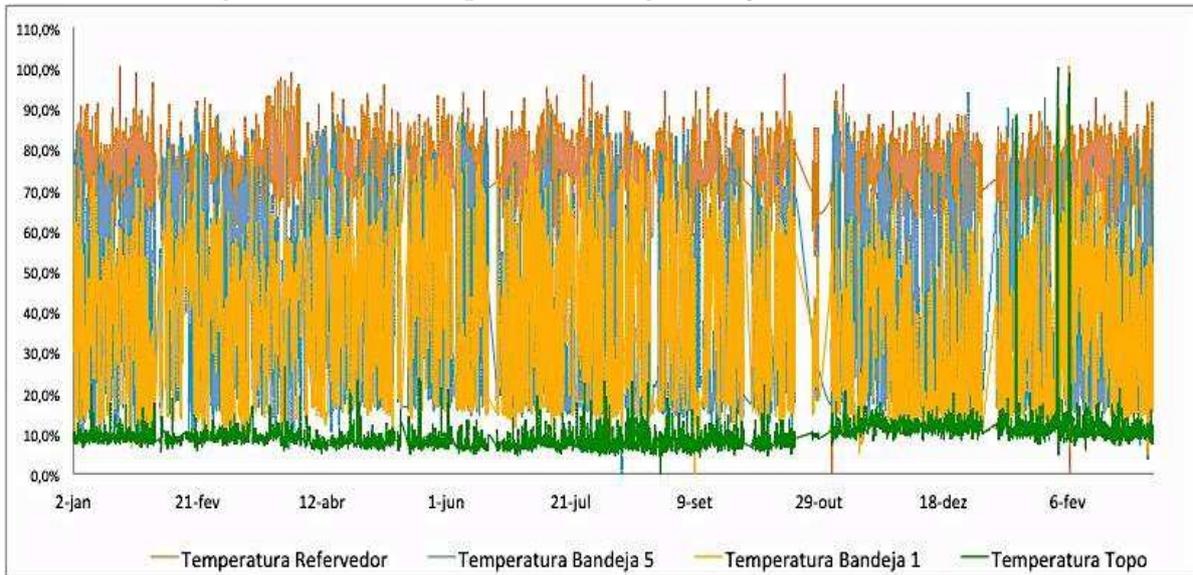
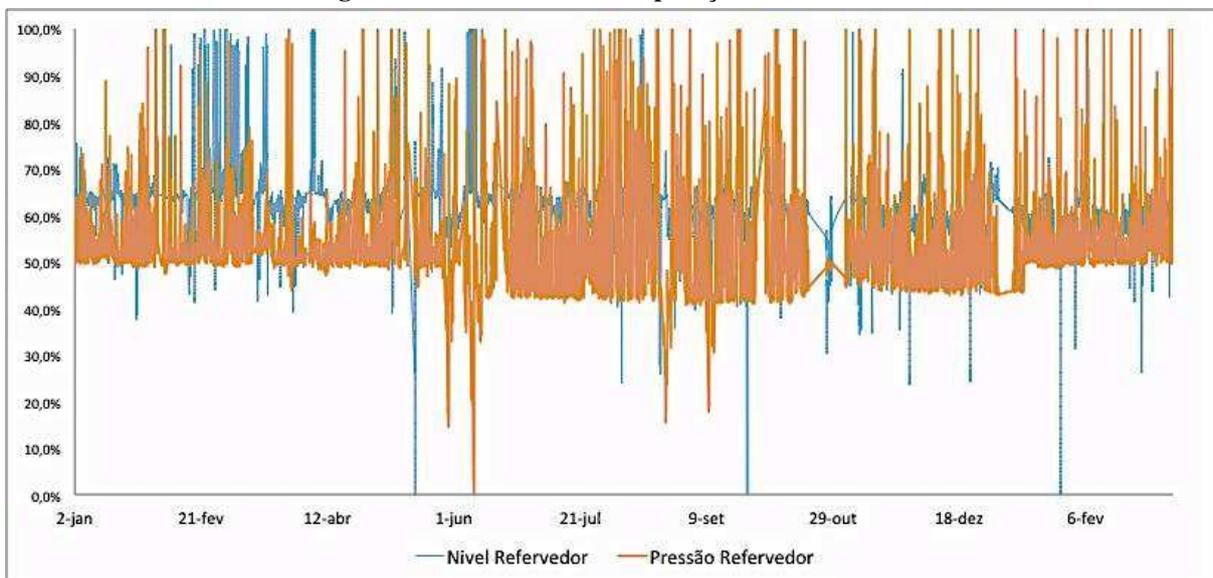
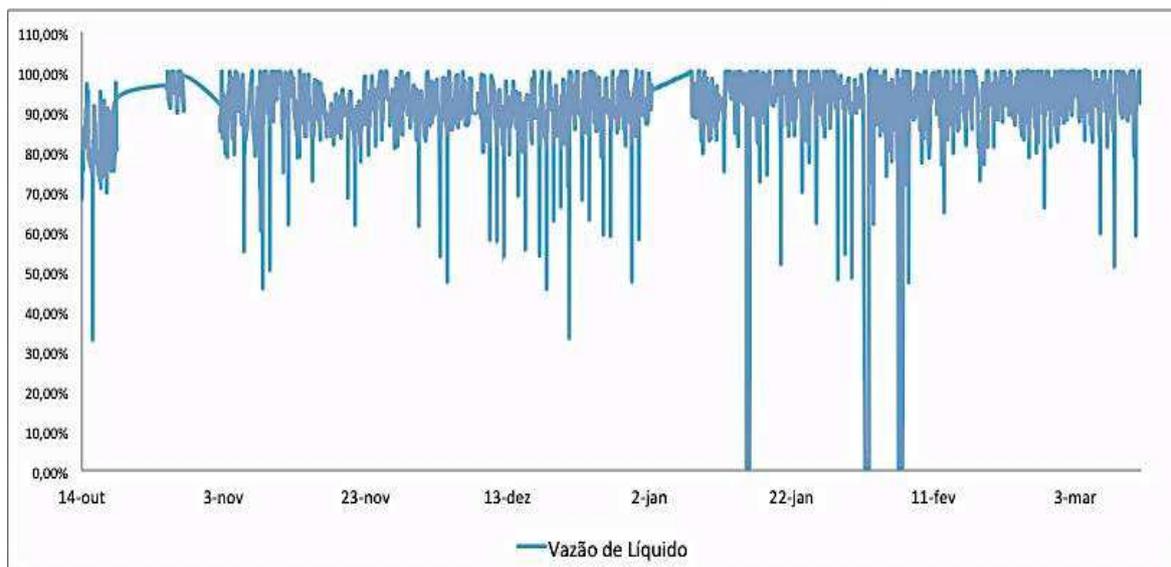
Figura 3: Perfil de Temperatura ao longo das seções do Pré-Resfriador**Figura 4: Nível e Pressão de operação do Refervedor**

Figura 5: Vazão de Cloro Líquido oriundo da Estocagem



2.4 – Hidráulica de Colunas

Conforme discutido previamente, o princípio do sistema do pré-resfriador de cloro reside na transferência de calor e massa entre as fases líquida e vapor. Para uma transferência efetiva o íntimo contato entre as fases é necessário e para tanto é empregada uma coluna de fracionamento.

As colunas de fracionamento utilizadas na indústria podem ser divididas principalmente de acordo com os internos utilizados para a realização do contato entre gás e líquido, sendo colunas recheadas ou colunas de pratos. Dentro destas duas categorias ainda existem outras subdivisões principais a saber: As colunas recheadas podem ter o recheio tipo Randômico ou Estruturado e as colunas de pratos podem ter os pratos do tipo: sem downcomer, com downcomer perfurados, valvulados e com borbulhadores sendo nesta categoria os mais conhecidos os “bubble caps” (NAVAES, JORGE CALDAS ET AL. 2007). As colunas que são dotadas de downcomer possuem o fluxo cruzado entre as fases (crossflow) e as colunas sem downcomer possuem o fluxo em contracorrente (dualflow), o tipo fluxo interfere na maneira como as fases entram em contato e conseqüentemente na hidráulica da coluna.

A chave para a operação eficiente de uma coluna é ter um bom entendimento do comportamento do líquido e vapor dentro do equipamento. Este comportamento depende em grande parte do tipo de interno, definindo os parâmetros operacionais fundamentais tais como capacidade, eficiência de separação, perda de carga e razão de operação (YANAGI, TAK. 1990).

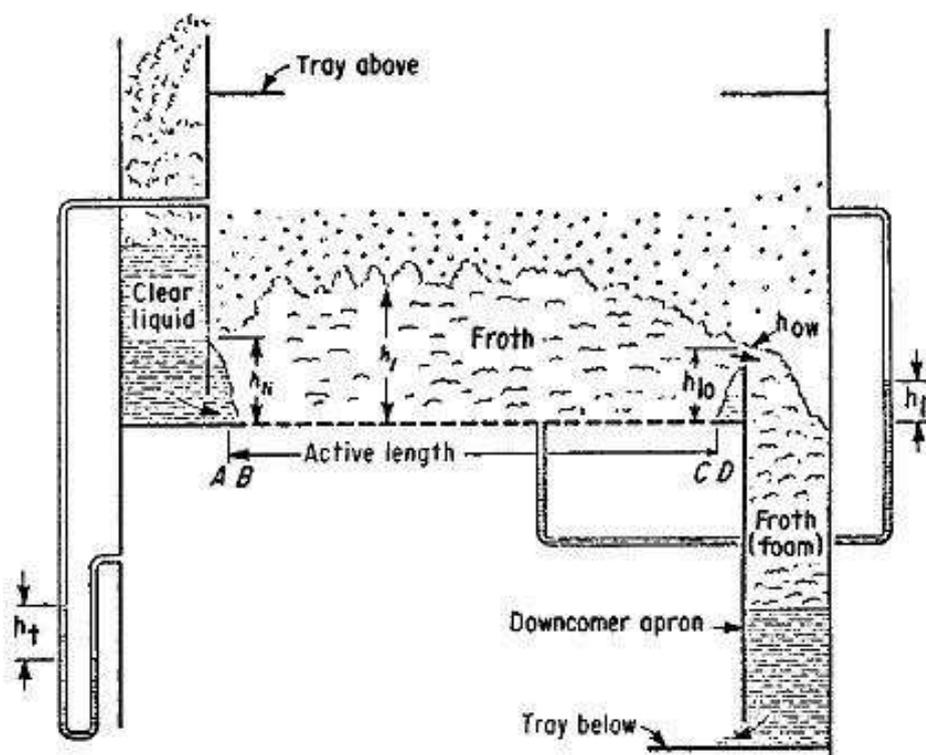
No equipamento estudado no presente trabalho é empregada uma torre de pratos com downcomer e prato perfurado.

Os pratos perfurados começaram a ser mais amplamente utilizados a partir da década de 60, com o maior entendimento da dinâmica dos mesmos e devido a crescente pressão pela redução de custos na indústria. Por consistir em chapa metálica perfurada, os pratos perfurados são simples e de fácil fabricação sendo de custo praticamente inexpressível relativamente ao restante da coluna (KISTER, HERY Z. 1992).

Em operação normal o gás flui através dos orifícios no prato gerando um efeito multi-orifício, a velocidade do gás impede que o líquido flua através dos orifícios do prato (KISTER, HERY Z. 1992). O gás expande o líquido em uma massa turbulenta e aerada semelhante a espuma. O movimento desta massa cruzando o prato proporciona uma maior área interfacial e turbulência para uma transferência de massa efetiva entre líquido e vapor (FAIR, J.R. 1963).

A mecânica dos fluidos envolvida no interior de uma coluna de pratos é complexa e para uma análise mais abrangente do seu comportamento deve ser abordada do ponto de vista do estado estacionário. Um diagrama esquemático do com esta simplificação é apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Esquemático da dinâmica de um prato



Fonte: Fair, J. R., 1963

O líquido desce do prato superior através do downcomer até o prato seguinte no ponto A. Entre os pontos A e B essencialmente líquido limpo flui através da bandeja, já que até este ponto não há orifícios. A aeração se inicia com a parte ativa do prato, que está entre os pontos B e C e devido à turbulência se propaga além deste trecho. O fluxo de gás através do líquido gera uma altura na massa aerada que flui através do prato em direção ao ponto D que é onde se inicia a zona de separação entre gás e líquido. O líquido então flui sobre o vertedouro de saída entrando na zona de borbulhamento do downcomer para atingir o prato seguinte, dentro do downcomer a separação entre gás e líquido se conclui e o gás sobe para o próximo prato passando por mais uma etapa de purificação e líquido limpo desce passando através da área de entrada para o prato de baixo.

Durante a operação de uma coluna real o sistema lida com diversas variações de carga, impactando nas quantidades de líquido e gás que estão fluindo através dos pratos. A extrapolação dos limites físicos que estes pratos podem comportar levam a perda de eficiência e instabilidade na operação da coluna.

Na etapa de projeto de uma coluna, após o estabelecimento das necessidades do processo com as definições das vazões máxima, mínima e normal de operação e conseqüentemente, as cargas de líquido e gás que o equipamento terá que lidar, são definidas as restrições físicas do equipamento tais como diâmetro da coluna, tipo de prato, área perfurada do prato, área do downcomer além de estimativas do espaçamento entre pratos, altura do vertedouro, arranjo do downcomer, abertura abaixo do downcomer e diâmetro dos furos. Estas definições são guiadas pelos parâmetros hidráulicos da coluna tais como limite de inundação, arraste, gotejamento, perda de carga nos pratos, altura de líquido e regime de fluxo (KISTER, HERY Z. 1992).

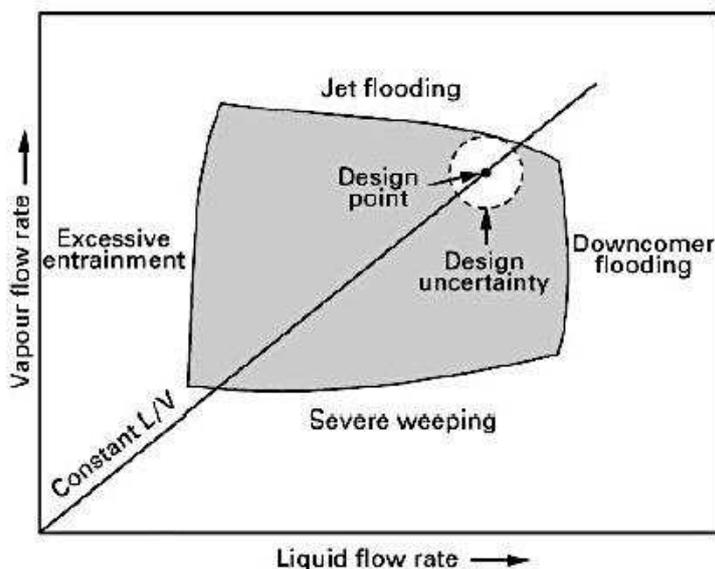
O fator determinante para definir a performance de uma coluna de pratos é a quantidade relativa de líquido e gás direcionada para o prato, isto definirá a região de operação normal para cada prato (YANAGI, TAK. 1990). É importante destacar que os parâmetros hidráulicos utilizados para definir os limites da coluna dependem tanto das dimensões dos internos quanto das propriedades dos fluidos. Mesmo para uma torre com todos os internos idênticos em todos os estágios, as diferenças em uma propriedade como densidade do vapor, por exemplo, entre topo e base da coluna devido as variações de temperatura, pressão e composição, podem levar a limites completamente diferentes entre as duas seções. Deveria ser avaliada toda a extensão da coluna de modo a identificar se alguma seção representa um gargalo ou ponto de atenção para o

desempenho, porém na prática, é suficiente avaliar somente as seções chave, isto é, onde existe alguma variação significativa como por exemplo topo e fundo da coluna, estágios intermediários onde exista retirada de produtos, o prato imediatamente acima e abaixo do estágio de alimentação seja de líquido, vapor ou ambos, estágio onde haja uma transição no arranjo físico como tipo de prato, diâmetro ou espaçamento (XU, SIMON ET AL. 1998).

A máxima capacidade de um prato perfurado é atingida quando o prato é inundado. Isto pode ocorrer devido a arraste excessivo de líquido pelo gás no espaço entre os pratos ou através da formação excessiva de nível no downcomer atingindo o vertedouro de saída. O início da inundação é acompanhado por uma elevação acentuada na pressão do prato e acompanhada por uma redução acentuada na eficiência deste mesmo prato (CHUANG ET NANDAKUMAR, 2000).

Na medida que a vazão de vapor diminui a ponto de que a velocidade do gás nos orifícios não seja suficiente para sustentar o líquido acima do prato, uma parte do líquido irá começar a gotejar através dos orifícios. Este fenômeno é referido como “weeping”, se o gotejamento for tão severo que nenhum líquido consiga fluir sobre o vertedouro de saída então a condição de esvaziamento do prato é atingido ou “dumping”. A capacidade mínima do prato é atingida sob condições moderadas de gotejamento (CHUANG ET NANDAKUMAR, 2000). Em operação normal algum gotejamento é esperado que ocorra através dos orifícios devido a distribuição não uniforme do vapor através da seção da coluna. A Figura 7 representa um diagrama com a zona de operação estável satisfatória para um prato perfurado.

Figura 7 – Zona de Operação Normal de um Prato



Fonte: Chuang et Nandakumar, 2000

Conforme pode ser observado a partir da Figura 7, dentro da zona estável de operação uma ampla gama de combinações entre vazão de líquido e vapor podem acontecer. Com o passar dos anos e o aprofundamento do conhecimento sobre a dinâmica do fluxo no interior das colunas, as observações visuais demonstraram que estas diversas combinações levam a regimes com fases dispersas dominantes, seja líquido ou gás (ZUIDERWEG, 1982). Estes regimes interferem no desempenho da coluna, na determinação e na forma como o limite máximo de operação dos pratos é atingindo, devido a natureza diferenciada dos fenômenos que ocorrem em função com o regime dominante. O regime de operação pode ser dividido em três categorias: Spray, Espuma e Emulsão.

A operação no regime de Spray é caracterizada por uma fase vapor contínua e a fase líquida dispersa em forma de gotas de diversos tamanhos. O vapor flui através dos orifícios do prato numa ação contínua sob a forma de jatos que quebram a continuidade do líquido em gotas projetando-as para cima (PERRY, DAVID. 1995). Ao passar pelos furos no prato, o vapor não possui uma distribuição uniforme. Estando em geral passando por aproximadamente 30% dos furos em vários agrupamentos aleatórios distribuídos pela área de borbulhamento do prato, após determinado tempo o vapor passa por outro grupo aleatório de orifícios representando também 30% dos furos e assim por diante, gerando um efeito aleatório (YANAGI, TAK. 1990). O regime de Spray é encontrado com mais frequência em sistemas que operam sob vácuo e baixas vazões de líquido comparado com o gás, onde a velocidade do gás é alta e devido a diferença de densidade entre as duas fases (KISTER ET HAAS. 1990).

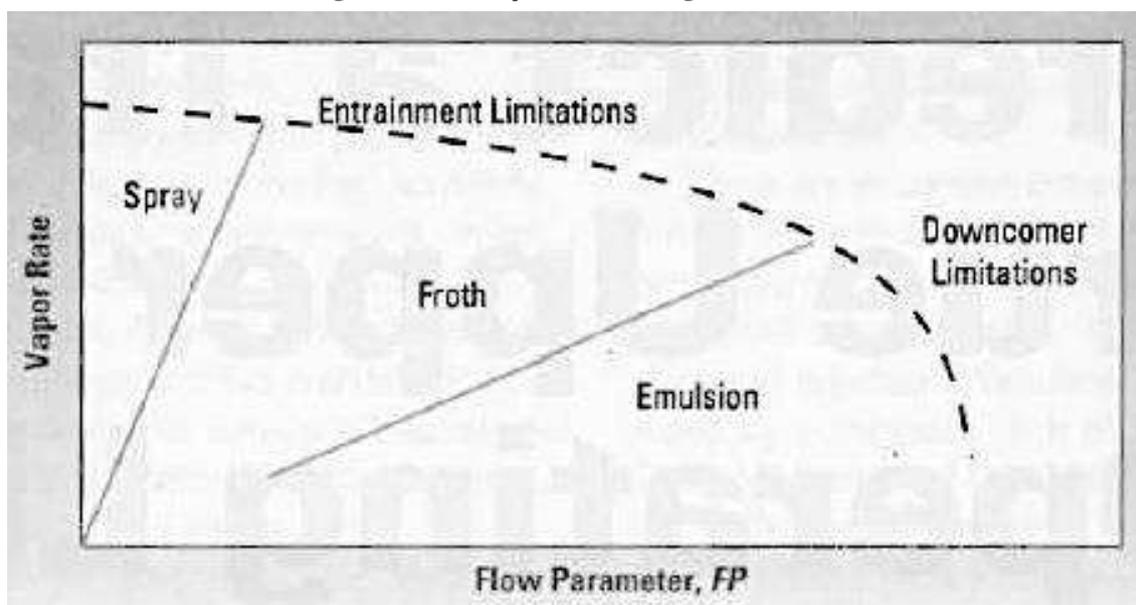
O regime de Emulsão, por outro lado, é caracterizado por uma fase líquida contínua e a fase gasosa dispersa. Na presença de altas vazões de líquido o gás não gera erupções na forma de jatos na superfície do líquido, ficando distribuído em pequenas bolhas formando uma emulsão dentro da fase líquida. Neste regime a superfície do líquido possui um aspecto quiescente e muitas vezes de um branco leitoso (PERRY, DAVID. 1995). A ocorrência do regime de emulsão é mais característica em sistemas que operam sob alta pressão com altas vazões de líquido e velocidades baixas do gás devido a uma densidade relativamente maior (YANAGI, TAK. 1990).

No regime de Espuma o líquido é a fase contínua e o gás está disperso na forma de bolhas no líquido (KISTER ET HAAS. 1990). Este regime é caracterizado por ser a transição entre o regime de Spray e o de Emulsão. A medida que a vazão de líquido aumenta o vapor deixa de apresentar o comportamento de jatos e passa a estar disperso

no líquido sob a forma de bolhas de diversos tamanhos que se movimentam rapidamente. A superfície do líquido então adquire uma característica pulsante e as erupções são amortecidas pela maior vazão de líquido ou uma menor velocidade relativa do gás através dos orifícios (PERRY, DAVID. 1995). O regime de Espuma é mais característico de sistemas que operam próximos da pressão atmosférica (YANAGI, TAK. 1990). A faixa de transição entre Spray e Emulsão pode ser grande ou pequena, dependendo das dimensões do prato, das vazões envolvidas e das propriedades físicas dos fluidos (ZUIDERWEG, 1982).

A transição entre os regimes seja, de spray para espuma ou espuma para emulsão, não possui um limite estanque e sim apresenta uma transição gradual. Em cada regime uma limitação hidráulica típica se apresenta e a Figura 8 ilustra esses limites e transições. A variável que é usada para correlacionar estas transições é o parâmetro de fluxo que é definido como a raiz quadrada do quociente entre a energia cinética do líquido e vapor (PERRY, DAVID. 1995).

Figura 8 – Transição entre os Regimes de Fluxo



Fonte: Perry, David 1995

Segundo o trabalho de Zuiderweg, a transição entre os regimes pode ser determinada de acordo com as fórmulas apresentadas nas equações 7 e 8. Esta determinação é importante para a identificação do limite máximo do prato, seja por inundação e seus diferentes mecanismos que serão discutidos a seguir e que são típicos

do regime de spray e espuma, seja por limitação no downcomer que é característico do regime de emulsão.

A transição de regime bem como a avaliação dos limites hidráulicos de colunas é realizada em função de parâmetros que levam em conta a energia cinética dos fluidos envolvidos e a diferença de densidade entre as fases. Esses parâmetros são o Fator de Capacidade (CF) e o Parâmetro de Fluxo (FP) que são definidos segundo as equações a seguir:

$$CF = v_g \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \right)^{0,5} \quad (5)$$

Onde v_g é a velocidade do gás na área de borbulhamento, ρ_g é a densidade da fase gás no prato e ρ_l é a densidade da fase líquida no prato.

$$FP = \frac{\dot{m}}{\dot{M}} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \right)^{0,5} \quad (6)$$

Onde \dot{m} é a vazão mássica do líquido chegando ao prato, \dot{M} é a vazão mássica de gás chegando ao prato, ρ_g é a densidade da fase gás no prato e ρ_l é a densidade da fase líquida no prato.

De acordo com as equações para a determinação da transição entre regimes, a faixa pode ser movida para um sistema de composição e vazões idênticas alterando o diâmetro dos furos, a área livre do prato, altura e comprimento do vertedouro, bem como a pressão de operação (ZUIDERWEG, 1982).

A transição entre spray e espuma é determinada pela seguinte equação:

$$CF \geq 0,85 \cdot \frac{g^{0,5} \cdot h_l^{1,5} \cdot F}{d_h} \quad (7)$$

Onde g é a aceleração da gravidade, h_l é o nível de líquido no prato, d_h é o diâmetro do orifício e F é a razão entre o somatório da área dos orifícios e a área de borbulhamento do prato.

Por sua vez, a transição entre espuma e emulsão é dada pela equação:

$$\frac{FP}{h_l \cdot b} > 3,0 \quad (8)$$

Onde h_l é o nível de líquido no prato e b é a razão entre o comprimento do vertedouro e a área de borbulhamento.

O nível de líquido no prato é definido como a soma entre o nível de líquido abaixo do vertedouro e a altura da crista de líquido acima do vertedouro, calculada pela equação do vertedouro de Francis. Um maior aprofundamento sobre estes cálculos pode ser encontrado nos trabalhos de (ZUIDERWEG, 1982), (FAIR, J.R. 1963) e (KISTER, HERY Z. 1992).

A identificação do regime de fluxo de uma coluna industrial é importante para a determinação do tipo de fenômeno de limitação hidráulica que pode estar ocorrendo quando a operação não se encontra estável. O limite superior pode ser atingido e um processo de inundação dos pratos estar ocorrendo porém os sintomas apresentados por um sistema que apresenta este tipo de desvio em geral são os mesmos, desta maneira, apenas o conhecimento do regime de operação pode levar a uma tomada de decisão acertada em relação aos ajustes que necessitam ser realizados no equipamento.

A inundação de um prato ou seção de uma coluna de fracionamento pode ser causado tanto por arraste excessivo quanto pela formação de nível de líquido no downcomer. O ponto exato de inundação é difícil de se determinar experimentalmente e a abordagem é feita através da determinação de uma capacidade máxima que em termos práticos significa um estado incipiente de inundação que pode ser causada tanto por excesso de gás causando arraste ou nível alto do downcomer devido excesso de líquido (FAIR, J.R. 1963).

Independentemente da causa a inundação é acompanhada pelas seguintes evidências segundo reportado pelo Fractionation Research Institute em 1998:

- Alta perda de carga
- Elevação contínua da perda de carga (mesmo que lentamente)
- Redução da retirada de produto de fundo (pode ocorrer repentinamente)
- Perda no balanço de massa da coluna (as vazões de saída totais aparentam ser menores que as de alimentação)
- Baixa eficiência de separação
- Um perfil de temperatura mais estreito (temperaturas mais altas no topo e/ou mais baixas no fundo)

A experiência de campo demonstra que uma coluna problemática pode passar por um período de “elevação da inundação”, que pode durar de alguns minutos até várias horas, dependendo do tamanho da coluna e das cargas envolvidas. Durante este

período algumas das evidências de inundação podem aparecer logo no início enquanto outras somente muito depois (XU ET PLESS. 2002).

Por se tratar de um processo dinâmico de acúmulo de líquido (XU ET PLESS. 2002) propuseram uma definição mais abrangente que vai desde a inundação incipiente até o estado de inundação completa conforme descrito a seguir.

O ponto de inundação incipiente (IFP) é a combinação entre vazões de líquido e gás na qual o fluxo descendente de líquido começa a estrangular ou diminuir. Este fenômeno pode ocorrer em qualquer parte da coluna (um prato, dispositivo de alimentação ou retirada de produto ou qualquer outro interno da coluna).

O processo de inundação inicia no IFP e termina com a coluna completamente inundada, se as cargas de vapor/líquido não forem reduzidas. Uma vez iniciada a inundação o aumento do inventário de líquido na coluna irá elevar a perda de carga através das seções da coluna e reduzir a eficiência de separação. O equipamento pode se tornar inoperante ou incontrolável devido a retenção excessiva de líquido no seu interior. Ao longo do processo de inundação um ou mais pratos podem se tornar completamente inundados mas mesmo assim a coluna permanecer operacional.

O estado de inundação completa é o fim do processo de inundação, neste estado é impossível obter fluxo descendente de líquido na coluna e qualquer líquido alimentado para a coluna é arrastado para o topo com o gás. Neste caso, uma parte significativa ou a totalidade da coluna está preenchida com líquido e o vapor sobre borbulhando através deste líquido. A coluna perde completamente a sua operabilidade e função quando está completamente inundada.

Dentre os diversos mecanismos de inundação o mais comum e mais estudado certamente é a inundação por arraste (FAIR, J.R. 1963). A inundação por arraste ocorre nos regimes de spray e espuma.

No regime de spray o arraste acontece quando a velocidade do gás se torna tão alta que transporta a maior parte das gotas de líquido dispersas para o prato superior levando o downcomer deste prato a inundar (KISTER ET HAAS. 1990).

No regime de espuma a medida que a velocidade do gás aumenta diminui a densidade da massa aerada formada elevando o nível e esta é lançada no prato superior ou arrastada sob a forma de jatos com o gás ascendente. Em colunas cujo o espaçamento entre os pratos é reduzido a elevação no nível da massa aerada pode atingir o prato superior sem a necessária ocorrência de jatos de arraste (KISTER ET HAAS. 1990).

(FAIR, J.R. 1963) Desenvolveu uma correlação para determinação do ponto de inundação incipiente por arraste com uma precisão de 10%. Nesta correlação é utilizado o parâmetro de fluxo (FP) e uma modificação do fator de capacidade (CF) levando em consideração a diferença de densidade entre as fases líquida e gás e a velocidade do gás é calculada em relação a área livre da coluna, ou seja, a área da seção transversal descontada a área ocupada pelo downcomer. Esta correlação também leva em consideração o efeito da tensão superficial do líquido, o espaçamento entre pratos e a razão entre o somatório da área dos orifícios e a área de borbulhamento do prato.

A partir do gráfico da Figura 9 tendo como abcissa o parâmetro de fluxo se determina o fator de capacidade modificado (C_{SB}) para o espaçamento existente do prato avaliado na condição de inundação incipiente, com este valor encontra-se a velocidade de inundação incipiente. Esta velocidade encontrada é comparada com a velocidade real de acordo com a vazão de gás e então é determinada a porcentagem de inundação da coluna. Por possuir uma precisão de 10%, para valores maiores ou iguais a 90% se considera que a coluna está sofrendo inundação. Para efeito de projeto se considera um diâmetro da coluna para que opere a 85% desta velocidade.

O método prevê uma correção em função da tensão superficial da fase líquida para valores diferentes de 20 din/cm e também correção do fator de capacidade caso a razão da área dos orifícios sobre a área de borbulhamento, ou área ativa, do prato for inferior a 0,1 conforme a Tabela 3.

Fator de capacidade de Fair para utilização com o gráfico é apresentado na equação 9, a correção em função da tensão superficial na equação 10, o parâmetro de fluxo (FP) é o mesmo apresentado na equação 6.

$$C_{SB} = v_g \left(\frac{\rho_g}{\rho_l - \rho_g} \right)^{0,5} \quad (9)$$

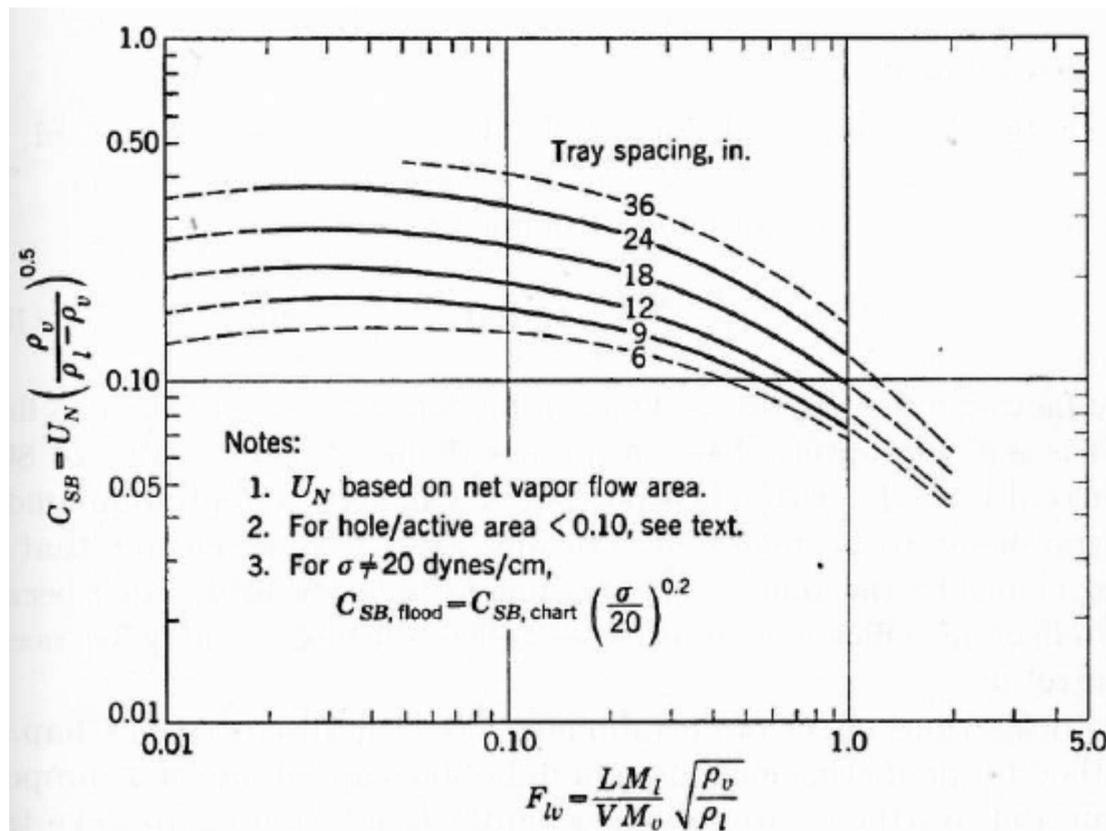
$$C_{SB} = C_{SB} \cdot \left(\frac{\sigma}{20} \right)^{0,2} \quad (10)$$

Onde v_g é a velocidade do gás na área livre da coluna, ρ_g é a densidade da fase gás no prato, ρ_l é a densidade da fase líquida no prato e σ é a tensão superficial do líquido em din/cm.

Tabela 3 – Correção do Fator de Capacidade

A orifício/A Ativa	$C_{SB}/C_{SB\text{gráfico}}$
0,1	1,00
0,08	0,90
0,06	0,80

Fonte: Fair, J. R. et al, 1963

Figura 9 – Ponto de Inundação Incipiente para $\sigma = 20 \text{ din/cm}$ 

Fonte: Fair, J. R., 1963

Além do método de Fair outros autores desenvolveram métodos para determinação do ponto de inundação como Zuiderweg e Kister and Haas, porém o método de Fair é o mais conservativo de todos prevendo faixas menores de operação.

Próximo ao limite de inundação por arraste no regime de espuma a taxa de arraste é exponencialmente sensível a pequenas variações na vazão de gás e qualquer elevação, por menor que seja, pode levar a coluna a inundar e esta é uma condição operacional indesejável pois se aproxima da instabilidade e torna o controle da coluna mais difícil (WEILAND ET AL. 2010), por esta razão o método de Fair ainda é amplamente utilizado na avaliação de colunas inclusive fazendo parte do pacote de avaliação hidráulica de simuladores comerciais como ASPEN, por exemplo.

Outro mecanismo de inundação está relacionado a limitações no downcomer. Este mecanismo, por outro lado, ocorre tipicamente no regime de emulsão onde as cargas de líquido são maiores (WEILAND ET AL. 2010).

A inundação pelo downcomer pode ocorrer de duas maneiras: pela elevação do nível de líquido ou pelo estrangulamento do fluxo na entrada do downcomer, estes dois fenômenos ocorrem por um mecanismo completamente diferente da inundação por arraste (YANAGI, TAK. 1990).

O estrangulamento do fluxo gerando inundação no downcomer ocorre devido a incapacidade do downcomer em acomodar a massa aerada afluyente. Esta massa aerada preenche todo o comprimento do downcomer até atingir o prato superior (YANAGI, TAK. 1990). É necessário um tempo de residência mínimo no downcomer para que o a bolhas de gás possam eclodir e subir até o prato superior e apenas líquido limpo possa descer pelo downcomer. Se o tempo de residência for muito curto, o gás é arrastado pelo downcomer e a densidade da massa aerada se torna muito menor, gerando um maior volume escoado estrangulando a saída abaixo da saia do downcomer no prato seguinte (BOLLES, W. L. 1963). A área de entrada do downcomer é um dos fatores principais para determinação da capacidade de escoamento de líquido pelo downcomer, em sistemas com tendência a formação de espuma esta capacidade se torna ainda mais reduzida (WEILAND ET AL. 2010). Segundo (BOLLES, W. L. 1963) e (KISTER, HERY Z. 1992) o tempo mínimo de residência no downcomer aceitável para pratos perfurados em sistemas sem tendência a formação de espuma é de 3 segundos, para sistemas com alta tendência a formação de espuma este tempo sobre para 7 segundos.

A inundação por excesso de nível ocorre quando o nível de líquido no downcomer excede o espaçamento entre os pratos (KISTER, HERY Z. 1992). A formação de nível no downcomer é dada por três fatores: o nível de líquido no prato, a perda de carga total através do prato e a perda de carga devido ao fluxo abaixo do downcomer (WEILAND ET AL. 2010). O nível de líquido no prato é uma função da altura do vertedouro e vazão de líquido, a perda de carga total no prato influencia no nível do downcomer devido a força exercida pelo gás no líquido entrando no downcomer para vencer a pressão hidrostática da camada de líquido no prato superior e os orifícios deste mesmo prato, a perda de carga na saída do downcomer é uma função da área de passagem abaixo da saia, da forma da borda inferior do downcomer e da vazão de líquido (YANAGI, TAK. 1990). Os cálculos para a determinação do nível de líquido no downcomer são realizados em função de um nível de líquido limpo e então

transformado em líquido aerado, considerando em geral um fator de aeração de 50%. Como critério para avaliação um bom nível de operação para evitar a inundação do downcomer é em torno de 50% (BOLLES, W. L. 1963).

Em termos de limites hidráulicos de uma coluna, no extremo oposto da inundação está o gotejamento. A ocorrência de gotejamento representa o limite inferior de operação ou a capacidade mínima de uma coluna. Este fenômeno ocorre nos regimes de espuma e emulsão devido às menores velocidades do gás.

A medida que a vazão de gás diminui sendo mantida a vazão de líquido fixa, é atingido um ponto em que o líquido sobre o prato começa gotejar através dos orifícios. Este é o ponto de gotejamento incipiente, onde as primeiras gotas de líquido encontram um caminho descendente através dos orifícios. Reduções adicionais na vazão de gás irão aumentar o gotejamento até um ponto em que se torne excessiva atingindo o ponto de descarga (WEILAND ET AL. 2010). O significado prático da ocorrência de gotejamento no prato é refletido por uma redução brusca na perda de carga e alguma redução na eficiência do prato (ZUIDERWEG, 1982). A ocorrência de gotejamento também representa instabilidade na operação do sistema e redução no grau de contato entre as fases. O gotejamento pode ser uniforme ao longo do prato ou estar localizado próximo ao ponto de entrada de líquido, a influência na eficiência dependerá da fração total de líquido escoando através dos orifícios (FAIR, J.R. 1963).

O mecanismo da ocorrência do gotejamento todavia não é bem compreendido e a determinação e estimativa do ponto de gotejamento é baseada no equilíbrio de forças entre a pressão estática de líquido acima do prato e a perda de carga do gás através do prato. Diversas referências apontam como melhor método para determinação do ponto de gotejamento a correlação desenvolvida por Fair (KISTER, HERY Z. 1992).

Segundo (FAIR, J.R. 1963), para um prato avaliado na sua capacidade mínima coincidindo com o ponto de gotejamento, a operação adequada só pode ser mantida com um fluxo transversal de líquido relativamente elevado. No estado estacionário o líquido não irá fluir pelo orifício desde que o efeito da tensão superficial e da perda de carga do vapor através dos orifícios estejam presentes para evitar este fluxo. Pode ser definido então que o somatório entre a perda de carga através dos orifícios e a pressão hidrostática causada pela tensão superficial do líquido deve ser maior ou igual ao nível de líquido acima do prato, conforme explicitado na equação 11.

$$h_h + h_\sigma \geq h_l \quad (11)$$

Onde h_h é a perda de carga através dos orifícios, h_l é o nível de líquido acima do prato e h_σ é a pressão hidrostática causada pela tensão superficial do líquido.

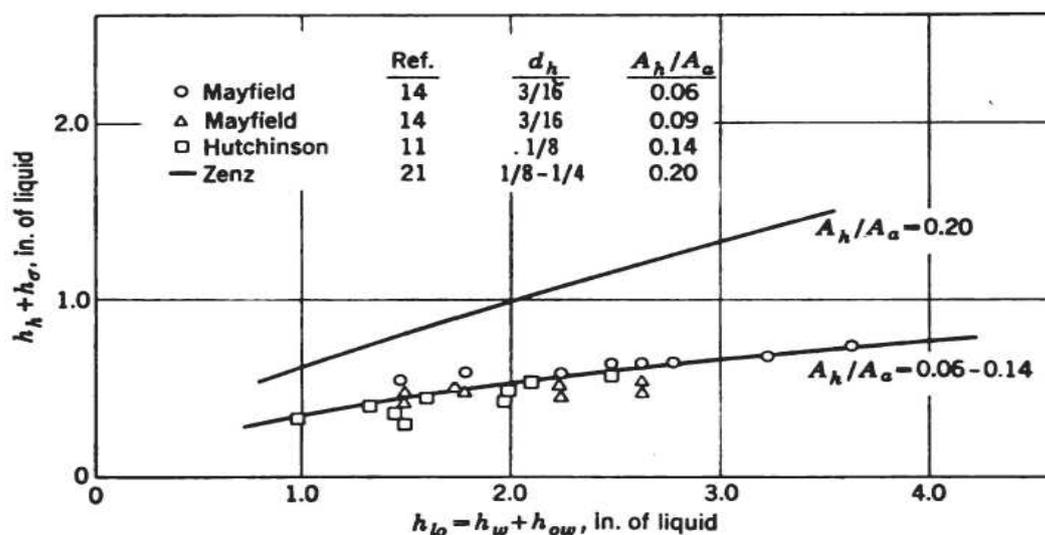
A pressão hidrostática causada pela tensão superficial do líquido por sua vez pode ser determinada a partir da equação 12.

$$h_\sigma = \frac{0,040 \cdot \sigma}{\rho_l \cdot d_h} \quad (12)$$

Onde d_h é o diâmetro do orifício, ρ_l é a densidade da fase líquida no prato e σ é a tensão superficial do líquido em din/cm.

No desenvolvimento da correlação (FAIR, J.R. 1963), compilou uma série de dados a respeito dos limites inferiores de operação de colunas com baixa tendência à formação de espuma e os apresentou na forma de um gráfico. Neste gráfico estão dispostas duas linhas que representam os limites mínimos de operação em função da razão entre o somatório da área dos orifícios (A_h) e a área ativa do prato (A_a), devendo o ponto de operação se encontrar em qualquer ponto acima destas linhas de modo a evitar o gotejamento.

Figura 10 – Ponto de Gotejamento



Fonte: Fair, J. R., 1963

Em geral o limite de gotejamento se encontra entre 25% a 30% da capacidade máxima o que leva a incerteza associada ao método e a determinação do limite inferior

de operação estar em torno de 5% da capacidade total de uma coluna (ZUIDERWEG, 1982).

Conforme pode ser observado a partir da avaliação dos demais parâmetros a perda de carga através do prato é um dos parâmetros mais importantes na avaliação do desempenho de uma coluna e de sua estabilidade. Conforme foi desenvolvido anteriormente, ao atingir o limite hidráulico, seja superior ou inferior, sempre se percebe uma oscilação brusca na perda de carga da coluna de forma a aumentar ou diminuir o valor, a depender do fenômeno observado. A observação e o acompanhamento da perda de carga numa coluna é de fundamental importância para assegurar uma operação estável e antecipação em relação a possíveis condições limite no sistema.

A perda de carga total para pratos perfurados é dada pela soma entre a perda de carga através dos orifícios, ou perda de carga no prato seco, e a perda de carga através do nível de líquido acima da bandeja. É de conhecimento na literatura que a presença de líquido acima da bandeja por si só afeta a perda de carga através dos orifícios, porém a simplificação da abordagem atende para os propósitos da maioria dos casos de projeto e avaliação (FAIR, J.R. 1963) e (KISTER, HERY Z. 1992).

A perda de carga no prato seco é o parâmetro de maior contribuição para perda de carga total no prato. Além disso, sua magnitude pode indicar para um engenheiro experiente se o prato está próximo da inundação, gotejamento, se possui uma operação estável ou até se pode estar se aproximando do regime de spray (SUMMERS, DANIEL R. 2009). Para uma operação estável a perda de carga recomendada por prato deve ser em torno de 25,4 a 76,2 mm de coluna de líquido para sistemas que operam sob vácuo e de 51,8 a 127 mm de coluna de líquido para sistemas que operam em pressão positiva (CHUANG ET NANDAKUMAR. 2000).

A perda de carga no prato seco é função principalmente da área total de orifícios disponíveis para a passagem do gás. A área dos furos é frequentemente expressa como uma fração da área de borbulhamento, esta fração deve estar entre 5 e 15%, para valores menores há uma perda de carga muito elevada levando a inundação prematura e arraste excessivo e valores maiores levam a gotejamento excessivo. Outros dois parâmetros que influenciam na perda de carga no prato é razão entre o diâmetro do orifício e a espessura do prato e também o método de fabricação para confecção dos furos no prato estes parâmetros interferem na formação do efeito de vena-contracta (YANAGI, TAK. 1990).

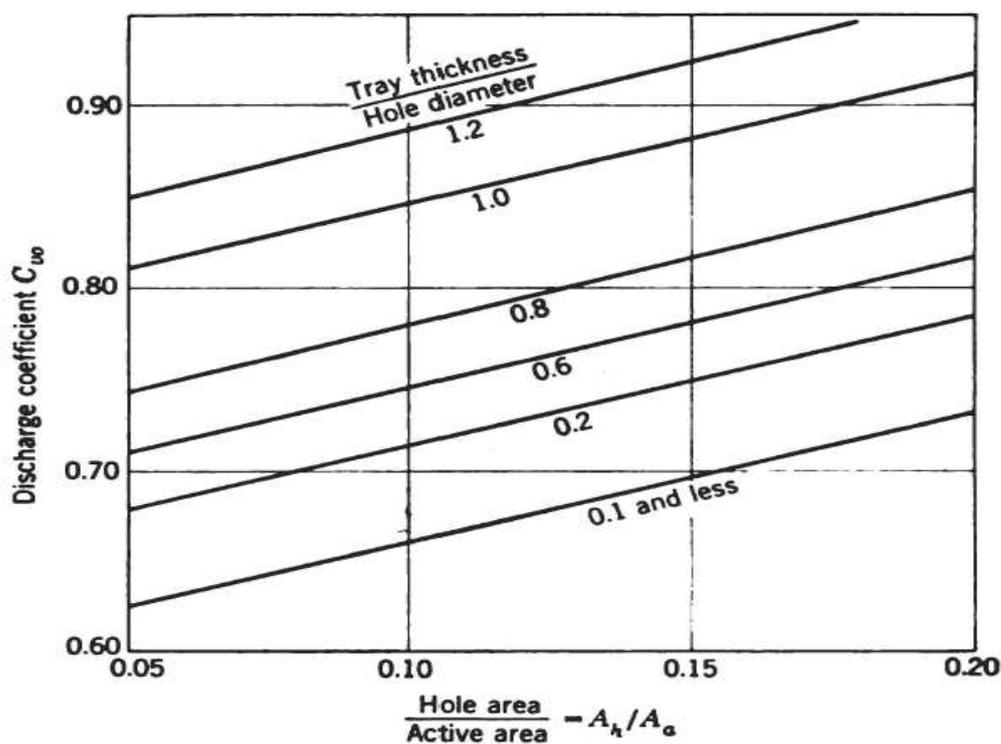
O cálculo da perda de carga através dos furos é baseado na equação do orifício que rearranjada explicita a perda de carga conforme a equação 13.

$$h_h = 0,186 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_l} \cdot \left(\frac{U_h}{C_{vo}} \right)^2 \quad (13)$$

Onde h_h é perda através do orifício, ρ_l é a densidade da fase líquida no prato, ρ_g é a densidade da fase gás, U_h é a velocidade do gás no orifício e C_{vo} é o coeficiente de descarga através dos furos.

A incerteza associada a determinação da perda de carga no prato seco está ligada diretamente ao coeficiente de descarga através dos furos que é função do diâmetro do orifício e da espessura do prato. Diversos autores publicaram trabalhos a respeito da determinação do coeficiente de descarga, (FAIR, J.R. 1963) e (KISTER, HERY Z. 1992) citam o trabalho de (LIEBSON, ET AL. 1957) como sendo adequado para esta determinação através do gráfico da Figura 11.

Figura 11 – Coeficiente de descarga para fluxo de gás em pratos perfurados



Fonte: Fair, J. R., 1963

Fair destaca que, caso o arraste de líquido pelo gás seja elevado, acima de 10% do líquido escoando sobre o prato, deve ser realizada correção do valor da perda de carga através do orifício, pois o escoamento passa a ser semelhante ao bifásico, desta forma incrementando a perda de carga.

(ZUIDERWEG, 1982) Propôs uma modificação no cálculo do coeficiente de descarga para levar em consideração a presença de líquido acima do prato e utilizando dados experimentais do Fractionation Research Institute chegou a correlação apresentada na equação 14.

$$C_{vo} = 0,7 \cdot \left[1 - 0,14 \cdot \left(\frac{\rho_l \cdot g \cdot h_l}{U_h^2 \cdot \rho_g} \right)^{2/3} \right] \quad (14)$$

Onde h_l é o nível de líquido acima do prato, ρ_l é a densidade da fase líquida no prato, ρ_g é a densidade da fase gás, U_h é a velocidade do gás no orifício, C_{vo} é o coeficiente de descarga através dos furos e g é a aceleração da gravidade.

Também baseado em dados experimentais (SUMMERS, DANIEL R. 2009) propôs um aperfeiçoamento do cálculo do coeficiente de descarga aprimorando os efeitos do diâmetro do prato e orifício além de contabilizar o efeito da distância entre os furos chegando na equação 15 para o coeficiente de descarga.

$$C_{vo} = \frac{\left[0,6766 - 0,9417 \cdot \left(\frac{TT}{d_h} \right) + 14,6 \cdot \left(\frac{TT}{d_h} \right)^2 - 31,4 \cdot \left(\frac{TT}{d_h} \right)^3 + 30,85 \cdot \left(\frac{TT}{d_h} \right)^5 \right]}{\left(\frac{d_h}{Pitch} \right)^{-0,10}} \quad (15)$$

Onde d_h é o diâmetro do orifício, TT é a espessura do prato, $Pitch$ é o espaçamento entre os furos e C_{vo} é o coeficiente de descarga através dos furos.

Segundo o autor esta equação apresenta algumas limitações, o numerador para qualquer valor da razão entre a espessura do prato sobre o diâmetro do furo menor que 0,04 assume o valor de 0,66 e para razões acima de 0,52 assume o valor de 0,894. Outra limitação é que esta equação só apresenta boa precisão para valores de do número de Reynolds acima de 4000. No entanto deve se levar em consideração que para números de Reynolds baixos a perda de carga no prato seco é muito pequena e seu valor se torna insignificante comparado com a perda de carga total.

As perdas de carga através da massa de líquido estão relacionadas com o nível de líquido e com a formação de bolhas na massa aerada (FAIR, J.R. 1963).

O nível de líquido sobre o prato é dado pela soma entre a altura do vertedouro e altura da crista de líquido acima do vertedouro. A altura da crista acima do vertedouro é determinada pela equação de Francis modificada segundo apresentado por (FAIR, J.R.

1997), esta modificação é função da geometria do vertedouro, no presente trabalho é explicitada apenas a equação para vertedouro segmentado, que é existente no caso estudado.

$$h_{ow} = 664 \cdot \left(\frac{q}{L_w}\right)^{2/3} \quad (16)$$

Onde h_{ow} é a altura da crista de líquido acima do vertedouro, q é a vazão volumétrica de líquido e L_w é o comprimento do vertedouro.

Para a contabilização de todos os efeitos juntos (FAIR, J.R. 1997) desenvolveu um coeficiente β que denominou de fator de aeração, este fator está relacionada com a densidade da massa aerada fluindo acima do prato e os efeitos da interação entre o prato seco e molhado. O fator de aeração pode ser determinado a partir da equação 17.

$$\beta = 0,0825 \cdot \ln\left(\frac{q}{L_w}\right) - 0,269 \cdot \ln(U_h \cdot \rho_g^{0,5}) + 1,679 \quad (17)$$

Onde β é o fator de aeração, q é a vazão volumétrica de líquido, L_w é o comprimento do vertedouro, ρ_g é a densidade da fase gás e U_h é a velocidade do gás no orifício.

Desta forma, segundo (FAIR, J.R. 1963), a perda de carga através da massa de líquido pode ser explicitada através da equação 18.

$$h_l = \beta \cdot (h_w + h_{ow}) \quad (18)$$

Onde β é o fator de aeração, h_{ow} é a altura da crista de líquido acima do vertedouro, h_w é a altura do vertedouro, h_l é a perda de carga através da massa de líquido.

Por sua vez, a perda de carga total através do prato perfurado é explicitada pela equação 19.

$$h_t = h_h + h_l \quad (19)$$

Onde h_t é perda de carga total através do prato perfurado, h_h é perda através do orifício e h_l é a perda de carga através da massa de líquido.

(ZUIDERWEG, 1982) Apresenta uma abordagem diferente para a determinação da perda de carga através da massa de líquido. Em seu trabalho o autor utiliza a correlação para a determinação do nível de líquido acima do prato desenvolvida por (HOFHUIS, 1980) que já considera os efeitos do escoamento sobre o vertedouro e o nível de líquido abaixo do vertedouro em apenas uma equação. Com a correlação Hofhuis a determinação da perda de carga através da massa de líquido é realizada em termos da pressão estática com a equação clássica da pressão hidrostática pela simplificação da equação de Navier-Stokes. A correlação para determinação do nível de líquido acima do prato é apresentada na equação 20 e a fórmula para a determinação da perda de carga através da massa de líquido na equação 21.

$$h_l = 0,6 \cdot h_w^{0,5} \cdot pitch^{0,25} \cdot (FP/b)^{0,25} \quad (20)$$

Onde FP é o parâmetro de fluxo, b é a razão entre comprimento do vertedouro e a área de borbulhamento, h_w é a altura do vertedouro, h_l é o nível de líquido acima do prato e $Pitch$ é o espaçamento entre os furos no prato.

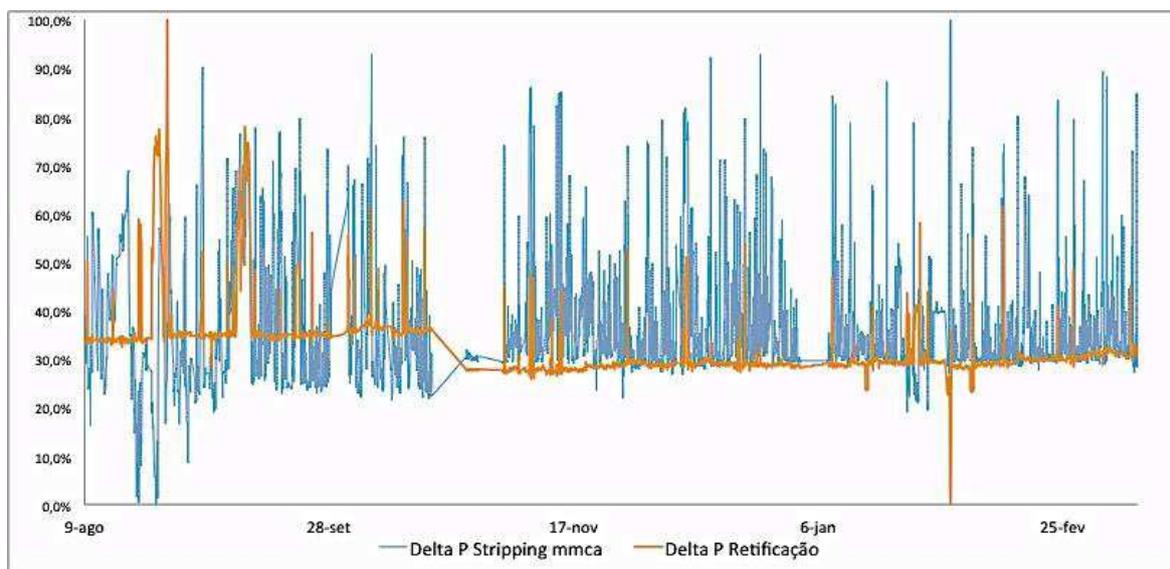
$$\Delta_{h_l} = g \cdot \rho_l \cdot h_l \quad (21)$$

Onde Δ_{h_l} é a perda de carga através da massa de líquido, g é a aceleração da gravidade, ρ_l é a densidade da fase líquida no prato e h_l é o nível de líquido acima do prato segundo a equação 20.

Para a determinação da perda de carga total no prato utilizando a abordagem de Zuiderweg se utiliza a equação 19, apenas substituindo o h_l calculado a partir da equação 18 pelo Δ_{h_l} determinado com a equação 21.

Avaliando os dados de planta relativos à perda de carga para o estudo de caso deste trabalho, se verifica que dependendo da faixa de operação há a possibilidade de ocorrência de instabilidade hidráulica para ambas as seções da coluna, sendo mais estreita na seção de stripping porém estando também sujeita a variações na seção de retificação, podendo haver tanto a ocorrência de inundação, como desbalanceamento de cargas levando a instabilidade hidráulica e episódios de inundação seguidos de gotejamento severo. Os dados estão apresentados no Figura 12.

Figura 12: Perda de Carga nas seções do Pré-Resfriador



2.5 – Eficiência de Pratos

Os processos de separação são concebidos para serem realizados em etapas, ou estágios de equilíbrio, onde se parte da premissa que ao final do estágio as fases líquidas e vapor se encontram em equilíbrio termodinâmico.

É impossível para um equipamento real em escala industrial, seja qual for o tamanho, produzir duas correntes em tal equilíbrio. No entanto, em colunas de pequena escala, como as de laboratório, em que o líquido está quase completamente misturado podem se aproximar do desempenho de um estágio de equilíbrio hipotético (SMITH, B.D., 1963).

Portanto, durante a etapa de projeto de uma coluna nova, depois da definição do número de estágios de equilíbrio necessários para realizar uma determinada separação, se faz necessário a definição do número de estágios reais que o equipamento a ser construído necessita para atingir a mesma separação desejada. Da mesma forma, quando da simulação computacional de um equipamento real em operação, a definição do grau de afastamento entre este e um equipamento teórico, com as mesmas características construtivas e processo desejado, necessita ser definido.

Desta forma, a introdução da eficiência de pratos nos cálculos envolvidos numa separação por estágios tem o objetivo de obter parâmetros de cálculo que resumam as complexidades das transferências de calor e massa no prato sob a forma de valores

numéricos simples que permitam a avaliação do número requerido de pratos de acordo com os balanços de massa e energia e as relações de equilíbrio termodinâmico (STANDART, G. L., 1971).

A aproximação do equilíbrio em pratos foi inicialmente definida por (MURPHREE, 1925) como a razão entre a variação real da composição do vapor através do prato e a variação da composição do vapor que ocorreria no prato caso este tivesse atingido o equilíbrio no ponto de bolha com o líquido deixando o prato.

A estimativa de eficiência de pratos ainda é a base para o projeto de colunas de separação por estágios, apesar de atualmente haver muitos esforços no sentido do desenvolvimento de modelos em Mecânica dos Fluidos Computacional (CFD) para pratos e colunas. No último século, muito se foi desenvolvido no sentido de encontrar um procedimento adequado para a estimativa da eficiência de pratos em função das variáveis de projeto dos pratos, regimes de fluxo e as propriedades termodinâmicas (JACÍMOVIĆ, B. M. ET GENIĆ, S. B., 2011).

Os modelos de eficiência de prato descrevem a relação entre a eficiência localizada ou “point efficiency” e a eficiência do prato como um todo em termos de eficiências do tipo Murphree. Esta razão entre as eficiências é controlada pelo tipo de escoamento e as não idealidades no fluxo através do prato (ZUIDERWEG, 1982).

A eficiência localizada é determinada pelo fluxo vertical do vapor através da massa aerada e é influenciada pelas propriedades físicas da mistura líquido-vapor, a altura da massa aerada que influencia diretamente no tempo de residência do gás em contato com líquido também tem efeito significativo, principalmente em sistemas de baixa eficiência (CHUANG ET NANDAKUMAR. 2000). A pressão de operação afeta a Eficiência Localizada na medida em que interfere na temperatura do prato e essa por sua vez afeta fortemente a viscosidade e a tensão superficial do líquido. A viscosidade provavelmente é o fator mais importante em determinar que para sistemas que operam sob pressão possuem melhores eficiências do que sistemas que operam sob vácuo devido a valores de viscosidade menores decorrentes das maiores temperaturas. Outro ponto importante é a volatilidade relativa entre os componentes a serem separados, casos de alta volatilidade representam baixa solubilidade na fase líquido e alta resistência a transferência de massa nesta fase (SMITH, B.D., 1963).

A eficiência geral do prato é determinada pelo fluxo cruzado de líquido no prato e seu nível de mistura. É influenciada pela comprimento entre vertedouros pois influencia no tempo de residência do líquido no prato juntamente com a carga de

líquido. Parâmetros hidráulicos como arraste e gotejamento afetam a eficiência na medida em que perturbam o perfil de concentração da coluna. Outros parâmetros construtivos como diâmetro dos furos, área de passagem e altura do vertedouro têm menor influência (CHUANG ET NANDAKUMAR. 2000).

O fundamento para a determinação da eficiência de pratos envolve a previsão da eficiência localizada a partir das características da transferência de massa do fluido e das dimensões dos pratos. A eficiência localizada então é relacionada com a eficiência do prato por algum modelo matemático definido. A eficiência do prato por sua vez, é relacionada com a eficiência da coluna e seu número de estágios teóricos (SMITH, B.D., 1963), (CHUANG ET NANDAKUMAR. 2000), (HOLLAND, C. D., 1981) esta relação é definida conforme a equação 22.

$$E_o = \frac{N}{N_t} \quad (22)$$

Onde E_o é a eficiência total da coluna, N o número de estágios de equilíbrio e N_t o número real de estágios necessários para realizar a separação.

Para a determinação da eficiência de um prato existem três métodos diferentes: a determinação através de dados experimentais e/ou dados de planta, a determinação por métodos empíricos e a determinação por métodos preditivos.

A determinação da eficiência a partir de dados de planta para um tipo específico de prato e fluidos é a melhor maneira de determinação. São definidos dois componentes chave e as correntes de produto analisadas de modo a determinar a separação real atingida para o número de pratos existentes da coluna. Com os dados de equilíbrio é determinado o número de estágios teóricos necessários para realizar a mesma separação atingida e então a eficiência da coluna é calculada conforme a equação 22. A eficiência obtida por este método vai depender de quais componentes chaves foram escolhidos e da qualidade dos dados de equilíbrio utilizados. O registro da eficiência encontrada deve sempre ser acompanhado do método utilizado para obtenção dos dados de equilíbrio (SMITH, B.D., 1963). A utilização de dados de eficiência desta natureza no dimensionamento de novas colunas deve sempre levar em consideração as premissas e características construtivas utilizadas de modo que extrapolações possam ser realizadas com segurança.

Os métodos empíricos são métodos que utilizam correlações para determinação da eficiência que levam em conta apenas a viscosidade do líquido e a volatilidade relativa dos componentes. Por não envolver as correlações básicas de transferência de

massa são de utilização simples, porém representam adequadamente apenas os sistemas nos quais elas são baseadas e o uso para outros sistemas se faz duvidoso. Outro ponto que se deve ter em mente é que, por levar em conta apenas um ou dois parâmetros dos muitos que estão relacionados com a eficiência de pratos se trata de uma simplificação de um problema complexo. Por outro lado, devido à sua simplicidade, se utilizado de maneira inteligente representa uma ferramenta rápida e fácil para estimativa da eficiência. Os métodos empíricos mais significativos são a Correlação de Drickamer-Bradford para colunas de fracionamento em refinarias e a Correlação de O'Connell para colunas de fracionamento (SMITH, B.D., 1963).

Os métodos preditivos são métodos mais complexos que levam em consideração os fatores principais que afetam a eficiência no prato: Taxa de transferência de massa na fase vapor, taxa de transferência de massa na fase líquida, grau de mistura da fase líquida no prato e quantidade de líquido arrastado entre os pratos. O Instituto Americano de Engenheiros Químicos (A.I.Ch.E.) através do seu programa de pesquisa em eficiência de pratos desenvolveu métodos individualizados para determinação de cada um dos fatores principais listados e estruturou a maneira que devem ser empregados para prever a eficiência de pratos. As etapas necessárias para a determinação da eficiência através dos métodos preditivos são: (a) Predição da Eficiência Localizada do tipo Murphree a partir das características de transferência de massa da fase líquida e vapor, (b) Estabelecimento de um modelo de mistura para o líquido de modo a relacionar a eficiência de Murphree localizada com a eficiência de Murphree do prato, (c) Correção da eficiência de Murphree do prato para o arraste de líquido e (d) Cálculo da eficiência da coluna E_o a partir das correções da eficiência de Murphree para o prato (SMITH, B.D., 1963).

Os simuladores de processo comerciais como ASPEN, HYSIS e PROIL, possuem em seus pacotes de projeto e avaliação colunas, as subrotinas relacionadas com a determinação da eficiência de pratos. A utilização de tais pacotes se faz muito útil tanto na concepção de novos sistemas quanto em estudos de caso para ajuste de determinado modelo aos dados de planta. No caso particular do ASPEN a subrotina para cálculo de colunas de fracionamento permite que seja informada diretamente uma eficiência para o prato ou seção determinada da coluna, possibilitando ajustar a separação atingida pelo modelo. No modo de equilíbrio os modelos de eficiência disponíveis são Murphree e Vaporização, portanto serão estas eficiências que o presente trabalho apresentará a definição e discussão quanto à limitação na aplicação para o

sistema do pré-resfriador, de maneira a respaldar a melhor adequação do modelo utilizado no estudo de caso.

Segundo (HOLLAND, C.D., et McMAHON, K.S., 1970) as eficiências do tipo Murphree são uma classe de eficiência definida em termos de uma razão de diferenças, como as definidas por (MURPHREE, E.V., 1925), (HAUSEN, H., 1953), (STANDART, G., 1964) e (HOLLAND, C. D., 1963).

Considerando a numeração dos pratos de uma coluna em ordem crescente do topo para o fundo da coluna seja o sub-índice j o número do prato e o sub-índice i se referindo a um componente qualquer da mistura, a eficiência do prato de Murphree é definida segundo a equação 23 e com base nas seguintes premissas:

- Para a eficiência da fase vapor o líquido deixando o prato está na temperatura do seu ponto de bolha para a pressão de operação do prato,
- O vapor acima do prato está completamente misturado,
- Para a eficiência da fase líquida o vapor deixando o prato está no seu ponto de orvalho,

$$E_{M_{ij}} = \frac{y_{ji} - y_{j+1,i}}{y_{ji}^* - y_{j+1,i}} \quad (23)$$

Onde $E_{M_{ij}}$ é a eficiência de Murphree da fase vapor do componente i no prato j , y_{ji} a fração molar real do componente i na fase vapor deixando o prato j , $y_{j+1,i}$ a fração molar real do componente i na fase vapor entrando no prato j e y_{ji}^* a fração molar hipotética do componente i na fase vapor deixando o prato j se o vapor deixando o prato estivesse em equilíbrio com o líquido deixando o prato.

A eficiência da fase líquida é definida de maneira análoga, porém substituindo a fração molar do gás pela fração molar do líquido.

Para satisfação das premissas tem-se as seguintes relações como verdadeiras:

$$y_{ji}^* = K_{M_{ij}} \cdot x_{ij} \quad (24)$$

Onde $K_{M_{ij}}$ é a constante de equilíbrio líquido-vapor para o componente i na temperatura de bolha, x_{ij} a fração molar do componente i na fase líquida deixando o prato j na temperatura de bolha.

$$\sum_{i=1}^c y_{ji}^* = \sum_{I=1}^c K_{MIJ} \cdot x_{ij} = 1 \quad (25)$$

Portanto, segundo a definição a eficiência de Murphree é a razão entre a mudança real da composição prato e a mudança que ocorreria num modelo de prato ideal (KISTER, HERY Z. 1992). Desta forma a eficiência reflete o desvio do prato real em relação ao modelo ideal estabelecido, ao invés de representar o grau de separação do processo de transferência (HOLLAND, C.D., et McMAHON, K.S., 1970).

A eficiência de vaporização, por sua vez, foi aplicada e definida a sistemas multicomponentes por (HOLLAND, C.D., 1963) como sendo uma medida do desvio de um prato real de uma coluna de destilação em relação a um prato ideal, analogamente ao coeficiente de atividade que reflete o desvio entre uma solução real e uma solução ideal. Podendo ser aplicada a qualquer modelo de comportamento estabelecido para um prato de uma coluna. A fórmula que define a eficiência de vaporização é apresentada na equação 26, os parâmetros são avaliados na temperatura real do prato e a fase vapor se encontra completamente mistura acima do prato.

$$f_{ji}^V = E_{ij} \cdot f_{ji}^L \quad (26)$$

Onde E_{ij} é a eficiência de vaporização, f_{ji}^V a fugacidade do componente i na fase vapor e f_{ji}^L a fugacidade do componente i na fase líquida.

Para um prato ideal o estado de equilíbrio existe e é dado pela igualdade da fugacidade entre as fases, levando a eficiência para o valor unitário.

Ainda da definição da fugacidade chegamos na seguinte relação para eficiência de vaporização:

$$y_{ij} = E_{ij} \cdot \frac{f_{ji}^L}{f_{ji}^V} \cdot \frac{\gamma_{ji}^L}{\gamma_{ji}^V} \cdot x_{ij} \quad (27)$$

Onde E_{ij} é a eficiência de vaporização, f_{ji}^V a fugacidade do componente i na fase vapor e f_{ji}^L a fugacidade do componente i na fase líquida, γ_{ji}^V a fugacidade do componente i na fase vapor, γ_{ji}^L a fugacidade do componente i na fase líquida, y_{ij} a fração molar real do vapor deixando o prato e x_{ij} a fração molar real do líquido deixando o prato.

Caso o prato não esteja em equilíbrio térmico, deve ser adicionado um termo multiplicador da razão entre a fugacidade do vapor avaliada na temperatura do vapor e a fugacidade do vapor avaliada na temperatura do líquido.

Um vez definidos os modelos para eficiência localizada e do prato, para a determinação das frações molares, conforme a metodologia da A.I.Ch.E., são aplicadas as relações de transferência de massa com base nos modelos de mistura estabelecidos. É nesta etapa que as limitações de cada modelo, de acordo com as características do sistema, se apresentam.

(HOLLAND, C.D., et McMAHON, K.S., 1970) Publicaram um trabalho realizando a comparação entre a eficiência de Murphree e a eficiência de vaporização para alguns modelos estabelecidos e verificaram que a eficiência de Murphree pode assumir, dependendo da configuração valores nulos, negativos ou até mesmo ser indefinida, por outro lado, a eficiência de vaporização, para os casos analisados, sempre sem mostrou não nula, finita e positiva, desde que os componentes analisados sejam detectáveis e as constantes de equilíbrio sejam positivas e finitas. (STANDART, G.L.,1971), por sua vez, publicou um artigo contrapondo o trabalho de Holland e McMahan ressaltando exemplos onde a eficiência de Murphree se mostra superior no estabelecimento de valores que possam ter uso prático.

No sistema objeto de estudo deste trabalho, para a seção de retificação do pré-resfriador, três das situações apresentadas no artigo de (HOLLAND, C.D., et McMAHON, K.S., 1970) em que a eficiência de Vaporização é superior estão presentes desta maneira a utilização da eficiência de vaporização para refletir a não idealidade da coluna se mostrou mais adequada e refletiu a melhor a temperatura de topo da coluna. As situações estão apresentadas a seguir, porém as provas matemáticas podem ser encontradas no trabalho citado.

1. Devido a presença de gases incondensáveis na temperatura e pressão de operação da coluna, existe um “pinch” na composição relativa a esses gases que representam uma fração molar total de aproximadamente 0,1 na corrente gasosa e que permanece constante ao longo dos pratos e por consequência não está em equilíbrio com o líquido, para este caso a eficiência de Murphree é igual a zero.
2. No caso da transferência de massa da tricloroamina é da fase gás para a fase líquida, devido a concentração de NCl_3 ser da ordem de ppm e a

diferença entre o ponto de bolha do cloro e tricloroamina serem muito distantes o líquido deixando o prato está numa temperatura muito abaixo da de temperatura de bolha da tricloroamina presente na fase gasosa, neste caso a eficiência de Murphree é indefinida.

3. No caso do cloro, cuja a transferência de massa é da fase líquida para fase gás, devido a alimentação de cloro superaquecido no quarto prato, a composição da fase líquida se aproxima de um líquido puro porém como a pressão de operação está bem abaixo da pressão de estocagem a temperatura do líquido está acima da temperatura de bolha e para o cloro neste caso a eficiência de Murphree também é indefinida.

Como se pode perceber, para o sistema objeto de estudo a utilização da eficiência de Murphree no simulador não leva resultados que possam refletir os dados de campo e principalmente a distância entre o ponto médio de operação da temperatura de topo com o valor do equilíbrio para a pressão de operação, sendo então a eficiência de vaporização a melhor opção para representar os efeitos térmicos.

3 – DESENVOLVIMENTO DA SIMULAÇÃO

3.1 – Software e Modelo Utilizado

Para a simulação do sistema do pre-resfriador de cloro foi utilizado o simulador comercial ASPEN Plus na sua versão 8.4.

Conforme as características dos fluidos, majoritariamente gás diatômico apolar (Cl_2 , N_2 , O_2 , H_2) e a fase líquida com baixa polaridade (Clorofórmio e Cloro) foi escolhido utilizar para a fase líquida o modelo termodinâmico NRTL e para a fase vapor a equação de estado de Peng-Robinson.

Devido a diferença acentuada entre os diâmetros das seções da coluna e a existência de uma chaminé em formato de chapéu chinês interligando as duas seções, foi escolhido representar o sistema através de blocos individuais para cada seção de modo a avaliar individualmente a hidráulica e eficiência das seções. Os detalhes dos blocos relacionados com os equipamentos principais estão descritos a seguir:

Seção de Retificação

BLOCO – RADFRAC

Número de Estágios – 4

Tipo de Cálculo – Equilibrium

Condensador e Reboiler – Não

Convergência do bloco – Standard

Fases Válidas – Líquido e Vapor

Tipo de Eficiência – Vaporization por estágio

Pressão – Fixada no topo

Configurada Tray Rating para avaliação hidráulica

Seção de Stripping

BLOCO – RADFRAC

Número de Estágios – 5

Tipo de Cálculo – Equilibrium

Condensador e Reboiler – Não

Convergência do bloco – Standard

Fases Válidas – Líquido e Vapor

Tipo de Eficiência – Vaporization por estágio

Configurada Tray Rating para avaliação hidráulica

Refervedor de Clorofórmio

BLOCO – FLASH2

Tipo de Flash – Pressão e Inlet Heat Stream

Pressão – Configurada 0 bar para representar perda de carga desprezível

Entrada de Calor – Esta corrente é gerada no bloco da plate coil

Fases Válidas – Líquido e Vapor

Plate Coil

BLOCO – HEATER

Tipo de Flash – Pressão e Fração de Vapor

Pressão – Configurada 0 bar para representar perda de carga desprezível

Fração de Vapor – Definida em 0 para representar a condensação total do vapor

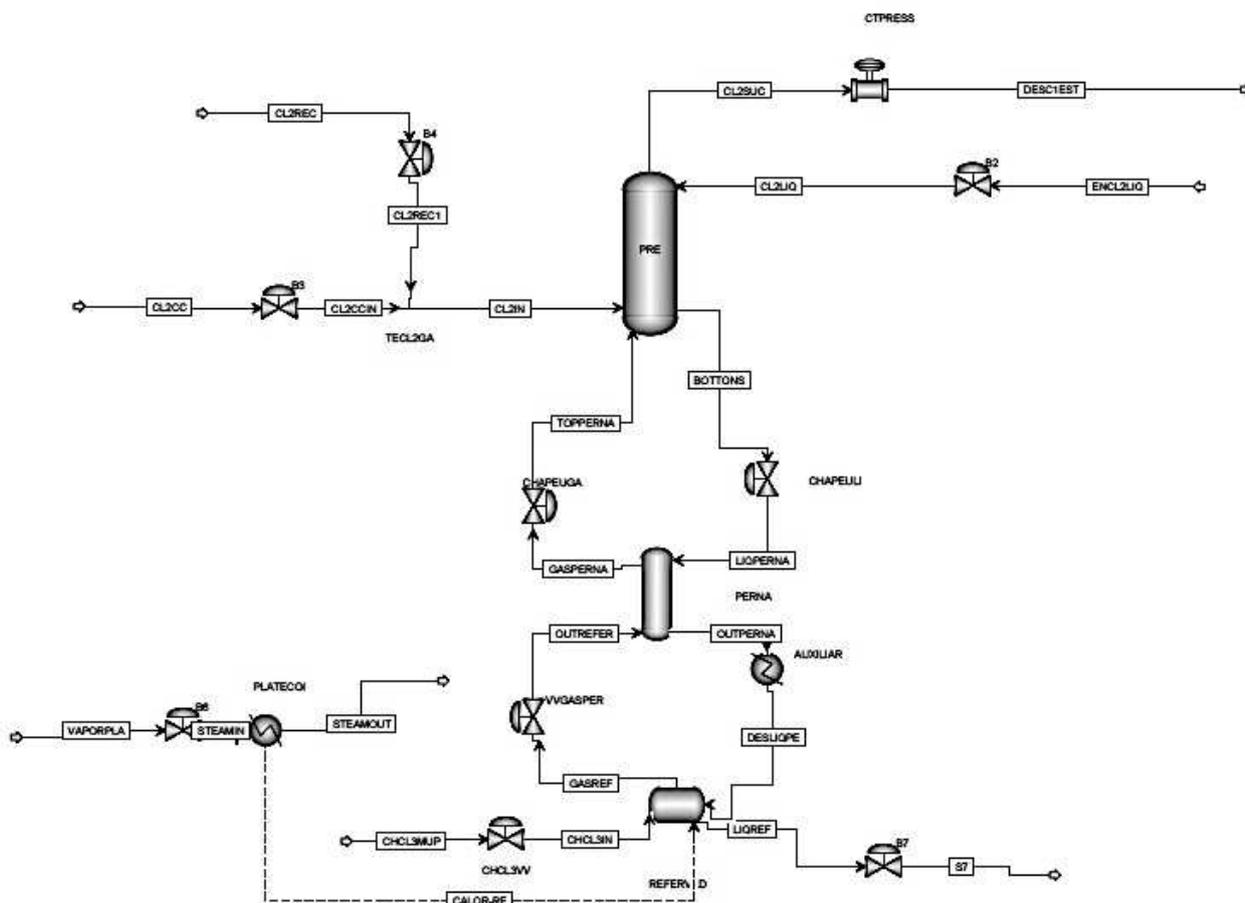
Fases Válidas – Líquido e Vapor

Com o intuito de possibilitar uma futura conversão da simulação estacionária em dinâmica, possibilitar a convergência adequada da simulação e também possibilitar a melhor representação dos dados de planta foram inseridos alguns blocos auxiliares que não têm relação direta com o equipamento existente, e não desempenham funções outras se não, computacionais.

Para avaliação dos parâmetro hidráulicos foi utilizado o pacote de avaliação pratos (tray rating) e alimentados os dados com as características físicas construtivas dos pratos, orifícios e downcomers para cada seção e utilizado o método de Kister e Haas por levar em consideração os parâmetros construtivos mais detalhados e resultar numa avaliação menos conservativa do que a utilizada pelos métodos de Fair.

Uma figura com o fluxograma de processo da simulação é apresentada na Figura 13 abaixo.

Figura 13 – Fluxograma simulação Pré-Resfriador de Cloro



3.2 – Método de Convergência

Existem dois modos de execução quando se utiliza uma simulação em ASPEN, o sequencial modular e o orientado por equações. No caso do orientado por equações todos os blocos são resolvidos simultaneamente com base nas equações. Para o sequencial modular, os blocos são responsáveis por determinar suas correntes de saída com base nas correntes de entrada.

O software está dotado de algoritmos que definem a ordem de execução dos blocos e identificam as corrente de reciclo e os laços que compõem a simulação de modo a resolve-los. A ordem em que esses cálculos são executados se chama sequência e caso a ordem definida automaticamente apresente dificuldades de convergência, uma sequência pode ser definida pelo usuário.

A sequência pode ser definida para todos os blocos da simulação ou apenas para uma parte da mesma que compreenda a resolução das correntes que representam laços na simulação.

Devido a grande quantidade de laços existentes no sistema estudado, para o sucesso da convergência da simulação foi necessária a criação de uma Sequência de convergência e a estipulação dos laços a serem resolvidos. Paralelo a isto também foi selecionado um algoritmo de convergência utilizando o método de Newton mais robusto e elevado o número de iterações máximas para convergência dos blocos individualmente.

Desta maneira, as configurações para convergência da simulação ficaram conforme descrito a seguir:

Correntes laço para convergência: Corrente de saída do topo da seção de Stripping, Corrente de saída de fundo da seção de Stripping e Corrente de retorno de gás do Refervedor.

A escolha das correntes laço foi realizada com base no fato de que estas correntes representam entrada de material e energia para os blocos da seção de retificação, stripping e refervedor e necessitam estar definidas para o passo inicial de convergência individual destes blocos. Além disso apresentam maior complexidade de composição, uma vez que para a seção de stripping e refervedor existe a presença de clorofórmio líquido e as condições de composição, pressão e temperatura destas correntes são determinantes na convergência dos mesmos.

Loop de Convergência: Para que, ao iniciar os cálculos de convergência todas as correntes de entrada estejam definidas e de modo a deixar o algoritmo mais leve, a sequência de convergência foi definida de maneira que antes de iniciar o loop de convergência que envolve os blocos que possuem intercâmbio de material e energia, todas os blocos independentes sejam calculados e tenha sua convergência concluída não sendo necessária uma nova etapa de cálculo. Estes blocos são todos relacionados as correntes de alimentação de cloro ao pré-resfriador, as válvulas auxiliares que estão fora do loop existentes para a exportação para a simulação dinâmica e o bloco que representa a condensação do vapor na plate coil.

Dentro do loop, a ordem de resolução foi definida de acordo com o sentido de fluxo do cloro através do sistema, ou seja, iniciando a resolução pela seção de retificação que é o ponto de alimentação do cloro gás e líquido, em seguida descendo à seção de stripping e então passando ao refervedor para uma nova etapa reiniciando na

seção de retificação, uma vez que este loop atinja a convergência é então calculado o ultimo bloco auxiliar que representa a válvula de dreno do refervedor. Entre um bloco principal e outro citado também se encontram os blocos auxiliares que precisam ser convergidos para as condições dos blocos principais de modo a não gerar erros nos cálculos.

Um screenshot da sequência de convergência pode ser verificado na Figura 14.

Figura 14 – Screenshot do algoritmo de Sequencia da simulação

Loop-return	Block type	Block
	Unit operation	B6
	Unit operation	PLATECOI
	Unit operation	B2
	Unit operation	B3
	Unit operation	B4
	Unit operation	CHCL3VV
	Unit operation	TECL2GA
Begin	Convergence	CV-1
	Unit operation	PRE
	Unit operation	CHAPEULI
	Unit operation	PERNA
	Unit operation	CHAPEUGA
	Unit operation	AUXPERNA
	Unit operation	REFERVED
	Unit operation	VVGASPER
Return to	Convergence	CV-1
	Unit operation	B7

3.3 – Ajuste aos Dados de Planta

Para validação da simulação e ajustar aos dados de planta foram levantados dados de campo referentes às variáveis de processo no ano de 2014 num intervalo de 1 ano coletados a cada 5 minutos de acordo com a indicação no painel de controle. Durante a avaliação dos dados foi identificado que alguns instrumentos não

apresentavam valores confiáveis, para estes casos foi realizada recalibração e o intervalo de dados utilizado foi reduzido.

A partir da massa de dados foi determinada a média horária para os valores para então ser realizada a avaliação.

Uma vez que não é realizada análise da composição das correntes de saída numa frequência em que se possa avaliar a resposta da eficiência da coluna foi adotado como parâmetro para validação e ajuste as temperaturas médias da corrente de topo da seção de retificação, da temperatura do líquido no primeiro prato da seção de stripping e da corrente de líquido no fundo da stripping.

Os parâmetros construtivos do pré-resfriador e refeedor foram todos incluídos nas entradas de dados dos blocos e estabelecidos 3 Design-Specs na simulação de modo a determinar a eficiência de vaporização para as seções de retificação e stripping que atendem à média dos dados como uma tolerância de $\pm 1^\circ\text{C}$, para a vazão média de alimentação de líquido especificada.

Devido a utilização de valores de eficiência de prato menores que 1, a corrente de saída do fundo da seção de stripping não se encontra em equilíbrio. Este fato leva a uma inconsistência na etapa de cálculo do refeedor resultando em uma resposta que não tem sentido fisicamente. Para contornar esta situação foi adicionado um bloco auxiliar do tipo HEATER entre os blocos que representam a seção de stripping e o refeedor. Este bloco auxiliar consiste em um trocador de calor, porém com especificações de perda de carga e variação de temperatura nulas, de modo que sua função é apenas para que haja o cálculo do flash indicando a proporção entre as fases e a corrente possa entrar em equilíbrio no bloco seguinte.

Outro ponto a ser ajustado na simulação é a presença do clorofórmio no refeedor. Uma vez que a adição é realizada antes da partida do equipamento e sua reposição é feita em bateladas, base a condições das análises realizadas no processo, a presença de uma corrente contínua, mesmo que com vazão mínima para o refeedor não refletiria as condições reais do sistema. Desta maneira, quando da definição da correntes utilizadas no laço para convergência da simulação, foi definida como especificação inicial na corrente de fundo entre a seção de stripping e o refeedor e também na corrente de gás de retorno do refeedor a seção de stripping, que a composição apresentada era de clorofórmio puro, desta forma se efetua a adição do componente nas correntes da simulação na primeira iteração e nas seguintes o componente vai sendo distribuído entre as fases e estágios de acordo com as

características do equilíbrio, assim também se pode medir a intensidade das perdas para a corrente de topo.

3.4- Análise de Sensibilidade

Para avaliação da resposta do modelo às interferências nas variáveis chave do processo e também a avaliação dos limites hidráulicos da coluna foi realizada uma análise de sensibilidade, onde a simulação principal era convergida de acordo com os dados médios levantados e através da manipulação das variáveis chave de alimentação as respostas dos parâmetros de interesse foram avaliadas. Na utilização do pacote de análise de sensibilidade do ASPEN foi separado em três casos de análises de modo a otimizar o esforço computacional e também a tabulação dos dados, foi realizada uma análise referente aos parâmetros hidráulicos, uma referente ao desempenho térmico da coluna e outro referente a separação dos componentes, a análise referente aos parâmetros hidráulicos foi realizada tanto para seção de retificação quanto para seção de stripping. A Tabela 4, apresenta a estruturação dos parâmetros da análise de sensibilidade realizada.

Tabela 4 – Parâmetros para Análise de Sensibilidade

Variável Manipulada	Sensibilidade	Variável Medida
Temperatura das Correntes de Alimentação Vazão de Alimentação de Líquido Carga Térmica para Refervedor	Hidráulica	Perda de Carga na seção
		% de Nível do Downcomer
		Tempo de Residência no Downcomer
		% de Inundação
	Desempenho	Temperatura da corrente de Topo
		Temperatura da corrente de Fundo
		Temperatura do Refervedor
		Vazão de líquido na Saída do Refervedor
	Separação	Composição da corrente de topo
		Composição da corrente de fundo

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos e suas respectivas discussões.

Apresenta-se os resultados da simulação e a análise de sensibilidade e uma comparação com os dados de planta, bem como a discussão sobre a influência das variáveis chave na resposta da coluna e a avaliação hidráulica segundo os parâmetros calculados, abordando os limites e o diagnóstico referente a instabilidade na coluna.

4.1 – Ajuste aos dados de Planta

Para o ajuste dos dados de planta foi elaborado um caso base para a simulação com os dados médios levantados da planta. Os dados de entrada foram definidos com os valores dos dados médio de planta conforme a tabela abaixo:

Tabela 5 – Dados de entrada simulação caso base

Corrente	Variável	Caso Base	Valor Médio	Projeto
Cloro Gás da Casa de Células	Vazão	100%	85%	87%
	Temperatura	89%	91%	82%
	Pressão	62.8%	62.8%	62.8%
Alimentação de Cloro Líquido	Vazão	90%	67%	70%
	Temperatura	3%	10%	78%
	Pressão	25%	50%	164%
Vapor para o Refervedor	Vazão	42%	6%	53%
	Temperatura	98%	48%	60%
	Pressão	60%	60%	60%
Cloro Gás Reciclo do Compressor	Vazão	19%	42%	26%
	Temperatura	100%	84%	10%
	Pressão	100%	100%	14%

Pelo fato do sistema estar acoplado à sucção de um compressor centrífugo a pressão no topo do equipamento é mantida constante, ficando pressão do refervedor em função da perda de carga ao longo das seções, este valor foi definido como parâmetro de entrada no bloco correspondente a seção de retificação. Outra característica que o fato do pré-resfriador estar acoplado à sucção do compressor é que a vazão pelo topo é constante. Este parâmetro não foi definido e ficou a cargo do balanço de massas da

simulação. O valor de saída simulação para o caso base apresentou uma diferença 6% em relação aos dados da planta.

Para o ajuste da eficiência dos pratos da coluna foi usada a rotina de Design Spec do simulador, fixando a temperatura dos pratos chave e variando a eficiência de vaporização. Os resultados se encontram na Tabela 6:

Tabela 6 – Ajuste Eficiência de Vaporização dos Pratos

Variável	Valor Inicial	Valor Final
Eficiência 1° prato	1	0.73028
Temperatura 1° prato	-3%	8%
Eficiência 4° prato	1	0.897305
Temperatura 4° prato	12%	15%
Eficiência Perna	0.8	0.50562
Temperatura da Perna	25%	37%

Para efeito de verificação foi avaliada a utilização da eficiência de Murphree, porém não houve alteração no valor da temperatura do estágio, desta forma não validando com o dado da planta.

Os valores encontrados de eficiência de vaporização estão coerentes com valores da literatura para pratos perfurados em sistemas a vácuo que podem ser encontrados em (FAIR, J.R.;1997). Evidentemente que a eficiência do prato varia de acordo com as vazões e regime de escoamento, porém para um valor médio e consoante com dados de literatura se mostra adequado.

A distribuição de massa também foi avaliada, porém como não há dados de análise disponíveis em uma frequência adequada para validação do modelo, é possível avaliar a consistência com os fenômenos físicos observados e a sensibilidade do modelo à variações em parâmetros de entrada que a influencia na transferência de massa seriam esperados. A Tabela 7 traz os dados da distribuição dos componentes para o caso base. Os resultados mostram que o modelo prevê uma distribuição aderente com o esperado e também corrobora com algumas observações de campo onde a tendência da umidade na corrente de cloro gasoso é migrar para o refeedor juntamente com o clorofórmio e a tricloroamina.

Tabela 7 – Distribuição da composição caso base em % m/m

Componente	Alimentação	Topo	Fundo
Cloro	96%	96,6%	89,1%
Clorofórmio	0,0000%	0,00%	0,13%
Tricloroamina	0,003%	0,000027%	10,64%
Água	0,001%	0,0%	0,13%

Apesar de ter apresentado uma distribuição consistente com os dados, o modelo apresentou pouca sensibilidade em relação às variações nos parâmetros de entrada no que concerne a transferência de massas. Credita-se este fato ao uso do bloco no modo de equilíbrio e com o uso de uma eficiência geral de prato. Para a determinação mais rigorosa da separação dos componentes seria válido empregar o cálculo no modo rate-based, que utiliza os modelos de transferências de massa. É importante ressaltar que a utilização de tais modelos eleva o esforço computacional e para um sistema com correntes laço pode inviabilizar o uso prático da simulação, uma vez que no modo de equilíbrio o tempo de execução já se encontra bastante elevado.

A Tabela 7 também nos mostra que o artifício utilizado para prever a presença de clorofórmio no sistema foi efetivo. Porém analisando a distribuição de composição sinaliza no sentido na necessidade de mais estágios de separação na coluna de modo a que se reduza as vazões de cloro que chegam até a seção de stripping, possibilitando que segundo a concepção do projeto haja apenas clorofórmio e tricloroamina no último prato.

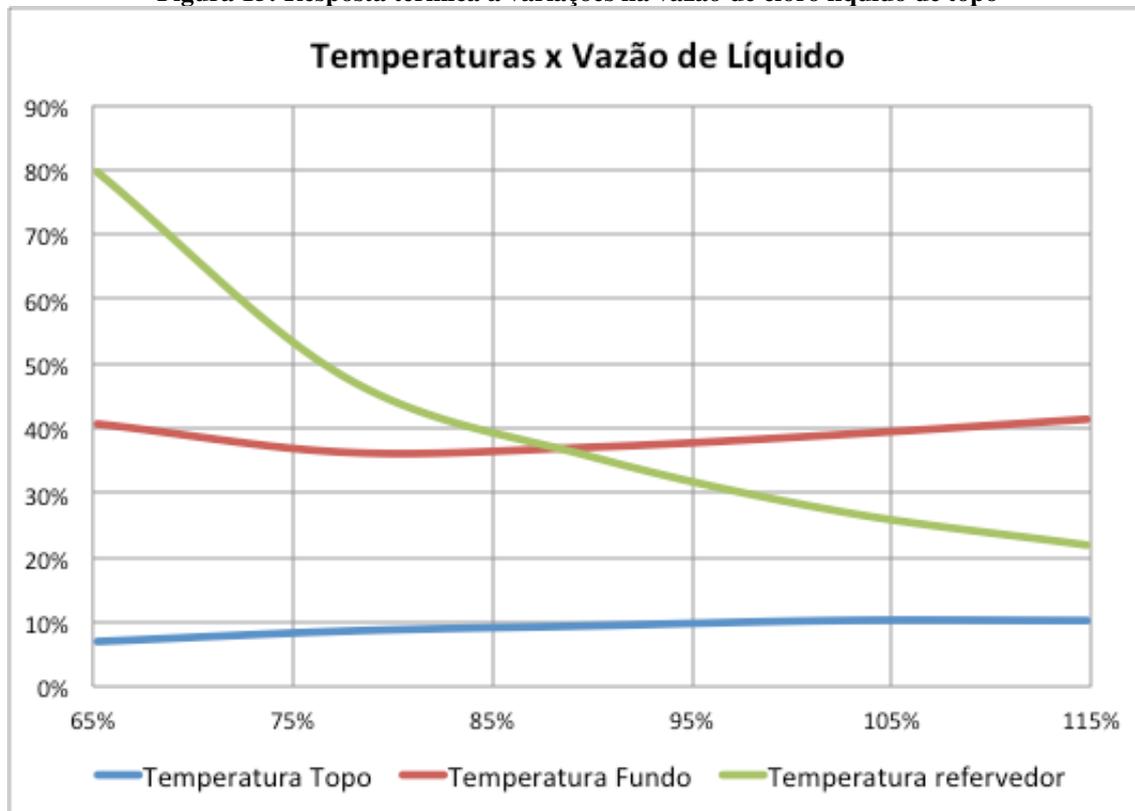
4.2 – Influência das Variações em dados de entrada na resposta térmica da Coluna

Foi avaliada a resposta das temperaturas nos pratos chave da coluna, que estão sujeitos ou a malha de controle de temperatura ou ao acompanhamento do operador com interferência nas correntes de entrada para realização de ajuste de parâmetro. Os pratos identificados como chave foram o toopo do pré-resfriador, o quinto prato da seção de stripping e o refervedor de clorofórmio. As variáveis manipuladas para controle ou ajuste da temperatura nesses pratos são a vazão de líquido pelo topo e carga térmica para o refervedor, outra variável que não é manipulada na planta industrial porém pode interferir nestes parâmetros é a temperatura de cloro líquido na alimentação.

A faixa de valores escolhidos para a realização da avaliação foi determinada com base nas variações normais de campo, exceto pelo valor mínimo da vazão de cloro

líquido na alimentação que, segundo os dados da simulação para valores abaixo de 65% o quarto estágio da seção de retificação e, por consequência, toda a seção de stripping, se encontram isentos de líquido.

Figura 15: Resposta térmica à variações na vazão de cloro líquido de topo



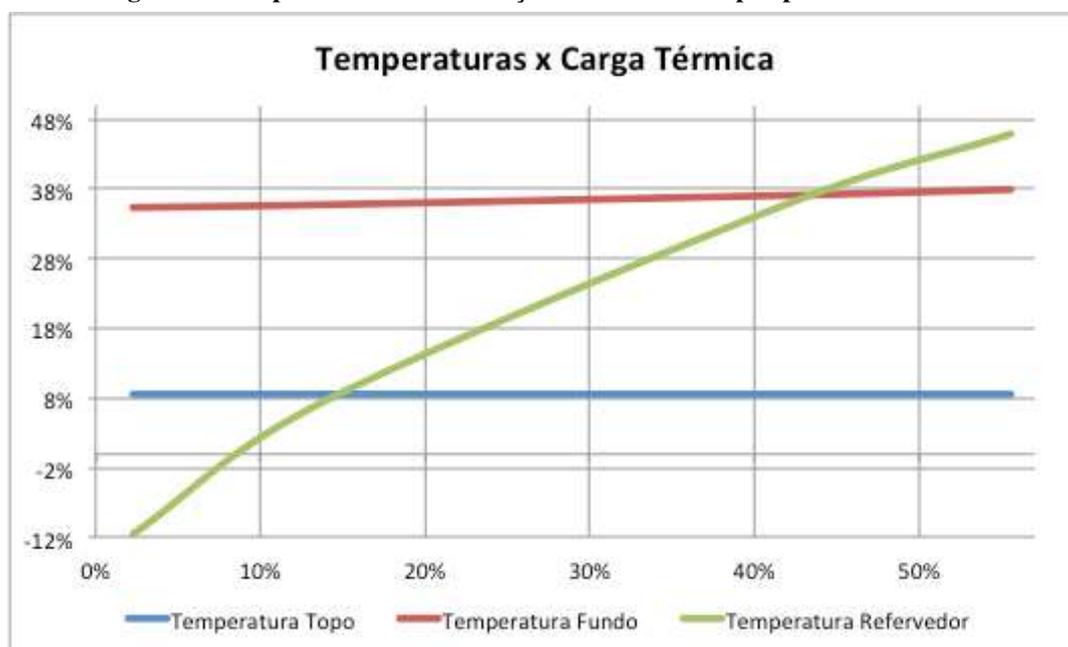
O gráfico permite verificar que o modelo possui uma resposta mais sensível à variação na vazão de alimentação de líquido pelo topo, localizada na seção inferior da coluna, tanto no ultimo prato quanto na temperatura do refervedor mantida a carga térmica constante. A análise destes dados demonstra uma tendência e em conjunto com a avaliação hidráulica sinaliza as causas da instabilidade na operação do sistema.

Na seção de retificação a carga de líquido é bastante inferior a de gás e para a acomodação do volume ascendente de gás necessita de um diâmetro maior de modo a não inundar a seção, porém resulta numa redução do parâmetro vazão de líquido por comprimento do vertedouro, o que significa menores níveis sobre o prato e por consequência baixa distribuição de líquido e pouco tempo de contato entre líquido e gás, diminuindo a troca térmica no prato. Ao analisar a tendência de temperatura se verifica que ao elevar a vazão de cloro para a coluna o prato superior tende a elevar a temperatura, esta tendência será real até a inundação, quando iniciará a redução, da mesma maneira quando se reduz a vazão a temperatura de topo reduz por um melhor

contato gás líquido pois eleva os tempos de residência, porém ao efetuar mais um redução a coluna irá secar e a temperatura se elevará com maior velocidade. Neste ponto é importante verificar a temperatura do quinto prato da seção de stripping, que possui um ponto de mínimo no valor de 75%, isto indica que, ao reduzir deste valor se inicia a redução da chegada de cloro líquido até o fundo da coluna aquecendo o prato e ao mesmo tempo quando se eleva muito a vazão os tempos de residência não são suficientes para uma boa troca.

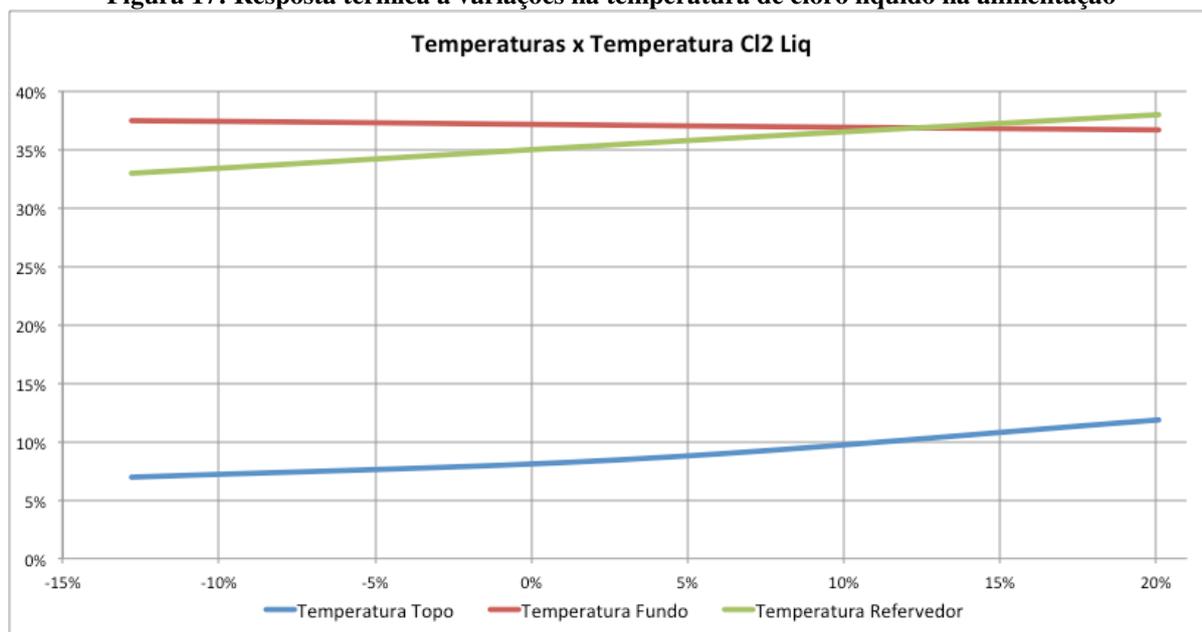
O refeedor por sua vez possui uma resposta linear reduzindo a temperatura a cada volume maior de líquido que chega até ele. Analisando em conjunto com a Figura 16, da resposta das temperaturas à variação na carga térmica do refeedor, mantida a vazão de cloro líquido no valor do caso base, se nota uma maior sensibilidade do modelo do refeedor em relação às variações, porém com a limitação da temperatura em 10%, que seria abaixo do desejado pelo projeto, indicando uma limitação térmica neste equipamento. Se verifica também a baixa sensibilidade dos outros parâmetros a variação na carga térmica. Se atribui a isso os valores mais elevados de vazão que chegam até o quinto prato e no caso da temperatura de topo, volumes de gás muito mais elevados nessa seção.

Figura 16: Resposta térmica à variações na vazão de vapor para o refeedor



A análise da Figura 17 mostra que se fosse desejada uma variação na temperatura do cloro líquido de alimentação a influência na temperatura de topo seria pequena, sendo apenas mais sensível quando da elevação da temperatura e não do seu subresfriamento. As outras variáveis pouco sofrem influência de variações na temperatura do cloro líquido na alimentação.

Figura 17: Resposta térmica à variações na temperatura de cloro líquido na alimentação



4.3 – Avaliação dos Parâmetro Hidráulicos

A avaliação dos parâmetros hidráulicos foi realizada para ambas seções da coluna. Com o intuito de reduzir o esforço computacional e avaliar a influência individual de cada uma das variáveis, foi realizada apenas a variação de um parâmetro enquanto os outros eram mantidos no valor do caso base. Os gráficos com os resultados dos parâmetros foram construídos com os valores máximos para cada seção, independentemente do prato que apresentasse o valor, pois uma vez ocorrida a instabilidade esta tende a se propagar para os outros pratos.

Conforme pode ser visto na Figura 12 é verificada uma instabilidade maior na seção de stripping, os resultados da simulação corroboram com esta observação conforme será abordado na análise individual de cada parâmetro.

A análise dos resultados mostrou muito boa consistência com os dados de planta no sentido de que os resultados dos parâmetros hidráulicos são consistentes com as variações observadas na planta a instabilidade na operação da coluna. A predição da

perda de carga total para as seções tanto para o caso base, quanto para as variações realizadas está muito próximo dos dados de planta médios na ordem de 10% a 20% de precisão, sendo adequado para uma avaliação desta natureza.

4.3.1 – Inundação

A avaliação do fator de inundação em função da vazão de cloro líquido pelo topo mostra dois comportamentos e faixas de operação diferenciados entre as duas seções. Conforme citado no desenvolvimento do assunto, a faixa recomendada de operação do fator de inundação é entre 70% e 90% para haver uma margem em relação à oscilações do processo, em colunas otimizadas para sua máxima capacidade este ponto pode chegar a 95%, conforme citado em literatura.

Podemos verificar que para a seção de retificação este valor está presente em toda a faixa, podendo ser um ponto de atenção o valor mínimo para que não ocorra gotejamento, porém a análise dos dados de perda de carga real não apresenta indícios deste problema, sendo esperada uma operação estável da seção.

Figura 18: Fator de inundação % em função da variação da vazão de cloro líquido de alimentação



No caso da seção de stripping pode se ver que para o caso base o valor do fator de inundação é próximo a 100% indicando condição de inundação incipiente ou inundação já estabelecida. Considerando que o método utilizado foi o de Kister e Haas, a probabilidade da inundação já estar estabelecida é maior. Outro fato que chama a atenção é que para valores de vazão de alimentação de cloro líquido em 65% o fator de inundação reduz até valores de 30%, que neste caso indica a ocorrência do gotejamento incipiente, a depender da carga térmica no refeedor.

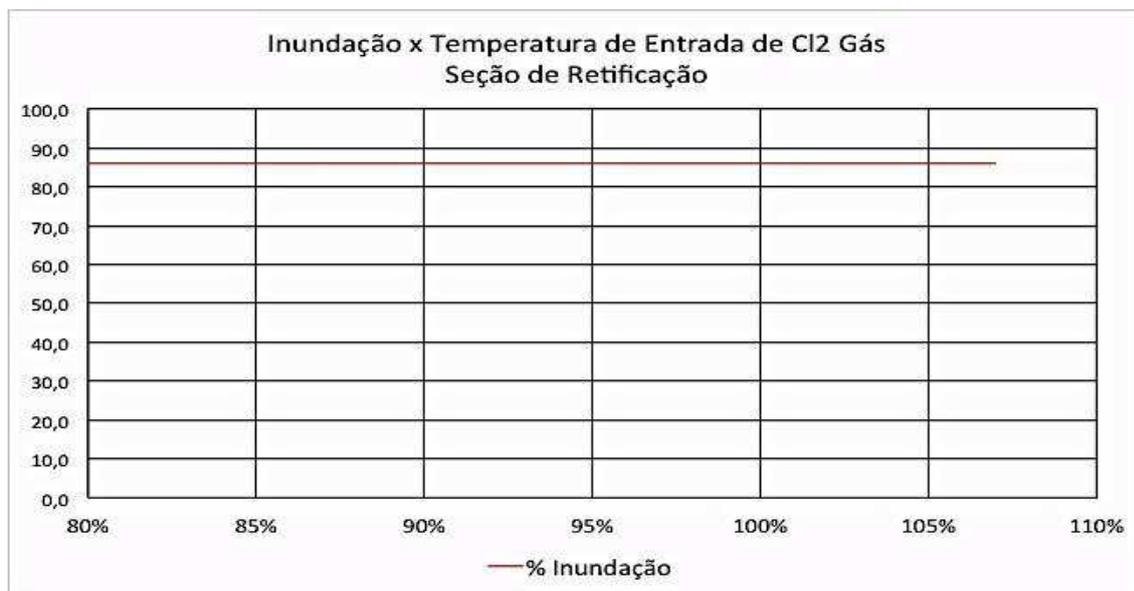
Este parâmetro pode indicar uma limitação na capacidade de escoamento de líquido pela seção, porém a análise dos outros parâmetros se faz necessária para uma conclusão neste sentido.

Figura 19: Fator de inundação % em função da variação da vazão de cloro líquido de alimentação



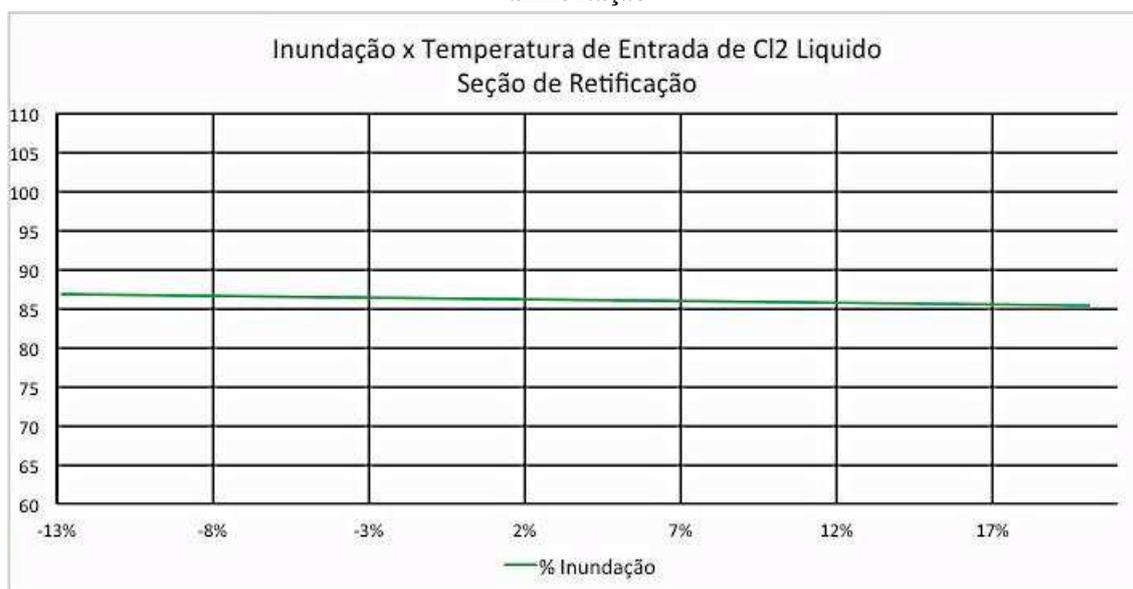
Mais uma vez, se observa um perfil de comportamento diferenciado entre as seção de retificação e stripping. A variação na temperatura de alimentação de cloro gás e líquido não possui qualquer influência no fator de inundação para esta seção.

Figura 20: Fator de inundação % em função da variação da temperatura de cloro gás de alimentação



Conforme pode ser verificado nas Figuras 20 e 21. Este fato pode ser atribuído a margem hidráulica bem estabelecida na coluna e operação no regime de spray, onde a variação na carga de líquido terá menor influência.

Figura 21: Fator de inundação % em função da variação da temperatura de cloro líquido de alimentação



Para seção de stripping verifica-se um perfil diferenciado, sendo este fator afetado pela variação na temperatura de entrada. Devido a maior evaporação a medida que a temperatura do cloro aumenta, menos líquido desce até esta seção, diminuindo a

carga hidráulica na mesma. Mais uma vez análise aponta no sentido de limitação no escoamento de líquido desta seção.

Figura 22: Fator de inundação% em função da variação da temperatura de cloro gás de alimentação

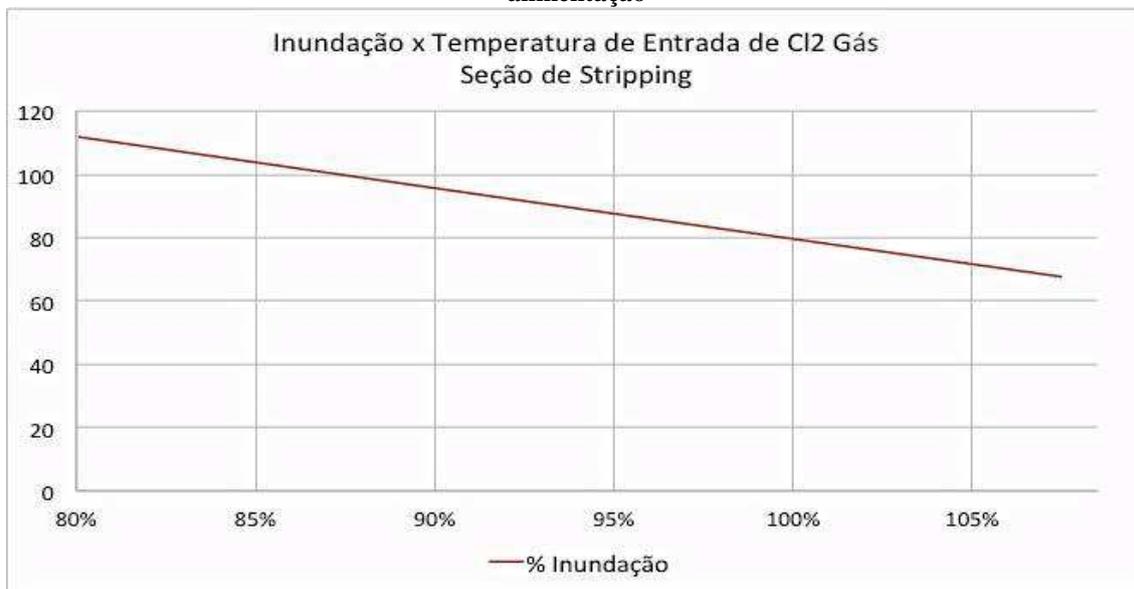
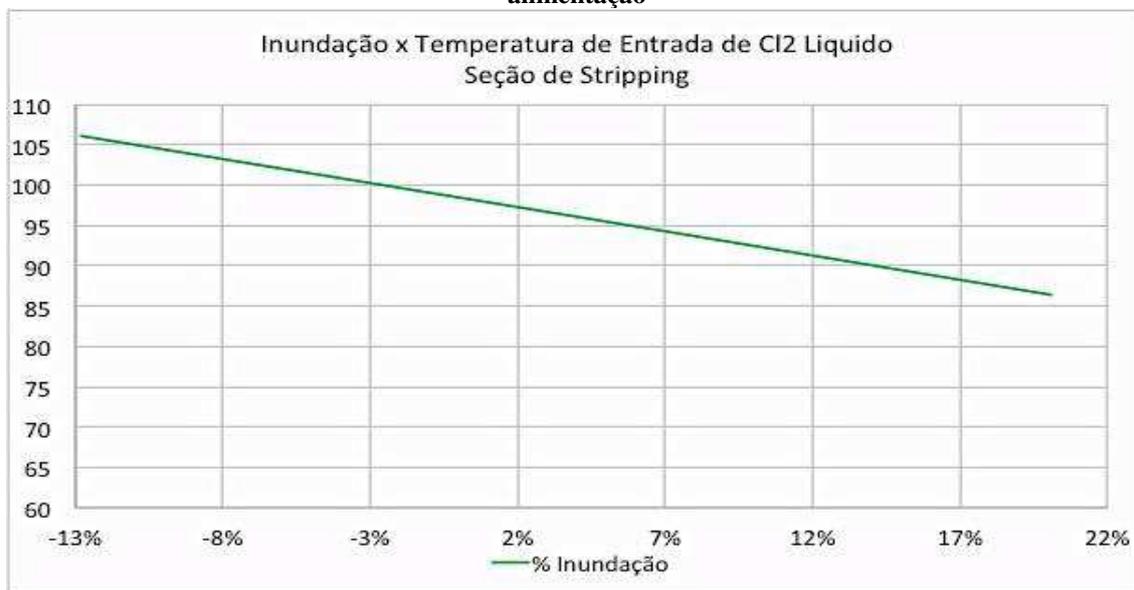


Figura 23: Fator de inundação% em função da variação da temperatura de cloro líquido de alimentação



Em relação a variação do fator de inundação em função da carga térmica do refeedor não se observa qualquer influência em ambas seções. Este fato também corrobora com a limitação hidráulica da seção de stripping e sinaliza que pouco vapor gerado no refeedor chega até a seção de retificação, uma vez que por haver uma quantidade de líquido excessiva todo o vapor é condensado nesta seção.

Figura 24: Fator de inundação % em função da variação da carga térmica no refeedor



Figura 25: Fator de inundação % em função da variação da carga térmica no refeedor



4.3.2 – Nível do Downcomer e Tempo de Residência

O nível do downcomer é o parâmetro que avalia a capacidade de escoar líquido pela coluna e é um bom indicativo da estabilidade hidráulica e do mecanismo de inundação, caso este esteja presente.

Na avaliação para a seção de retificação não é percebido nenhuma influência significativa na variação do nível do downcomer em função da variação de nenhum dos parâmetros, indicando que há folga hidráulica e que o nível é regido principalmente pelo selo formado na saída do downcomer abaixo da saia.

Figura 26: Nível no downcomer % em função da variação da vazão de líquido de alimentação



Figura 27: Nível no downcomer % em função da variação da temperatura de cloro gás

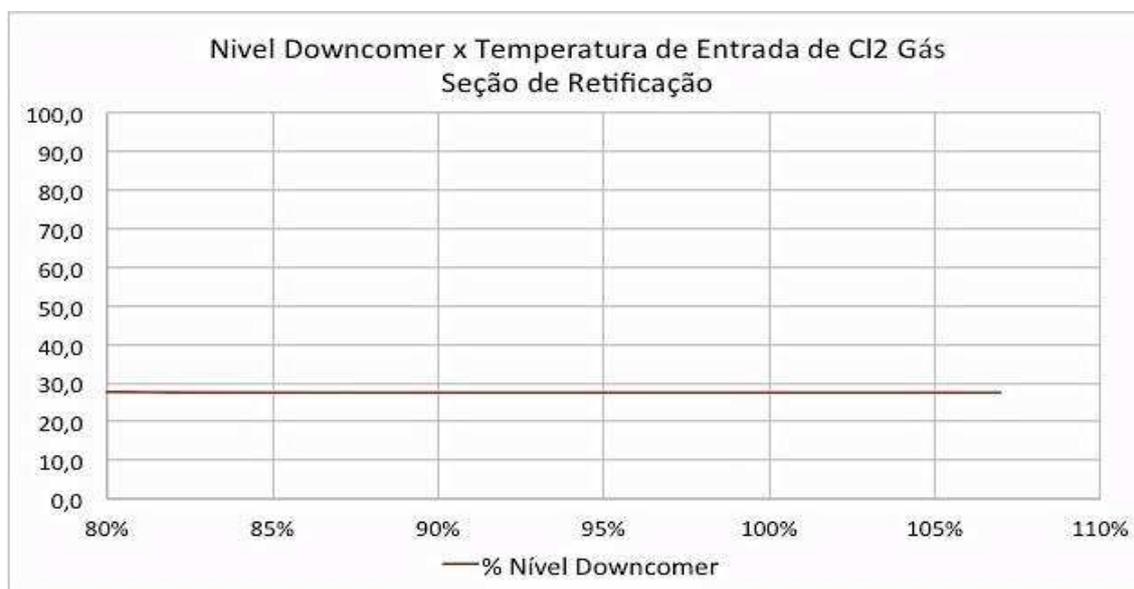


Figura 28: Nível no downcomer % em função da variação da temperatura de líquido

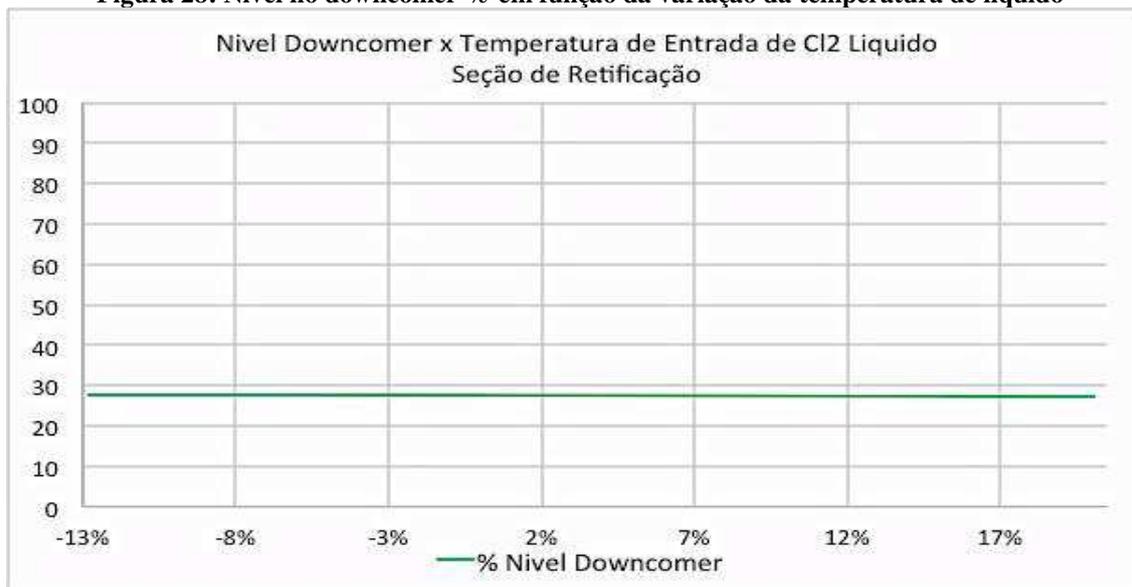
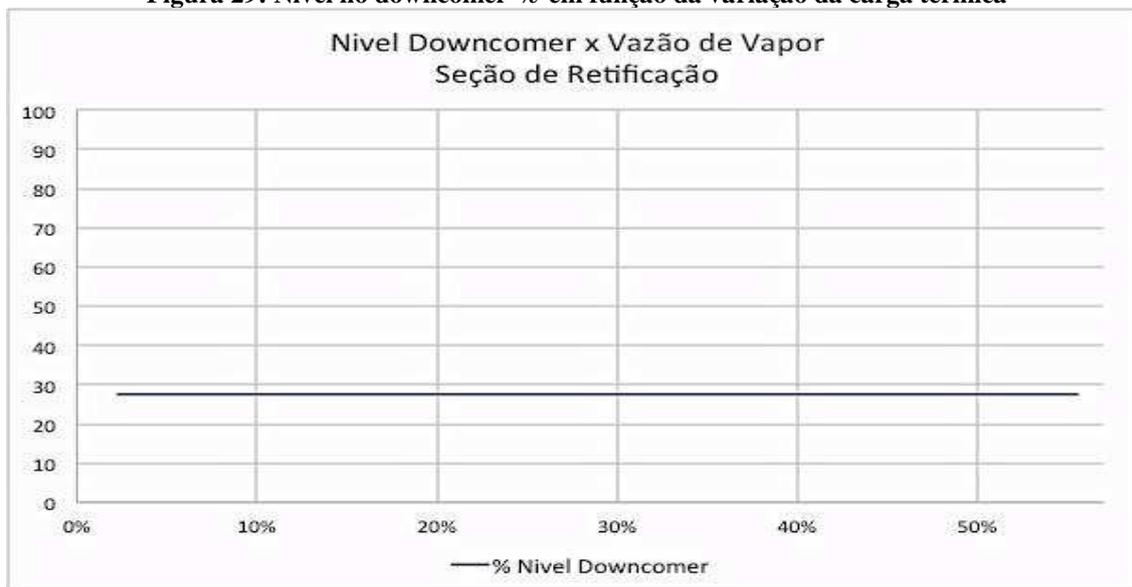


Figura 29: Nível no downcomer % em função da variação da carga térmica



Em relação a seção de stripping o comportamento é diferenciado em relação à retificação. Segundo a prática de projeto o nível do downcomer deve estar em torno de 50% de modo a propiciar espaço suficiente para desprendimento do gás, valores acima deste valor podem levar à instabilidade e inundação por excesso de líquido.

Ao avaliar os resultados do nível do downcomer para o caso base, o valor é de 75% nível, com um incremento de vazão de 10% atinge 100% de nível inundando o prato superior.

Figura 30: Nível no downcomer % em função da variação da vazão de líquido de alimentação



Prosseguindo a análise é possível verificar que o parâmetro temperatura tem forte influência na medida em que representa uma variação no fluxo de líquido para a seção. Pode-se atribuir a maior influência da temperatura de alimentação do gás devido ao fato da alimentação estar localizada no último prato da seção de retificação e qualquer vaporização reduzida acarreta no fluxo de mais líquido para a seção.

Percebe-se claramente que há uma limitação hidráulica no downcomer reduzindo a capacidade da seção de acomodar o líquido proveniente da seção de retificação. Um fato que reforça esta constatação é que segundo as práticas de projeto para colunas a área do downcomer como fração da área total da torre deve estar em torno de 10 a 12%, para a seção de retificação este valor é de 5,2%. Apesar do diâmetro reduzido da coluna, levando a uma menor margem de manobra para acomodação dos internos, este fator fatalmente influenciou na performance do equipamento.

Figura 31: Nível no downcomer % em função da variação da temperatura de cloro gás



O nível no downcomer não apresentou qualquer variação em função da carga térmica do refeedor, este fato pode ser atribuído a limitação na carga térmica e a baixa vazão de vapor gerado dentro do refeedor.

Figura 32: Nível no downcomer % em função da variação da temperatura de líquido

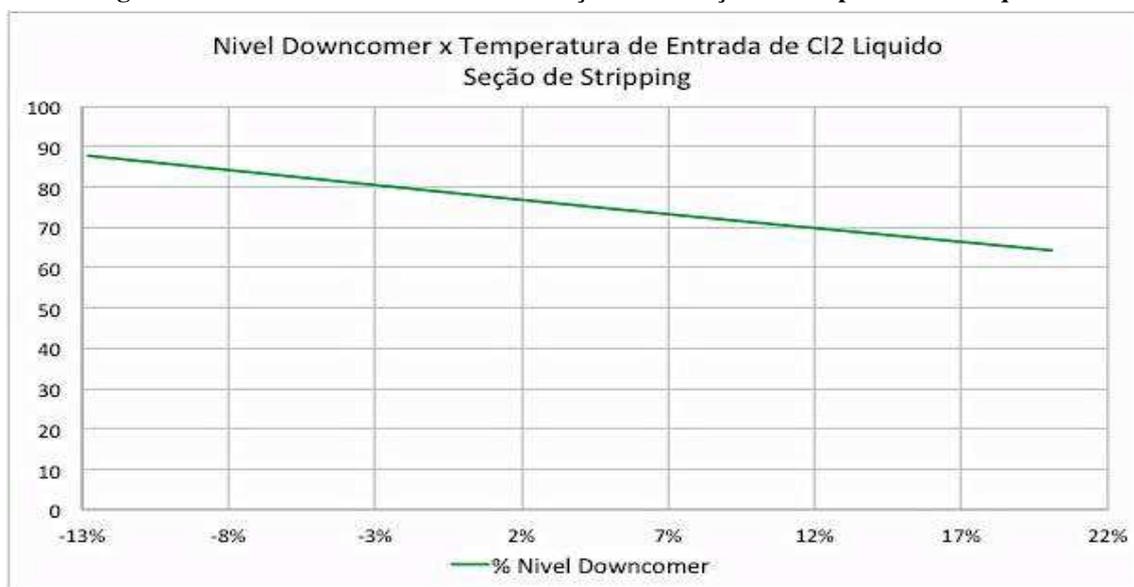
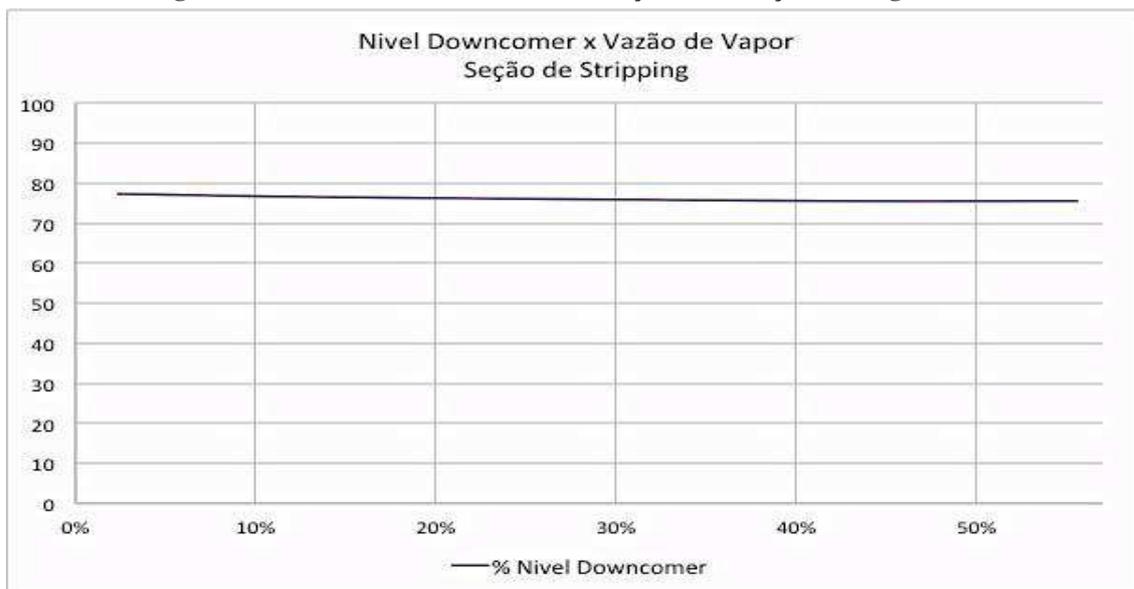


Figura 33: Nível no downcomer % em função da variação da carga térmica



O tempo de residência no downcomer é uma medida se há espaço suficiente entre pratos de acordo com a vazão de líquido para o desprendimento do gás da fase líquida, baixos tempos de residência levam a estrangulamento do downcomer e inundação. Ambas a seções apresentam tempo de residência no downcomer acima do mínimo recomendado. O único parâmetro que demonstrou afetar os valores do tempo de residência foi a vazão de líquido na alimentação. Em relação a seção de retificação os tempos estão sempre acima de 25 segundos. Já para a seção de stripping os valores atingem 4 segundos no pior caso, que está acima dos 3 segundos mínimos recomendados para sistemas com pouca ou nenhuma formação de espuma, porém devido a precisão dos cálculos pode indicar uma condição limitante uma vez que o downcomer apresenta tamanho reduzido. Para a elevação deste parâmetro, na impossibilidade de reduzir as vazões de líquido, a solução é o aumento do espaçamento entre pratos, o que contribuiria também na eficiência de separação da seção. As Figuras 34 e 35 apresentam a variação no tempo de residência em função da vazão de líquido. O restante dos gráficos foi omitido pois não apresentavam variação diferente da existente no caso base.

Figura 34: Tempo de residência no downcomer em função da variação da vazão de líquido de alimentação



Figura 35: Tempo de residência no downcomer em função da variação da vazão de líquido de alimentação



4.3.3 – Perda de Carga

Dentre os parâmetros hidráulicos da coluna, a perda de carga no sistema atual é o único que pode ser medido. A avaliação deste parâmetro indica também a adequação da simulação à representação dos dados de planta. Para o caso base o valor médio da perda de carga na seção de retificação é de 33% da faixa de operação e para a seção de

stripping de 59% da faixa de operação. Os valores da simulação ficaram próximos dos valores de campo dentro da precisão envolvida nestes cálculos.

Mais do que a medida da adequação do modelo da simulação ao estudo de caso, o cálculo da perda de carga traz um indicativo das resistências encontradas pelo gás em vencer a coluna e também a estabilidade da operação.

Os resultados mostram que a única variável que afetou a perda de carga na seção de retificação de forma significativa foi a vazão de líquido na alimentação. Este resultado consolida a avaliação da estabilidade hidráulica da seção e do regime de spray bem desenvolvido na retificação. As oscilações na vazão decorrente dos ajustes realizados na tentativa de estabilizar a seção de stripping podem levar a distúrbios, porém apenas em casos limites levam a instabilidade nesta parte da coluna.

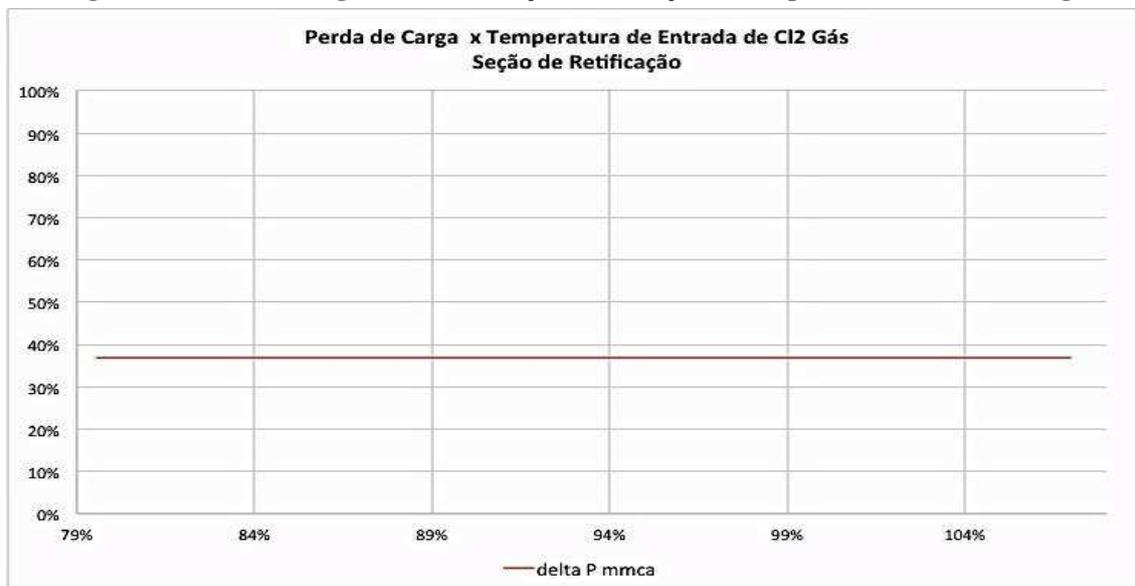
Figura 36: Perda de carga mmca em função da variação da vazão de líquido de alimentação



Figura 37: Perda de carga mmca em função da variação da temperatura de entrada de líquido



Figura 38: Perda de carga mmca em função da variação da temperatura de entrada de gás



Na seção de stripping, da mesma maneira que nos demais parâmetros, o comportamento foi diferente em relação a seção de retificação. A única variável que não mostrou afetar a perda de carga na seção foi a carga térmica no refervedor, este fato difere um pouco da experiência de campo, porém pode ser atribuída às limitações do modelo e pela avaliação ter sido realizada com os demais parâmetros fixados. Em relação às outras variáveis, mais uma vez o resultado aponta na direção da limitação

hidráulica pela capacidade de escoamento de líquido. Devido a perda de carga da seção de retificação, a seção de stripping opera mais próximo da pressão atmosférica e perdas de carga mais elevadas são esperadas. Porém, para os valores observados em campo e os calculados, a perda de carga por prato supera a região de instabilidade, levando a pulsação. Outro fator importante de ser observado é a redução acentuada na perda de carga com a redução da vazão de alimentação de cloro líquido, levando para a zona de operação estável para valores abaixo de 75% da vazão de cloro.

Figura 39: Perda de carga mmca em função da variação da vazão de líquido de alimentação



As demais variáveis estão consonantes com as avaliações dos demais parâmetros e as temperaturas na seção de retificação afetam diretamente a seção de stripping devido a geração de maior fluxo descendente na coluna.

Figura 40: Perda de carga mmca em função da variação da temperatura de entrada de gás

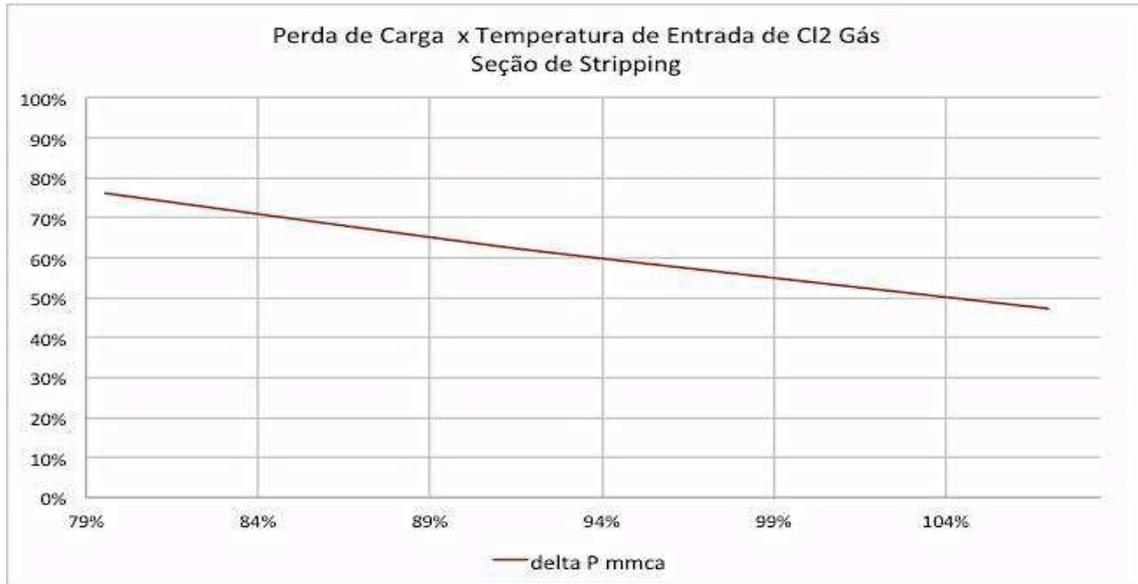


Figura 41: Perda de carga mmca em função da variação da temperatura de entrada de líquido

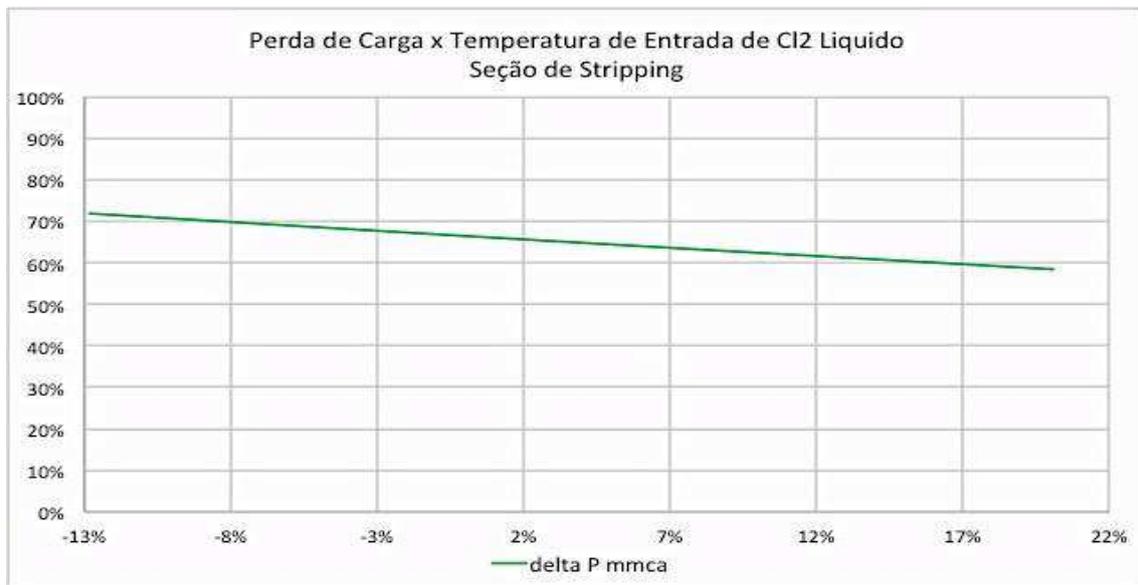
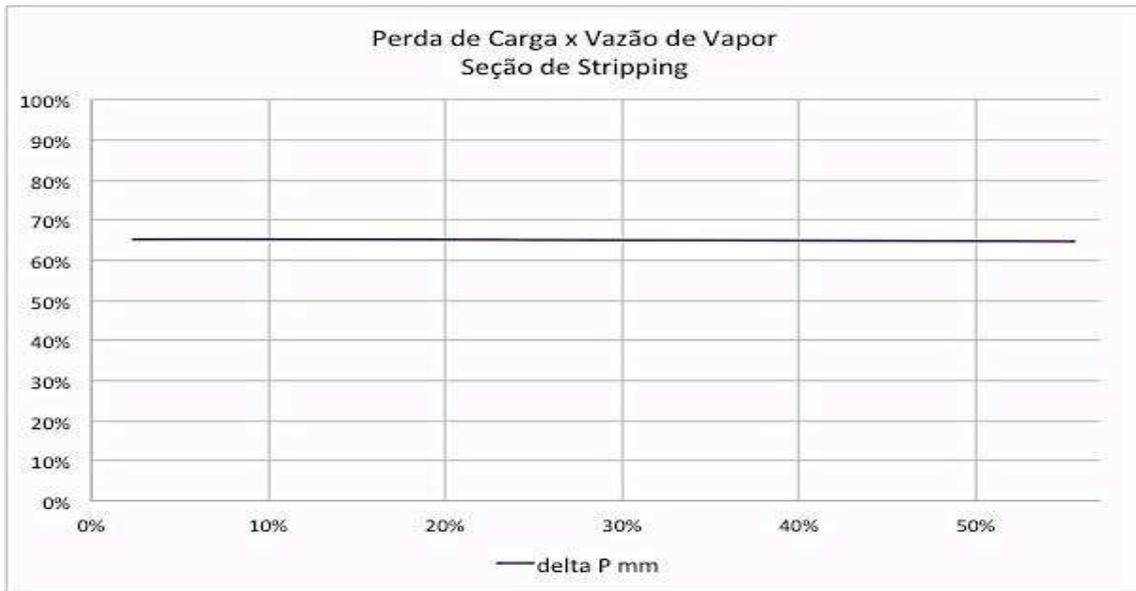


Figura 42: Perda de carga mmca em função da variação da vazão de vapor

5 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados evidenciados pode-se sumarizar as conclusões a seguir:

1. O modelo e a simulação utilizada atendem de forma satisfatória para a reprodução do caso sob estudo e pode ser utilizada como ferramenta para o diagnóstico operacional.
2. O pré-resfriador cumpre sua função na remoção de impurezas pesadas do cloro gás, levando para a seção inferior da coluna para destruição térmica, mesmo com a operação instável.
3. A operação do equipamento pode apresentar instabilidade ocasionada por uma limitação hidráulica na seção de stripping, levando a capacidade reduzida de escoamento de líquido entre os estágios.
4. Ha indícios que um número maior de estágios na seção de stripping seria necessário para uma melhor separação dos componentes.
5. O limite hidráulico na seção de stripping está relacionada com o tamanho reduzido do downcomer, um redimensionamento levaria a maior estabilização da operação.
6. Devido ao tempo de residência curto, seria recomendável a elevação do espaçamento entre pratos na seção de retificação possibilitando um melhor escoamento do gás.

Quanto a sugestão para trabalhos futuros:

1. Pode-se avaliar os melhores modelos de transferência de massas para inclusão na simulação melhorando a precisão na distribuição das espécies.

2. Realizar alterações no bloco do refervedor para inclusão da degradação da tricloroamina.
3. Adaptar a simulação e exportar para o modo dinâmico avaliando resposta do sistema incluindo as capacitâncias e inventários.
4. Avaliar a inclusão dos efeitos da presença de água no sistema incluindo a possibilidade de formação de hidratos com clorofórmio e cloro.

REFERÊNCIAS

CHUANG, K. T; NANDAKUMAR, K.; **Tray Columns: Design**. In: Wilson Ian D. (ed.) *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, p.1135-1140, 2000.

CHUANG, K. T; NANDAKUMAR, K.; **Tray Columns: Performance**. In: Wilson Ian D. (ed.) *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, p.1140-1145, 2000.

LIEBSON, I.; KELLEY, R. E.; BULLINGTON, L. A.; **How to Design Perforated Trays**, *Petroleum Refiner*, Vol. 36 (2), p.127-133, 1957.

SUMMERS, DANIEL R.; **Dry Tray Pressure Drop of Sieve Trays**, *Chemical Engineering*, Vol. 116 (6), p.36-39, 2009.

MURPHREE, E. V.; **Rectifying Column Calculations**, *Ind. Eng. Chem*, Vol 17, p.747, 1925.

STANDART, G. L.; **Comparison of Murphree-type efficiencies with vaporisation efficiencies**, *Chemical Engineering Science*, Vol 26, p.985-988, 1971.

HOLLAND, C. D.; McMAHON, K. S.; **Comparison of vaporisation efficiencies with Murphree-type efficiencies in distillation - I**, *Chemical Engineering Science*, Vol 25, p.431-436, 1970.

HOLLAND, C. D.; **Multicomponent Distillation**, Prentice-Hall, 1963.

AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS; **Bubble-Tray Design Manual**, 1958.

GRAHAM, J. P.; FULTON, J. W.; KUK, M. S.; HOLLAND, C. D.; **Predictive methods for determination of vaporization efficiencies**, *Chemical Engineering Science*, Vol 28, p.473-488, 1973.

JACIMOVIĆ, B. M.; GENIĆ, S. B.; **Normalized efficiency for Stagewise Operations**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 50, p.7437-7444, 2011.

XU, S. X.; WINFIELD, C.; BOWMAN, J. D.; **Distillation – How to push a tower to its maximum capacity**, *Chemical Engineering*, Vol. 105 (8), p.100-105, 1998.

PERRY, D.; **Predicting a tray's true upper operating limit**, *Chemical Engineering Progress*, Maio, p.83-88, 1995.

ZUIDERWEG, F. J.; **Sieve Trays - A view on the state of the art**, *Chemical Engineering Science*, Vol 37 (10), p.1441-1464, 1982.

PENFIELD, W.; CUSHING, R. E.; **Bathing the Green Goddess**, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 31 (4), p.377-381, 1939.

XU, S. X.; PLESS, L.; **Distillation Tower Flooding – More complex than you think**, *Chemical Engineering*, Vol. 109 (6), p.60-67, 2002.

TAK, Y.; **Inside a trayed distillation column**, *Chemical Engineering*, Vol. 97 (11), p.120-129, 1990.

OUTILI, N.; CHEGGA, N.; ELBAHI, K.; MENIAI, A.H.; **Effect of downcomers sizes on tray column performance**, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 32, p.1981-1986, 2013.

LIU, Z.; JOBSON, M.; **The Effect of operating pressure on distillation column throughput**, *Computers and Chemical Engineering Supplement*, (1999), S-831-S834.

OGUNDEJI, A.; RESETARITS, M.; CAI, T.; **Trays for distillation and Absorption**. In: YP Tutorials: Distillations and Absorption Equipment, AIChE Spring Meeting, New Orleans, Louisiana, April 2, 2014.

WEILAND, R.; HATCHER, N.; NAVA, J.; **Tray hydraulic operating regimes and selectivity**, *EPTQ Gas Supplement*, p.35-43, 2010.

KISTER, H. Z.; HAAS, J. R.; **Predicting entrainment flooding on sieve and valve trays**, *Chemical Engineering Progress*, Setembro, p.63-69, 1990.

KAYIHAN, F.; SANDALL, O. C.; MELLICHAMP, D. A.; **Simultaneous heat and mass transfer in binary distillation – I Theory**, *Chemical Engineering Science*, Vol 30, p.1333-1339, 1975.

HOFHUIS, P. A. M.; **Flow Regimes on Sieve Trays for gas/liquis contacting**, *Thesis*, TU Delft, 1980.

MANEGUELO, A. P.; **Contribuições à análise e modelagem de operações transientes de colunas de destilação**, *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

O'BRIEN, T. F.; BOMMARAJU, T. V.; HINE, F.; **Handbook of Chlor-Alkali Technology**. *Springer*, New York, 2005.

SAHU, J. N., CHAVA, R. K., HUSSAIN, S., PATWARDHAN, A., V., MEIKAP, B. C.; **Optimization of ammonia production from urea in continuous process using ASPEN Plus and computational fluid dynamics study of the reactor used for hydrolysis process**, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 16 (4), p. 577-586, 2010.

TAVARES NETO, J. I.; **Modelagem, Simulação e Controle do Processo de Degradação de Tricloroamina (NCl₃) na Produção de Cloro (Cl₂) Eletrolítico**. *Dissertação de Mestrado*, UFCG, 2006.

ZHENG, L., FURINSK, E.; **ASPEN simulation of cogeneration plant**, *Fuel and Energy Abstracts*, Vol 44 (6), p. 377, 2003.

ALMEIDA FILHO, E. M.; **Memorial Descritivo do Projeto Substituição do Tetracloreto de Carbono por Clorofórmio**. *Braskem S.A.*, 2006.

FAIR, J. R.; **Tray Hydraulics: Perforated Trays**. In: Smith B. D. (ed.) *Design of Equilibrium Stage Processes*, McGraw Hill Book Company, p.539-569, 1963.

BOLLES, W. L.; **Tray Hydraulics: Bubble-Cap Trays**. In: Smith B. D. (ed.) *Design of Equilibrium Stage Processes*, McGraw Hill Book Company, p.474-538, 1963.

SMITH, B. D.; **Tray Efficiency: Vapor-Liquid Systems**. *Design of Equilibrium Stage Processes*, McGraw Hill Book Company, p.570-614, 1963.

KISTER, H. Z.; **Distillation Design**, McGraw Hill Book Company, 1992.

HOLLAND, C. D.; **Fundamentals of Multicomponent Distillation**, McGraw Hill Book Company, 1981.

FAIR, J. R.; **Section 14: Gas-Liquid contacting Systems**. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7^a Edição, McGraw Hill Book Company, p.14-23-14-38, 1997.

NAVAES, J. C., ET AL; **Internos de torres: Pratos e recheios** , Interciência: Petrobrás, 2007.

GUSTIN, J. L.; **Influence of Trace Impurities on Chemical Reaction Hazards**, *Journal of Loss Preventions in the Processes Industries*, 2002.

VOGLER, C. E.; **Chemistry of Nitrogen Trichloride – A Review of the Literature**, Eighth Meeting of Chlorine Plant Managers, 1963.

DOKTER, T.; **Fire and Explosion Hazards of Chlorine-Containing**, *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier Science Publishers, 1985.

EUROCHLOR; **Maximum Levels of Nitrogen Trichloride in Liquid Chlorine**, *GEST 76/55*, Euro Chlor Publications, 2001.

GERRATH, C.; **Recent Developments in Chlorine, a Joint Venture Company of the NUKEM Group**, 2002.

CHLORINE INSTITUTE; **Chlorine Basics**, *Pamphlet 1*, Chlorine Institute Publications, 7^a Edição, 2008.

CHLORINE INSTITUTE; **Piping systems for Dry Chlorine**, *Pamphlet 6*, Chlorine Institute Publications, 15^a Edição, 2005.