



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

**RENATO PIMENTEL FIGUEIREDO**

**MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DA COLUNA DE  
SEPARAÇÃO CLOROPRENO – DICLOROETANO:  
UM ESTUDO DE CASO INDUSTRIAL**

Campina Grande – Paraíba  
2009

**RENATO PIMENTEL FIGUEIREDO**

**MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DA COLUNA DE  
SEPARAÇÃO CLOROPRENO – DICLOROETANO:  
UM ESTUDO DE CASO INDUSTRIAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Romildo Pereira Brito  
**Co-Orientador:** Antonio Carlos Brandão de Araújo

Campina Grande – Paraíba  
2009

---

Ficha Catalográfica

---

F469m Figueiredo, Renato Pimentel.

Modelagem e otimização da coluna de separação cloropreno –  
dicloroetano: um estudo de caso industrial. / R. P. Figueiredo. 2009.  
124f.: il.

Orientador: Professor Romildo Pereira Brito.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande.  
Centro de Ciências e Tecnologia, 2009.

1. Engenharia Química. 2. Indústria. 3. Dicloroetano - Modelagem.  
4. Cloropreno – Modelagem. I. Universidade Federal de Campina Grande.  
Centro de Ciências e Tecnologia. II. Mestrado em Engenharia Química.  
III. Brito, Romildo Pereira. IV. Título.

CDD: 670.42

---




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

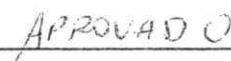
**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DO ALUNO RENATO PIMENTEL DE FEGUEIREDO**

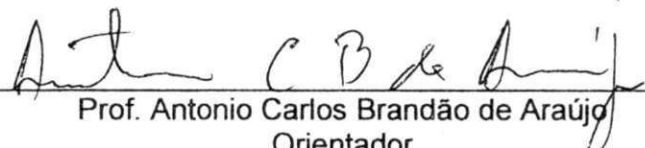
**Título:** Modelagem e Otimização da Coluna de Separação Cloropreno-  
Dicloretano - Um estudo de Caso Industrial

**COMISSÃO EXAMINADORA**

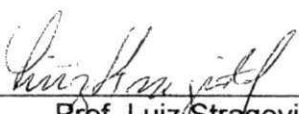
**CONCEITO**

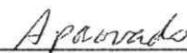
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Romildo Pereira Brito  
Orientador


  
\_\_\_\_\_  
APROVADO

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Antonio Carlos Brandão de Araújo  
Orientador

  
\_\_\_\_\_  
APROVADO

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Luiz Stragevitch  
Examinador Externo

  
\_\_\_\_\_  
Aprovado

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos  
Examinador Interno

  
\_\_\_\_\_  
APROVADO

Campina Grande, 22 de janeiro de 2009

A minha mãe, Dona Valdiva e aos meus irmãos, por ter nascido em uma família onde todos querem evoluir. Criando um clima extremamente favorável a busca constante pelo crescimento.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao amigo José Milton Oliveira, companheiro incansável nos debates, nas discussões e nas sugestões para melhoria deste trabalho. Ao incentivo na hora certa e à sua coordenação da nossa turma de mestrado.

Ao Abelardo, que provocando-me para que eu fizesse este mestrado e pela sua visão de futuro que fez com que a equipe de processo de vinílicos hoje, seja formada quase que na sua totalidade por mestres e doutores.

A BRASKEM, que centrada na TEO, cria um clima propício para o auto desenvolvimento e da busca de desafios e também por fornecer as condições necessárias para a realização do mestrado em parceria com a UFCG.

Ao Prof. Romildo pela orientação segura e clareza de propósito.

Ao Prof. José Jailson pela inspiração.

Ah! sol e chuva na sua estrada  
Mas não importa, não faz mal  
Você ainda pensa e é melhor do que nada  
Tudo que você consegue ser, ou nada!

***Lô Borges e Márcio Borges***

## RESUMO

No processo de produção de monocloreto de vinila (MVC) utilizado pela BRASKEM, após a reação de pirólise do 1,2-dicloroetano (EDC) os componentes mais leves do que o EDC são separados em uma coluna de destilação chamada de coluna de leves ou coluna de separação cloropreno – EDC. Estes componentes são principalmente o cloropreno, 1,1-dicloroetano (1,1-EDC) e o benzeno, A coluna de separação de leves foi modelada diversas vezes nestes últimos vinte e um anos pela BRASKEM, algumas vezes com sucesso e em outras sem alcançar o objetivo pretendido. O primeiro sucesso foi a demonstração que o uso de nitrogênio podia economizar vapor, aumentando, contudo a geração de subproduto. Com a evolução da consciência sobre o meio ambiente e da preservação dos recursos naturais e da redução da geração de subprodutos tornou-se uma exigência buscar a redução do consumo dos recursos naturais e da redução da geração de subproduto através da otimização dos processos. Esta coluna é uma das três do processo de produção de MVC que remove o subproduto gerado na produção do MVC. Sua otimização pode diminuir o consumo de recursos naturais e evitar uma geração a maior de subprodutos. A evolução dos modelos e dos bancos de dados com maior número de componentes e propriedades permitiu nova abordagem para simulação da coluna. O uso de simuladores comerciais tem se mostrado como uma excelente oportunidade de obtenção de resultados consistentes com um tempo de desenvolvimento da solução menor do que a construção de modelos próprios. Neste trabalho usando o ASPEN versão 2006.5 no modo de cálculo da coluna com RateFrac, Rate-based com *Soave Redlich Kwong* ao invés de equilíbrio, simulamos a coluna de leves e comparamos com os resultados obtidos em teste industrial na BRASKEM, demonstrando que os resultados do modelo são robustos. A otimização da coluna foi feita tendo como restrição a concentração na corrente de fundo para o cloropreno e o 1,1-EDC, concentração máxima de 1,2-EDC no destilado e vazão máxima de destilado (subproduto). A otimização ajudou a ampliar os resultados obtidos no teste industrial, chegando a um valor de 721 mil dólares por ano de economia obtida com a redução do consumo de vapor, de nitrogênio e da geração de subproduto. A modelagem também identificou que a forma de operação do condensador com sub-resfriamento não é a condição ideal. A operação nas condições propostas na otimização, sem sub-resfriamento, pode gerar um ganho de 1,4 milhões de dólares por ano.



## ABSTRACT

In the process of production of vinyl chloride monomer (VCM) used by BRASKEM, after the reaction of pyrolysis, of the 1,2-dichloroethane (1,2-DCE), the components lighter than DCE are separated in a distillation column called the light's column or separation's column chloroprene - DCE. These components are mainly the chloroprene, 1,1-dichloroethane (1,1-DCE) and the benzene. The light's column was modeled by BRASKEM several times on the last twenty one years, some of the times successfully and in other times not achieves the intended goal. The first success was the demonstration that the use of nitrogen could save steam, increasing, however the generation of by-product. With the evolution of consciousness on the environment, the need of natural resources preservation, and reducing the generation of by-products, it became a requirement to seek reduction in consumption of natural resources and reducing the generation of by-product through the optimization of processes. This column is one of three of the production process of VCM that removes the by-product generated in VCM's production. Its optimization can reduce the consumption of natural resources and avoid the generation of more by-products. The development of models and databases with greater number of components and properties allowed new approach to simulation of the column. The use of commercial simulators has been shown as an excellent opportunity to obtain solid results with a smaller time of development of the solution as the construction of own models. In this work using ASPEN version 2006.5 with RateFrac, calculation type Rate-based instead of equilibrium, using Soave-Redlich-Kwong, we simulated the light's column and compared with the results obtained in industrial test in BRASKEM, demonstrating that the results of the model are robust. The optimization of the column was done with the restriction of the concentration in the bottom for chloroprene and 1,1-DCE, maximum concentration of 1,2-DCE in distilled and maximum flow of distilled (by-product). Optimization has helped to improve the results obtained in the test industry, reaching a value of 721 thousand dollars per year in savings with the reduction in the consumption of steam, nitrogen and the generation of by-product. The optimization also identified that the form of operation of the condenser with sub-cooling it is not the ideal condition. The operation without sub-cooling, as proposed in the optimization, can generate a gain of 1.4 million dollars per year.

## NOMENCLATURA

BM 150	Balanço de massa original da planta para 150 kt/a
Cp	Capacidade calorífica, kJ/kg °C
Dest.	Destilado
Erro2	Erro em percentual da simulação comparado com o caso base
Erro1	Erro em percentual da simulação comparado com o caso base
FRC	Controle e Registro de Fluxo
HCS	Hidrocarboneto Clorado Seco – Corrente de sub-produto
IBVM-08.002	Instrução de trabalho. Documento interno BRASKEM
L	Líquido, kg/h
máx.	Máximo
Q	Carga térmica GJ/h
P	Pressão, kPa
sb	Sub-resfriado
$x_i$	Fração mássica
T	Temperatura, °C
TIC-1404	Controle e Indicação de Temperatura do Forno A
TIC-1411	Controle e Indicação de Temperatura do Forno B
TIC-1447	Controle e Indicação de Temperatura do Forno C
V	Vapor, kg/h
V15	Vapor de 15 kgf/cm <sup>2</sup> g
V8	Vapor de 8 kgf/cm <sup>2</sup> g
V3	Vapor de 3 kgf/cm <sup>2</sup> g

## LETRAS GREGAS

- $\Delta$  Delta
- $\varphi$  Coeficiente de fugacidade
- $\gamma$  Coeficiente de atividade da fase líquida

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático do processo de produção do MVC .....	5
Figura 2: Fluxograma simplificado da etapa de purificação do EDC .....	8
Figura 3: Fluxograma simplificado da unidade de purificação do MVC.....	9
Figura 4: Sistema de destilação de leves.....	10
Figura 5: Desenho do prato.....	14
Figura 7: Valores 1-cloro-1,3-butadieno no topo da coluna de EDC em 2004 .....	31
Figura 8: Efeito do descarte para o cloropreno no topo e fundo da coluna de leves.	34
Figura 9: Efeito do descarte para o benzeno no topo e fundo da coluna de leves ....	35
Figura 10: Efeito do descarte para o 1,1-EDC no topo e fundo da coluna de leves ..	35
Figura 11: Controle de vapor para coluna de leves.....	51
Figura 12: Produção nos fornos ao longo do teste.....	52
Figura 13: Carga e conversão dos fornos ao longo do teste.....	53
Figura 14: Temperatura dos fornos ao longo do teste.....	53
Figura 15: Concentração do $\text{CCl}_4$ no vaso de alimentação das fornalhas.....	55
Figura 16: Concentração do $\text{CHCl}_3$ no vaso de alimentação das fornalhas.....	55
Figura 17: Concentração do 1,1-EDC no vaso de alimentação das fornalhas .....	56
Figura 18: Temperatura do vaso de refluxo em 2000.....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Perfil de temperatura e pressão da coluna de levas.....	12
Tabela 2 – Condições operacionais .....	15
Tabela 3 – Vazões médias na coluna de levas .....	21
Tabela 4 – Vazões médias para colunas de EDC, vácuo e secagem .....	22
Tabela 5 – Valores de temperatura e pressão para coluna de levas .....	22
Tabela 6 – Componentes presentes no topo da coluna de levas.....	23
Tabela 7 – Componentes presentes no fundo da coluna de levas.....	23
Tabela 8 – Componentes presentes no topo da coluna de EDC.....	24
Tabela 9 – Componentes presentes no topo da coluna a vácuo de EDC .....	24
Tabela 10 – Componentes presentes no fundo da coluna de secagem.....	25
Tabela 11– Resultados médios apresentados pelas colunas na avaliação inicial.....	25
Tabela 12 – Balanço material da coluna de EDC.....	28
Tabela 13 – Comparação entre as médias das análises e os resultados do balanço material na coluna de EDC. ....	29
Tabela 14 – Confirmação dos resultados obtidos do topo da coluna de levas.....	36
Tabela 15 – Confirmação dos resultados obtidos do fundo da coluna de levas.....	37
Tabela 16 – Confirmação dos resultados obtidos do topo da coluna de EDC .....	37
Tabela 17 – Primeiras reduções no consumo de vapor .....	40
Tabela 18 – Valores médios de consumo de vapor, pressão de fundo e razão da coluna de levas durante as primeiras reduções .....	41
Tabela 19 – Resultados do refluxo da coluna de levas durante as primeiras reduções .....	42
Tabela 20 – Resultados do fundo da coluna de levas durante as primeiras reduções .....	43
Tabela 21 – Resultados do topo da coluna de EDC durante as primeiras reduções de vapor .....	43

Tabela 22 – Última etapa do plano de teste .....	45
Tabela 23 – Valores médios de consumo de vapor, pressão de fundo e razão refluxo / fundo da coluna de leves durante a terceira redução de vapor.....	46
Tabela 24 – Concentração dos componentes no refluxo da coluna de leves .....	46
Tabela 25 – Concentração dos componentes no fundo da coluna de leves durante a terceira redução de vapor .....	47
Tabela 26 – Resultados do topo da coluna de EDC durante a terceira redução de vapor .....	48
Tabela 27 – Percentagem de contribuição dos componentes no topo da coluna de EDC .....	49
Tabela 28 – Valores ótimos para coluna de leves.....	50
Tabela 29 – Resultados do topo da coluna de EDC por período .....	54
Tabela 30 – Resultados da simulação .....	57
Tabela 31 – Valores obtidos durante o teste .....	58
Tabela 32 – Coeficientes técnicos para vapor na coluna de leves.....	60
Tabela 33 – Balanço de massa e energia para a coluna de leves - vazões.....	62
Tabela 34 – Balanço de energia para coluna de leves - equipamentos .....	63
Tabela 35 – Especificação destilado coluna de leves .....	63
Tabela 36 - Determinação dos compostos pesados .....	65
Tabela 37 – Balanço ajustado para coluna de leves – 150 kt/a .....	66
Tabela 38 – Resultado Peng-Robinson usando método equilíbrio e Rate-based .....	70
Tabela 39 – Resultado método NRTL-PR e NRTL-SRK .....	71
Tabela 40 – Resultado método SRK e PR-HMV2 .....	72
Tabela 41 – Resultado método SRK e PR com sub-resfriamento <sup>0</sup> 58 C.....	73
Tabela 42 – Resultado redução vapor - método SRK e PR .....	75
Tabela 43 – Balanço coluna de leves para 250 kt/a.....	77
Tabela 44 – Balanço coluna de leves sem 1-cloro-1,3-butadieno.....	78
Tabela 45 – Balanço de massa do modelo industrial .....	79

Tabela 46 – Composição das correntes da planta e do modelo industrial .....	79
Tabela 47 – Condição inicial coluna de leves e modelo industrial.....	80
Tabela 48 – Valores da temperatura em °C do vaso de refluxo.....	82
Tabela 49 – Preços .....	83
Tabela 50 – Resultado otimização do modelo industrial .....	84

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1:</b> Descrição coluna de levas.....	13
<b>Quadro 2:</b> Descrição dos controles automáticos e setpoints.....	14
<b>Quadro 3:</b> Descrição dos controles manuais.....	14
<b>Quadro 4:</b> Faixa de composição na corrente de fundo da coluna de levas.....	16
<b>Quadro 5:</b> Variáveis observadas durante avaliação inicial.....	21
<b>Quadro 6:</b> Isômeros do cloropreno.....	30



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	OBJETIVO E MOTIVAÇÃO .....	3
2	CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA .....	5
2.1	DESCRIÇÃO DO PROCESSO.....	5
2.2	DESCRIÇÃO DA COLUNA DE LEVES.....	10
2.3	PROCEDIMENTOS ATUAIS DE OPERAÇÃO – OPERAÇÃO NORMAL .....	13
2.4	PROBLEMA.....	16
3	SIMULAÇÕES ANTERIORES.....	18
3.1	RESUMO.....	18
4	TESTE NA PLANTA INDUSTRIAL.....	20
4.1	AVALIAÇÃO INICIAL.....	20
4.2	PRIMEIRA E SEGUNDA REDUÇÃO DE VAPOR.....	40
4.3	TERCEIRA REDUÇÃO NA VAZÃO DE VAPOR.....	44
4.4	RESULTADOS DO TESTE NA PLANTA INDUSTRIAL .....	50
5	SIMULAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA.....	61
5.1	CASO BASE.....	61
5.2	CASO INDUSTRIAL .....	76
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	89
6.1	O MODELO .....	89
6.2	O RESULTADO.....	90
6.3	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
7.	REFERÊNCIAS .....	91
	APÊNDICE A.....	93
	APÊNDICE B.....	95

APÊNDICE C .....99

APÊNDICE D .....103

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das operações unitárias mais utilizadas pela indústria petroquímica é a destilação. O que torna atrativo a pesquisa contínua em torno das colunas é que usualmente a destilação consome quantidades consideráveis de energia, devido aos sucessivos passos de evaporação e condensação nos estágios.

Segundo Kunesh, et al. (1995), tipicamente mais da metade da energia usado no processo de uma planta industrial é utilizado nos refeedores das colunas de destilação. No processo de destilação a energia é introduzida na base da coluna e uma quantidade quase igual é removida no topo com uma temperatura menor, dificultando a sua reutilização.

O maior uso de energia associado à destilação está ligado ao uso de compressores, refeedores e condensadores que utilizam refrigerantes sub-resfriados. Os que utilizam água de refrigeração consomem menos energia. Henley e Seader (1981) ao discutirem a redução de energia na destilação através da conservação de energia e eficiência termodinâmica, descrevem que para um projeto já em operação, a obtenção da redução do consumo de energia, quase sempre requereria a introdução de novos equipamentos cujo custo de capital tenderia a inviabilizar esta opção. O retorno deste tipo de investimento é medido em função dos ganhos com a economia do uso das utilidades. Somente em novos processos e de larga escala os esquemas propostos por Robinson e Gilliland e por King, citados por Henley e Seader (1981), seriam viáveis.

A destilação utiliza como agente de separação o calor. A energia suprida na base usualmente é na forma de vapor e a remoção é feita freqüentemente usando água de refrigeração.

A geração de vapor usualmente se dá pela queima de gás natural ou de óleo, gerando dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Toda diminuição de consumo de vapor, além de reduzir o custo financeiro da operação, reduz também a emissão de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera, por reduzir a demanda por geração de vapor.

Com o aquecimento global, a busca por créditos de carbono tem se tornado cada vez mais uma alternativa interessante para as grandes indústrias. Isto aumenta a atratividade para os estudos de redução de consumo de vapor em colunas de destilação, pois agrega a redução do custo com o vapor e da emissão de  $\text{CO}_2$  e a perspectiva de obtenção de crédito de carbono.

A planta de monocloreto de vinila (MVC) tem sido modelada com sucesso utilizando *softwares* como o ASPEN e o HYSIS. Os autores Kunesh, et al. (1995) descrevem em seu artigo a praticidade de se encontrar o ponto de menor consumo de energia utilizando o HYSIS para modelar as diversas hipóteses conseguindo resultados consistentes.

Benyahia (2000) alerta para o uso de modelos sem a devida validação, onde a qualidade dos dados e o desconhecimento do processo e dos modelos empregados podem levar a resultados desastrosos. Foi modelada uma planta de MVC usando três tipos diferentes de modelos com resultados bastante diferentes entre eles. Carlson (1996) discute da mesma forma a importância da escolha do modelo e faz uma descrição de passos importantes para a escolha do modelo termodinâmico adequado.

A *Simulation Science INC* (SIMSCI), 1992, modelou uma unidade completa de MVC incluindo 31 operações unitárias. Utilizou uma extensão avançada da equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK). Esta equação denominada de SRKM foi desenvolvida pelo SIMSCI. Esta equação demonstrou-se adequada para lidar com componentes ligeiramente polares encontradas no processo de MVC.

Robinson e Peng (1976) relatou ter desenvolvido uma nova equação com duas constantes, que produz resultado semelhantes ou melhores que a de Soave-

Redlich-Kwong. A ASPEN, no seu manual recomenda as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong para a planta de MVC.

O monocloreto de vinila (MVC) é a matéria-prima da produção do PVC (policloreto de vinila), termoplástico que é utilizado em escala mundial para os mais variados fins, desde bolsas de sangue até casas pré-moldadas.

A descrição detalhada do processo de produção de MVC pode ser encontrado em Cowfer e Gorenssek (1997).

No processo de produção do MVC, via carga líquida, o 1,2-dicloroetano (EDC) é introduzido na serpentina de um forno de craqueamento sob a forma de líquido sub-resfriado, onde é aquecido por convecção dos gases de combustão e por radiação das paredes aquecidas do forno, vaporizado e então craqueado gerando o MVC e ácido clorídrico (HCl).

Paralela à reação principal (formação de MVC e HCl) também ocorre a geração de subprodutos tais como cloropreno, 1,1-EDC, benzeno e substâncias orgânicas com baixo número de átomos de hidrogênio (coque).

Após a reação de craqueamento faz-se necessário a separação dos outros componentes para a obtenção do produto principal o MVC. Esta operação é feita em três etapas. Na primeira separa-se o HCl e os mais voláteis do MVC, na segunda o MVC do EDC e na terceira se separa o EDC dos mais voláteis.

## 1.1 OBJETIVO E MOTIVAÇÃO

O Objetivo deste trabalho é modelagem e otimização no estado estacionário da coluna de levas de uma unidade industrial de produção de MVC da BRASKEM.

Com o modelo será possível fazer a otimização do consumo de vapor e de nitrogênio (N<sub>2</sub>), para a mínima perda de EDC no topo sem ocorrência de polimerização do cloropreno.

A redução da emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, decorrente do consumo de vapor, reduzindo o efeito estufa e o fato desta coluna não ter sido modelada e otimizada pela BRASKEM usando como variáveis de restrição: concentração no fundo do 1,1-EDC e cloropreno, consumo de N<sub>2</sub>, concentração de 1,2-EDC no destilado e vazão de destilado. São as motivações deste trabalho.

## 2 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

### 2.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O MVC é produzido a partir do etileno ( $C_2H_4$ ). Este é combinado com cloro formando o 1,2-dicloroetano (EDC) que posteriormente será decomposto em MVC e ácido clorídrico.

As principais etapas para produção deste monômero consistem em: síntese do EDC (cloração direta e/ou oxicloração), purificação do EDC, pirólise do 1,2-dicloroetano, purificação do MVC, mostrado na Figura 1.

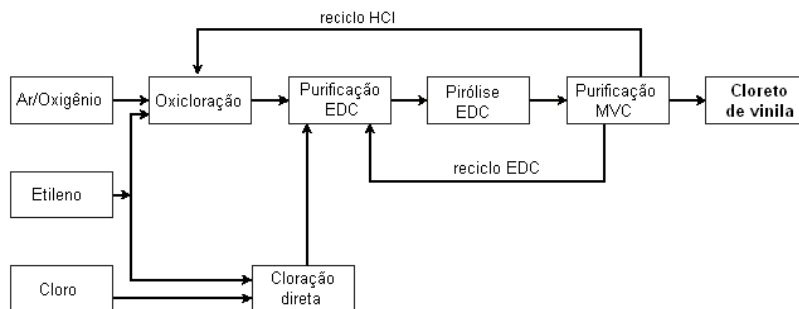
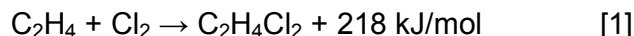


Figura 1: Diagrama esquemático do processo de produção do MVC  
Fonte: Adaptado de Vinyl chloride and polyvinyl chloride, UHDE 2008

O EDC pode ser obtido através da cloração direta, em que etileno e cloro puro são usados na reação, ou por oxicloração, no qual o etileno reage com o cloro do ácido clorídrico (HCl).

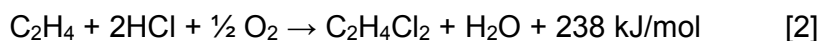
A reação de cloração direta do etileno é geralmente conduzida em fase líquida. Etileno e cloro são dissolvidos na fase líquida e combinam-se numa reação homogênea e catalisada para obtenção de EDC.



O cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) é um catalisador bastante usado comercialmente para esta reação, no entanto, em processos mais modernos se usa um complexo inorgânico para compor o catalisador. Este não possui propriedades corrosivas e gera menos subprodutos.

A reação de cloração direta é exotérmica e requer um resfriamento para o controle da temperatura.

Na oxicloração, etileno reage com HCl e oxigênio (puro ou do ar) numa reação catalítica heterogênea para gerar EDC e água. Nos diferentes processos comerciais de oxicloração a reação ocorre em fase gasosa num reator de leito fixo ou de leito fluidizado. O catalisador é a base de cloreto cúprico.



O processo de oxicloração apresenta a característica (COWFER; GORENSEK, 1997) de recuperar o ácido clorídrico gerado durante o craqueamento térmico do EDC. A reação de oxicloração também é exotérmica e necessita que o calor seja retirado para que se possa controlar a temperatura evitando a formação elevada de subprodutos e que o catalisador seja desativado. Dentre os subprodutos formados através de reações secundárias, os principais são: 1,1,2-tricloroetano, tricloroetileno, clorofórmio, tetracloroeto de carbono, tricloroacetaldeído (cloral), tetracloroetileno, tetracloroetano, 1,1-dicloroetano e compostos de alto ponto de ebulição (pesados). O cloral é uma substância que deve ser removida do processo porque sofre polimerização na presença de ácidos fortes formando sólidos que



podem sujar e até entupir linhas e equipamentos. A remoção do cloral pode ser feita através de lavagem com soda cáustica.

Finalizada a síntese do EDC, ocorre em seguida a purificação do mesmo no qual são removidas a água, gerada na reação principal de oxicloração, e as outras substâncias geradas nas reações secundárias. Estes componentes precisam ser removidos, pois são prejudiciais ao processo de pirólise do EDC inibindo parcialmente a reação e acelerando a formação de coque.

A purificação do 1,2-dicloroetano ocorre em três colunas de destilação fracionada. A primeira é chamada de coluna de secagem e tem como principal objetivo retirar a água e os componentes mais leves que o EDC. Estes saem como produto de topo e são posteriormente incinerados. O produto de fundo consiste em EDC que irá alimentar a coluna de pesados, também chamada de coluna de EDC, onde elimina as impurezas de alto ponto de ebulição. Esta coluna também é alimentada pelo EDC que não foi decomposto durante a pirólise. O EDC especificado sai como produto de topo. Já no fundo se tem uma corrente rica em EDC e impurezas que irá alimentar a coluna de vácuo. Este equipamento é responsável pela recuperação do EDC proveniente da coluna de pesados separando-o dos hidrocarbonetos clorados pesados. A Figura 2 mostra um fluxograma simplificado da purificação do EDC.

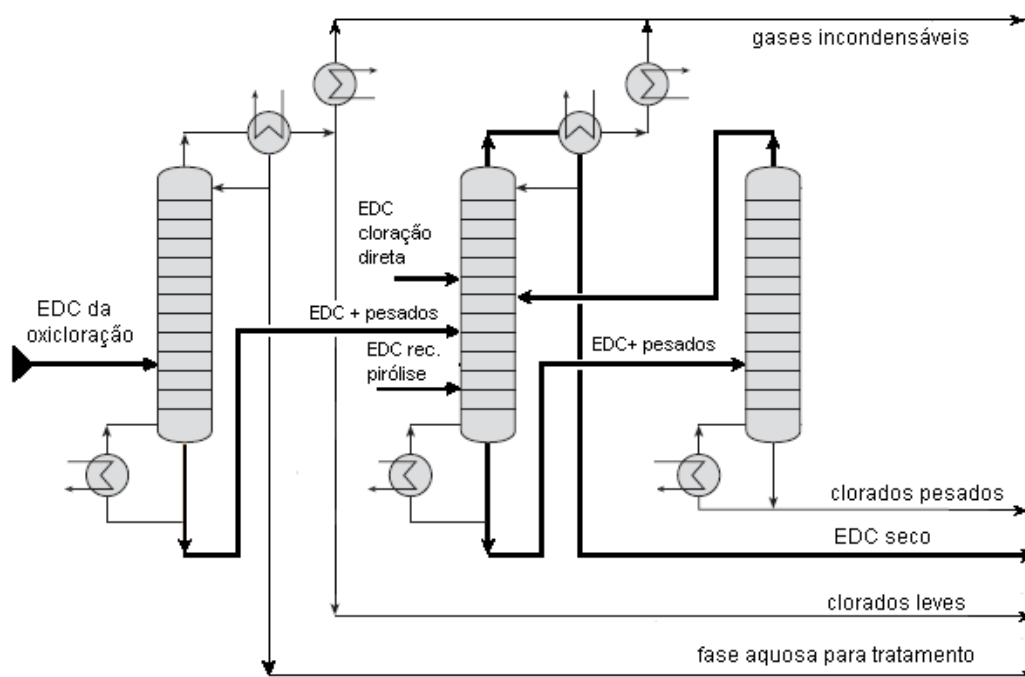
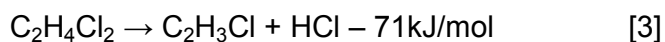


Figura 2: Fluxograma simplificado da etapa de purificação do EDC  
 Fonte: Adaptado de Vinyl chloride and polyvinyl chloride (UHDE 2008)

A terceira seção do processo consiste no craqueamento térmico do EDC (ou pirólise) em cloreto de vinila e ácido clorídrico.



Esta operação ocorre em fornalhas com altas temperaturas. A reação é endotérmica e incompleta, pois parte do EDC não é convertido. Também são gerados, além do MVC e HCl, alguns subprodutos e coque.

O produto resultante do craqueamento segue a para unidade de purificação do MVC, onde é feita a separação do cloreto de vinila e ácido clorídrico através de destilação fracionada.

A primeira coluna de destilação (coluna destilação de HCl) é responsável pela separação do ácido clorídrico dos outros compostos. O HCl sai como produto de topo e segue para unidade de oxicloração. O produto de fundo da coluna de HCl,

rico em EDC e MVC, é enviado para coluna de destilação de MVC onde o cloreto de vinila é separado saindo como produto de topo. Posteriormente o MVC é condensado, parte retorna como refluxo e outra é armazenada. A corrente de fundo composta de EDC, pesados e clorados leves é enviada para coluna de destilação fracionada, chamada coluna de leves ou coluna de separação de cloropreno, onde são retirados os hidrocarbonetos clorados leves pelo topo. Este equipamento foi o objeto de estudo nesta dissertação. Na Figura 3 temos um fluxograma simplificado.

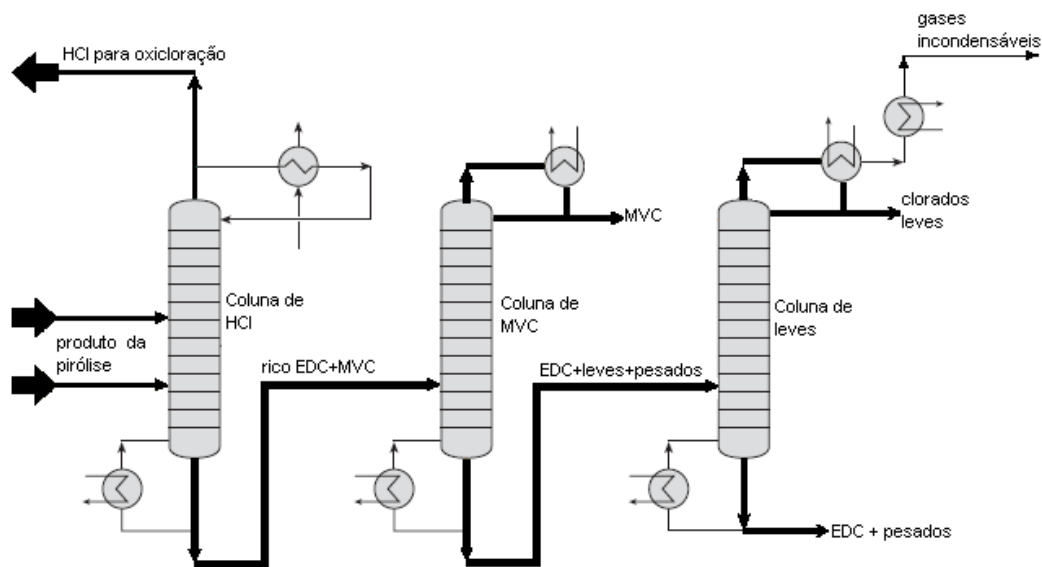


Figura 3: Fluxograma simplificado da unidade de purificação do MVC  
 Fonte: Adaptado de Vinyl Chloride and Polyvinyl Chloride (UHDE 2008)

Os compostos leves são formados basicamente por cloropreno, 1,1-dicloroetano e benzeno. Dentre estas impurezas, o cloropreno destaca-se por ser um butadieno clorado que sofre polimerização gerando um material tipo borracha em concentrações acima de 10%. Esta reação é acelerada pela presença de água, por este motivo é importante que a coluna de leves esteja sempre isenta de água para que não ocorra esta polimerização indesejada e evite a formação do polímero na seção superior obstruindo as bandejas.

O produto de fundo da coluna de leves é formado de EDC e pesados e irá para a unidade de purificação de EDC.

## 2.2 DESCRIÇÃO DA COLUNA DE LEVES

Esta coluna tem como objetivo eliminar componentes mais voláteis que o EDC (cloropreno e 1,1-EDC) que possam prejudicar o desempenho dos fornos de craqueamento.

A coluna de leves ou coluna de cloropreno é um equipamento feito normalmente em aço carbono, possui 65 pratos. Deste total de pratos os 55 primeiros são valvulados e o restante são pratos perfurados. Na Figura 4 são mostrados a coluna de leves, refeedor, condensadores, vaso de refluxo e principais controles presentes no sistema de destilação de leves.

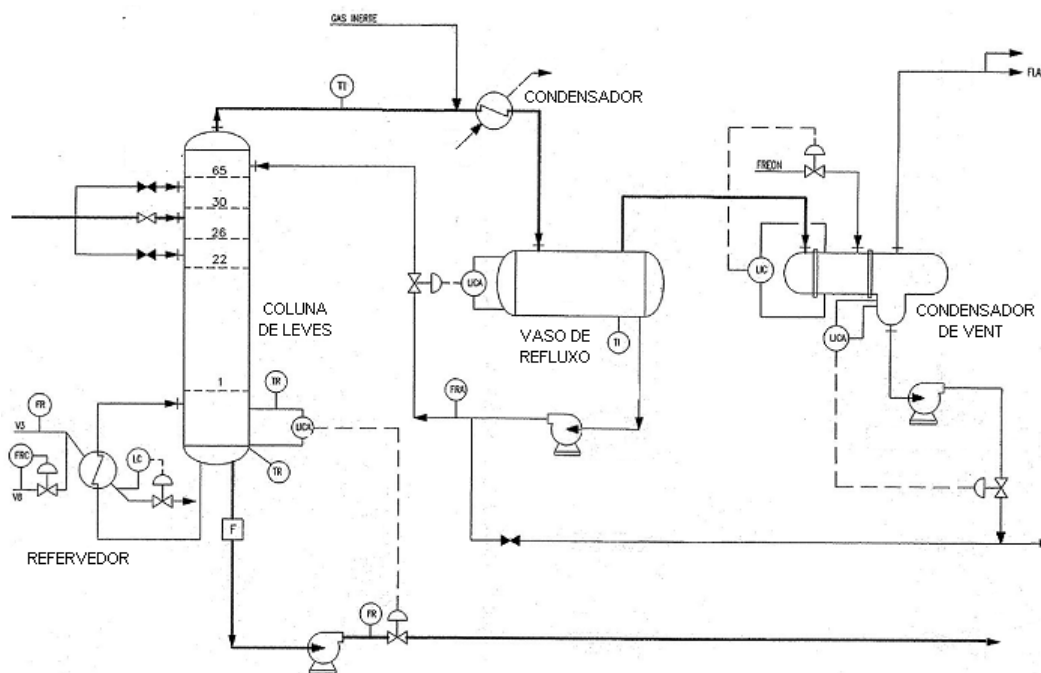


Figura 4: Sistema de destilação de leves  
Fonte: Documento interno

É uma coluna que apresenta uma característica especial: opera praticamente em refluxo total, já que a retirada de topo é muito pequena quando comparada à de fundo.

A alimentação da coluna de leves é o produto de fundo da coluna de MVC. Sua alimentação é feita no prato 26, também podendo ser realizada nos pratos 22 ou 30.

Calor é fornecido para coluna através do refulvedor que pode usar vapor de 395,52 kPa ou 885,56 kPa. A vazão de vapor é controlada e ajustada para manter uma razão da vazão de refluxo para vazão de alimentação de 1,1:1 (sendo a razão projetada igual a 1,6:1). Esta vazão de vapor deve manter a temperatura de fundo com um valor suficientemente alto para evitar que os componentes leves alcancem o fundo da torre.

A vazão de refluxo é controlada pelo nível do vaso de refluxo. Esta configuração faz com que a vazão de refluxo seja controlada pela vazão de vapor para o refulvedor.

O EDC que sai pelo fundo da coluna é bombeado para coluna de EDC na unidade de purificação do mesmo. Já os vapores de leves presentes no topo da coluna passam por um condensador parcial e depois seguem para o vaso de refluxo. Antes de retornar para o sistema a mistura contida no vaso de refluxo é filtrada, para remover polímeros que possam ter sido formados.

Os componentes leves não condensados passam através do condensador de *vent*. O destilado, que foi condensado e coletado, é bombeado para o tanque de estocagem de produto intermediário seco sob controle de nível da "bota" coletora de condensado, pertencente ao condensador de *vent*. Os leves não condensados são enviados para o incinerador de gases.

Em operação normal a temperatura de condensação do produto de topo no condensador principal pode ser regulada para purgar todos os componentes leves produzidos para o condensador de *vent*.

Se houver necessidade de remover maior quantidade de leves, isto pode ser feito diretamente através da linha de retirada de produto localizada na linha de refluxo.

A Tabela 1 apresenta as condições de temperatura e pressão ao longo da coluna de levas.

**Tabela 1 – Perfil de temperatura e pressão da coluna de levas**

	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Pressão kPa)</i>
<i>Vaso de refluxo</i>	60	105,25
<i>Topo</i>	80	111,13
<i>Fundo</i>	97	160,16

A temperatura na coluna de levas sofre variações no topo. Esta temperatura corresponde à composição de levas da corrente de topo e está aproximadamente na temperatura de projeto quando a composição do refluxo aproxima-se ao balanço material de projeto. A temperatura de alimentação é baseada na temperatura de fundo da torre de MVC. Existe um "flash" da alimentação quando a pressão é reduzida à pressão atmosférica na torre de levas.

A pressão na torre de levas depende da perda de carga desenvolvida quando os vapores de topo passam pelos seguintes equipamentos: condensador da torre de levas, condensador de levas de *vent* e o coletor de *vent* seco.

O controle da composição do destilado é realizado indiretamente a partir da temperatura de topo indicando a quantidade de EDC presente, pois a temperatura é uma variável fortemente dependente da composição do 1,2-dicloroetano na corrente de topo.

Esta coluna apresenta a peculiaridade de que uma remoção total do EDC da corrente de topo fará com que o cloropreno polimerize com facilidade, implicando em parada da torre para limpeza do seu condensador. Assim, é necessária a diluição do cloropreno com o EDC, que implica em perda desta matéria prima.

## 2.3 PROCEDIMENTOS ATUAIS DE OPERAÇÃO – OPERAÇÃO NORMAL

### 2.3.1 Torre de levas (separação dos componentes levas do EDC)

O quadro 1, traz uma descrição detalhada da coluna de levas e a Figura 5 um esquema simplificado mostrando a geometria do prato.

Equipamento	Coluna de levas
Numero de pratos	65
Tipo de prato	1 a 55 do tipo valvulado (520 válvulas Glitsch tipo V-1 CHU-S-G-16 AISI-304), dois passes. Painei A 520 válvulas, Painei B 260 válvulas. 56-65 do tipo perfurado (1160 buracos por prato, cada furo com 19,05 mm de diâmetro e passo triangular de 60x 60mm). 1819 mm .
Prato de alimentação e alternativas	Prato 26, com alternativa prato 22 e 30
Dimensões	Diâmetro =2,5 m Altura do prato = 0,45m Poço (Sump) Diâmetro2,5 m , Altura 0,68 m
Vertedor lateral / central	Espaço (DCWBOT) =246 / 203 mm Altura Dique (WEIR-HT) =38 / 38 mm Comprimento Dique (Outlet Weir Lenght) = 1819 mm Comprimento (DC-HT) =447 /447 mm Altura saída (DC Clear) = 38 / 38 mm

**Quadro 1:** Descrição coluna de levas

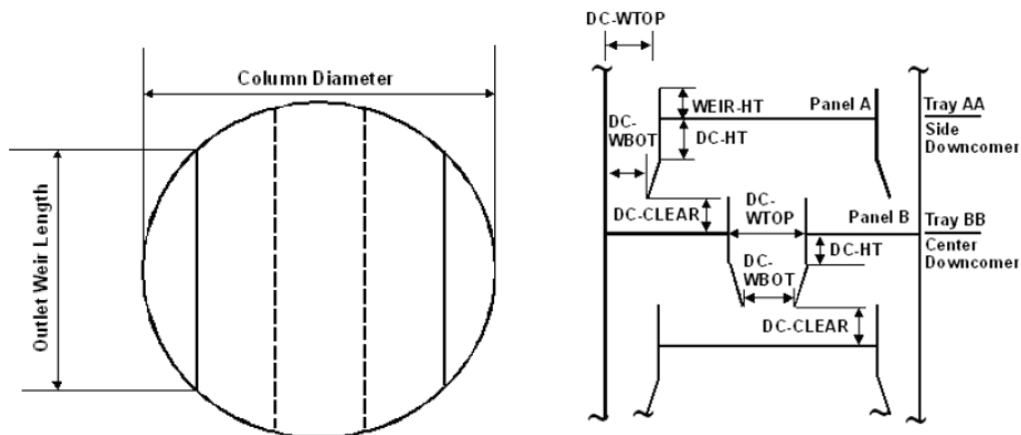


Figura 5: Desenho do prato

Fonte: Help Aspen Plus 2006.5 AspenONE, Single-Pass and Multi-Pass Trays

### 2.3.2 Controles automáticos e *setpoints*

No

Variável controlada	Setpoint	Atuação
Nível do vaso de refluxo	80% cheio	Válvula de refluxo
Vazão de vapor para refeedor	-	Válvula de vapor que alimenta o refeedor

Quadro 2: Descrição dos controles automáticos e *setpoints*

### 2.3.3 Controles manuais

Variável monitorada	Objetivo	Atuação do operador
Temperatura do topo em função das concentrações de cloropreno e 1,1-EDC	Manter a temperatura do topo entre 66-74°C	Efetuar descarte de produto do vaso de refluxo
Razão de refluxo da coluna de levas (vazão de refluxo / vazão de retirada do fundo)	Manter a razão refluxo / fundo na faixa de 0,9 a 1,2 / valor ótimo de 1,1	Alterar o <i>setpoint</i> da vazão de vapor do refeedor.

Quadro 3: Descrição dos controles manuais



### 2.3.4 Condições operacionais da coluna de leves

Condições operacionais da coluna de leves são apresentadas na Tabela 2. seguir.

**Tabela 2 – Condições operacionais**

	Produção de MVC		
	Máxima <sup>1</sup>	Normal	Mínima
Pressão de topo (kPa)	104,66	104,66	
Pressão de fundo (kPa)	167,03	167,03	171,93
Temperatura topo (°C)	72,79	72,79	69,43
Temperatura prato 59 (°C)	84,82	84,82	83,79
Temperatura prato 34 (°C)	93,02	93,02	92,61
Temperatura fundo (°C)	93,12	93,12	92,81

Nota<sup>1</sup>: Para a condição de carga máxima foram considerados valores equivalentes ao da condição normal. Não existem dados de pressão de topo da coluna de leves no período de novembro 2001.

### 2.3.5 Especificações das correntes

A seguir são apresentadas as especificações das correntes da coluna de leves e no Quadro 4 a faixa de composição dos componentes no fundo da corrente de leves.

- **Alimentação da coluna de leves**  
Teor Máximo de MVC: 500 ppm = 0,05%
- **Topo da coluna de leves**  
Faixa de cloropreno operacional: 9-14%.

- **Fundo da coluna de leves**

<b>Componentes</b>	<b>Faixa operacional (Dados de janeiro 2000 - Carga normal)</b>
Cloropreno	5-40 ppm
Clorofórmio	10-65 ppm
Benzeno	700-1600 ppm
1,1-EDC	10-50 ppm
Tetracloroeto de carbono	200-650 ppm
Tricloroetileno	30-350 ppm
1,1,2-Tricloroetano	20-80 ppm

**Quadro 4:** Faixa de composição na corrente de fundo da coluna de leves

## 2.4 PROBLEMA

A BRASKEM através da Intervale Consulting Group, Inc., avaliou a performance das suas plantas industriais. O resultado foi consolidado em um relatório, de uso reservado.

Este relatório comparava esta coluna com outras operando em plantas similares e apontava um ganho na redução da razão refluxo / fundo de 1,14 para uma faixa possível de 0,55 a 0,75.

Plantas industriais apesar de similares, possuem especificidades que as diferenciam. Qualidade de matéria prima, custo de utilidades, restrições ambientais e diferença de legislação faz com que condições obtidas em uma planta nem sempre seja possível de reproduzir em outra.

A razão refluxo / fundo é controlada pela vazão de vapor para o refeedor. Ao reduzirmos a razão refluxo / fundo estaremos reduzindo o consumo de vapor. A redução da razão refluxo / fundo leva a uma perda de qualidade no fundo da coluna, sendo o principal contaminante o 1,1-EDC e o cloropreno.

O teor de 1,1-EDC e cloropreno no fundo da coluna pode ser um limitante para se conseguir o máximo de economia através da redução da razão refluxo / fundo.

### 3 SIMULAÇÕES ANTERIORES

#### 3.1 RESUMO

Pessoa e Deoclesio (1987) relatam sucesso na modelagem da coluna, sem contudo indicar qual modelo utilizado. Ainda neste mesmo ano, Pessoa, Borges e Deoclesio (1987) modelam a coluna de leves para operar em conjunto com um sistema de cloração de leves, não indicando o modelo usado e consideram satisfatória a simulação. Os resultados não foram aplicados a unidade industrial.

Um ano depois, Soto (1988), modela a coluna de leves usando como modelo fase líquida ideal e vapor com SRK, sem obter sucesso. O modelo obtido não representou bem a separação do benzeno e do  $\text{CCl}_4$ .

Oliveira (2004) usando o *software* ASPEN e o modelo de Peng-Robinson modelam coluna de leve, focando nas condições de topo, para dimensionar o sistema de injeção de nitrogênio, gás inerte, (GI). Oliveira (2004), não fez análise de sensibilidade para componentes chaves da corrente de fundo.

Garofano e Coelho (2004) usando o *software* ASPEN e o modelo Peng-Robinson, obteve bons resultados, mas o modelo desenvolvido requereu ajuste de pressão e não obteve perfil de temperatura consistente com os dados industriais. Os resultados não foram implementados na planta.

Em 2004, Medeiros, modela usando o *software* ASPEN e NRTL para fase líquida e para fase vapor Virial com Hayden O' Connel, sem conseguir reproduzir dados do campo. Sem modelos conclusivos decidiu-se por fazer teste experimental em 2005.

Os modelos serviriam como guia para elaboração do teste industrial, e os resultados do teste serviriam para montar um modelo efetivo. Os últimos modelos desenvolvidos (GAROFANO; COELHO, 2004; MEDEIROS, 2004) indicavam aumento do 1,1-EDC e cloropreno no fundo da coluna.

## 4 TESTE NA PLANTA INDUSTRIAL

O teste realizado na planta industrial foi dividido nas seguintes etapas:

**1º etapa:** avaliação inicial;

**2º etapa:** primeira redução de vapor;

**3º etapa:** segunda redução de vapor;

**4º etapa:** terceira redução de vapor.

### 4.1 AVALIAÇÃO INICIAL

A primeira etapa do plano de teste consistiu em um acompanhamento operacional da coluna de levas e de alguns outros equipamentos que complementam o processo de produção de cloreto de vinila. O período da avaliação inicial foi de 31 de janeiro a 4 de fevereiro de 2005. Durante esta etapa as variáveis escolhidas para serem observadas, em pontos específicos, foram:

Variável	Equipamento
Vazão	<i>Coluna de leves e Coluna de EDC.</i>
Temperatura	
Pressão	
Concentração componentes	Topo e fundo da <i>coluna de leves</i> e da <i>coluna de EDC</i> ; Topo da <i>coluna a vácuo</i> ; Fundo da <i>coluna de secagem</i> .

**Quadro 5:** Variáveis observadas durante avaliação inicial

Os valores de vazão, temperatura e pressão foram registrados com uma frequência de duas horas. As Tabelas 3, 4 e 5, a seguir, mostram os valores médios resultante das observações da vazão, temperatura e pressão nos principais equipamentos.

**Tabela 3 – Vazões médias na coluna de leves**

Vazão	Consumo de vapor		Carga (fundo coluna de MVC) (t/h)	Refluxo (t/h)	Razão (refluxo/ carga)	Fundo (t/h)	Razão (refluxo/fundo)
	V8 (t/h)	V3 (t/h)					
<b>Média</b>	<b>3,4</b>	<b>4,5</b>	<b>46,6</b>	<b>48,3</b>	<b>1,0</b>	<b>47,2</b>	<b>1,0</b>
<b>Desvio padrão</b>	0,1	0,1	1,4	1,4	0,0	1,8	0,0
<b>Mínimo</b>	3,0	4,3	44,0	45,0	0,9	44,0	0,9
<b>Máximo</b>	3,8	4,6	51,8	50,0	1,1	52,0	1,1

Tabela 4 – Vazões médias para colunas de EDC, vácuo e secagem

<b>Vazão</b>	<b>Topo da coluna de EDC</b>	<b>Fundo da coluna de EDC</b>	<b>Topo da coluna a vácuo</b>	<b>Fundo coluna de secagem</b>
	(t/h)	(t/h)	(t/h)	(t/h)
<b>Média</b>	<b>95,6</b>	<b>6,5</b>	<b>12,1</b>	<b>42,2</b>
<b>Desvio Padrão</b>	2,2	0,3	0,4	1,1
<b>Mínimo</b>	84,0	6,2	11,0	39,5
<b>Máximo</b>	100,8	7,0	13,0	43,0

Tabela 5 – Valores de temperatura e pressão para coluna de leves

	<b>Temperatura</b>			<b>Pressão</b>	
	Fundo (°C)	Refluxo (°C)	Topo (°C)	Fundo (kPa)	Topo (mmHg)
<b>Média</b>	<b>92,9</b>	<b>46,1</b>	<b>76,9</b>	<b>169,97</b>	<b>57,2</b>
<b>Desvio padrão</b>	0,4	1,5	0,8	0,0	8,6
<b>Mínimo</b>	92,0	45,0	75,8	169,97	40,0
<b>Máximo</b>	93,6	49,0	79,0	169,97	70,0

As concentrações dos componentes foram obtidas através de análises laboratoriais de cromatografia. Nas Tabelas 6,7,8, 9 e 10, temos a composição das correntes presentes no topo e fundo da coluna de leves, topo da coluna de EDC e da coluna a vácuo, e fundo da coluna de secagem.



Tabela 6 – Componentes presentes no topo da coluna de leves

Componente	Especificação	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo
Cloropreno	9 a 14%	<b>11,19</b>	1,56	8,24	14,10
Clorofórmio	%	<b>5,52</b>	0,81	4,22	6,22
Benzeno	< 3%	<b>2,21</b>	0,19	1,90	2,54
1,1-EDC	< 30%	<b>5,45</b>	0,75	4,01	6,78
Tetracloroeto de carbono	%	<b>12,85</b>	1,76	11,01	14,52
1,1,2-Tricloroetano	%	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00
1,2-EDC	%	<b>57,40</b>	6,89	51,25	64,85
1-Cloro-1,3-butadieno	%	<b>3,88</b>	0,49	2,93	4,75
Cloral	%	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00

Tabela 7 – Componentes presentes no fundo da coluna de leves

Componente	Unidade	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo
Cloropreno	ppm	<b>14</b>	4	8	25
Clorofórmio	ppm	<b>113</b>	15	84	137
Benzeno	ppm	<b>1170</b>	137	988	1448
1,1-EDC	ppm	<b>20</b>	4	13	30
Tetracloroeto de carbono	ppm	<b>472</b>	113	303	764
Tricloroetileno	ppm	<b>55</b>	8	36	67
1,1,2-Tricloroetano	ppm	<b>47</b>	6	37	60
1,2-EDC	%	<b>99,58</b>	0,06	99,43	99,66
1-Cloro-1,3-butadieno	ppm	<b>103</b>	9	89	117
Cloral	ppm	<b>116</b>	11	11	137

**Tabela 8 – Componentes presentes no topo da coluna de EDC**

<b>Componente</b>	<b>Especificação</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
Cloropreno	< 50ppm	17	6	0	21
Clorofórmio	< 500ppm	331	47	254	408
Benzeno	< 1000ppm	592	70	473	695
1,1-EDC	< 50 ppm	26	3	22	32
Tetracloroeto de carbono	600 a 1200ppm	1040	443	100	1817
Tricloroetileno	< 50ppm	36	7	24	42
1,1,2-tricloroetano	< 50 ppm	32	3	29	38
Tetracloroetileno	< 50 ppm	6	3	2	11
Pesados	< 100ppm	37	7	26	49
1,2-EDC	> 99,65%	99,74	0,04	99,66	99,80
1-Cloro-1,3-butadieno	< 50 ppm	58	5	51	66
Cloral	< 30ppm	49	2	45	53

**Tabela 9 – Componentes presentes no topo da coluna a vácuo de EDC**

<b>Componente</b>	<b>Unidade</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
Cloropreno	ppm	80	15	62	102
Clorofórmio	ppm	140	22	83	158
Benzeno	ppm	428	59	297	509
1,1-EDC	ppm	46	7	34	55
Tetracloroeto de carbono	ppm	400	78	312	538
Tricloroetileno	ppm	24	4	14	30
1,1,2-Tricloroetano	ppm	1866	309	1251	2240
1,2-EDC	%	99,48	0,07	99,41	99,64
1-Cloro-1,3-butadieno	ppm	60	13	41	76
Cloral	ppm	1	3	0	9

**Tabela 10 – Componentes presentes no fundo da coluna de secagem**

<b>Componente</b>	<b>Unidade</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
Cloropreno	ppm	1	1	0	2
Clorofórmio	ppm	516	92	361	652
Benzeno	ppm	21	6	13	32
1,1-EDC	ppm	21	2	18	24
Tetracloroeto de carbono	ppm	1877	915	777	4109
Tricloroetileno	ppm	17	5	9	23
1,1,2-Tricloroetano	ppm	4173	171	3864	4426
1,2-EDC	%	99,25	0,11	99,00	99,40
1-Cloro-1,3-butadieno	ppm	0	0	0	0
Cloral	ppm	1	2	0	6

Um resumo da composição média das correntes presentes nos pontos, vistos anteriormente, durante a avaliação inicial é apresentado na Tabela 11.

**Tabela 11– Resultados médios apresentados pelas colunas na avaliação inicial**

	<i>Fundo coluna de leves (ppm)</i>	<i>Topo coluna a vácuo (ppm)</i>	<i>Fundo coluna de secagem. (ppm)</i>	<i>Fundo coluna de EDC (ppm)</i>	<i>Topo coluna de EDC (ppm)</i>
<b>Cloropreno</b>	14	80	1	0	17
<b>1,1-EDC</b>	20	46	20	0	26
<b>Clorofórmio</b>	113	140	516	0	332
<b>Benzeno</b>	1171	428	21	0	593
<b>Tetracloroeto de Carbono</b>	472	400	1877	0,	1040
<b>Cloral</b>	116	1	1	0	49
<b>1,1,2-Tricloroetano</b>	47	1866	4173	3	32

Continuação Tabela 11

<b>1-Cloro-1,3-butadieno</b>	103	60	0	0	58
<b>1,2-EDC</b>	99,6 %	99,5 %	99,3 %	95,8 %	99,7

#### 4.1.1 Avaliação dos resultados obtidos na avaliação inicial

O objetivo das medições de vazão e análises nos pontos mencionados anteriormente foi identificar possíveis componentes fora de especificação no topo da coluna de EDC e avaliar a influência ou a contribuição da corrente de fundo da coluna de leves neste resultado. Caso todos os componentes estejam dentro da faixa permitida no topo da coluna de EDC, a redução de vapor da coluna de leves será avaliada em função da diferença entre o valor analisado e o limite para aumento da concentração dos componentes não desejados no topo da coluna de EDC. A redução de vapor na coluna de leves provocará aumento na concentração dos componentes não desejados no fundo da mesma e conseqüente aumento deles no topo da coluna de EDC. Entre os componentes analisados apenas dois apresentaram o resultado médio fora da faixa especificada: 1-cloro-1,3-butadieno e o cloral. Para solucionar este problema foram realizadas melhorias no sistema cáustico, responsável pela remoção do cloral.

A concentração de tetracloreto de carbono apresentou valores acima do permitido durante o acompanhamento, porém, o aumento do teor do mesmo não está relacionado com a coluna de leves e sim com a instabilidade da coluna de secagem, que passou por um processo de adequação no seu sistema de controle.

Foi realizado um balanço material na coluna de EDC a partir dos dados obtidos durante esta etapa do plano de teste, com o objetivo de confirmar e comparar os resultados medidos e analisados com os calculados e especificados. Os valores deste balanço são apresentados na Tabela 12.

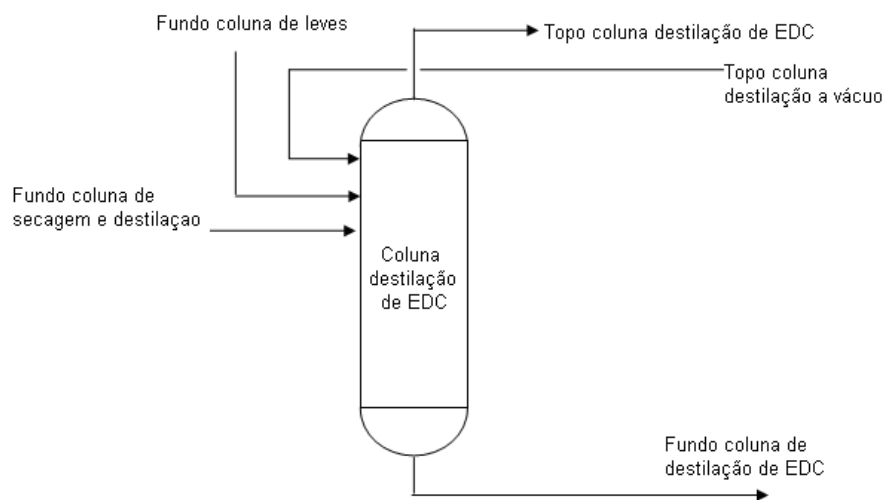


Figura 6: Esquema das correntes na coluna de EDC

Tabela 12 – Balanço material da coluna de EDC

Componentes	Fundo coluna leves	$x_i$ (%)	Topo coluna vácuo	$x_i$ (%)	Fundo coluna secagem	$x_i$ (%)	Topo coluna EDC	$x_i$ (%)	$x_i$ (ppm)	Fundo coluna EDC	$x_i$ (%)	Contribui�o fundo da coluna leves na carga da coluna de EDC (%)
Cloropreno	0,0007	0,0014	0,00097	0,008	0,00003	0	<b>0,0017</b>	0,0017	17,43	0	0	39,9
Clorofórmio	0,0053	0,0113	0,0017	0,014	0,02206	0,052	<b>0,0291</b>	0,0304	304	0	0	18,3
Benzeno	0,0552	0,1171	0,00519	0,043	0,00089	0,002	<b>0,0613</b>	0,0641	641,3	0	0	90,1
1,1-EDC	0,001	0,002	0,00056	0,005	0,00088	0,002	<b>0,0024</b>	0,0025	25,12	0	0	40
Tetracloroeto de Carbono	0,0223	0,0472	0,00486	0,04	0,08029	0,188	<b>0,1074</b>	0,1124	1124	0	0	20,7
1,1,2 1,1,2- Tricloroetano	0,0022	0,0047	0,02265	0,187	0,17855	0,417	<b>0,0128</b>	0,0134	134,4	0,191	2,9	1,1
Cloral	0,0055	0,0116	0,00002	0,0001	0,00004	0	<b>0,0055</b>	0,0058	57,64	0	0	99
1cl butadieno	0,0048	0,0103	0,00072	0,006	0	0	<b>0,0056</b>	0,0058	58,28	0	0	87
1,2-EDC	46,9889	99,577	12,0732	99,483	42,4668	99,252	<b>95,3</b>	99,675		6,228	95,8	46,3
Outros	0,1028	0,2178	0,02604	0,2146	0,03731	0,0872	<b>0,0852</b>	0,0891		0,081	1,245	61,9
<b>Vazão Total (t/h)</b>	<b>47</b>		<b>12</b>		<b>43</b>		<b>95,61</b>			<b>6,5</b>		

Depois de obtido os valores das correntes na coluna de EDC, através do balanço material e coletado amostras das mesmas para análise, foi realizada uma compara o destes resultados com objetivo de esclarecer melhor o comportamento do equipamento que está sendo estudado nesta etapa inicial. Na Tabela 13 esta compara o pode ser visualizada.

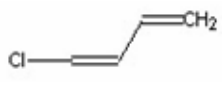
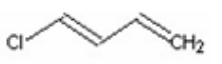
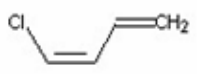
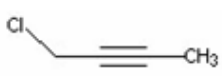
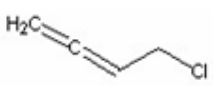
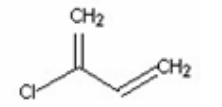
**Tabela 13 – Comparação entre as médias das análises e os resultados do balanço material na coluna de EDC.**

<b>Componentes</b>	<b>Médias das análises</b>	<b>Resultados do balanço</b>	<b>Especificações</b>
Cloropreno	17	20	< 50 ppm
1,1-EDC	26	25	< 50 ppm
Clorofórmio	332	304	< 500 ppm
Benzeno	593	641	< 1000 ppm
Tetracloroeto de carbono	1040	1124	600 a 1200 ppm
Cloral	49	58	< 30 ppm
1,1,2-tricloroetano	32	134	< 50 ppm
1 cloro butadieno	58	58	< 50 ppm
1,2-EDC	99,74	99,675	> 99,72

Os componentes 1-cloro-1,3-butadieno e cloral apresentaram resultados fora do limite especificado. Sendo 87% do 1-cloro-1,3-butadieno presente no topo da coluna de EDC proveniente da corrente de fundo da coluna de leves, a continuidade do plano de teste depende de uma alteração no limite definido para tal componente no topo da coluna de EDC.

#### **4.1.2 Especificação do 1-cloro-1,3-butadieno (Isômero do cloropreno)**

O 2-cloro-1,3-butadieno (cloropreno) possui fórmula molecular  $C_4H_5Cl$  e massa molar igual a 84,54 g/mol. O Quadro 6 apresenta os isômeros do cloropreno com seus respectivos nomes e fórmulas estruturais.

Nome	Fórmula estrutural
1-cloro-1,3-butadieno	
trans-1-cloro-1,3-butadieno; (E)-1-cloro-1,3-butadieno	
Z-1-cloro-1,3-butadieno; cis-1-cloro-1,3-butadieno; 1-cloro-1,3-butadieno	
1-cloro-2-butino; 1-cloro-but-2-ino	
4-cloro-1,2-butadieno; 4-cloro-buta-1,2-dieno	
2-cloro-1,3-butadieno; 2-cloro-buta-1,3-dieno; cloropreno; 1,3-butadieno-2-cloro	

**Quadro 6:** Isômeros do cloropreno

Fonte: Adaptado de Landolt-Bornstein Substance Property Index

O resultado médio das análises de 1-cloro-1,3-butadieno, isômero do cloropreno, na corrente de topo da coluna de EDC durante a avaliação inicial foi maior que 50 ppm, valor considerado limite.

Este valor era o adotado como padrão pela produção. Apesar de adotado pela produção como especificação, não existe nenhum documento formal definindo este valor.

A única referência da informação do valor limite para 1-cloro 1,3-butadieno foi encontrada apenas no campo especificações da planilha em Excel onde eram registrados os resultados de análise até outubro de 2004.



A especificação para a soma dos componentes 1-cloro-1,3-butadieno e 2-cloro-1,3-butadieno no vaso de EDC que alimenta os fornos é menor do que 50 ppm. Esta informação foi incluída após reunião com a MCC (Mitsubishi Chemical Corporation) em 1977 (objetivo de ampliação da unidade), onde foi dito que não apenas o cloropreno deveria ser menor que 50 ppm, e sim a soma 1-cloro-1,3-butadieno com 2-cloro-1,3-butadieno.

Hoje, sabe-se que é possível operar a planta com resultados de 1-cloro-1,3-butadieno acima deste limite. O gráfico a seguir mostra os resultados durante o ano de 2004 para o 1-cloro-1,3-butadieno no topo da coluna de EDC.

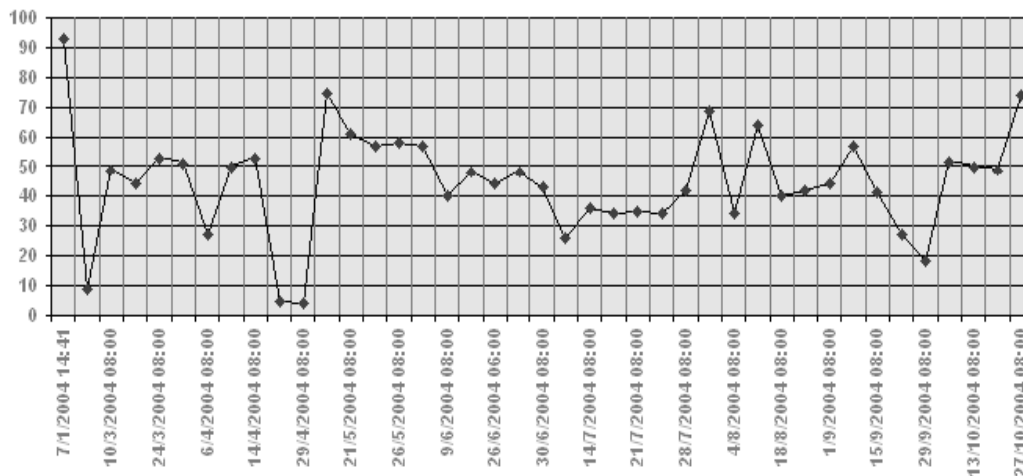


Figura 7: Valores 1-cloro-1,3-butadieno no topo da coluna de EDC em 2004

Todos os componentes e limites considerados para o plano de teste foram definidos a partir dos dados de amostragem no topo da coluna de EDC e do vaso de alimentação das fornalhas apresentados no documento interno IT-0501-00804 (vide Anexo 10).

Considerando um valor limite para o 1-cloro-1,3-butadieno igual a 50 ppm, não seria possível dar continuidade ao plano teste. Portanto, foi feita uma pesquisa sobre a influência deste componente no processo e sua real contribuição para o teste.

#### 4.1.3 Pesquisa: manuais do processo (B.F.Goodrich, Oxy Vinyls, Badger)

Os manuais de processo para a etapa de craqueamento do EDC foram consultados e não foi encontrada qualquer especificação para o 1-cloro-1,3-butadieno na alimentação do forno.

Nos documentos internos, relatório técnico N° 017/90 <sup>1</sup> e relatórios do *Know How Meeting* de 1999 e 2004, mostram que tanto o 1-cloro-1,3-butadieno como o cloropreno são classificados como promotores para a geração de coque nos fornos, e apenas o cloropreno é classificado como inibidor de craqueamento. Nestes relatórios também se encontram informações sobre a especificação do 1-cloro-1,3-butadieno na corrente de alimentação dos fornos, no valor de 100 ppm.

#### 4.1.4 Definição para o teste

Realizou-se um contato formal com a detentora da tecnologia, sobre quais valores poderiam ser considerados como especificação. O detentor de tecnologia informou que não havia especificação para os isômeros do cloropreno e a especificação para o cloropreno era de 10 ppm. Esta especificação é possível para plantas que operam com cloração direta, sem utilizar a coluna de leves, o que não é o caso em estudo.

Após avaliação das informações, concluímos que o limite de 100 ppm para o 1-cloro-1,3-butadieno é adequado para a corrente que irá alimentar os fornos. Para isto sua especificação no fundo da coluna de leves deverá ser menor que 185 ppm.

---

<sup>1</sup> Apresenta dados do *Know How Meeting* de 1988.

Apesar de 99% do cloral do topo da coluna de EDC ser proveniente do fundo da coluna de leves, este não é limitante para o teste. Os dados da avaliação inicial mostram que a concentração de cloral no topo da coluna de leves é nula, portanto todo o cloral presente na carga desta coluna já sai na corrente de fundo da mesma, e a redução de vapor não pode provocar aumento em sua concentração.

Os resultados calculados no balanço material para as concentrações de cada componente no topo da coluna de EDC foram bastante próximos aos valores de análise, havendo uma diferença considerável apenas para o resultado do 1,1,2-tricloroetano. O valor obtido no balanço para o mesmo ultrapassou a especificação enquanto o resultado da análise está corretamente abaixo do limite.

A variação do 1,1,2-tricloroetano no fundo da coluna de EDC interfere significativamente no resultado deste mesmo componente, também no topo, dado em ppm. A concentração do componente 1,2-EDC no topo da coluna de leves está de acordo com a especificação, evitando assim que o cloropreno polimerize com facilidade.

A partir do balanço material foi possível identificar que para a concentração de cloropreno no topo da coluna de EDC atingir o seu valor máximo especificado (50 ppm), a sua concentração no fundo da coluna de leves deverá apresentar resultados de aproximadamente 75 ppm.

Para a realização dos testes de reduções na vazão de vapor se tem como uma das referências, para comparação, as simulações realizadas neste sistema anteriormente. Estas são abordadas na seção 3. Nestas simulações é relatado que ocorre um acréscimo de aproximadamente 30% no teor de cloropreno no fundo da coluna de leves após a primeira redução de vapor em 0,5 t/h. Entretanto, verificou-se através do balanço material, que caso ocorra o mesmo acréscimo no fundo da coluna de leves durante o teste, a concentração de cloropreno no topo da coluna de EDC não atingirá o limite especificado.

As simulações também avaliam o comportamento do 1,1-EDC, prevendo uma alteração significativa (aumento em 10 vezes), Medeiros (2004), na concentração do

fundo da coluna de levas após a terceira redução de vapor. Para a primeira redução de vapor (0,5 t/h) não está previsto aumento na concentração deste componente.

Durante a realização das coletas de dados para análise dos componentes, também permitiu-se realizar mais um estudo do comportamento da coluna de levas, avaliando as concentrações das correntes em função da operação de descarte. A metodologia aplicada consistiu em coletas de amostras do topo e do fundo da coluna de levas antes e após o descarte, programado para uma temperatura de topo igual a 76° C. As coletas após o descarte foram realizadas após o vaso de refluxo atingir 50% de capacidade. Foram realizados em média três descartes por dia durante a etapa de avaliação inicial.

O comportamento dos principais componentes durante a operação de descarte pode ser visualizado nas Figuras 8, 9 e 10.

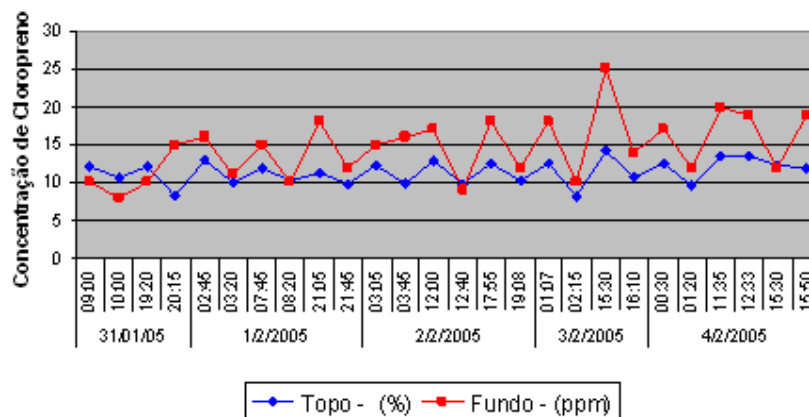


Figura 8: Efeito do descarte para o cloropreno no topo e fundo da coluna de levas.

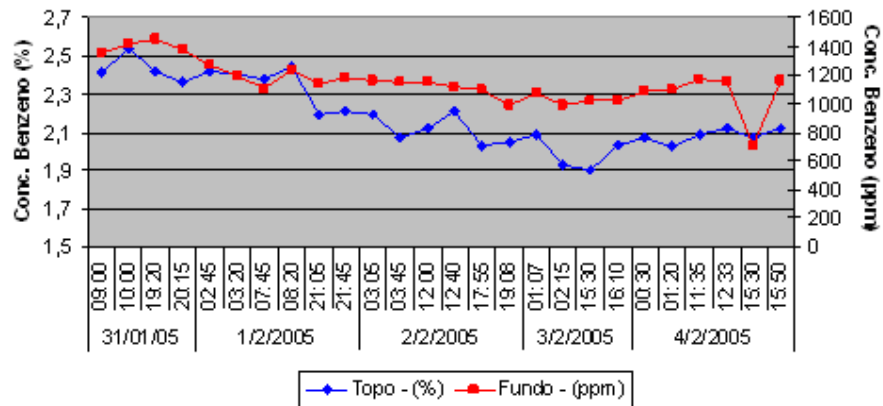


Figura 9: Efeito do descarte para o benzeno no topo e fundo da coluna de levas

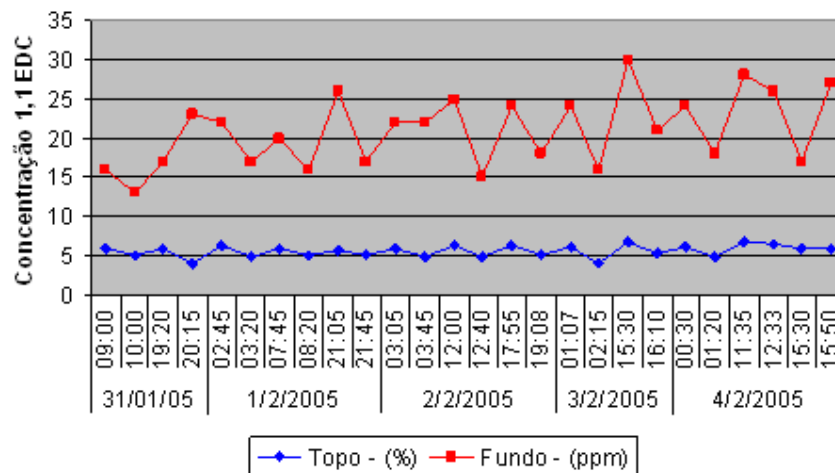


Figura 10: Efeito do descarte para o 1,1-EDC no topo e fundo da coluna de levas

Neste experimento confirmou-se que a concentração dos componentes analisados, antes e após o descarte, segue um perfil de queda tanto no topo como no fundo da coluna de levas durante o descarte.

#### 4.1.5 Confirmação da etapa de avaliação inicial

No período de 28 de fevereiro a 6 de março de 2005 foram realizadas coleta e análise de amostras provenientes do topo e fundo da coluna de leves e topo da coluna de EDC com objetivo de acompanhar o perfil de composição nestes pontos e confirmar os valores obtidos na etapa de avaliação inicial. Nas Tabelas 14,15 e 16 são apresentados os valores de concentração dos componentes em cada ponto de amostragem durante este período e na avaliação inicial.

**Tabela 14 – Confirmação dos resultados obtidos do topo da coluna de leves**

<b>Componente</b>	<b>Especificação</b>	<b>Média avaliação inicial</b>	<b>Média - 28/02/05 a 06/03/05</b>
Cloropreno	9 a 14%	11,19	11,04
1,1-EDC	< 30%	5,45	5,45
Benzeno	< 3%	2,21	1,98
Clorofórmio	%	5,52	6,53
Tetracloroeto de carbono	%	12,85	14,52
1,1,2-Tricloroetano	%	0,00	0,00
1,2-EDC	%	57,40	50,94
1-Cloro-1,3-butadieno	%	3,88	3,84
Cloral	%	0	0

Tabela 15 – Confirmação dos resultados obtidos do fundo da coluna de levas

Componente	Limite previsto	Média avaliação inicial	Média - 28/02/05 a 06/03/05	Média
Cloropreno	< 75 ppm	14	11	13
1,1-EDC	< 65 ppm	20	16	18
Benzeno	< 1850 ppm	1171	1179	1175
Clorofórmio	< 470 ppm	113	137	125
Tetracloroeto de carbono	< 600 ppm	472	468	470
Tricloroetileno	ppm	55	44	50
1,1,2-Tricloroetano	ppm	47	51	49
1,2-EDC	99,58 ± 0,14%	99,58	99,52	99,55
1-Cloro-1,3-butadieno	< 185 ppm	103	94	99
Cloral	< 116 ppm	116	120	118

Tabela 16 – Confirmação dos resultados obtidos do topo da coluna de EDC

Componente	Especificação	Média avaliação inicial	Média - 28/02/05 a 06/03/05
Cloropreno	< 50ppm	17	18
Clorofórmio	< 500ppm	332	397
Benzeno	< 1000ppm	593	610
1,1-EDC	< 50 ppm	26	27
Tetracloroeto de carbono	600 a 1200ppm	1040	1028
Tricloroetileno	< 50ppm	36	30
1,1,2-tricloroetano	< 50 ppm	32	31
Tetracloroetileno	< 50 ppm	6	7
Pesados	< 100ppm	37	32
1,2-EDC	> 99,65%	99,74	99,74
1-Cloro-1,3-butadieno	< 50 ppm	58	54
Cloral	< 30ppm	49	51

Analisando as Tabelas 14, 15 e 16, é possível se fazer uma comparação entre os valores obtidos durante a avaliação inicial e os do período de confirmação. Com isto, percebe-se que os valores foram realmente representativos para o processo.

#### **4.1.6 Conclusões da etapa de análise inicial**

Diante das observações realizadas durante esta primeira etapa do plano de teste, para redução do consumo de vapor na coluna de levas, pode-se concluir que:

- Apenas dois componentes apresentaram resultados acima do limite especificado para o topo da coluna de EDC: 1-cloro-1,3-butadieno e cloral. As contribuições de 1-cloro-1,3-butadieno e cloral na carga desta coluna proveniente da corrente de fundo da coluna de levas correspondem a 87% e 99%, respectivamente;
- O cloral não é impeditivo para o teste, porque todo o cloral que entra na coluna de levas já sai pelo fundo da mesma. Não há possibilidade de aumento da concentração de cloral no fundo da coluna de levas em função da redução de vapor;
- A concentração do 1-cloro-1,3-butadieno no fundo da coluna de levas pode aumentar em função da redução de vapor. Como definido na seção 4.1.4, adotamos o valor limite de 100 ppm para o 1-cloro-1,3-butadieno;



- Com exceção de 1-cloro-1,3-butadieno e cloral, os resultados obtidos estão abaixo dos limites especificados para a corrente de topo da coluna de EDC, havendo margem para aumento de concentração no fundo da coluna de levas em função da redução de vapor;
- A média para concentração de tetracloreto de carbono obtida durante a avaliação inicial ficou dentro da faixa aceitável, porém o teor do mesmo apresentou valores acima do limite durante o acompanhamento. Para solucionar este problema o sistema de controle da coluna de secagem passou por adequações;
- Medeiros (2004), mostra um acréscimo de aproximadamente 30% no teor de cloropreno no fundo da coluna de levas, após a primeira redução de vapor em 0,5 kg/h. Verificou-se através do balanço material que caso ocorra o mesmo acréscimo no fundo da coluna de levas durante o teste, a concentração de cloropreno no topo da coluna de EDC não atingirá o limite especificado.

Os dados obtidos nesta etapa do plano de teste representam de forma coerente o processo permitindo que a próxima etapa do teste possa ser executada mantendo o limite de 100 ppm para o 1-cloro-1,3-butadieno. Avaliando o impacto da mudança de composição no topo da coluna de levas na temperatura do descarte. Verificando as possíveis alterações realizadas no processo para que a concentração do cloral seja normalizada. E finalmente, acompanhando a concentração do 1,1,2-tricloroetano, componente que apresentou resultados analíticos mais próximos do limite.

## 4.2 PRIMEIRA E SEGUNDA REDUÇÃO DE VAPOR

A segunda e a terceira etapa do plano de teste correspondem ao acompanhamento e avaliação dos dados de processo obtidos durante reduções do consumo de vapor na coluna de leves, no período de 7 a 18 de março de 2005 (exceto finais de semana).

No início do teste a coluna de leves estava operando com vapor de pressão 885,86 kPa (V8), condição que foi mantida até o final desta fase do teste.

A primeira redução no consumo de vapor ocorreu no dia 07/03 a vazão foi reduzida de 7,5 t/h para 7,0 t/h. No dia 14/03 foi feita segunda redução em 0,5 t/h.

**Tabela 17 – Primeiras reduções no consumo de vapor**

<b>Fase do teste</b>	<b>Data</b>	<b>Vazão inicial vapor 885,86 kPa, (t/h)</b>	<b>Vazão final vapor 885,86 kPa, (t/h)</b>
<i>1º redução</i>	07/03/2005	7,5	7,0
<i>2º redução</i>	14/03/2005	7,0	6,5

É importante ressaltar que na primeira semana de teste a planta de MVC passou por alterações, estas foram:

- 1) Reativação do trocador de calor que aproveita energia para geração de vapor de 395,52 kPa (V3). Este vapor gerado foi alinhado para a coluna de leves. Sabe-se que a entrada de V3 dificulta o controle da vazão de vapor da coluna, por este motivo que a segunda redução de vapor foi feita com o vapor de 395,52 kPa bloqueado para coluna de leves.
  
- 2) Parada da coluna de destilação a vácuo, que consome apenas vapor de 885,86 kPa. A parada provocou excesso de V8 na unidade, sendo este liberado para a atmosfera. Para reduzir o desperdício de V8, foi elevado o

consumo do mesmo na coluna de leves e a geração de V3 foi reduzida com aumento de pressão no trocador de calor.

Como citado anteriormente, as oscilações de vapor para a coluna de leves são indesejáveis, visto que a vazão de vapor é um dos parâmetros controlados, porém este fato não invalidou o teste. A redução de vapor foi feita com a coluna operando apenas com V8, o que permitiu a retirada de exatamente 0,5 t/h. A redução do vapor provocou queda da pressão no fundo da coluna, e esta nova pressão foi utilizada como referência para controle da vazão de vapor durante a primeira semana de teste.

Durante a realização dos testes foram registrados os valores de vazão, temperatura e pressão da coluna de leves com uma frequência de duas horas, mesmo procedimento realizado durante a avaliação inicial. Na Tabela que segue é possível visualizar os valores médios do consumo de vapor, pressão de fundo da coluna e a razão refluxo / fundo para esta etapa do plano de teste.

**Tabela 18 – Valores médios de consumo de vapor, pressão de fundo e razão da coluna de leves durante as primeiras reduções**

	Consumo de vapor no refeedor		Pressão	Razão	Observações
	V8 (t/h)	V3 (t/h)	Fundo (kPa)	Refluxo / fundo	
<b>Média 1<sup>a</sup> redução</b> <b>07/03/05 a</b> <b>08/03/05</b>	7,0	bloqueado	169,97	0,99	Início da redução de vapor apenas com V8. Redução de 7,5 para 7,0.
<b>Média 1<sup>a</sup> redução</b> <b>09/03/05 a</b> <b>11/03/05</b>	2,7	5,0	168,99	0,95	Inclusão de V3 devido ao retorno da geração de V3 pelo trocador de calor; e oscilações nas vazões de V3 e V8 em função de parada da coluna de destilação a vácuo.
<b>Média 2<sup>a</sup> redução</b> <b>14/03/05 a</b> <b>18/03/05</b>	6,5	bloqueado	168,01	0,90	Iniciou as 18h.

Um documento usado como referência foi o manual de operação da planta. E este informa que a razão refluxo / fundo da coluna de levas deve ser controlada em um valor ótimo igual a um e calculada como a razão: vazão de refluxo / vazão de retirada do fundo.

Não há fechamento de balanço material na coluna de levas, apesar dos instrumentos terem sido aferidos. A vazão da corrente de fundo lida é quase sempre um pouco maior ( $4 \pm 1 \%$ ) do que a vazão da alimentação, sendo que estas deveriam ser praticamente iguais com a vazão de fundo um pouco menor do que a de carga devido à retirada de topo.

Também foram coletadas e analisadas amostras do topo e fundo da coluna de levas. As Tabelas 19, 20 e 21 apresentam os resultados médios das análises por período, permitindo a comparação dos resultados com os valores especificados para cada componente.

Dentre estas especificações, a apresentada para a corrente de fundo da coluna de levas foi estimada pelo balanço material realizado durante a etapa da avaliação inicial.

**Tabela 19 – Resultados do refluxo da coluna de levas durante as primeiras reduções**

<b>Componente</b>	<b>Especificação</b>	<b>Média 1ª redução 07/03/05 a 14/03/05</b>	<b>Média 2ª redução 15/03/05 a 18/03/05</b>
Cloropreno	9 a 14%	10,8	11,19
1,1-EDC	< 30%	6,19	5,62
Benzeno	< 3%	2,04	1,95
Clorofórmio	%	7,88	5,67
Tetracloroeto de carbono	%	13,89	16,16
1,1,2-Tricloroetano	%	0,01	0
1,2-EDC	%	51,52	51,58
1-Cloro-1,3-butadieno	%	3,69	3,66
Cloral	%	0	0

**Tabela 20 – Resultados do fundo da coluna de levas durante as primeiras reduções**

<b>Componente</b>	<b>Limite previsto</b>	<b>Média 1ª redução 07/03/05 a 14/03/05</b>	<b>Média 2ª redução 15/03/05 a 18/03/05</b>
Cloropreno	< 75 ppm	27	57
1,1-EDC	< 65 ppm	36	56
Benzeno	< 1850 ppm	1167	1060
Clorofórmio	< 470 ppm	223	186
Tetracloroeto de carbono	< 600 ppm	488	693
Tricloroetileno	ppm	46	41
1,1,2-Tricloroetano	ppm	65	42
1,2-EDC	99,58 ± 0,14%	99,51	99,52
1-Cloro-1,3-butadieno	<185 ppm	123	129
Cloral	< 115,62 ppm	64	86

**Tabela 21 – Resultados do topo da coluna de EDC durante as primeiras reduções de vapor**

<b>Componente</b>	<b>Especificação</b>	<b>Média 1ª redução 07/03/05 a 14/03/05</b>	<b>Média 2ª redução 15/03/05 a 18/03/05</b>
Cloropreno	< 50ppm	21	38
Clorofórmio	< 500ppm	476	345
Benzeno	< 1000ppm	557	587
1,1-EDC	< 50 ppm	36	42
Tetracloroeto de carbono	600 a 1200ppm	1099	1184
Tricloroetileno	< 50ppm	31	29
1,1,2-tricloroetano	< 50 ppm	43	36
Tetracloroetileno	< 50 ppm	8	8
Pesados	< 100ppm	61	34
1,2-EDC	> 99,65%	99,73	99,72

Continuação Tabela 21

1-Cloro-1,3-butadieno	< 50 ppm	64	70
Cloral	< 30ppm	30	42

#### 4.2.1 Avaliação da primeira e segunda redução do consumo de vapor

Os componentes que contribuem significativamente na corrente de topo da coluna de EDC através da corrente de fundo da coluna de leves são: cloropreno (40%), benzeno (90%), 1,1-EDC (40%), 1-cloro-1,3-butadieno (87%) e cloral (99%). Desses componentes o benzeno foi o único que não apresentou um aumento representativo em função da redução do vapor. Conforme explicado anteriormente, todo o cloral que alimenta a coluna de leves sai no fundo da mesma, portanto a redução do vapor não está relacionada com qualquer elevação de cloral no fundo desta coluna.

O componente 1,1-EDC é o que apresenta o resultado médio mais próximo do limite.

#### 4.3 TERCEIRA REDUÇÃO NA VAZÃO DE VAPOR

A quarta e última etapa do plano de teste consistiu de mais uma redução no valor da vazão do vapor, com 885,86 kPa de pressão, aplicado na coluna de leves. Esta fase do teste ocorreu no período de 30 de março de 2002 a 6 de abril de 2005. Os dados coletados seguiram a mesma metodologia que as etapas anteriores. A quantidade da vazão de vapor que foi reduzido correspondeu a 0,5 t/h.

**Tabela 22 – Última etapa do plano de teste**

<b><i>Fase do teste</i></b>	3ª redução
<b><i>Início</i></b>	30/03/2005
<b><i>Final</i></b>	06/04/2005
<b><i>Vazão inicial V8 (t/h)</i></b>	6,5
<b><i>Vazão final V8 (t/h)</i></b>	6,0

A planta de produção de MVC passou por algumas alterações alguns dias antes e durante o início o teste.

A primeira modificação ocorreu logo após o término da segunda redução, 19 de março a 27 de março, em que se teve a necessidade de diminuir a produção de MVC devido ao estoque alto. Neste período, a vazão de vapor de 6,5 t/h foi mantida, havendo um aumento da razão refluxo / fundo em função da carga reduzida. Com este aumento, houve queda na concentração de leves no fundo da coluna de leves.

A pirólise do EDC na planta de MVC da BRASKEM é feita em três fornos denominados de forno A, B e C. O forno C parou em função da indicação do medidor de carga. Este equipamento esteve parado no dia 30 de março por um período de aproximadamente seis horas.

E o último evento, neste período, que ocorreu causando alterações no processo foi a parada do forno B no dia 31 de março, devido à queima de um fusível. A carga do forno B foi normalizada no dia 01 de abril.

Nesta etapa do teste foi realizado o acompanhamento das vazões, pressão e temperatura da coluna de leves, além das análises de amostras retiradas do refluxo e fundo da mesma, e no topo da coluna de EDC. Nas Tabelas 23 e 24 são mostrados os valores obtidos durante esta etapa do teste.

**Tabela 23 – Valores médios de consumo de vapor, pressão de fundo e razão refluxo / fundo da coluna de leves durante a terceira redução de vapor**

	Consumo de vapor			Pressão	Razão
	V8 (t/h)	V3 (t/h)	Total (t/h)	Fundo (kPa)	Refluxo / fundo
<b>Média 3º redução 30/03 a 06/04</b>	6,0	bloqueado	6,0	168,01	0,88

A terceira redução de vapor ocorreu entre 30 de março de 2005 e 6 de abril de 2005, porém o período referente a esta redução, considerado na média dos resultados analíticos, foi de 3 de abril até 06 de abril. Entre os dias 30 de março e 02 de abril houve períodos de parada de fornos e queda de produção que coincidiram com os horários das coletas. Entretanto, já para a média dos dados de processo, apresentados na Tabela 23, o período completo de 30 de março até 6 de abril foi considerado representativo, não havendo diferença para a média durante a alteração do período.

**Tabela 24 – Concentração dos componentes no refluxo da coluna de leves na quarta etapa do teste**

Componente	Especificação	Média 1ª redução	Média 2ª redução	Média 3a redução
Cloropreno	9 a 14%	10,8	11,19	10,90
1,1-EDC	< 30%	6,19	5,62	5,42
Benzeno	< 3%	2,04	1,95	2,19
Clorofórmio	%	7,88	5,67	9,36
Tetracloroeto de carbono	%	13,89	16,16	12,83
1,1,2-Tricloroetano	%	0,01	0	0,00
1,2-EDC	%	51,52	51,58	51,60
1-Cloro-1,3-butadieno	%	3,69	3,66	3,50
Cloral	%	0	0	0,00



Não foi observada alteração na concentração dos componentes mais leves no refluxo da coluna de leves. O procedimento de descarte do vaso responsável por esta operação em função da temperatura no topo da coluna, com a temperatura de operação 75°C, mantém a especificação dos componentes cloropreno, 1,1-EDC e benzeno. O perfil deste componente em função do descarte foi abordado na seção 4.1.4.

Na Tabela 25 é mostrado a composição na corrente do fundo da coluna de leves para quarta etapa do plano teste, no entanto, o limite especificado para cada componente nesta corrente foi resultado do balanço material realizado durante a primeira etapa do plano de teste.

**Tabela 25 – Concentração dos componentes no fundo da coluna de leves durante a terceira redução de vapor**

<b>Componente</b>	<b>Limite previsto</b>	<b>Média 1ª redução</b>	<b>Média 2ª redução</b>	<b>Média 3ª redução</b>
Cloropreno	< 75 ppm	27	57	84
1,1-EDC	< 65 ppm	36	56	76
Benzeno	< 1850 ppm	1167	1060	1386
Clorofórmio	< 470 ppm	223	186	363
Tetracloroeto de carbono	< 600 ppm	488	693	721
Tricloroetileno	ppm	46	41	32
1,1,2-Tricloroetano	ppm	65	42	34
1,2-EDC	99,58 ± 0,14%	99,51	99,52	99,54
1-Cloro-1,3-butadieno	< 185 ppm	123	129	139
Cloral	< 115 ppm	64	86	95

Na Tabela 26 estão os resultados obtidos no topo da coluna de EDC na terceira redução de vapor.

**Tabela 26 – Resultados do topo da coluna de EDC durante a terceira redução de vapor**

<b>Componente</b>	<b>Especificação</b>	<b>Média 1<sup>a</sup> redução</b>	<b>Média 2<sup>a</sup> redução</b>	<b>Média 3<sup>a</sup> redução</b>
Cloropreno	< 50ppm	21	38	55
Clorofórmio	< 500ppm	476	345	585
Benzeno	< 1000ppm	557	587	750
1,1-EDC	< 50 ppm	36	42	57
Tetracloroeto de carbono	600 a 1200ppm	1099	1184	1017
Tricloroetileno	< 50ppm	31	29	21
1,1,2-tricloroetano	< 50 ppm	43	36	22
Tetracloroetileno	< 50 ppm	8	8	4
Pesados	< 100ppm	61	34	38
1,2-EDC	> 99,65%	99,73	99,72	99,7
1-Cloro-1,3-butadieno	< 50 ppm	21	38	74
Cloral	< 30ppm	476	345	43

#### **4.3.1 Avaliação dos resultados obtidos durante a terceira redução de vapor**

A partir dos dados apresentados anteriormente e nas outras etapas observa-se que após a segunda redução de vapor, entre os componentes analisados, os resultados de cloropreno e 1,1-EDC no topo da coluna de EDC foram os mais próximos do limite.

A terceira etapa de redução de vapor foi realizada com o objetivo de identificar o quanto as concentrações desses componentes podem se afastar de

suas especificações caso o vapor seja reduzido além do programado. E foi constatado que após a terceira redução de vapor em 0,5 t/h os componentes cloropreno e 1,1-EDC ultrapassaram suas especificações, como pode ser verificado na Tabela 25.

A partir da composição obtida nas correntes de topo da coluna de destilação a vácuo, e de fundo da coluna de leves e da coluna de secagem é possível conhecer o percentual de contribuição de cada componente na coluna de EDC. Estes valores são apresentados na Tabela 27 a seguir.

**Tabela 27 – Percentagem de contribuição dos componentes no topo da coluna de EDC**

Componentes	(% ) Contribuição na coluna de EDC		
	Fundo da coluna de leves	Fundo da coluna de secagem	Topo da coluna a vácuo
<b>Cloropreno</b>	<b>39,9</b>	<b>2,1</b>	<b>58,0</b>
Clorofórmio	18,3	75,9	5,8
Benzeno	90,1	1,4	8,5
<b>1,1-EDC</b>	<b>40,0</b>	<b>36,7</b>	<b>23,2</b>
Tetracloroeto de carbono	20,7	74,7	4,5
1,1,2-tricloroetano	1,1	87,8	11,1
Cloral	99,0	0,7	0,3
1-cloro-1,3-butadieno	87,0	0,0	13,0
1,2-EDC	46,3	41,8	11,9
Outros	61,9	22,5	15,7

#### 4.4 RESULTADOS DO TESTE NA PLANTA INDUSTRIAL

##### 4.4.1 Razão refluxo / fundo ótima para coluna de leves

A condição ótima para operação da coluna de leves, de modo a obter o menor consumo de vapor, foi obtida após a segunda redução de vapor. A razão entre a vazão de refluxo e a vazão de fundo ótima está na faixa de 0,9 a 0,95. A Tabela 28 apresenta a faixa dos valores ótimos encontrados durante e após o teste.

**Tabela 28 – Valores ótimos para coluna de leves**

	Fundo coluna de leves			Topo coluna de EDC	
	Razão refluxo / fundo	Cloropreno	1,1-EDC	Cloropreno	1,1-EDC
Faixa avaliação inicial	1 a 1,11	10 a 25 ppm	13 a 30 ppm	14 a 21 ppm	22 a 32 ppm
<b>Faixa ótima após teste</b>	<b>0,9 a 0,95</b>	<b>33 a 70 ppm</b>	<b>39 a 69 ppm</b>	<b>40 ±5 ppm</b>	<b>40 ±5 ppm</b>
Especificação	> 0,9 e < 1,2	< 75 ppm	< 65 ppm	< 50	< 50

Através do teste, também foram identificadas novas faixas operacionais para as concentrações de cloropreno e 1,1-EDC no topo da coluna de EDC, mais próximas do limite e sem danos ao processo, permitindo a economia do vapor.

##### 4.4.2 Controle do processo de separação

A concentração dos componentes leves no fundo da coluna de leves pode aumentar em função da composição da carga e da razão refluxo / fundo. Em relação

à razão refluxo / fundo sabe-se que quanto maior for o seu valor melhor é a separação, menor a quantidade de levas no fundo.

Caso a razão vazão refluxo / fundo esteja em 0,95 e a concentração de cloropreno ou 1,1-EDC menor do que 30 ppm no topo da coluna de EDC, a razão refluxo / fundo, na coluna de levas, pode ser reduzida para economizar vapor. Já no caso da razão refluxo / fundo estar em 0,9 e a concentração de cloropreno ou 1,1-EDC for maior do que 50 ppm no topo da coluna de EDC, a razão refluxo / fundo na coluna deve ser aumentada.

#### 4.4.3 Sistema de controle de vapor

A coluna de levas pode utilizar vapor de 395,52 kPa (V3) e/ou 885,86 kPa (V8) porém apenas o V8 apresenta um sistema de controle de vazão, conforme Figura 11.

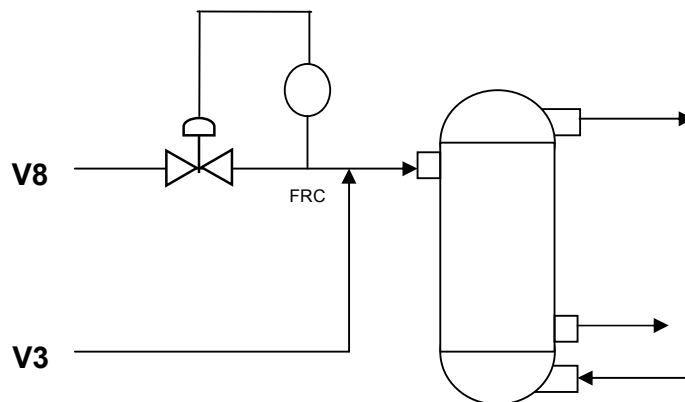


Figura 11: Controle de vapor para coluna de levas

Para que seja possível controlar a vazão total de vapor utilizado na coluna de levas deve ser instalado um sistema de controle para o V3. Pois no sistema apresentado durante o teste, quando apenas o V3 ou a mistura V3 mais V8 é utilizada na coluna de levas, o controle do vapor fica prejudicado, dependendo da

produção de V3 no gerador de vapor e do consumo de V3 pelas outras colunas (coluna de secagem e coluna de EDC).

#### 4.4.4 Conversão dos fornos durante o teste na planta

Na terceira redução da vazão do vapor ocorreram problemas com os fornos B e C, fato que causou alterações no sistema. Nas Figuras 12, 13 e 14 é possível visualizar o que ocorreu com a produção, carga, conversão e temperatura nos fornos A, B e C.

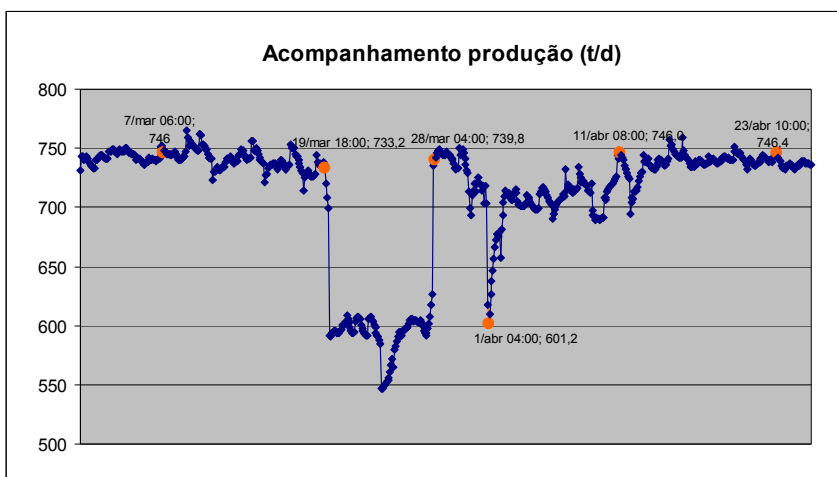


Figura 12: Produção nos fornos ao longo do teste

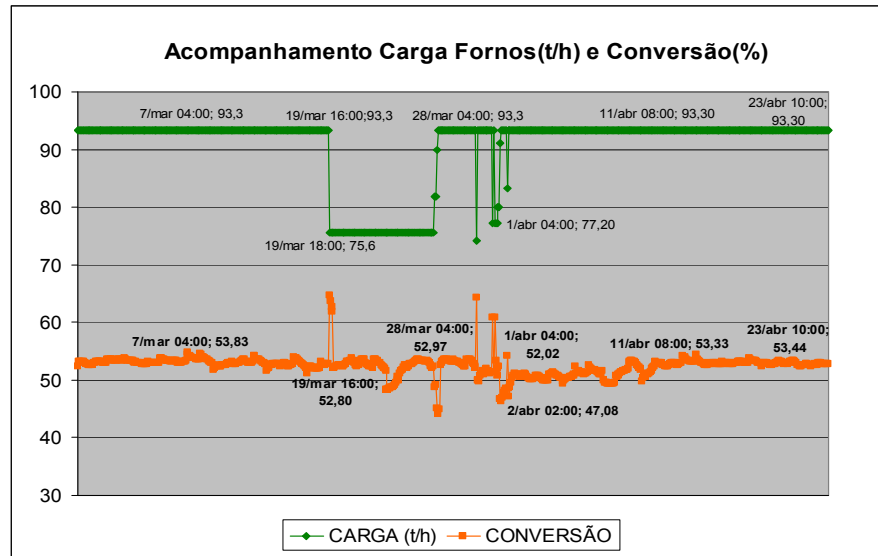


Figura 13: Carga e conversão dos fornos ao longo do teste

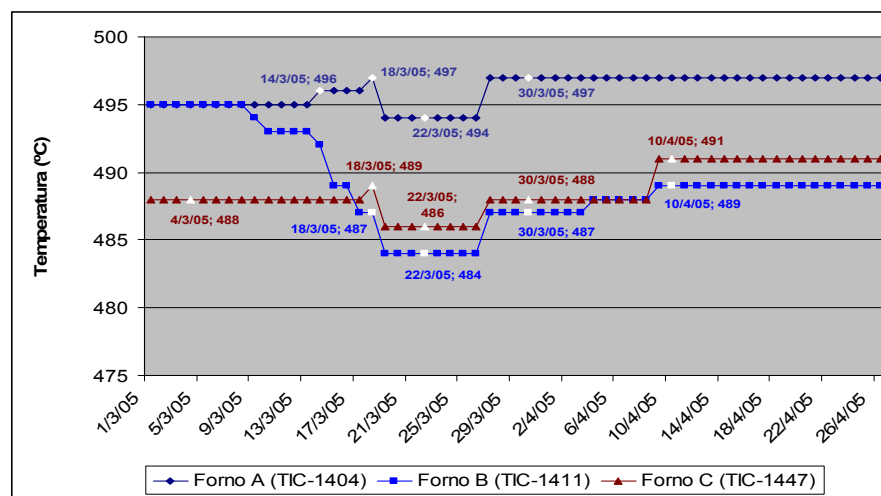


Figura 14: Temperatura dos fornos ao longo do teste

#### 4.4.5 Concentração de $\text{CCl}_4$ , $\text{CHCl}_3$ , 1,1-EDC e cloropreno

Conforme a Tabela 29, o clorofórmio apresentou resultados acima do limite durante o período da terceira redução de vapor. No entanto, tais resultados não estavam relacionados com o teste na coluna de leves e sim com a operação da

coluna de secagem. Os valores de clorofórmio e tetracloreto de carbono foram avaliados no período de teste.

**Tabela 29 – Resultados do topo da coluna de EDC por período**

<b>Componente</b>	<b>Especificação</b>	<b>Média avaliação inicial</b>	<b>Média 1ª redução</b>	<b>Média 2ª redução</b>	<b>Média 3ª redução</b>
Cloropreno	< 50ppm	17	21	38	55
Clorofórmio	< 500ppm	332	476	345	585
Benzeno	< 1000ppm	593	557	587	750
1,1-EDC	< 50 ppm	26	36	42	57
Tetracloreto de carbono	600 a 1200ppm	1040	1098	1184	1017
Tricloroetileno	< 50ppm	36	31	29	21
1,1,2-tricloroetano	< 50 ppm	32	43	34	22
Tetracloroetileno	< 50 ppm	6	8	8	4
Pesados	< 100ppm	37	61	34	38
1,2-EDC	> 99,65%	99,74	99,73	99,72	99,7
1-Cloro-1,3-butadieno	< 50 ppm	58	64	70	74
Cloral	< 30ppm	49	30	42	43

A seguir, encontram-se gráficos nas Figuras 15, 16 e 17 que ilustram o comportamento dos componentes tetracloreto de carbono (CCl<sub>4</sub>), clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>), 1,1-dicloroetano (1,1-EDC) e 2-cloro-1,3-butadieno (cloropreno) durante o teste, incluindo períodos antes e após as etapas de redução de vapor.



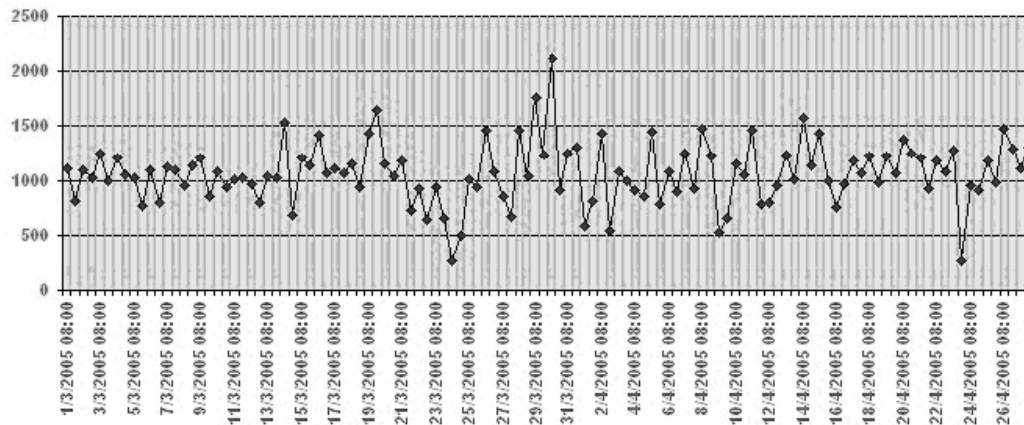


Figura 15: Concentração do  $\text{CCl}_4$  no vaso de alimentação das fornalhas

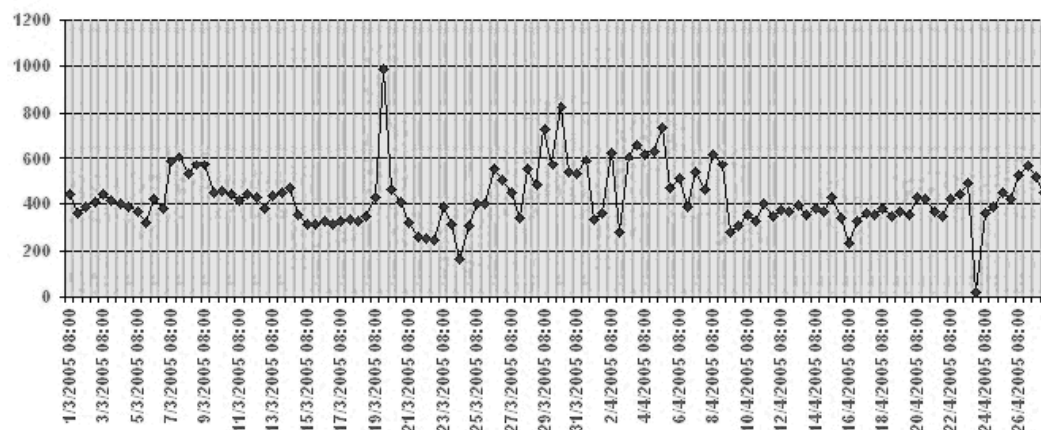


Figura 16: Concentração do  $\text{CHCl}_3$  no vaso de alimentação das fornalhas

Observa-se que o período no qual a produção esteve baixa foi acompanhado de valores altos de clorofórmio (inibidor) e/ou baixos de tetracloreto de carbono (acelerador).

Com isto, a coluna de secagem pode ter alguns ajustes operacionais para melhoria do processo de separação  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ , como: evitar variações bruscas de carga e operar com refluxo de (13 a 15) t/h para uma carga de vapor igual a 22,4 t/h.

O comportamento dos componentes 1,1-EDC e cloropreno segue o mesmo perfil ao longo do teste.

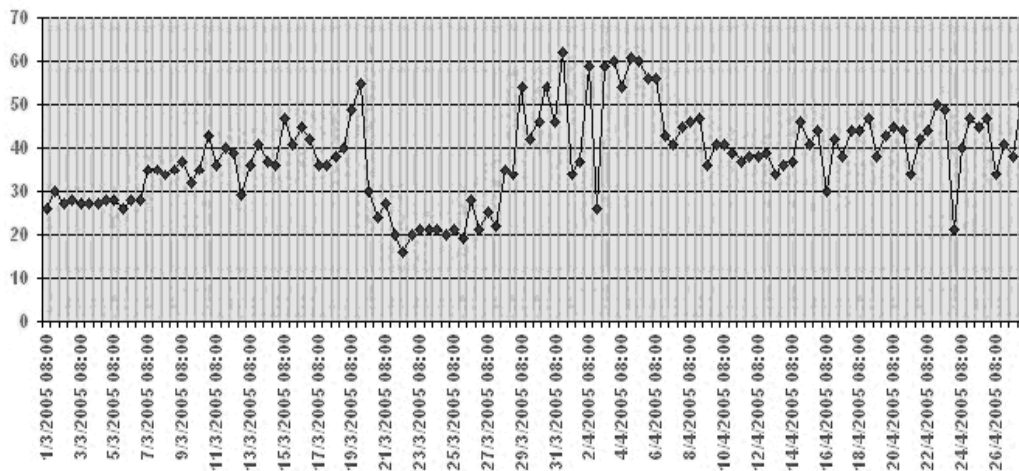


Figura 17: Concentração do 1,1-EDC no vaso de alimentação das fornalhas

Durante as primeiras reduções de vapor, de 7 de março de 2005 até 18 de março de 2005, houve aumento de concentração e algumas quedas em função de redução de carga. De 19 de março até 27 de abril, a razão refluxo / fundo da coluna de levas aumentou em função da queda de produção, causando redução na concentração de 1,1-EDC e cloropreno no fundo da mesma. Neste período, tanto a razão refluxo / fundo como os valores de concentração para cloropreno e 1,1-EDC apresentaram valores equivalentes ao da avaliação inicial (razão refluxo / fundo = 1,05 ; 1,1-EDC = 20 ppm e cloropreno = 15 ppm); de 30 de março até 06 de abril houve aumento da concentração ultrapassando o limite devido à terceira redução de vapor e, em seguida, de 6 de abril de 2005 até 26 de abril de 2005 as concentrações oscilaram de 30 à 40 ppm com picos de baixa concentração.

#### 4.4.6 Comparação dos resultados da redução de vapor com os da simulação

Comparando os valores resultantes do teste aplicado na planta industrial com o resultado das simulações anteriores, discutidas na seção 3, percebe-se que após a primeira redução de vapor em 0,5 kg/h, o teor de cloropreno na corrente de

fundo da coluna de levas apresentou um acréscimo de 100%, diferente do resultado das simulações que mostra um acréscimo de aproximadamente 30%.

Este resultado mostra também um aumento significativo de 1,1-EDC na corrente de fundo da coluna de levas apenas após a segunda redução de vapor. Durante o teste foi observado um aumento de aproximadamente 100% de 1,1-EDC no fundo da coluna de levas já na primeira redução, e de 60% na segunda.

Nas Tabelas 30 e 31 são mostrados os valores resultantes das simulações e do teste em função das reduções no consumo de vapor. Dentre estes valores, os que estão destacados foram fixados nas simulações.

**Tabela 30 – Resultados da simulação**

<i>Razão refluxo / carga</i>	0,69	0,75	0,81	0,93	0,97	1,05
<i>Vazão de refluxo (t/h)</i>	30,171	32,792	35,394	40,664	<b>42,414</b>	45,939
<i>Destilado (kg/h)</i>	352	362	371	386	391	398
<i>Cloropreno refluxo %</i>	12,2	12,5	12,8	13,4	13,6	13,9
<i>Temperatura topo (°C)</i>	<b>72</b>	<b>72</b>	<b>72</b>	<b>72</b>	<b>72</b>	<b>72</b>
<i>Temperatura vaso (°C)</i>	41,4	42,3	42,3	42,9	43	43,4
<i>Temperatura fundo (°C)</i>	96,4	96,8	97,3	98,2	98,6	99,3
<i><math>\Delta p</math> coluna (kPa)</i>	140,55	142,51	144,47	148,40	149,67	153,30
<i>Vapor para refeedor (t/h)</i>	<b>3,681</b>	<b>4,089</b>	<b>4,499</b>	<b>5,317</b>	<b>5,595</b>	<b>6,135</b>
<b>Corrente de fundo (ppm)</b>						
<i>Cloropreno</i>	454	400	346	247	216	163
<i>Clorofórmio</i>	112	101	91	70	53	51
<i>1,1-EDC</i>	70	39	20	6	2	2

Tabela 31 – Valores obtidos durante o teste

<b>Razão refluxo/fundo</b>	0,88	0,90	0,97	1,04
<b>Vazão de refluxo (t/h)</b>	44,46	46,56	49,02	52
<b>Cloropreno refluxo (%)</b>	10,69	10,15	10,8	11,10
<b>Temperatura topo<sup>1</sup> (°C)</b>	75	75	75	75
<b>Temperatura vaso (°C)</b>	49,46	49,94	49,71	48,05
<b>Temperatura fundo (°C)</b>	91,91	92,03	92,39	92,9
<b>Pressão de fundo (kPa)</b>	168,01	168,50	169,97	170,95
<b>Vapor para refeedor (t/h)</b>	<b>6,0</b>	<b>6,50</b>	<b>7,00</b>	<b>7,50</b>
<b>Corrente de fundo</b>				
<b>Cloropreno (ppm)</b>	84	57	27	13
<b>Clorofórmio (ppm)</b>	363	186	223	125
<b>1,1-EDC (ppm)</b>	76	56	36	18

Nota: <sup>1</sup> Considerada a temperatura de descarte.

A simulação comprovou a possibilidade de redução de vapor na coluna de leves e identificou os componentes cloropreno e 1,1-EDC na corrente de fundo da mesma como limitantes para a redução da razão refluxo / fundo.

O limite mínimo da razão refluxo / fundo obtido foi de 0,9. Para valores menores que este o teor de cloropreno e 1,1-EDC ultrapassam as respectivas especificações.

#### 4.4.7 Economia de vapor

Durante a etapa de avaliação inicial a vazão média de vapor para o refeedor da coluna de leves foi de 7,85 t/h. Após o teste a condição ótima foi

alcançada para uma vazão de 6,5t/h. Houve uma redução de 1,35t/h de vapor, o que representa uma queda de 17% no seu consumo.

A realização do teste na coluna de leves comprovou que pode haver economia de vapor, porém o ganho apenas existirá quando o vapor economizado refletir em economia de vapor de 1572,32 kPa (V15), que é comprado. O vapor de 885,86 kPa (V8) economizado reflete diretamente em ganho, sendo usado sozinho ou na mistura V3 + V8. Já a redução no consumo de vapor de 395,52 kPa (V3) pode gerar um ganho indireto, caso este possa substituir o V8 utilizado em outro equipamento. O V3 é gerado recuperando energia do processo e deve ser utilizado ao máximo.

Parte do vapor do V8 consumido na unidade MVC é gerada com a redução de pressão do V15, outra parte é gerada no próprio processo, aproveitando a energia liberada na reação de oxicloração.

A quantidade de V15, comprado, utilizada no processo depende dos seguintes fatores:

- geração de V8 no reator;
- geração de V3 no trocador de calor;
- consumo de V3 nas colunas secagem, coluna de EDC e coluna de leves;
- consumo de V8 gerado no reator pelas colunas: coluna de leves, coluna de destilação e MVC, coluna de destilação a vácuo, coluna de secagem, coluna de EDC e coluna de destilação HCl;
- consumo de HCl externo (influencia na geração de V8 no reator de oxicloração); cada um desses fatores pode contribuir para aumentar ou reduzir o gasto com V15.

Não é possível avaliar o ganho obtido com a redução do consumo de V8 na coluna de leves apenas através do valor total do V15 comprado. O ganho será estimado através do coeficiente técnico do vapor consumido na coluna de leves. Será feita uma comparação entre o coeficiente no período da avaliação inicial e

aquele obtido em períodos onde a condição operacional foi definida como ótima após o teste, períodos de 14 até 18 de março de 2005 e 15 até 24 de abril de 2005.

Para cada período considerado no cálculo do coeficiente técnico foram utilizados apenas os dias completos, com 24 horas. Isto foi necessário porque os dados de produção disponíveis são diários.

A Tabela 32 apresenta os resultados do coeficiente técnico do vapor consumido na coluna de leves em períodos distintos.

**Tabela 32 – Coeficientes técnicos para vapor na coluna de leves**

<b>Período</b>	<b>Consumo de vapor (t)</b>	<b>Produção MVC (t)</b>	<b>Coeficiente técnico do vapor para coluna de leves</b>
Avaliação inicial 01/02 a 03/02	564,8	2206,30	0,256
De 15/03 a 18/03	637	2929,7	0,217
De 15/04 a 24/04	1560	7376,9	0,211
Média coeficiente técnico <sup>1</sup>	-	-	0,214
Diferença entre Média e avaliação Inicial	-	-	0,042

Nota: <sup>1</sup> Média entre os períodos de 15/03 a 18/03 e 15/04 a 24/04

A diferença entre os coeficientes técnicos apresentados na Tabela 32 representa o quanto pode ser economizado de vapor na coluna de leves mantendo a razão refluxo / fundo em sua faixa ótima, de 0,90 a 0,95.

## **5 SIMULAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA**

### **5.1 CASO BASE**

#### **5.1.1 Definição das correntes**

Foi elaborado um modelo baseado no balanço de massa original da unidade para 7800 h e produção de 19,231 t/h de MVC que equivalem a 150000 t/a de MVC. Este modelo foi desenvolvido baseado na incapacidade da modelagem de simulações anteriores e da falta de dados para calcular com exatidão a retirada de topo.

No balanço de massa e energia original os valores de temperatura, carga térmica, perfil de pressão e vazões estão bem determinados. A pressão do destilado foi obtido a partir da pressão no vaso de refluxo, 105,25 kPa somado com a perda de carga no condensador de 103,29 kPa.

Os dados industriais às vezes podem introduzir erros devido aos instrumentos de medição, quando estes não podem ser calibrados ou verificados.

A calibração ou verificação de alguns instrumentos requer a parada do equipamento que pode ocorrer a cada dois anos. Durante este período não é possível efetuar sua verificação ou calibração. (Placa de orifícios, termopares e medidores de pressão)

Durante a fase de levantamento de dados pudemos observar problemas com balanço de massa, medição de vapor e temperatura.

**Tabela 33 – Balanço de massa e energia para a coluna de leves - vazões**

Componentes	Alimentação torre MVC	Alimentação torre vácuo	Topo	Destilado	Refluxo	Fundo
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
Cloreto de metila	1	0	33	1	32	0
MVC	15	18	1099	33	1066	0
1,3-butadieno	1	0	65	1	64	0
Leves	84	1	20206	67	20139	18
Benzeno	44	5	6000	10	5990	39
1,2-EDC	29090	4564	13355	20	13335	33634
Pesados	27	4	0	0	0	31
Total	29262	4592	40758	132	40626	33722
Temperatura (°C)	162	38	74	58	58	100
Pressão kPa	630,88	630,88	111,13	107,21	728,95	160,16



**Tabela 34 – Balanço de energia para coluna de leves - equipamentos**

	Refrigerador		Condensador
Calor (GJ/h) normal	11,506	Calor (GJ/h) normal	-14,016
Calor (GJ/h) máximo	17,782	Calor (GJ/h) máx..	-20,543
T entrada (°C)	161	T entrada (°C)	31
T Saída (°C)	135	T Saída (°C)	41
P entrada (kPa)	787,79	Água (kg/h)	33500
P operação (kPa)	307,26	Δ P (kPa)	103,29
Vapor (kg/h)	5219		
Calor latente kJ/h	2204,97		

O balanço material não especifica os componentes que compõem os leves e os pesados.

Os componentes leves são definidos na especificação original, *Job E-5521*, Volume I, Process Description, da corrente de topo da coluna de leve, denominada de *Dry Lights*, cujo coeficiente de geração é de 6,9 kg / t de MVC e que possui a composição da Tabela 35 a seguir:

**Tabela 35 – Especificação destilado coluna de leves**

Destilado	%	$x_i$	kg/h
1,2-Dicloroetano	1	0,01	1,32
MVC	25	0,25	33,00
1,2-EDC	15	0,15	19,80
CCl <sub>4</sub>	9	0,09	11,88
CHCl <sub>3</sub>	2	0,02	2,64
1,1-EDC	13	0,13	17,16
Cloropreno	26	0,26	34,32
Benzeno	8	0,08	10,56
Tricloroetileno	1	0,01	1,32
TOTAL kg/h	100	1,00	132,00

Os leves são: 1,2-dicloroeteno ( $\text{CHClCHCl}$ ), tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), 1,1-dicloroetano ( $\text{CHCl}_2\text{CH}_3$ ) cloropreno ( $\text{CH}_2\text{CClCHCH}_2$ ) e Tricloroetileno ( $\text{CCl}_2\text{CHCl}$ ).

Os componentes da Tabela 35 diferem da Tabela 33 em relação ao cloreto de metila e ao 1,3-butadieno que não existem na Tabela 35. Utilizou-se para o balanço de massa os dados da Tabela 35 ao invés da Tabela 33.

Os pesados foram determinados a partir da análise de fundo da coluna de leves, dados coletados em Janeiro de 2000. Os valores foram normalizados para a vazão de fundo da coluna de leves conforme Tabela 33.

Os pesados são: cloral ( $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$ ), 1,1,2-tricloroetano ( $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 1,4-dicloro-2-buteno ( $\text{CHClCHCHClCH}_3$ ), 3,4-dicloro-1-buteno ( $\text{CH}_2\text{CHCHClCH}_2\text{Cl}$ ), tetracloroetileno ( $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$ ), clorobenzeno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ), 1,4-diclorobutano ( $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 1,1,2,2-tetracloroetano ( $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ ).

Usando o valor médio das análises do ano de 2000 e a vazão do balanço da Tabela 33, calculamos a vazão em kg/h de cada componente.

Estes componentes foram separados em leves e pesados e cada grupo normalizado de acordo com a vazão da Tabela 33. Leves = 18 kg/h e pesados = 31 kg/h.

Os dados normalizados dos leves e dos pesados mais os dados dos outros componentes formaram a vazão de fundo ajustada para balanço material de 150 kt/a da coluna de leves.

**Tabela 36 - Determinação dos compostos pesados**

Janeiro de 2000	Fundo		Leves	Pesados	BM 150 kt/a	Fundo ajustada
	ppm	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
Trans-Dicloroeteno	0	0,0				
MVC	30	1,0	0,85			0,9
1,1-EDC	17	0,6	0,47			0,5
Cloropreno	34	1,1	0,94			0,9
CHCl <sub>3</sub>	103	3,5				
Benzeno	1435	48,4	39,00		39	39,0
CCl <sub>4</sub>	479	16,1	13,45			13,4
Tricloroetileno	81	2,7	2,29			2,3
Cloral	52	1,8		1,8		1,8
1,1,2- Tricloroetano	50	1,7		1,7		1,7
1,4-Dicloro-2-buteno	485	16,4		16,3		16,3
3,4-Dicloro-1-buteno	122	4,1		4,1		4,1
Tetracloroetileno	22	0,7		0,7		0,7
Clorobenzeno	93	3,1		3,1		3,1
1,4-Diclorobutano	14	0,5		0,5		0,5
1,1,2,2-Tetracloroetano	83	2,8		2,8		2,8
1,2-EDC (%)	99,69	33617,5		33570,4	33634	33634,0
Total Baseado Análise Jan 2000		33722	21,61	31,04	**	**
Total Baseado BM 150 kt/a		33722	18	31		33722

Com os dados corrigidos do destilado e da corrente de fundo, foi calculada a corrente de alimentação da coluna de leves.

**Tabela 37 – Balanço ajustado para coluna de leves – 150 kt/a**

Balanço coluna leves	Carga	Destilado	Fundo
Componentes	kg/h	kg/h	kg/h
Trans-dicloroeteno	1,3	1,3	0,0
MVC	33,0	33,0	
1,1-EDC	18,0	17,2	0,9
Cloropreno	34,8	34,3	0,5
CHCl <sub>3</sub>	3,6	2,6	0,9
Benzeno	49,6	10,6	39,0
CCl <sub>4</sub>	25,3	11,9	13,4
Tricloroetileno	3,6	1,3	2,3
Cloral	1,8		1,8
1,1,2- Tricloroetano	1,7		1,7
1,4-Dicloro-2-buteno	16,3		16,3
3,4-Dicloro-1-buteno	4,1		4,1
Tetracloroetileno	0,7		0,7
Clorobenzeno	3,1		3,1
1,4-Diclorobutano	0,5		0,5
1,1,2,2-Tetracloroetano	2,8		2,8
1,2-EDC (%)	33653,8	19,8	33634,0
Total	33854	132	33722

A temperatura da carga de alimentação foi calculada através de um balanço de energia entre as correntes da Tabela 33 alimentação torre MVC e vácuo, considerando mesmo  $C_p$  para as duas correntes dando 145,1 °C.

## 5.1.2 Escolha do método global de propriedade e modelo

### 5.1.2.1 Modelos usados para cálculo das propriedades

Peng e Robinson (1976) desenvolveram uma nova equação com duas constantes, que produziam resultados semelhantes, ou melhores, que a de Soave-Redlich-Kwong.

O Manual do *software* da ASPEN recomenda para simulação de planta de MVC, o uso de PR (Peng-Robinson) ou SRK (Soave-Redlich- Kowng).

Benyahia (2000); modelou uma planta de MVC usando vários modelos termodinâmicos, PRSV (Peng-Robinson-Stryjek-Vera), *Non-Random Two Liquid* NRTL, Antoine, e Kabadi-Danner e comparou os resultados obtidos. Adotou-se como caso base o modelo simulado com PRSV. As simulações baseadas nos outros modelos divergiram do caso base.

Bezzo et al. (2000) modela seção de purificação da planta de MVC com objetivo de fazer uma análise dinâmica. A seção modelada, não incluiu a coluna de leves. O *software* utilizado foi o ASPEN *Plus* V.11.1 e o ASPEN *Dynamics*.

A *Simulation Science* modelou a planta de MVC, usando o *software*, PRO/II. (*Casebook #1. Vinyl Chloride Monomer Plant*). Considera que as espécies químicas envolvidas são geralmente não ideal e com alguma polaridade. Usaram a equação de Soave-Redlich desenvolvida pelo *Simulation Science* denominada SRKM. Neste modelo, não existe uma coluna de leves. O fundo da coluna de MVC é enviado para coluna similar que também trata o EDC vindo da oxicloração.

A coluna de leves opera a pressão baixa, seus componentes são levemente polares e não eletrolíticos.

Para composto polar, não eletrolítico e pressão abaixo de 10 bar, Carlson (1996) recomenda o uso PSRK, (Predictive Soave-Redlich-Kwong), PR ou SRK com MHV2 (Modified Huron-Vidal-2 Mixing Rule). Para não Polar, Peng-Robinson, Soave-Redlich- Kowng e Lee-Kesler-Plöcker.

Garofano (2004) e Oliveira Júnior e Almeida (2004) modelaram coluna de leves usando o *software* ASPEN e modelo termodinâmico Peng-Robinson.

Brito et al. (2008) modela seção de purificação de EDC da planta de MVC, composta por três colunas. Para representação do equilíbrio entre as fases – Líquido-Vapor e Líquido-Líquido-Vapor – utilizou-se uma abordagem do tipo  $\gamma$ - $\phi$ . O coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ) da fase vapor é calculado pela Equação de Estado de Redlich-Kwong. O coeficiente de atividade da fase líquida ( $\gamma$ ) foi determinado a partir do modelo NRTL. Nesta seção a coluna de secagem de leves é similar a de leves. A diferença está na presença de água e na formação de azeótropo o que não ocorre

na coluna de leves. Assim, decidiu-se por testar cinco modelos: PR, SRK, NRTL-PR, NRTL-SRK, e PR-HMV2.

#### 5.1.2.2 Tipo de cálculo do RadFrac

O ASPEN *Plus* versão 2006.5 (21.0.4021), ver Apêndice A, possibilita no módulo Radfrac, o cálculo de duas formas: a tradicional usando modelo de equilíbrio e a denominada *Rate-based*.

O Rate-based, é um modelo rigoroso, baseado nas vazões e transferência de massa e de energia. Não utiliza o conceito de equilíbrio.

Conforme descrito no ASPEN, o modo Rate-based utiliza correlações bem conhecidas e aceitas para calcular os coeficientes binários de transferência de massa para o vapor e líquido, áreas interfaciais, coeficientes de transferência de calor e *holdup* de líquido. Estas quantidades dependem do diâmetro da coluna e dos parâmetros de operação tais quais: vazão de líquido e vapor, densidades, viscosidades, tensão superficial do líquido, coeficiente binário de difusão de fase líquida e vapor. Os coeficientes de transferência de massa, áreas interfaciais e holdup de líquido também dependem do tipo de prato, geometria do vertedor e número de passes. A maioria dos parâmetros podem variar de estágio a estágio, mas dependem unicamente das propriedades daquele estágio.

A coluna de leves apresenta duas seções distintas: a primeira com 10 pratos perfurados no topo e a segunda com 55 pratos valvulados.

As correlações para a seção de prato perfurado utilizado foram:

- *Mass Transfer Coefficient Method* : Chan e Fair (1984)
- *Heat Transfer Coefficient Method*: Chilton e Colburn (Taylor and Krishna, 1993)
- *Interfacial Area Method*: Zuiderweg (1982).

Para a seção com pratos valvulados:

- *Mass Transfer Coefficient Method*: Scheffe e Weiland (1987)
- *Heat Transfer Coefficient Method*: Chilton and Colburn (Taylor and Krishna, 1993)
- *Interfacial Area Method*: Scheffe e Weiland (1987).

Para verificar o desempenho dos dois métodos, modelou-se a coluna de levas, usando inicialmente PR e comparou-se os resultados, no modo equilíbrio e no modo Rate-based.

#### 5.1.2.3 Variáveis chaves de comparação

O objetivo principal do modelo é a otimização do consumo de vapor, geração de subprodutos e uso de nitrogênio, tendo como principal restrição os teores de 1,1-EDC e cloropreno no fundo e o cloropreno no topo da coluna de levas.

No teste industrial a redução de vapor foi de 17%. Partiu-se de um valor inicial de consumo de 7,85 t/h. Após o teste a condição ótima foi alcançada para uma vazão de 6,5t/h. Houve uma redução de 1,35t/h de vapor. Na primeira etapa do teste, a redução da carga térmica foi feita através da redução da vazão de vapor de 0,5 t/h que equivale a 6,36 %. O modelo deve ser capaz de trabalhar com valores desta ordem de grandeza.

A especificação do 1,1-EDC e do cloropreno para o fundo da torre de levas é menor do que 65 e 75 ppm respectivamente.

No início do teste estes valores estavam na faixa de 16 a 20 ppm para o 1,1-EDC e de 11 a 14 ppm para o cloropreno, vide Tabela 15.

O modelo terá que ser capaz de lidar com valores da ordem de grandeza de ppm no fundo para que a otimização possa ser realizada com sucesso.

#### 5.1.2.4 Escolha do método de Cálculo. Rate-based X Equilíbrio

Com a mesma especificação, tendo como diferença apenas o método de cálculo, simulou-se a coluna de leves usando Peng-Robinson como modelo base. Foi especificada a retirada de 132 kg/h e vazão de refluxo de 40626 kg/h. A composição da carga foi retirada da Tabela 37 e os dados geométricos requeridos do Quadro 1.

No modo equilíbrio a eficiência dos estágios foi considerada igual a 100%. Os dados do caso base são os obtidos das Tabelas 33, 34 e 35.

**Tabela 38 – Resultado Peng-Robinson usando método equilíbrio e Rate-based**

Variáveis	Unidade.	Caso base	Erro 1	Rate-based	Erro 2	Equilíbrio
$\Delta P$	kPa	145,45	-2,7%	146,44	-2,7%	146,44
Carga térmica refeedor	GJ	11,506	1,5%	11,339	1,4%	11,339
Carga térmica condensador	GJ	14,016	4,0%	13,431	3,9%	13,472
Temperatura fundo	°C	100	-0,8%	100,8	-0,8%	100,8
Temperatura topo	°C	74	-7,3%	79,4	1,6%	72,8
Temperatura vaso	°C	58	-5,3%	61,1	9,5%	52,5
Vazão refluxo	kg/h	40626	0,0%	40626	0,0%	40626
Cloropreno destilado	%	25,98	0,3%	25,92	-0,5%	26,1
Cloropreno refluxo	%			16,2		20,7
Cloropreno fundo	ppm	15	16,6%	17	37,3%	9
Vazão condensador	kg/h	40626	0,0%	40626	0,0%	40626
Vazão refeedor	kg/h	36667	5,6%	34617	5,4%	34669
1,1-EDC destilado	%	13,03	-3,4%	13,4	-4,1%	13,5
1,1-EDC fundo	ppm	27	71,3%	8	85,1%	4



Apesar dos resultados serem bem próximos, há uma diferença considerável entre a separação do cloropreno no fundo, onde o modelo Rate-based apresentou um erro de -16,6% contra 37,3 % do modo equilíbrio. Para o 1,1-EDC a diferença não foi tão grande, apesar do Rate-based apresentar resultados melhores do que no modo equilíbrio. As eficiências utilizadas no modo equilíbrio foram as calculadas pelo modo Rate-based. Em função da melhor representação da separação do 1,1-EDC e do cloropreno resolvemos usar o método de cálculo do Rate-based para modelar a coluna de leves.

#### 5.1.2.5 Escolha do método de cálculo de propriedades

O modo de cálculo Rate-based necessita de um modelo para cálculo das propriedades termodinâmicas e de transporte a serem usadas para cálculo dos coeficientes de transferência de massa do Chan e Fair (1984) e do Scheffe e Weiland (1987); dos coeficientes de troca térmica do Chilton e Colburn apud (TAYLOR; KRISHNA, 1993), além do cálculo da área interfacial do Zuiderweg (1982) e do Scheffe e Weiland (1987).

Iremos testar os cinco modelos definidos na subseção 5.1.2.1, PR, SRK, NRTL-PR, NRTL-SRK, e PR-HMV2.

**Tabela 39 – Resultado método NRTL-PR e NRTL-SRK**

Variáveis	Unid.	Caso base	Erro 1	NRTL-PR	Erro 2	NRTL-SRK
$\Delta P$	kPa	145,45	-1,89%	146,44	-1,76%	146,44
Carga Térmica Refervedor	GJ	11,506	13,44%	9,958	11,18%	10,209
Carga Térmica Condensador	GJ	-14,016	11,66%	-12,385	11,17%	-12,468
Temperatura Fundo	°C	100	1,91%	98,1	1,26%	98,7
Temperatura Topo	°C	74	0,85%	73,4	-0,21%	74,2

Continuação Tabela 39

Temperatura vaso	°C	58	-0,98%	58,6	-0,24%	58,1
Vazão refluxo	kg/h	40626	0,00%	40626	0,00%	40626
Cloropreno destilado	%	25,98	6,01%	24,4	8,16%	23,9
Cloropreno refluxo	%			24,0		20,4
Cloropreno fundo	ppm	15	-402,74%	75	-548,64%	97
Vazão condensador	kg/h	40626	0,00%	40626	0,00%	40626
Vazão refeedor	kg/h	36667	14,44%	31374	12,09%	32235
1,1-EDC destilado	%	13,03	-4,82%	13,6	-4,78%	13,6
1,1-EDC fundo	ppm	27	98,57%	0	97,80%	1

Os valores obtidos com a carga térmica possuem um erro de 13,44 % e 11,66% que é superior ao valor de redução usado na fase experimental, 6,4 % ou 500 kg/h. A separação do 1,1-EDC e do cloropreno estão piores do que o modelo de PR, mostrado na Tabela 38. Estes modelos estão descartados.

Tabela 40 – Resultado método SRK e PR-HMV2

Variáveis	Unid.	Caso base	Erro 1	SRK	Erro 2	PR-HMV2
$\Delta P$	kPa	145,45	-3,2%	146,44	-2,3%	146,44
Carga térmica refeedor	GJ	11,506	0,5%	11,464	11,8%	10,167
Carga térmica condensador	GJ	14,016	2,5%	13,682	12,4%	12,259
Temperatura fundo	°C	100	0,3%	99,74	1,2%	98,79
Temperatura topo	°C	74	-7,1%	79,22	0,2%	73,88
Temperatura vaso	°C	58	-5,8%	61,38	1,4%	57,18
Vazão refluxo	kg/h	40626	0,0%	40626	0,0%	40626
Cloropreno destilado.	%	25,98	1,0%	25,74	8,7%	23,75
Cloropreno refluxo	%			16,13		20,35
Cloropreno fundo	ppm	15	-63,7%	25	-582,6%	102

Continuação da Tabela 40

Vazão condensador	kg/h	40626	0,0%	40626	0,0%	40626
Vazão refeedor	kg/h	36667	4,8%	34913	11,8%	32351
1,1-EDC destilado	%	13,03	-2,9%	13,4	-4,5%	13,6
1.1 EDC fundo	ppm	27	61,8%	10	92,4%	2

O modelo usando PR-HMV2, modelou bem o perfil de temperatura, mas modelou mal as cargas térmicas. Erro de 11,8 % para o refeedor e 12,4% para o condensador. Não teve bom desempenho na separação.

Para modelar usando PR-HMV2, foi necessário fornecer os grupos funcionais para o LYNGBY UNIFACS para os seguintes compostos: MVC, cloropreno, tricloroetileno, tetracloroetileno, clorobenzeno e trans-dicloroetano. A convergência também foi mais lenta do que o método PR.

O modelo SRK é bastante similar ao PR. Para escolhermos entre os dois iremos especificar a temperatura de refluxo no valor igual ao do modelo de 58 °C, para que possamos avaliar melhor as diferenças de carga térmica e de separação dos dois modelos pré-escolhidos.

**Tabela 41 – Resultado método SRK e PR com sub-resfriamento 058 C**

Variáveis	Unid.	Caso base	Erro 1	SRK	Erro 2	PR
$\Delta P$	kPa	145,45	-3,58%	147,42	-2,98%	146,44
Carga térmica refeedor	GJ	11,506	-1,06%	11,632	0,19%	11,464
Carga térmica condensador	GJ	14,016	1,26%	13,849	2,96%	13,598
Temperatura fundo	°C	100	0,23%	99,77	-0,85%	100,85
Temperatura topo	°C	74	-7,01%	79,19	-7,20%	79,33
Temperatura vaso	°C	58	-0,02%	58,01	-0,02%	58,01
Vazão refluxo	kg/h	40626	0,00%	40626	0,00%	40626

Continuação da Tabela 41

Cloropreno destilado.	%	25,98	0,79%	25,79	0,17%	25,95
Cloropreno refluxo	%			16,24		16,27
Cloropreno fundo	ppm	15	-48,67%	22,3	-6,76%	16,0
Vazão condensador	kg/h	40626	0,00%	40626	0,00%	40626
Vazão refeedor	kg/h	36667	3,30%	35458	4,31%	35087
1,1-EDC destilado	%	13,03	-3,07%	13,4	-3,51%	13,5
1,1-EDC fundo	ppm	27	65,51%	9,3	73,86%	7,1

Os dois modelos são muito similares, SRK é melhor na carga térmica do refeedor e do condensador erro de -1,06 / 1,26% contra 0,19 / 2,96% de PR. São praticamente iguais no teor de cloropreno no destilado e do 1,1-EDC no fundo.

Em função da melhor predição da carga térmica do refeedor sem sub-resfriamento o método para cálculo de propriedade escolhido é o SRK.

#### 5.1.2.6 Verificação da otimização do modelo obtido

No teste na planta industrial, a mesma estava operando com uma carga de 250 kt/a de MVC.

Aplicou-se a mesma redução de vapor obtida no teste industrial aos dois modelos obtidos usando SRK e PR para verificarmos o comportamento deles.

A redução obtida no teste industrial foi de 17%, saindo de um consumo no refeedor inicial de 7,85 t/h e chegando a 6,5 t/h. A carga térmica obtida no modelo SRK foi de 11,4495 GJ e a do PR foi de 11,3307. Aplicou-se a redução de 17 % obtendo-se as novas cargas térmicas a serem usadas nos modelos, SRK = 9,4893 GJ e PR = 9,4044 GJ. As carga térmica da coluna teste são as do caso base com a mesma redução de 17%.

As concentrações da coluna teste são as concentrações obtidas no teste experimental após a redução de 17 % do vapor. Mantendo a retirada em 132 kg/h rodamos os dois modelos com as novas cargas térmicas. Os resultados estão na Tabela 42.

**Tabela 42 – Resultado redução vapor - método SRK e PR**

Variáveis	Unid.	Teste	Erro 1	PR	Erro 2	SRK
$\Delta P$	kPa			145,45		145,45
Carga térmica refeedor	GJ	9,5500	1,5%	9,4044	0,6%	9,4893
Carga térmica condensador	GJ	11,6336	0,8%	11,548	-0,7%	11,715
Temperatura fundo	°C			100,5		99,4
Temperatura topo	°C			80,1		79,9
Temperatura vaso	°C			61,8		62,2
Vazão refluxo	kg/h			34558		34632
Cloropreno destilado	%			24,98		24,6
Cloropreno refluxo	%	11,2	-31,7%	14,7	-30,0%	14,6
Cloropreno fundo	ppm	57	5,4%	54	-23,0%	71
Vazão condensador	kg/h			34558		34632
Vazão refeedor	kg/h			28708		28910
1,1-EDC destilado	%	5,6		13,0	-128,3%	12,8
1,1-EDC fundo	ppm	56	55,3%	25	43,9%	32

Os dois modelos apresentaram boa sensibilidade para os componentes 1,1-EDC e cloropreno. Os valores absolutos não podem ser comparados visto que a composição da carga da coluna de leves durante o teste, não é exatamente a mesma da composição obtida do balanço material para 150 kt/a.

## 5.2 CASO INDUSTRIAL

### 5.2.1 Dados de entrada

Em Figueiredo e Medeiros (2005) em (EPVC-0063/04), foi efetuado um balanço material da coluna de leves a partir de dados de análise e de medições de fluxo. Este balanço levou em conta a geração total de hidrocarboneto clorado seco, (HCS) na unidade.

A composição da vazão de entrada e a vazão e composição do destilado são críticos para a etapa de otimização. O principal critério da otimização é a concentração do 1,1-EDC e do cloropreno no fundo da coluna.

O 1,1-EDC tem que ser menor do que 65 ppm e o cloropreno menor do que 75 ppm, no fundo da coluna de leves. Esta especificação equivale a uma vazão de cerca de 3 kg/h para cada um. Retirada e refluxo são as variáveis-chave para especificar o teor de leves na corrente de fundo.

A vazão de alimentação, 43930 t/h, é um número confiável, pois pode ser verificado pela produção de MVC, conforme dados do ano de janeiro de 2000. (FIGUEIREDO; MEDEIROS, 2005).

A vazão de destilado que é condensada será estimada baseada no procedimento adotado durante o teste e verificado pela relação balanço de massa 150 kt/a com a produção de 250 kt/a.

Durante o teste, estabeleceu-se que a retirada de topo na fase líquida seria feita pelo vaso de refluxo, através da redução do nível do valor de 50 % para 30 %. Esta retirada seria feita três vezes por dia, uma vez em cada turno.

O vaso possui um volume de 7,2 m<sup>3</sup>, e a variação de nível de 50% para 30% é equivalente a massa de 5,2 t/dia ou 216 kg/h.

O índice técnico no BM 150 kt/a é de 6,9 kg/t MVC, o que daria uma geração de 212,5 kg/h de HCS para uma produção de MVC de 30,8 t/h, conforme dados de produção janeiro 2000. (FIGUEIREDO; MEDEIROS, 2005).

A parte do destilado que não é condensado não possui análise da sua composição e nem medição de vazão. Sua composição e vazão terão que ser obtidas de forma iterativa usando o ASPEN.

Partiu-se, inicialmente, considerando que a porção condensada de 216 kg/h como sendo a vazão total para líquido e vapor. A vazão de fundo da coluna de leves foi obtida por balanço sendo igual a 43714 kg/h

Usando os dados de análise de 2004 do refluxo e do fundo da coluna, obteve-se a composição para as correntes de refluxo e de fundo. Com estas composições chegou-se a composição da vazão de alimentação da coluna de leves.

**Tabela 43 – Balanço coluna de leves para 250 kt/a**

Balanço coluna leves	Carga	Destilado	Fundo
Componentes	kg/h	kg/h	kg/h
Cloreto de etila	0,4	0,4	
Trans-dicloroetileno	0,4	0,4	
MVC	10,1	10,1	
1,1-EDC	14,3	13,3	0,9
Cloropreno	24,1	23,5	0,7
1-Cloro-1,3-butadieno	11,8	8,0	3,8
CHCl <sub>3</sub>	16,9	11,6	5,2
Benzeno	51,0	4,2	46,8
CCl <sub>4</sub>	36,4	22,9	13,6
Tricloroetileno	2,4	0,4	2,0
Cloral	2,7		2,7
Tricloroetano	2,2		2,2
1,4-Dicloro-3-buteno	20,5		20,5
3,4-Dicloro-1-buteno	3,9		3,9
Tetracloroetileno	0,8		0,8
Clorobenzeno	5,5		5,5
1,4-Diclorobutano	0,2		0,2
Tetracloroetano	2,5		2,5
1,2-EDC	43723,9	121,2	43602,7
Total	43930	216,0	43714,0

O ASPEN não possui o 1-cloro-1,3-butadieno, no seu banco de dados, que se comporta como mais pesado do que seu isômero cloropreno.

Durante o teste o 1-cloro-1,3-butadieno não foi limitante para a redução do vapor. Em função dele não está no banco de dados do ASPEN e de não ser crítico o mesmo não será considerado na simulação. A quantidade equivalente dele será convertida para 1,2-EDC.

**Tabela 44 – Balanço coluna de leves sem 1-cloro-1,3-butadieno**

Balanço Coluna Leves	Carga	Destilado	Fundo
Componentes	kg/h	kg/h	kg/h
Cloreto de etila	0,4	0,4	
Trans-dicloroetileno	0,4	0,4	
MVC	10,1	10,1	
1,1-EDC	14,3	13,3	0,9
Cloropreno	24,1	23,5	0,7
1-Cloro-1,3-butadieno	0,0	0,0	0,0
CHCl3	16,9	11,6	5,2
Benzeno	51,0	4,2	46,8
CCl4	36,4	22,9	13,6
Tricloroetileno	2,4	0,4	2,0
Cloral	2,7		2,7
Tricloroetano	2,2		2,2
1,4-Dicloro-3-buteno	20,5		20,5
3,4-Dicloro-1-buteno	3,9		3,9
Tetracloroetileno	0,8		0,8
Clorobenzeno	5,5		5,5
1,4-Diclorobutano	0,2		0,2
Tetracloroetano	2,5		2,5
1,2-EDC	43735,7	129,2	43606,6
<b>Total</b>	<b>43930,0</b>	<b>216,0</b>	<b>43714,0</b>

O valor do cloreto de metila foi incorporado ao trans-dicloroetileno, pois o ASPEN não tinha definição para sua estrutura molecular.

O processo iterativo foi executado da seguinte forma: rodava-se o modelo estipulando uma vazão de nitrogênio e uma retirada para a fase vapor, obtinha-se a composição da fase vapor. Com esta composição e com a vazão da fase vapor, refazia-se o balanço obtendo nova vazão e composição de entrada. Após sucessivas rodadas do ASPEN, aplicando este procedimento chegou-se a um



modelo satisfatório que representou bem as condições iniciais da coluna antes do teste, representado pelas Tabela 45, 46 e 47. O resultado final obtido foi:

**Tabela 45 – Balanço de massa do modelo industrial**

Balanço coluna leves	Carga	Dest. L	Dest. V	Fundo
Componentes	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
Nitrogênio (GI )	30,0		30,0	-
Trans-dicloroetileno	1,6	0,8	0,8	-
MVC	36,1	3,9	32,2	-
1,1-EDC	40,9	21,6	18,7	0,6
Cloropreno	46,0	24,0	21,1	0,8
1-Cloro-1,3-butadieno	0,0	0,0	0,0	0,0
CHCl3	29,3	15,3	11,1	2,9
Benzeno	58,7	3,5	1,4	53,8
CCl4	57,2	12,4	5,7	39,1
Tricloroetileno	2,8	0,0	0,0	2,8
Cloral	5,0	0,0	0,0	5,0
Tricloroetano	2,1	0,0	0,0	2,1
1,4-Dicloro-3-buteno	20,5	0,0	0,0	20,5
3,4-Dicloro-1-buteno	3,9	0,0	0,0	3,9
Tetracloroetileno	0,8	0,0	0,0	0,8
Clorobenzeno	5,5	0,0	0,0	5,5
1,4-Diclorobutano	0,2	0,0	0,0	0,2
Tetracloroetano	64,7	0,0	0,0	64,7
1,2-EDC	43554,7	135,1	42,3	43377,4
<b>Total</b>	<b>43930,0</b>	<b>216,6</b>	<b>163,4</b>	<b>43580,0</b>

**Tabela 46 – Composição das correntes da planta e do modelo industrial**

Estágios	Refluxo	Fundo	Destilado Vapor	Refluxo	Fundo
	Líquido	Líquido		Líquido	Líquido
Componentes	Planta		Modelo industrial		
Nitrogênio (GI )			18,3%	0,0%	0 ppm
Trans-dicloroetileno	0,4%		0,5%	0,4%	0 ppm
MVC	5,4%		19,7%	1,8%	0 ppm
1,1-EDC	6,1%	20 ppm	11,5%	10,0%	13 ppm
Cloropreno	11,8%	14 ppm	12,9%	11,1%	19 ppm
1-Cloro-1,3-butadieno			0,0%	0,0%	-
CHCl3	6,2%	113 ppm	6,8%	7,1%	66 ppm
Benzeno	2,9%	1171 ppm	0,9%	1,6%	1234 ppm
CCl4	13,5%	472 ppm	3,5%	5,7%	897 ppm
Tricloroetileno	0,2%	55 ppm	0,0%	0,0%	64 ppm
Cloral		116 ppm	0,0%	0,0%	115 ppm
Tricloroetano		47 ppm	0,0%	0,0%	48 ppm
1,4-Dicloro-3-buteno		470 ppm	0,0%	0,0%	470 ppm
3,4-Dicloro-1-buteno		89 ppm	0,0%	0,0%	89 ppm
Tetracloroetileno		18 ppm	0,0%	0,0%	18 ppm

Continuação da Tabela 46.

Clorobenzeno		127ppm	0,0%	0,0%	126 ppm
1,4-Diclorobutano		6 ppm	0,0%	0,0%	5 ppm
Tetracloroetano		1484 ppm	0,0%	0,0%	1485 ppm
1,2-EDC	54%	99,580%	25,9%	62,4%	99,535%

Para a simulação do caso industrial especificou-se a vazão de destilado em 380 kg/h e a vazão de refluxo em 52000 kg/h e fração de vapor no condensador de 0,43 % em massa e 0 °C de sub-resfriamento.

No Apêndice B, estão os dados completos de entrada do modelo industrial e a Tabela 47 contém os dados da planta antes do início do teste, sumarizado na Tabela 31 e os principais resultados do modelo industrial consolidado.

**Tabela 47 – Condição inicial coluna de leves e modelo industrial**

<b>Dados</b>	<b>Planta</b>	<b>Modelo industrial</b>
<b>Razão refluxo/fundo</b>	1,04	1,19
<b>Vazão de refluxo (t/h)</b>	52	52
<b>Cloropreno refluxo %</b>	11,10	11,10
<b>Temperatura topo (°C)</b>	75	81,7
<b>Temperatura vaso (°C)</b>	48,05	48,5
<b>Temperatura fundo (°C)</b>	92,9	100,6
<b>Pressão de fundo (kPa)</b>	170,95	162,85
<b>Vapor refervedor (t/h)</b>	<b>7,50</b>	<b>7,07</b>
<b>Cloropreno fundo (ppm)</b>	13	19
<b>Clorofórmio fundo (ppm)</b>	125	66
<b>1,1-EDC fundo (ppm)</b>	18	13
<b>Condensador GJ/h</b>		-18,6274
<b>Refervedor GJ/h</b>		15,6055

O MVC, clorofórmio e tetra cloreto de carbono foram os três componentes que o modelo não conseguiu uma boa representação. Enquanto o MVC e o clorofórmio se comportam como se fossem mais leves, o  $\text{CCl}_4$  se comporta como se fosse um composto pesado. O MVC que no refluxo deveria ser 5,4% permanece em 1,8%. A maior parte sai na fase vapor do destilado. O clorofórmio apresenta um comportamento semelhante, com apenas a 66 ppm na corrente de fundo, bem menor do que o esperado que seria de 113 ppm. O  $\text{CCl}_4$  que deveria ter 472 ppm na corrente de fundo no modelo possui 897 ppm. Praticamente, saindo quase tudo pelo fundo. Durante a otimização não deverá haver um aumento significativo desta corrente, em função do  $\text{CCl}_4$  se comportar como pesado.

O MVC, clorofórmio e o  $\text{CCl}_4$  não foram identificados como elementos críticos para limitar a otimização da coluna. Durante a otimização o  $\text{CCl}_4$  irá extrapolar a faixa recomendada de 600 ppm. Esta violação não será considerada em função da limitação prévia identificada no modelo.

O 1,1-EDC para apresentar concentração no fundo razoável exigiu-se um maior teor no topo, contudo dentro da faixa de especificação para a composição no refluxo que é de menor que 30% e acima da faixa de variação. 4 a 7 %. Como a restrição é para a concentração de fundo e não para o topo, este desvio do modelo não foi considerado como impeditivo. O teor de cloropreno no fundo ficou um pouco acima do especificado e o valor do refluxo teve uma excelente concordância.

O modelo foi considerado apto para simular a condição do teste industrial, pois modela bem a carga térmica e o comportamento das concentrações do 1,1-EDC no fundo e a do cloropreno no refluxo e no fundo da coluna.

Ao realizar a otimização, duas restrições são importantes para o modelo industrial, a capacidade de troca térmica do refeedor / condensador e os limites de temperatura do vaso de refluxo.

A máxima carga térmica que o modelo pode atingir são as definidas na Tabela 34.

A mínima temperatura do vaso esta definida pela carga térmica do condensador, das condições de carga, pressão da coluna de leve e da temperatura

da água de resfriamento, cuja variação está na mostrada na Figura 18 e sumarizada na Tabela 48.

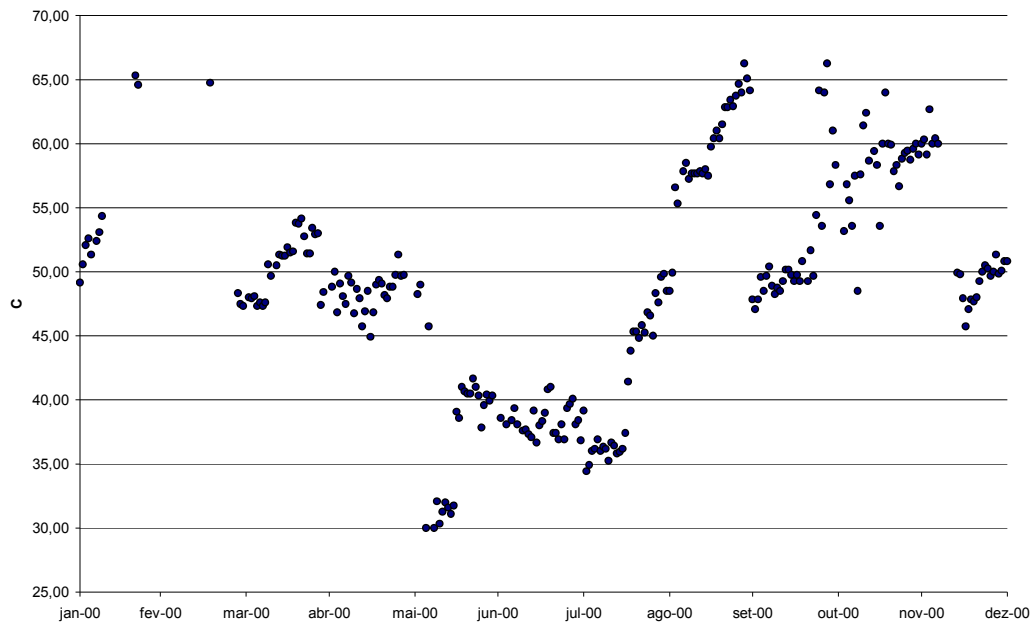


Figura 18: Temperatura do vaso de refluxo em 2000

Tabela 48 – Valores da temperatura em °C do vaso de refluxo.

Média	49,39
Máximo	66,25
Mínimo	30,00
DP	8,25

O modelo poderá ter como limite mínimo de temperatura no vaso a temperatura de 30 °C e carga térmica máxima no condensador de 20,543 GJ/h.

## 5.2.2 Otimização

A otimização da coluna será feita usando o modelo industrial, com as mesmas especificações que produziram o resultado da Tabela 47, o conjunto completo de dados de entrada para as otimizações estão nos Apêndices C e D. O objetivo é atingir o menor custo para separação dos leves de forma a atender a especificação do EDC para alimentação dos fornos. Do exposto na seção 5, sabemos que os componentes restritivos são o 1,1-EDC e o cloropreno. A função objetivo de redução de custo deve buscar o consumo ótimo de nitrogênio e vapor sem aumentar a produção de subprodutos. Usou-se os preços conforme Tabela 49. A taxa de câmbio utilizada para o dólar foi de 1,6 R\$ / US\$ ( 7 de agosto de 2008).

**Tabela 49 – Preços**

Componentes	Preço R\$	Preço US\$
N2	0,30 R\$/m <sup>3</sup>	0,1614 US\$/kg
Vapor de 1572,32 kPa	83,66 R\$/t	0,0523 US\$/kg
EDC	973,81 R\$/t	0,6086 US\$/kg
HCS Incineração	1298,88 R\$/kg	0,8118 US\$/kg

Função objetivo:

Custo US\$/h = consumo de vapor (kg/h) \* preço vapor (US\$/kg) + consumo de N2 (kg/h) \* preço N2 (US\$/kg)

Restrições:

- 1 - A retirada está limitada pela concentração do 1,2-EDC fixada em no máximo 65%;
- 2 - Fração mássica de cloropreno no fundo menor do que 75 ppm;
- 3 - Fração mássica do 1,1-EDC no fundo menor do que 65 ppm;
- 4 - Fração mássica do cloropreno no refluxo menor do que 14 %;
- 5 - Vazão de destilado líquido menor do que 300 kg/h.

Variáveis:

- 1 - Vazão de Nitrogênio. Faixa de 0 a 70 kg/h;

- 2 - Vazão de refluxo. Faixa de 40000 a 50000 kg/h;
- 3 - Vazão total de destilado. Faixa de 250 a 2500 kg/h.

Efetuuou-se a otimização usando a ferramenta do ASPEN, *Model Analysis Tools*. As restrições foram definidas em *Constraints* e a função objetivo e as variáveis em *Optimization*. Os resultados da otimização estão sumarizados na Tabela 50.

Rodou-se o modelo e obteve-se os dados otimizados para a condição sem sub-resfriamento. Para a condição de sub-resfriamento, mudou-se a especificação de 0 °C de graus de sub-resfriamento para um temperatura no vaso, especificado em 50,4 °. Este valor é a temperatura do vaso da segunda etapa do teste somado com a diferença de 0,45 °C apresentado entre a planta e o modelo industrial, conforme Tabela 47. Os resultados estão sumarizados na Tabela 50.

**Tabela 50 – Resultado otimização do modelo industrial**

<b>Dados</b>	Planta antes do início do teste.	Planta teste 3ª etapa	Planta teste 2ª etapa	Otimização com refluxo sub-resfriado	Otimização com refluxo saturado
<b>Razão refluxo/fundo</b>	1,04	0,88	0,90	0,97	0,96
<b>Vazão de refluxo (t/h)</b>	52	44,46	46,56	42,5	45,4
<b>Cloropreno refluxo %</b>	11,10	10,69	10,15	10,5	13,4
<b>Temperatura topo (°C)</b>	75	75	75	81,7	79,7
<b>Temperatura vaso (°C)</b>	48,05	49,46	49,94	50,4	61,2
<b>Temperatura fundo (°C)</b>	92,9	91,91	92,03	99,86	99,9
<b>Pressão de fundo (kPa)</b>	170,95	168,01	168,50	159,34	159,44
<b>Vapor refervedor (t/h)</b>	<b>7,50</b>	<b>6,0</b>	<b>6,5</b>	<b>5,5</b>	<b>5,5</b>
<b>Cloropreno fundo (ppm)</b>	13	84	58	75	75
<b>Clorofórmio fundo (ppm)</b>	125	363	186	144	144
<b>1,1-EDC fundo (ppm)</b>	18	76	56	58	58
<b>Nitrogênio kg/h</b>	-	-	-	0	0

Continuação da Tabela 50

<i>Destilado EDC kg/h</i>	-	-	-	181	125
<i>Destilado subproduto kg/h</i>	-	-	-	343	285
<i>Refrvedor GJ/h</i>	-	-	-	12,1816	12,2018
<i>Condensador GJ/h</i>	-	-	-	-15,2427	-15,2649

### 5.2.3 Avaliação econômica das configurações

O resultado obtido confirma o teste Industrial. A injeção de nitrogênio que possibilita a redução do refluxo só funciona se não houver restrição ao aumento do destilado.

As cargas térmicas calculadas do modelo estão consistentes com as restrições industriais assim como a temperatura do fundo e a do vaso.

A diferença básica entre a operação do refluxo com ou sem sub-resfriamento é a maior geração de subproduto para o sub-resfriamento. A operação industrial é feita sem restrição da vazão de água de refrigeração para o condensado, obtendo no vaso de refluxo uma corrente sub-resfriada. A não utilização do nitrogênio não havia sido identificada no teste industrial, pois o foco era a redução do vapor.

Como não há medição da vazão de destilado quantificava-se facilmente o ganho com a redução do vapor mas não a perda com o aumento da vazão de destilado.

Apesar da restrição de não aumentarmos a geração de subproduto, o modelo mostrou que mesmo sem a utilização de nitrogênio é possível termos ganho com a redução do consumo de vapor.

A Tabela 45 contém o balanço de massa e a Tabela 47 dados relevantes do modelo industrial antes da otimização. A Tabela 49 contém os preços e a Tabela 50 contém os dados do modelo otimizado em comparação com os da planta antes do teste industrial. Os dados das Tabelas 34,47,49 e 50 foram usados para calcular os ganhos obtidos com a otimização usando refluxo saturado.

Usando o calor latente da Tabela 34 e as cargas térmicas das Tabelas 47 e 50 calculamos o ganho pela diminuição da vazão de vapor que foi de 654 mil US\$ / ano:

- Ganho = (Q antes – Q otimizado) GJ/h\*Costo US\$ /GJ \* h
- Ganho = (15,6055-12,2018) GJ \* 23,7126 US\$/GJ \* 8100 h
- Ganho = 654 mil US\$

Usando as vazões de N<sub>2</sub> das Tabelas 45 e 50, o ganho da não adição do nitrogênio é equivalente a 39 mil dólares / ano:

- Ganho = (N<sub>2</sub> antes – N<sub>2</sub> otimizado)\*Costo N<sub>2</sub> US\$/kg\* h ano
- Ganho = (30-0) kg/h \* 0,16US\$/kg\*8100 h
- Ganho = 39 mil US\$

Usando as vazões de EDC das Tabelas 45 e 50, calculamos o ganho de 257 mil US\$ / ano pela diminuição da vazão de destilado e da recuperação de EDC.

- Ganho = (EDC antes – EDC otimizado)\*Costo EDC US\$/kg\* h ano
- Ganho = ((135+42) -125) kg/h \* 0,61 US\$/kg\*8100 h
- Ganho = 257 mil US\$

Usando as vazões de HCS, destilado fase vapor e líquida da Tabela 45 e da vazão total de HCS, destilado da Tabela 50, calculamos o ganho de 426 mil US\$ / ano devido a diminuição do custo de incineração em função da redução da vazão de HCS .

- Da vazão total de HCS deve ser abatido a vazão de nitrogênio.
- HCS antes = (217+163) kg/h – 30 kg/h N<sub>2</sub>



- HCS antes = 350 kg/h
- Ganho = (HCS antes – HCS otimizado)\*Custo HCS US\$/kg\* h ano
- Ganho = (350-285) kg/h \* 0,81 US\$/kg\*8100 h
- Ganho = 426 mil US\$

O ganho potencial da otimização da coluna de leves sem a restrição do sub-resfriamento é de 1,4 milhões US\$/ano.

A operação com sub-resfriamento reduz o ganho em função da maior geração de subproduto (HCS) e maior perda de EDC quando comparado com o modelo otimizado sem sub-resfriamento.

Ganho pelo não uso do nitrogênio permanece o mesmo. 39 mil US\$/ano.

O ganho com o vapor praticamente não se altera, passando de 652 mil dólares para 658 mil US\$ /ano.

- Ganho = (Q antes – Q otimizado sb) GJ/h\*Custo US\$ /GJ \* h
- Ganho = (15,6055-12,1816) GJ \* 23,7126 US\$/GJ \* 8100 h
- Ganho = 658 mil US\$/ano

A perda pelo aumento da vazão de destilado e da recuperação de EDC é de 20 mil US\$ / ano:

- Perda = (EDC antes – EDC otimizado sb)\*Custo EDC US\$/kg\* h ano
- Perda = (177-181) kg/h \* 0,61 US\$/kg\*8100 h
- Perda = -20 mil US\$/ano

O ganho devido a diminuição do custo de incineração em função da redução da vazão de resíduo líquido é de 46 mil US\$ / ano

- Ganho = (HCS antes – HCS otimizado sb)\*Custo HCS US\$/kg\* h ano
- Ganho = (350-343) kg/h \* 0,81 US\$/kg\*8100 h
- Ganho = 46 mil US\$

O ganho da coluna de levas otimizada de acordo com as restrições industriais é de 721 mil dólares por ano.

Com a redução do consumo de vapor estima-se que haverá uma redução da emissão de CO<sub>2</sub> para atmosfera de 3300 t/a.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 6.1 O MODELO

O modelo representa bem as características para o qual ele foi desenvolvido, carga térmica do refeedor e separação do 1,1-EDC e do cloropreno. Ele foi capaz de reproduzir o teste experimental realizado na planta.

O modelo precisa ser aperfeiçoado para representar o perfil de temperatura da coluna principalmente para a temperatura do topo.

O 1-cloro-1,2-butadieno não pode ser representado no modelo, pois o ASPEN não possuía este isômero do cloropreno. Como ele não foi limitante no teste industrial o modelo foi feito sem incluí-lo.

O clorofórmio, o tetracloreto de carbono e o MVC foram os três componentes que o modelo não conseguiu uma boa representação. O  $\text{CCl}_4$  se comporta como se fosse um composto pesado, saindo quase todo pelo fundo. O MVC e o clorofórmio se comportaram como se fossem mais leves.

O MVC, clorofórmio e o  $\text{CCl}_4$  não foram identificados como elementos críticos para limitar a otimização da coluna.

O modelo foi considerado apto para simular a condição do teste industrial, pois, modela bem a carga térmica e o comportamento das concentrações do 1,1-EDC no fundo e a do cloropreno no refluxo e no fundo da coluna.

A dificuldade de medição e controle da corrente gasosa e líquida do destilado, dificultam a obtenção de todo ganho possível apresentado pelo modelo.

## 6.2 O RESULTADO

No teste industrial foi obtido uma redução de 17% do consumo de vapor. Tentou-se mais uma etapa que levaria a uma economia de 23,6%, que não foi possível, pois as restrições foram violadas. A economia foi de 1,35 t/h de vapor.

No modelo foi obtido uma redução de 21,8% de redução de vapor que equivale a uma massa de 1,55 t/h de vapor. A otimização ficou entre a segunda etapa do teste industrial e a terceira etapa.

O máximo ganho depende de modificações na planta industrial e pode chegar a 1,4 milhões de dólares. Usando os dados da otimização na configuração atual da planta o ganho é 679 mil dólares por ano.

A diferença está, basicamente, na redução da corrente de leves, diminuindo a produção de subproduto.

O valor estimado da redução da emissão de carbono é de cerca de 3300 t de CO<sub>2</sub>.

## 6.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O modelo precisa ser aperfeiçoado para representar melhor o CCl<sub>4</sub> e incluir o 1-cloro-1,3-butadieno. Melhorar a predição do perfil de temperatura, principalmente a de topo. Investigar o comportamento do MVC e do clorofórmio, para adequá-lo ao comportamento esperado.

Percebe-se também necessário melhorar o sistema de medição da coluna de leves, com ênfase na medição de vapor, corrente de fundo e destilado fase líquida e vapor. Assim como, construir o modelo dinâmico desta coluna e aplicar a esta metodologia na outra planta industrial da BRASKEM que possui a mesma coluna.

## 7. REFERÊNCIAS

BENYAHIA, F. Flowsheeting packages: reliable or fictitious process models. **Trans IChemE**, vol 78, part A, p. 840-844, September 2000.

BESSO, Fabrizio; et al. Using process simulators for steady-state and dynamic plant analysis, an industrial case. **Chemical Engineering Research and Design**, 82(A4), april 2004, p.499-512.

BRASKEM. Instrução de Trabalho, IT- 0501- 00804 ,Controle de Variáveis, UNVN-PVC-BA, Revisão 01, 19/11/2008, [Documento Interno].

BRITO, Romildo Pereira; et al. Relatório de Estudo de Engenharia, **Otimização do Trem de Destilação de EDC: T-1301, T-1302 e T-1303**. Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, [Relatório], Maio 2008

CARLSON, Eric C. Don't gamble with physical properties for simulations, **Chemical Engineering Progress**, p. 35-46, October 1996.

CHAN, H.; FAIR, J.R., Prediction of point efficiencies on sieve trays: binary systems, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dez.**, n. 23, p. 814, 1984.

COWFER, Joseph A.; GORENSEK, Maximilian B.; VINYL, Chloride Kirk-Othmer **Encyclopedia of Chemical Technology**. Fourth Edition, New York: Imprensa, v. 24, 1997, p. 851-882.

FIGUEIREDO R.P.; MEDEIROS M.T.G., **Simulação da coluna de leves, T-1503, EPVC: estudo de processo PVC**. Estudo Interno BRASKEM, EPVC-0063/04, Dezembro 2005.

FIGUEIREDO R.P.; Silva K.C., **Redução do consumo de vapor na coluna de leves: T-1503**, EPVC: estudo de processo PVC [S.I]: Estudo Interno BRASKEM, EPVC-0085/04, Dezembro 2005;

GAROFANO, Gerson J R; COELHO, Eliseu Sergio A. **Modelagem da T-1503 para redução da razão de refluxo e consumo de GI**: EPVC: estudo de processo PVC, [S.I]: Estudo Interno BRASKEM, EPVC-0067/04, Dezembro 2004.

HENLEY, Ernest J.; SEADER, J. D. Equilibrium-stage separation operations. In.: **Chemical Engineering**. New York: Wiley, 1981.

KUNESH, H. et al. Distillation: still towering over other options, **Chem. Eng. Progr.** v. 91 (10), 1995, p. 43-54;

LANDOLT-BÖRNSTEIN SUBSTANCE PROPERTY INDEX. [Disponibiliza informações sobre compostos químicos, Isômeros do Cloropreno]. Disponível em: <<http://lb.chemie.uni-hamburg.de/search/index.php>> Acesso em 07 de outubro de 2008.

MEYERS, A. Robert; WOIKE, Ulrich; KAMMERHOFER, Peter, Handbook of Petrochemicals Production Processes, **McGraw-Hill Professional**, 2004 v. 18, p.3-18.

OLIVEIRA JÚNIOR, J. M.; ALMEIDA, M., **Nitrogênio na T-1503 EPVC**: estudo de processo PVC. [S.I.]: Estudo Interno BRASKEM, EPVC-0019/04, Maio 2004.

OXYVINYLS Process, Disponibiliza informações sobre produção do MVC. 2001. Disponível em: <<http://www.oxyvinylns.com/PRODUCTS/vcm.htm>>. Acesso em: 02 de maio 2008.

PESSOA, Luiz Pellegrini; DEOCLESIO, Luciano Cordeiro, **Estudo da T-1503**. [Relatório Técnico RT-132-87]. Estudo Interno BRASKEM, Fevereiro 1987.

PESSOA, Luiz Pellegrini; BORGES, Ernesto Pinheiro; DEOCLESIO, Luciano Cordeiro. **Estudo da T-1503 com a cloração de leves**. Estudo Interno BRASKEM, Junho 1987.

ROBINSON, Donald B; PENG, Ding-Yu. A new two-constant equation of State. **Ind. Eng. Chem.**, Fundam., 15(1), 1976, p.59-64.

SCHEFFE, Richard D.; WEILAND, Ralph H., Mass-transfer characteristics of valve trays, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 26, 1987, p. 228-236.

SIMULATION SCIENCES INC, PRO/II CASEBOOK. Vinyl Chloride Monomer (VCM). Plant, Rev 1, May 1992

SOTO, Jorge Juan Delgado. **Análise e otimização da T-1503**. Estudo Interno BRASKEM, junho, 1988.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R., **Multicomponent Mass Transfer**, New York: [S.n.], 1993.

UHDE. **Vinyl chloride and polyvinyl chloride Vinnolit process**, [S.I.], 2008. Disponível em: <[http://www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver.pl/archive /upload/uhde\\_brochures\\_pdf\\_en\\_8.00.pdf](http://www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver.pl/archive /upload/uhde_brochures_pdf_en_8.00.pdf)>. Acesso em: 12, maio 2008.

VINYL CHLORIDE MONOMER PLANT. Mechanical Catalog. Camaçari, Badger America Inc, JOB E-5521, v. I, 1977. [Documento Interno].

ZUIDERWEG, F.J. Sieve trays: a view of the state of the art. **Chem. Eng. Sci.**, [S.I.], 1982, p.37.

APÊNDICE A  
Versão do ASPEN





## APÊNDICE B

Dados de entrada do modelo caso industrial

```
;
;Input Summary created by Aspen Plus Rel. 21.0 at 14:55:25 Thu Feb 19, 2009
;Directory V:\#Acompanhamento de Processo MVC\Renato\Final Filename
c:\DOCUME~1\JOSE15\CONFIG~1\Temp\~apbb.tmp
;
```

## DYNAMICS

DYNAMICS RESULTS=ON

TITLE 'Coluna de Leves - Caso Industrial'

```
IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='MMkcal/hr' &
HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' PRESSURE='kg/sqcmg' &
TEMPERATURE=C VOLUME=cum DELTA-T=C HEAD=meter &
MOLE-ENTHALP='kcal/mol' MASS-ENTHALP='kcal/kg' HEAT=MMkcal &
MOLE-CONC='mol/l' PDROP='kg/sqcm'
```

DEF-STREAMS CONVEN ALL

## SIM-OPTIONS

```
IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='MMkcal/hr' &
HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' PRESSURE=bar TEMPERATURE=C &
VOLUME=cum DELTA-T=C HEAD=meter MASS-DENSITY='kg/cum' &
MOLE-ENTHALP='kcal/mol' MASS-ENTHALP='kcal/kg' &
MOLE-VOLUME='cum/kmol' HEAT=MMkcal MOLE-CONC='mol/l' &
PDROP=bar
SIM-OPTIONS NPHASE=2
```

```
ACCOUNT-INFO PROJECT-ID=MESTRADO PROJECT-NAME="CI 022 SRK" &
USER-NAME="RENATO FIGUEIREDO"
```

## DESCRIPTION "

```
Property Method: SRK
- Modelo Industrial - Base para Otimização
- Balanço ajustado. Condensação parcial, criado corrente HCS.
- GI=30 kg/h
- Destilado total 380 kg/h
- Rate Frac - Calculation Type Modo Rate-Baesd
- Moderate foaming = 0,75 (help Aspen)
- Dados do dowcomming conforme desenho jaragua
- Refluxo = 52000 kg/h, conforme EPVC-0024/05
- Condensed Specification. Vapor Fraction = 0,43 e 0 C de graus de sub-
- Carga térmica limite do condensador 4,95 MMkcal.
Delta água = 10 C Tsaida agua = 41 C.
Range de T no vaso de 30 a 66 C. Média 49,4 C
- Carga Térmica limite do reboiler 4,25 MM Kcal.
- Entrada dimensões da coluna Valvulas V1 Glistsch V1 e Sieve 0,75 in.
- Delta P calculado pelo Tray Rating (Habilitado).
```

"

```
DATABANKS AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / PURE20 / &
NOASPENPCD
```

PROP-SOURCES AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / PURE20

## COMPONENTS

```
GI N2 /
TRANS-01 C2H2CL2-D3 /
MVC C2H3CL /
1,1EDC C2H4CL2-1 /
CLPRENO C4H5CL /
CHCL3 CHCL3 /
BENZENO C6H6 /
CCL4 CCL4 /
3CLETENO C2HCL3 /
CLORAL C2HCL3O-D1 /
3CLETANO C2H3CL3 /
14DCLBTE C4H6CL2-E3 /
34DCLBTE C4H6CL2-E2 /
4CLETENO C2CL4 /
CLBENZEN C6H5CL /
14DCLTO C4H8CL2 /
```

```

4CLETANO C2H2CL4-D2 /
1,2EDC C2H4CL2-2

FLOWSHEET
BLOCK T1503 IN=GI T1502F OUT=V1503T HCS T1302

PROPERTIES SRK FREE-WATER=STEAMNBS

PROP-DATA PCES-1
  IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='MMkcal/hr' &
  HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' PRESSURE='kg/sqcmg' &
  TEMPERATURE=C VOLUME=cum DELTA-T=C HEAD=meter &
  MOLE-ENTHALP='kcal/mol' MASS-ENTHALP='kcal/kg' HEAT=MMkcal &
  MOLE-CONC='mol/l' PDROP='kg/sqcm'
  PROP-LIST RKTZRA / VLSTD
  PVAL 14DCLBTE .2603993340 / 105.1300000
  PVAL TRANS-01 .2705678240 / 77.63500000

PROP-SET HXDESIGN
  IN-UNITS SI
  PROPNAME-LIS MASSVFRA MASSFLMX HMX RHOMX CPMX PCMX MUMX &
  KMX SIGMAMX MWMX UNITS='kg/hr' 'kcal/kg' 'kg/cum' &
  'kcal/gm-K' 'kg/sqcmg' 'cP' 'Watt/m-K' 'dyne/cm' &
  SUBSTREAM=MIXED PHASE=T V L
; "Thermal and transport, for heat exchanger design"

STREAM GI
  SUBSTREAM MIXED TEMP=30. PRES=0.26 MASS-FLOW=30.
  MASS-FRAC GI 1.

STREAM T1502F
  SUBSTREAM MIXED TEMP=147.5 PRES=4.7 MASS-FLOW=43930.
  MASS-FLOW GI 0. / TRANS-01 1.6 / MVC 36.1 / 1,1EDC &
  40.9 / CLPRENO 46. / CHCL3 29.3 / BENZENO 58.7 / &
  CCL4 57.2 / 3CLETENO 2.8 / CLORAL 5. / 3CLETANO &
  2.1 / 14DCLBTE 20.5 / 34DCLBTE 3.9 / 4CLETENO 0.8 / &
  CLBENZEN 5.5 / 14DCLTO 0.2 / 4CLETANO 64.7 / 1,2EDC &
  43554.7

;=====
;      RateFrac To RateSep (RadFrac) Conversion
;      (Version 2004.1)
;
;      Conversion time: Mon Sep 22 14:37:43 2008
;
;=====

BLOCK T1503 RADFRAC
  PARAM NSTAGE=67 ALGORITHM=STANDARD EFF=MURPHREE &
  INIT-OPTION=STANDARD P-UPDATE=YES
  COL-CONFIG CONDENSER=PARTIAL-V-L REBOILER=KETTLE
  RATESEP-ENAB CALC-MODE=RIG-RATE
  RATESEP-PARA RS-TOL=0.01 RS-MAXIT=50 CC-AVG-PARAM=1000.
  FEEDS GI 2 / T1502F 40 ON-STAGE
  PRODUCTS T1302 67 L / V1503T 1 V / HCS 1 L
  P-SPEC 1 0.04 / 2 0.11
  COL-SPECS DP-COL=0.5 MASS-RDV=0.43 MASS-D=380. &
  MASS-L1=52000.
  SC-REFLUX DEGSUB=0. OPTION=0
  STAGE-EFF 2 0.5 / 66 0.5
  TRAY-REPORT2 COMP-EFF=YES STAGE-EFF=YES
  TRAY-RATE 2 12 66 BALLAST NPASS=2 TRAY-SPACE=450. <mm> &
  DIAM=2500. <mm> SYSFAC=0.75 FLOOD-METH=GLITSCH &
  P-UPDATE=YES WEIR-HT-A=38. <mm> WEIR-HT-B=38. <mm> &
  DC-CLEAR-SID=38. <mm> DC-CLEAR-CTR=38. <mm> &
  DC-WTOP-SIDE=246. <mm> DC-WTOP-CTR=203. <mm> &
  DC-WBOT-SIDE=246. <mm> DC-WBOT-CTR=203. <mm> &
  DC-HT-SIDE=447. <mm> DC-HT-CTR=447. <mm> VALVE-TYPE=V-1 &
  NVALVES=520 260 VALVE-MAT=SS VALVE-THICK=0.134 <IN>
  TRAY-RATE 2 RATE-BASED=YES MTRFC-CORR=SCHEFFE-87 &
  INTFA-CORR=SCHEFFE-87 FLOWPATH-FCT=0.
  TRAY-RATE 1 2 11 SIEVE NPASS=1 TRAY-SPACE=450. <mm> &
  DIAM=2100. <mm> SYSFAC=0.75 FLOOD-METH=GLITSCH &

```

```
P-UPDATE=YES WEIR-HT-A=38. <mm> DC-CLEAR-SID=38. <mm> &
DC-WTOP-SIDE=265. <mm> DC-WBOT-SIDE=265. <mm> &
DC-HT-SIDE=447. <mm> HOLE-DIAM=19.5 <mm>
TRAY-RATE2 1 RATE-BASED=YES MTRFC-CORR=CHAN-FAIR-84 &
INTFA-CORR=ZUIDERWEG-82
```

```
EO-CONV-OPTI
```

```
CONV-OPTIONS
```

```
WEGSTEIN MAXIT=3000
```

```
STREAM-REPOR MOLEFLOW MASSFLOW MOLEFRAC MASSFRAC &
PROPERTIES=HXDESIGN
```

```
PROPERTY-REP PCES NOPARAM-PLUS
```

```
;
```

```
;
```

```
;
```

```
;
```

```
;
```

## APÊNDICE C

Dados de entrada do modelo caso industrial otimizado sem sub-resfriamento

```
;
;Input Summary created by Aspen Plus Rel. 21.0 at 09:24:12 Thu Feb 19, 2009
;Directory V:\#Acompanhamento de Processo_MVC\Renato Filename
c:\DOCUME~1\JOSE15\CONFIG~1\Temp\~ap70.tmp
;
```

## DYNAMICS

DYNAMICS RESULTS=ON

TITLE 'Otimização Coluna de Leves - Caso Industrial'

```
IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='MMkcal/hr' &
HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' PRESSURE='kg/sqcmg' &
TEMPERATURE=C VOLUME=cum DELTA-T=C HEAD=meter &
MOLE-ENTHALP='kcal/mol' MASS-ENTHALP='kcal/kg' HEAT=MMkcal &
MOLE-CONC='mol/l' PDROP='kg/sqcm'
```

DEF-STREAMS CONVEN ALL

## SIM-OPTIONS

```
IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='MMkcal/hr' &
HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' PRESSURE=bar TEMPERATURE=C &
VOLUME=cum DELTA-T=C HEAD=meter MASS-DENSITY='kg/cum' &
MOLE-ENTHALP='kcal/mol' MASS-ENTHALP='kcal/kg' &
MOLE-VOLUME='cum/kmol' HEAT=MMkcal MOLE-CONC='mol/l' &
PDROP=bar
SIM-OPTIONS NPHASE=2
```

```
ACCOUNT-INFO PROJECT-ID=MESTRADO PROJECT-NAME=" CI 023 SRK" &
USER-NAME="RENATO FIGUEIREDO"
```

## DESCRIPTION "

```
Property Method: SRK
- Modelo Base para Otimização - Caso industrial.
- Balanço ajustado. Condensação parcial, criado corrente HCS.
- GI=30 kg/h (Irá Variar)
- Destilado total 380 kg/h - (Irá variar)
- Especificado Refluxo = 52000 kg/h, conforme EPVC-0024/05 (Irá variar)
- Rate Frac - Calculation Type Modo Rate-Based
- Moderate foaming = 0,75 (help Aspen)
- Dados do dowcomming conforme desenho jaragua
- Condensed Specification (Vapor fraction 0,43 - Degrees Sub Cooled 0 C
- Carga térmica limite do condensador 4,95 MMkcal.
Delta água = 10 C Tsaida agua = 41 C.
Range de T no vaso de 30 a 66 C. Média 49,4 C
- Carga Térmica limite do reboiler 4,25 MM Kcal.
- Entrada dimensões da coluna Valvulas V1 Glistsch V1 e Sieve 0,75 in.
- Delta P calculado pelo Tray Rating (Habilitado).
```

"

```
DATABANKS AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / PURE20 / &
NOASPENPCD
```

```
PROP-SOURCES AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / PURE20
```

## COMPONENTS

```
GI N2 /
TRANS-01 C2H2CL2-D3 /
MVC C2H3CL /
1,1EDC C2H4CL2-1 /
CLPRENO C4H5CL /
CHCL3 CHCL3 /
BENZENO C6H6 /
CCL4 CCL4 /
3CLETENO C2HCL3 /
CLORAL C2HCL3O-D1 /
3CLETANO C2H3CL3 /
14DCLBTE C4H6CL2-E3 /
34DCLBTE C4H6CL2-E2 /
4CLETENO C2CL4 /
CLBENZEN C6H5CL /
```

```

14DCLTO C4H8CL2 /
4CLETANO C2H2CL4-D2 /
1,2EDC C2H4CL2-2 /
WATER H2O

FLOWSHEET
  BLOCK T1503 IN=GI T1502F OUT=V1503T HCS T1302

PROPERTIES SRK FREE-WATER=STEAMNBS

PROP-DATA PCES-1
  IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='MMkcal/hr' &
  HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' PRESSURE='kg/sqcmg' &
  TEMPERATURE=C VOLUME=cum DELTA-T=C HEAD=meter &
  MOLE-ENTHALP='kcal/mol' MASS-ENTHALP='kcal/kg' HEAT=MMkcal &
  MOLE-CONC='mol/l' PDROP='kg/sqcm'
  PROP-LIST RKTZRA / VLSTD
  PVAL 14DCLBTE .2603993340 / 105.1300000
  PVAL TRANS-01 .2705678240 / 77.63500000

PROP-SET HXDESIGN
  IN-UNITS SI
  PROPNAME-LIS MASSVFRA MASSFLMX HMX RHOMX CPMX PCMX MUMX &
  KMX SIGMAMX MWMX UNITS='kg/hr' 'kcal/kg' 'kg/cum' &
  'kcal/gm-K' 'kg/sqcmg' 'cP' 'Watt/m-K' 'dyne/cm' &
  SUBSTREAM=MIXED PHASE=T V L
; "Thermal and transport, for heat exchanger design"

STREAM GI
  SUBSTREAM MIXED TEMP=30. PRES=0.26 MASS-FLOW=30.
  MASS-FRAC GI 1.

STREAM T1502F
  SUBSTREAM MIXED TEMP=147.5 PRES=4.7 MASS-FLOW=43930.
  MASS-FLOW GI 0. / TRANS-01 1.6 / MVC 36.1 / 1,1EDC &
  40.9 / CLPRENO 46. / CHCL3 29.3 / BENZENO 58.7 / &
  CCL4 57.2 / 3CLETENO 2.8 / CLORAL 5. / 3CLETANO &
  2.1 / 14DCLBTE 20.5 / 34DCLBTE 3.9 / 4CLETENO 0.8 / &
  CLBENZEN 5.5 / 14DCLTO 0.2 / 4CLETANO 64.7 / 1,2EDC &
  43554.7

;=====
;      RateFrac To RateSep (RadFrac) Conversion
;      (Version 2004.1)
;
; Conversion time: Mon Sep 22 14:37:43 2008
;
;=====

BLOCK T1503 RADFRAC
  PARAM NSTAGE=67 ALGORITHM=STANDARD EFF=MURPHREE &
  INIT-OPTION=STANDARD P-UPDATE=YES
  COL-CONFIG CONDENSER=PARTIAL-V-L REBOILER=KETTLE
  RATESEP-ENAB CALC-MODE=RIG-RATE
  RATESEP-PARA RS-TOL=0.01 RS-MAXIT=50 CC-AVG-PARAM=1000.
  FEEDS GI 2 / T1502F 40 ON-STAGE
  PRODUCTS T1302 67 L / V1503T 1 V / HCS 1 L
  P-SPEC 1 0.04 / 2 0.11
  COL-SPECS DP-COL=0.5 MASS-RDV=0.43 MASS-D=380. &
  MASS-L1=52000.
  SC-REFLUX DEGSUB=0. OPTION=0
  STAGE-EFF 2 0.5 / 66 0.5
  TRAY-REPORT2 COMP-EFF=YES STAGE-EFF=YES
  TRAY-RATE 2 12 66 BALLAST NPASS=2 TRAY-SPACE=450. <mm> &
  DIAM=2500. <mm> SYSFAC=0.75 FLOOD-METH=GLITSCH &
  P-UPDATE=YES WEIR-HT-A=38. <mm> WEIR-HT-B=38. <mm> &
  DC-CLEAR-SID=38. <mm> DC-CLEAR-CTR=38. <mm> &
  DC-WTOP-SIDE=246. <mm> DC-WTOP-CTR=203. <mm> &
  DC-WBOT-SIDE=246. <mm> DC-WBOT-CTR=203. <mm> &
  DC-HT-SIDE=447. <mm> DC-HT-CTR=447. <mm> VALVE-TYPE=V-1 &
  NVALVES=520 260 VALVE-MAT=SS VALVE-THICK=0.134 <IN>
  TRAY-RATE2 2 RATE-BASED=YES MTRFC-CORR=SCHEFFE-87 &
  INTFA-CORR=SCHEFFE-87 FLOWPATH-FCT=0.

```

```

TRAY-RATE 1 2 11 SIEVE NPASS=1 TRAY-SPACE=450. <mm> &
  DIAM=2100. <mm> SYSFAC=0.75 FLOOD-METH=GLITSCH &
  P-UPDATE=YES WEIR-HT-A=38. <mm> DC-CLEAR-SID=38. <mm> &
  DC-WTOP-SIDE=265. <mm> DC-WBOT-SIDE=265. <mm> &
  DC-HT-SIDE=447. <mm> HOLE-DIAM=19.5 <mm>
TRAY-RATE2 1 RATE-BASED=YES MTRFC-CORR=CHAN-FAIR-84 &
  INTFA-CORR=ZUIDERWEG-82
UTILITIES COND-UTIL=U-1 REB-UTIL=V15

UTILITY U-1 GENERAL
  COST PRICE=1. <$/kg>
  PARAM UTILITY-TYPE=WATER PRES=4. PRES-OUT=3.5 TIN=38. &
  TOUT=28. CALOPT=FLASH

UTILITY V15 GENERAL
  COST PRICE=0.052286 <$/kg>
  PARAM UTILITY-TYPE=STEAM COOLING-VALU=527. TIN=161. &
  TOUT=135.

EO-CONV-OPTI

CONSTRAINT C-1
  DEFINE EDC BLOCK-VAR BLOCK=T1503 VARIABLE=X &
  SENTENCE=MASS-COMPS ID1=1,2EDC ID2=1
  SPEC "EDC" LE "0.65"
  TOL-SPEC "0.01"

CONSTRAINT C-2
  DEFINE FHCS STREAM-VAR STREAM=HCS SUBSTREAM=MIXED &
  VARIABLE=MASS-FLOW
  SPEC "FHCS" LE "300"
  TOL-SPEC "5"

CONSTRAINT C-3
  DEFINE BCLP MASS-FRAC STREAM=T1302 SUBSTREAM=MIXED &
  COMPONENT=CLPRENO
  SPEC "BCLP" LE "7.5E-05"
  TOL-SPEC "0.1"

CONSTRAINT C-4
  DEFINE B11EDC MASS-FRAC STREAM=T1302 SUBSTREAM=MIXED &
  COMPONENT=1,1EDC
  SPEC "B11EDC" LE "6.5E-05"
  TOL-SPEC "0.01"

CONSTRAINT C-5
  DEFINE RCLP BLOCK-VAR BLOCK=T1503 VARIABLE=X &
  SENTENCE=MASS-COMPS ID1=CLPRENO ID2=1
  SPEC "RCLP" LE "0.14"
  TOL-SPEC "0.01"

OPTIMIZATION O-1
  DEFINE VAPOR UTILITY-VAR UTILITY= V15 VARIABLE=COST-RATE &
  SENTENCE=RESULTS
  DEFINE N2 STREAM-VAR STREAM=GI SUBSTREAM=MIXED &
  VARIABLE=MASS-FLOW
  MINIMIZE "VAPOR+N2*0.1614"
  CONSTRAINTS C-1 / C-2 / C-3 / C-4 / C-5
  VARY STREAM-VAR STREAM=GI SUBSTREAM=MIXED VARIABLE=MASS-FLOW
  LIMITS "0" "70"
  VARY BLOCK-VAR BLOCK=T1503 VARIABLE=MASS-L1 &
  SENTENCE=COL-SPECS
  LIMITS "40000" "55000"
  VARY BLOCK-VAR BLOCK=T1503 VARIABLE=MASS-D &
  SENTENCE=COL-SPECS
  LIMITS "250" "2500"

CONV-OPTIONS
  WEGSTEIN MAXIT=3000

STREAM-REPOR MOLEFLOW MASSFLOW MOLEFRAC MASSFRAC &
  PROPERTIES=HXDESIGN

PROPERTY-REP PCES NOPARAM-PLUS

```



## APÊNDICE D

Dados de entrada do modelo caso industrial otimizado com sub-resfriamento

```
;
;Input Summary created by Aspen Plus Rel. 21.0 at 11:18:20 Thu Feb 19, 2009
;Directory V:\#Acompanhamento de Processo_MVC\Renato Filename
c:\DOCUME~1\JOSE15\CONFIG~1\Temp\~ap99.tmp
;
```

## DYNAMICS

DYNAMICS RESULTS=ON

TITLE 'Otimização Coluna de Leves - Caso Industrial'

```
IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='MMkcal/hr' &
HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' PRESSURE='kg/sqcmg' &
TEMPERATURE=C VOLUME=cum DELTA-T=C HEAD=meter &
MOLE-ENTHALP='kcal/mol' MASS-ENTHALP='kcal/kg' HEAT=MMkcal &
MOLE-CONC='mol/l' PDROP='kg/sqcm'
```

DEF-STREAMS CONVEN ALL

## SIM-OPTIONS

```
IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='MMkcal/hr' &
HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' PRESSURE=bar TEMPERATURE=C &
VOLUME=cum DELTA-T=C HEAD=meter MASS-DENSITY='kg/cum' &
MOLE-ENTHALP='kcal/mol' MASS-ENTHALP='kcal/kg' &
MOLE-VOLUME='cum/kmol' HEAT=MMkcal MOLE-CONC='mol/l' &
PDROP=bar
SIM-OPTIONS NPHASE=2
```

```
ACCOUNT-INFO PROJECT-ID=MESTRADO PROJECT-NAME=" CI 023 SRK" &
USER-NAME="RENATO FIGUEIREDO"
```

## DESCRIPTION "

```
Property Method: SRK
- Modelo Base para Otimização - Caso industrial.
- Balanço ajustado. Condensação parcial, criado corrente HCS.
- GI=30 kg/h (Irá Variar)
- Destilado total 380 kg/h - (Irá variar)
- Especificado Refluxo = 52000 kg/h, conforme EPVC-0024/05 (Irá variar)
- Rate Frac - Calculation Type Modo Rate-Based
- Moderate foaming = 0,75 (help Aspen)
- Dados do dowcomming conforme desenho jaragua
- Condensed Specification (Temperature 50,4 C - Erro do modelo 0,45
C + Temp.do vaso 49,94 C ( 2 Etapa redução vapor)
Delta água = 10 C Tsaida agua = 41 C.
Range de T no vaso de 30 a 66 C. Média 49,4 C
- Carga Térmica limite do reboiler 4,25 MM Kcal.
- Entrada dimensões da coluna Valvulas V1 Glistsch V1 e Sieve 0,75 in.
- Delta P calculado pelo Tray Rating (Habilitado).
```

"

```
DATABANKS AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / PURE20 / &
NOASPENPCD
```

```
PROP-SOURCES AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / PURE20
```

## COMPONENTS

```
GI N2 /
TRANS-01 C2H2CL2-D3 /
MVC C2H3CL /
1,1EDC C2H4CL2-1 /
CLPRENO C4H5CL /
CHCL3 CHCL3 /
BENZENO C6H6 /
CCL4 CCL4 /
3CLETENO C2HCL3 /
CLORAL C2HCL3O-D1 /
3CLETANO C2H3CL3 /
14DCLBTE C4H6CL2-E3 /
34DCLBTE C4H6CL2-E2 /
4CLETENO C2CL4 /
CLBENZEN C6H5CL /
```

```

14DCLTO C4H8CL2 /
4CLETANO C2H2CL4-D2 /
1,2EDC C2H4CL2-2 /
WATER H2O

FLOWSHEET
BLOCK T1503 IN=GI T1502F OUT=V1503T HCS T1302

PROPERTIES SRK FREE-WATER=STEAMNBS

PROP-DATA PCES-1
IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='MMkcal/hr' &
HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' PRESSURE='kg/sqcmg' &
TEMPERATURE=C VOLUME=cum DELTA-T=C HEAD=meter &
MOLE-ENTHALP='kcal/mol' MASS-ENTHALP='kcal/kg' HEAT=MMkcal &
MOLE-CONC='mol/l' PDROP='kg/sqcm'
PROP-LIST RKTZRA / VLSTD
PVAL 14DCLBTE .2603993340 / 105.1300000
PVAL TRANS-01 .2705678240 / 77.63500000

PROP-SET HXDESIGN
IN-UNITS SI
PROPNAME-LIS MASSVFRA MASSFLMX HMX RHOMX CPMX PCMX MUMX &
KMX SIGMAMX MWMX UNITS='kg/hr' 'kcal/kg' 'kg/cum' &
'kcal/gm-K' 'kg/sqcmg' 'cP' 'Watt/m-K' 'dyne/cm' &
SUBSTREAM=MIXED PHASE=T V L
; "Thermal and transport, for heat exchanger design"

STREAM GI
SUBSTREAM MIXED TEMP=30. PRES=0.26 MASS-FLOW=30.
MASS-FRAC GI 1.

STREAM T1502F
SUBSTREAM MIXED TEMP=147.5 PRES=4.7 MASS-FLOW=43930.
MASS-FLOW GI 0. / TRANS-01 1.6 / MVC 36.1 / 1,1EDC &
40.9 / CLPRENO 46. / CHCL3 29.3 / BENZENO 58.7 / &
CCL4 57.2 / 3CLETENO 2.8 / CLORAL 5. / 3CLETANO &
2.1 / 14DCLBTE 20.5 / 34DCLBTE 3.9 / 4CLETENO 0.8 / &
CLBENZEN 5.5 / 14DCLTO 0.2 / 4CLETANO 64.7 / 1,2EDC &
43554.7

;=====
; RateFrac To RateSep (RadFrac) Conversion
; (Version 2004.1)
;
; Conversion time: Mon Sep 22 14:37:43 2008
;
;=====

BLOCK T1503 RADFRAC
PARAM NSTAGE=67 ALGORITHM=STANDARD EFF=MURPHREE &
INIT-OPTION=STANDARD P-UPDATE=YES
COL-CONFIG CONDENSER=PARTIAL-V-L REBOILER=KETTLE
RATESEP-ENAB CALC-MODE=RIG-RATE
RATESEP-PARA RS-TOL=0.01 RS-MAXIT=50 CC-AVG-PARAM=1000.
FEEDS GI 2 / T1502F 40 ON-STAGE
PRODUCTS T1302 67 L / V1503T 1 V / HCS 1 L
P-SPEC 1 0.04 / 2 0.11
COL-SPECS DP-COL=0.5 MASS-RDV=0.43 MASS-D=380. &
MASS-L1=52000.
SC-REFLUX TEMP=50.4 OPTION=0
STAGE-EFF 2 0.5 / 66 0.5
TRAY-REPORT2 COMP-EFF=YES STAGE-EFF=YES
TRAY-RATE 2 12 66 BALLAST NPASS=2 TRAY-SPACE=450. <mm> &
DIAM=2500. <mm> SYSFAC=0.75 FLOOD-METH=GLITSCH &
P-UPDATE=YES WEIR-HT-A=38. <mm> WEIR-HT-B=38. <mm> &
DC-CLEAR-SID=38. <mm> DC-CLEAR-CTR=38. <mm> &
DC-WTOP-SIDE=246. <mm> DC-WTOP-CTR=203. <mm> &
DC-WBOT-SIDE=246. <mm> DC-WBOT-CTR=203. <mm> &
DC-HT-SIDE=447. <mm> DC-HT-CTR=447. <mm> VALVE-TYPE=V-1 &
NVALVES=520 260 VALVE-MAT=SS VALVE-THICK=0.134 <IN>
TRAY-RATE2 2 RATE-BASED=YES MTRFC-CORR=SCHEFFE-87 &
INTFA-CORR=SCHEFFE-87 FLOWPATH-FCT=0.

```

```

TRAY-RATE 1 2 11 SIEVE NPASS=1 TRAY-SPACE=450. <mm> &
  DIAM=2100. <mm> SYSFAC=0.75 FLOOD-METH=GLITSCH &
  P-UPDATE=YES WEIR-HT-A=38. <mm> DC-CLEAR-SID=38. <mm> &
  DC-WTOP-SIDE=265. <mm> DC-WBOT-SIDE=265. <mm> &
  DC-HT-SIDE=447. <mm> HOLE-DIAM=19.5 <mm>
TRAY-RATE2 1 RATE-BASED=YES MTRFC-CORR=CHAN-FAIR-84 &
  INTFA-CORR=ZUIDERWEG-82
UTILITIES COND-UTIL=U-1 REB-UTIL=V15

UTILITY U-1 GENERAL
  COST PRICE=1. <$/kg>
  PARAM UTILITY-TYPE=WATER PRES=4. PRES-OUT=3.5 TIN=38. &
  TOUT=28. CALOPT=FLASH

UTILITY V15 GENERAL
  COST PRICE=0.052286 <$/kg>
  PARAM UTILITY-TYPE=STEAM COOLING-VALU=527. TIN=161. &
  TOUT=135.

EO-CONV-OPTI

CONSTRAINT C-1
  DEFINE EDC BLOCK-VAR BLOCK=T1503 VARIABLE=X &
  SENTENCE=MASS-COMPS ID1=1,2EDC ID2=1
  SPEC "EDC" LE "0.65"
  TOL-SPEC "0.01"

CONSTRAINT C-2
  DEFINE FHCS STREAM-VAR STREAM=HCS SUBSTREAM=MIXED &
  VARIABLE=MASS-FLOW
  SPEC "FHCS" LE "300"
  TOL-SPEC "5"

CONSTRAINT C-3
  DEFINE BCLP MASS-FRAC STREAM=T1302 SUBSTREAM=MIXED &
  COMPONENT=CLPRENO
  SPEC "BCLP" LE "7.5E-05"
  TOL-SPEC "0.1"

CONSTRAINT C-4
  DEFINE B11EDC MASS-FRAC STREAM=T1302 SUBSTREAM=MIXED &
  COMPONENT=1,1EDC
  SPEC "B11EDC" LE "6.5E-05"
  TOL-SPEC "0.01"

CONSTRAINT C-5
  DEFINE RCLP BLOCK-VAR BLOCK=T1503 VARIABLE=X &
  SENTENCE=MASS-COMPS ID1=CLPRENO ID2=1
  SPEC "RCLP" LE "0.14"
  TOL-SPEC "0.01"

OPTIMIZATION O-1
  DEFINE VAPOR UTILITY-VAR UTILITY= V15 VARIABLE=COST-RATE &
  SENTENCE=RESULTS
  DEFINE N2 STREAM-VAR STREAM=GI SUBSTREAM=MIXED &
  VARIABLE=MASS-FLOW
  MINIMIZE "VAPOR+N2*0.1614"
  CONSTRAINTS C-1 / C-2 / C-3 / C-4 / C-5
  VARY STREAM-VAR STREAM=GI SUBSTREAM=MIXED VARIABLE=MASS-FLOW
  LIMITS "0" "70"
  VARY BLOCK-VAR BLOCK=T1503 VARIABLE=MASS-L1 &
  SENTENCE=COL-SPECS
  LIMITS "40000" "55000"
  VARY BLOCK-VAR BLOCK=T1503 VARIABLE=MASS-D &
  SENTENCE=COL-SPECS
  LIMITS "250" "2500"

CONV-OPTIONS
  WEGSTEIN MAXIT=3000

STREAM-REPOR MOLEFLOW MASSFLOW MOLEFRAC MASSFRAC &
  PROPERTIES=HXDESIGN

PROPERTY-REP PCES NOPARAM-PLUS

```