



Universidade Federal
de Campina Grande

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ

**DESTILAÇÃO DE ALTA PUREZA PARA REMOÇÃO DE HCL DE
MONOCLORETO DE VINILA: AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS
DE CONTROLE**

Renata Caroline de Farias Gonçalves

Campina Grande, Paraíba, Brasil

Setembro de 2024

RENATA CAROLINE DE FARIAS GONÇALVES

**DESTILAÇÃO DE ALTA PUREZA PARA REMOÇÃO DE HCL DE
MONOCLORETO DE VINILA: AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS DE
CONTROLE**

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Modelagem, simulação e otimização de processos químicos.

Orientador: Romildo Pereira Brito,
D.Sc.

Campina Grande, Paraíba, Brasil

Setembro de 2024

Renata Caroline de Farias Gonçalves

**DESTILAÇÃO DE ALTA PUREZA PARA REMOÇÃO DE HCL DE
MONOCLORETO DE VINILA: AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS
DE CONTROLE**

Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenadoria do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Campina Grande
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Modelagem, simulação
e otimização de processos químicos.

Aprovada em 06 / 09 / 2024

Banca Examinadora:

Romildo Pereira Brito (Orientador)

Karoline Dantas Brito (Examinador Interno)

Luís Gonzaga Sales Vasconcelos (Examinador Interno)

Arioston Araújo de Moraes Júnior (Examinador Externo)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
UNIDADE ACADEMICA DE ENGENHARIA QUIMICA
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900
Telefone: (83) 2101-1100
Site: <http://cct.ufcg.edu.br>

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO **GRAU DE MESTRE** EM ENGENHARIA QUÍMICA,
REALIZADA EM 06 DE SETEMBRO DE 2024

(Nº 533)

CANDIDATO(A): **Renata Caroline de Farias Gonçalves**. COMISSÃO EXAMINADORA: Romildo Pereira Brito , Prof. Dr., UFCG, **Orientador**, Karoline Dantas Brito, Prof^a. Dr^a., UFCG/ Examinadora Interna, Luis Gonzaga Sales Vasconcelos, Prof. Dr., UFCG / Examinador Interno Arioston Araújo de Moraes Júnior, Prof. Dr., UFPB /Examinador Externo. TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: “Destilação de Alta Pureza Para Remoção de HCl de Monocloreto de Vinila: Avaliação de Estratégias de Controle”. ÁREA DE CONCENTRAÇÃO Desenvolvimento de Processos Químicos. HORA DE INÍCIO: **09:00 Horas** – LOCAL: Por videoconferência. Em sessão pública, após exposição de cerca de 50 minutos, o(a) candidato(a) **Renata Caroline de Farias Gonçalves** foi arguido(a) oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização, no tema de sua dissertação, obtendo conceito **APROVADO**. Face à aprovação, declara o(a) orientador, achar-se a examinada, legalmente habilitado(a) a receber o **Grau de Mestre Engenharia Química**, cabendo a Universidade Federal de Campina Grande, como de direito, providenciar a expedição do Diploma, a que o(a) mesmo(a) faz jus. Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata, que é assinada por mim, Maricé Pereira de Araújo – Secretária do PPGEQ, os membros da Comissão Examinadora e o(a) candidato(a). Campina Grande, 06 de setembro de 2024.

Maricé Pereira de Araújo

Secretária

Romildo Pereira Brito , Prof. Dr., UFCG

Orientador

Karoline Dantas Brito, Prof^a. Dr^a., UFCG

Examinadora Interna

Luis Gonzaga Sales Vasconcelos, Prof. Dr., UFCG

Examinador Interno

Arioston Araújo de Moraes Júnior, Prof. Dr., UFPB

Examinador Externo

Renata Caroline de Farias Gonçalves

Candidata



Documento assinado eletronicamente por **KAROLINE DANTAS BRITO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 06/09/2024, às 16:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ROMILDO PEREIRA BRITO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 06/09/2024, às 17:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Caroline de Farias Gonçalves, Usuário Externo**, em 20/09/2024, às 15:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **LUIS GONZAGA SALES VASCONCELOS, PROFESSOR 3 GRAU**, em 30/09/2024, às 09:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARICE PEREIRA DA SILVA, SECRETÁRIA**, em 04/10/2024, às 09:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **4760574** e o código CRC **BCD84EA2**.

G643d Gonçalves, Renata Caroline de Farias.

Destilação de alta pureza para remoção de HCl de monocloreto de vinila: avaliação de estratégias de controle / Renata Caroline de Farias Gonçalves. – Campina Grande, 2024.

61 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.

"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito".

Referências.

1. Destilação de Alta Pureza. 2. Estrutura de Controle. 3. Condensador Inundado. 4. Remoção de HCl. I. Brito, Romildo Pereira. II. Título.

CDU 66.0(043)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Ricardo Kleber e Luiza Cláudia, por serem os meus maiores incentivadores.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser a minha fortaleza e ter me dado forças para persistir nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Ricardo Kleber e Luiza Cláudia, e ao meu irmão, Ricardinho, por todo o suporte ao longo dessa caminhada. Sem vocês, eu não estaria aqui hoje.

A Arthur Siqueira por todo amor e companheirismo e por acreditar em mim em momentos em que nem eu mesma acreditava. Sou muito grata por ter você ao meu lado.

A todos os integrantes do Laboratório de Referência em Controle e Automação (LARCA), em especial a Gilvan Wanderley, por todo o auxílio e o aprendizado durante a execução desse estudo.

Ao professor Romildo Pereira Brito pela orientação e oportunidade para o desenvolvimento deste trabalho Obrigada por todo o conhecimento transmitido.

À banca de examinadores, professora Karoline Brito, professor Luís Vasconcelos e professor Arioston, por contribuírem e enriquecerem este trabalho com tanto conhecimento.

“São nossas escolhas, mais do que as nossas capacidades, que mostram quem realmente somos.”

J. K. Rowling

RESUMO

O cloreto de hidrogênio (HCl) é um contaminante do monocloreto de vinila (MVC), o qual pode causar perda de qualidade da resina do policloreto de vinila (PVC) produzida a partir do MVC. A destilação é utilizada visando à remoção de HCl identificado em concentrações baixíssimas do MVC na base da coluna de alta pureza. Em razão da dificuldade da maior sensibilidade à perturbação, o presente trabalho propõe e avalia a performance de três estruturas de controle para a obtenção de uma composição residual abaixo de 1 ppm de HCl. Na modelagem do processo, foi implementado um condensador do tipo inundado, o qual se faz presente nas indústrias, mas é pouco abordado em trabalhos científicos. Para distúrbios na vazão e na temperatura de alimentação da coluna, os resultados mostram que a estrutura de controle com a adição de um controle de razão para o cálculo da razão de refluxo tem melhor performance, com menor *offset* e IAE. Além disso, é observado que a temperatura de alimentação e a vazão de vapor fornecida pelo *reboiler* são as variáveis de maior impacto na remoção de HCl do MVC.

Palavras-chave: Destilação de alta pureza, estrutura de controle, condensador inundado, remoção de HCl.

ABSTRACT

Hydrogen chloride (HCl) is a contaminant of vinyl monochloride (MVC), which can cause loss of quality of the polyvinyl chloride (PVC) resin produced from MVC. Distillation is used to remove HCl identified in very low concentrations of the MVC at the bottom of the high purity column. Due to the difficulty of greater sensitivity to disturbance, the present work proposes and evaluates the performance of three control structures to obtain a residual composition below 1 ppm of HCl. In process modeling, a flooded type of condenser was implemented, which is present in industries, but is rarely discussed in scientific works. For disturbances in flow rate and column feed temperature, the results show that the control structure with the addition of a ratio control for calculating the reflux ratio has better performance, with lower offset and IAE. Furthermore, it is observed that the feed temperature and the steam flow rate provided by the reboiler are the variables with the greatest impact on the removal of HCl from the MVC.

Keywords: High purity distillation, control structure, flooded condenser, HCl removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção do MVC via rota do eteno/cloro (AUTORA, 2024).	17
Figura 2 – Esquema de uma coluna de destilação (AUTORA, 2024).	21
Figura 3 – Esquema do funcionamento de um trocador de calor parcialmente inundado (AUTORA, 2024).	23
Figura 4 – Esquema de um estágio teórico na modelagem de uma coluna de destilação (adaptado de BRITO, 1997).	27
Figura 5 – Esquema do algoritmo <i>Inside-Out</i> (adaptado de SEADER et al., 2010).	30
Figura 6 – Esquema utilizado na representação matemática do prato perfurado (adaptado de BRITO, 1997).	32
Figura 7 – Pressão de vapor do MVC.	35
Figura 8 – P-xy do sistema HCl/MVC a -7°C	36
Figura 9 – P-xy do sistema MVC/1,2-EDC a -73°C	36
Figura 10 – Fluxograma do processo de destilação de HCl para purificação de MVC. 37	
Figura 11 – Impacto da variação das vazões de alimentação (a) FEED-MVC1 e (b) FEED-MVC2.	41
Figura 12 – Impacto da variação da vazão de refluxo.	43
Figura 13 – Impacto da variação de vapor do <i>reboiler</i>	43
Figura 14 – Impacto da variação da temperatura da alimentação FEED-MVC1.	45
Figura 15 – Estrutura de controle I (CS1).	49
Figura 16 – Estrutura de controle II (CS2).	50
Figura 17 – Estrutura de controle III (CS3).	51
Figura 18 – Impacto do distúrbio na vazão da corrente FEED-MVC1 nas variáveis (a) concentração de HCl na corrente BOTT, (b) vazão de vapor para o refeedor e (c) pressão da coluna (estruturas I e II).	54
Figura 19 – Impacto do distúrbio na vazão da corrente FEED-MVC1 nas variáveis (a) concentração de HCl na corrente 16, (b) vazão de vapor para o refeedor e (c) pressão da coluna (estruturas I e III).	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros e Condições Operacionais e Estruturais.....	38
Tabela 2 – Comparação entre dados de projeto e Aspen Plus.	39
Tabela 3 – Comparação entre dados de planta e Aspen Plus.	40
Tabela 4 – Parâmetros e ações dos controladores da CS1.	49
Tabela 5 – Parâmetros e ações dos controladores da CS2.	50
Tabela 6 – Parâmetros e ações dos controladores da CS3.	52
Tabela 7 – <i>Offset</i> das estratégias de controle I e II.	56
Tabela 8 – Integral do erro absoluto (IAE) para as estratégias I e II.	56
Tabela 9 – <i>Offset</i> das estratégias de controle I e III.	59
Tabela 10 – Integral do erro absoluto (IAE) das estratégias I e III.....	60

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	17
1.1.	Motivação	17
1.2.	Objetivos	18
1.2.1.	Objetivos Gerais	18
1.2.2.	Objetivos Específicos	18
1.3.	Organização	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1.	Destilação como Processo de Separação	20
2.2.	Destilação de Alta Pureza	21
2.3.	Trocador de Calor Parcialmente Inundado	22
3.	MODELAGEM MATEMÁTICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO	24
3.1.	Regime Estacionário	24
3.1.1.	Equilíbrio de Fases	24
3.1.2.	Equações MESH	27
3.1.3.	Modelo Inside-Out	29
3.2.	Regime Transiente	30
3.2.1.	Equações Diferenciais Ordinárias e Equações Algébricas	30
3.2.2.	Modelo Euler Implícito	33
4.	MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO: REGIME ESTACIONÁRIO 34	34
4.1.	Modelagem Termodinâmica	34
4.2.	Implementação do Modelo em Aspen Plus	37
4.3.	Validação do Modelo	39
4.3.1.	Dados de Projeto	39
4.3.2.	Dados de Planta	39
4.4.	Avaliação da Sensibilidade do Processo	40
4.4.1.	Vazão de Alimentação	40
4.4.2.	Vazão de Refluxo	42
4.4.3.	Vazão de Vapor para o Refervedor	43
4.4.4.	Temperatura de Alimentação	44
5.	MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO: REGIME TRANSIENTE	46
5.1.	Implementação do Condensador Parcialmente Inundado	46
5.2.	Estruturas de Controle	48
5.2.1.	Estrutura de Controle I	48

5.2.2.	Estrutura de Controle II	50
5.2.3.	Estrutura de Controle III	51
5.3.	Comparação entre Estruturas de Controle I e II	52
5.3.1.	Avaliação Qualitativa.....	52
5.3.2.	Avaliação Quantitativa.....	55
5.4.	Comparação Entre Estruturas de Controle I e III	56
5.4.1.	Avaliação Qualitativa.....	56
5.4.2.	Avaliação Quantitativa.....	59
6.	CONCLUSÕES.....	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVC	Policloreto de Vinila
MVC	Monocloreto de Vinila
HCl	Cloreto de Hidrogênio
α_{12}	Volatilidade relativa dos componentes 1 e 2
y_1	Fração molar da fase vapor do componente 1
y_2	Fração molar da fase vapor do componente 2
x_1	Fração molar da fase líquida do componente 1
x_2	Fração molar da fase líquida do componente 2
K_1	Constante de equilíbrio do componente 1
f_1^L	Fugacidade do componente 1 na fase líquida
f_1^V	Fugacidade do componente 1 na fase vapor
μ_1^L	Potencial químico do componente 1 na fase líquida
μ_1^V	Potencial químico do componente 1 na fase vapor
F_j	Corrente de alimentação de um estágio da coluna
U_j	Retirada lateral na fase líquida de um estágio da coluna
W_j	Retirada lateral na fase vapor de um estágio da coluna
L_j	Corrente de líquido saindo de um estágio da coluna
V_j	Corrente de vapor saindo de um estágio da coluna
L_{j+1}	Corrente de líquido entrando em um estágio da coluna
V_{j-1}	Corrente de vapor entrando em um estágio da coluna
$\pm Q$	Energia sendo transferida para ou a partir de um estágio da coluna
$E_{i,j}$	Relações de equilíbrio de cada componente i por estágio j
$K_{i,j}$	Relação de equilíbrio de fases
$(S_x)_j$	Somatório das frações molares na fase líquida por estágio j
$(S_y)_j$	Somatório das frações molares na fase vapor por estágio j
$M_{i,j}$	Balanço de massa de cada componente i por estágio j
$H_{i,j}$	Balanço de energia de cada componente i por estágio j
$\eta_{i,j}^L$	Eficiência de Murphree para a fase líquida
$\eta_{i,j}^V$	Eficiência de Murphree para a fase vapor

V	Vazão de vapor (mol/min)
W	Vazão da retirada lateral (mol/min)
X	Fração molar da fase líquida em base livre
Y	Fração molar da fase vapor em base livre
H	Entalpia da fase vapor (cal/mol)
h	Entalpia da fase líquida (cal/mol)
F	Alimentação (mol/min)
M	<i>Holdup</i> da fase líquida (mol)
P	Pressão (atm)
V-REF	Vaso de refluxo do processo sob estudo
FL-COND	Condensador inundado do processo sob estudo
COL-HCL	Coluna de destilação do processo sob estudo
ρ	Densidade (mol/m ³)
x^*	Fração molar da fase líquida que está em equilíbrio com y
y^*	Fração molar da fase vapor que está em equilíbrio com x
C_{mr}	Capacitância térmica do refeedor (cal/kg.°C)
T_r	Temperatura da estrutura do refeedor (°C)
Q_r	Carga térmica do refeedor (cal/min)
U_{rar}	Coefficiente global de transferência de calor (kcal/h.m ² .°C)
t	Temperatura (°C)
L_w	Comprimento do vertedouro (m)
h_{ow}	Altura de líquido acima do vertedouro (m)
h_w	Altura do vertedouro (m)
D	Diâmetro de um estágio de uma coluna (m)
1,2-EDC	1,2-Dicloroetano
H ₂ O	Água
NRTL	<i>Non-Random Two-Liquid</i>
ELECNRTL	<i>Electrolyte Non-Random Two Liquid</i>
MSE	Erro Quadrado Médio
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor

1. INTRODUÇÃO E DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

Este capítulo apresenta uma visão geral do trabalho, incluindo a motivação, os objetivos e a organização da dissertação.

1.1. Motivação

De acordo com o Instituto Brasileiro do PVC, a produção desse material em 2022 no Brasil atingiu o patamar de 722 mil toneladas. Esse valor representa um aumento de 5,5% em relação ao ano de 2021. O policloreto de vinila (PVC) é um dos plásticos mais versáteis e amplamente utilizados no mundo, sendo aplicado na construção civil, na área da saúde e no setor automotivo, além de contribuir para a redução do impacto ambiental e possuir um bom custo-benefício.

O monômero utilizado na polimerização do PVC é o monômero cloreto de vinila (MVC), sendo este um intermediário crucial no processo produtivo. Uma das rotas mais comuns para a produção do MVC é a rota eteno/cloro (Figura 1), pela qual este composto passa por uma etapa de purificação devido à presença de variadas impurezas, dentre elas o cloreto de hidrogênio (HCl) (DIMIAN e BILDEA, 2008; DAVIES et al., 2016.).

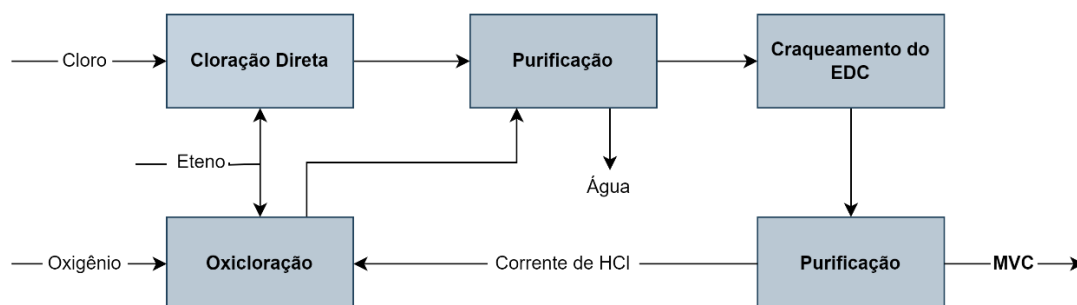


Figura 1 – Produção do MVC via rota do eteno/cloro (AUTORA, 2024).

Em geral, na etapa de purificação do MVC é utilizada uma coluna de destilação de alta pureza para a remoção do HCl, o qual deve ser obtido em baixíssima concentração para atender aos requisitos de qualidade dos mercados e das aplicações finais. Ademais, a baixa composição do HCl deve ser alcançada para auxiliar na proteção dos ativos industriais, reduzindo a necessidade de manutenção e substituição de equipamentos (MATTANA, 2017), além de minimizar a geração de gases ácidos na polimerização do

PVC e os consequentes impactos ambientais (BRASKEM, 2006) e garantir a eficiência do processo de polimerização posterior à purificação do MVC (SANTOS, 2013).

Desse modo, com a finalidade minimizar essas desvantagens, são necessárias estratégias de controle mais eficientes e, se possível, mais simplificadas que possam garantir a composição HCl na etapa de purificação do MVC, tornando o PVC mais valioso no mercado.

1.2. Objetivos

1.2.1. *Objetivos Gerais*

Considerando a ampla aplicabilidade do policloreto de vinila e a importância da pureza desse produto, o objetivo geral da presente dissertação consiste em desenvolver uma configuração de controle para uma coluna de destilação de alta pureza, capaz de manter o nível de cloreto de hidrogênio (HCl) na produção do monocloreto de vinila (MVC) dentro de uma especificação máxima desejada de 1 ppm. Além disso, é proposto o desenvolvimento de uma metodologia para a implementação de maneira mais simplificada de um condensador do tipo inundado.

1.2.2. *Objetivos Específicos*

Para alcançar os objetivos gerais delimitados, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- 1) Avaliação termodinâmica do processo, identificando as espécies químicas presentes e avaliando o modelo termodinâmico a partir de dados experimentais;
- 2) Desenvolver um modelo representativo para o processo em regime estacionário;
- 3) Estudo de sensibilidade das variáveis do processo em regime estacionário;
- 4) Implementação de um condensador inundado no *software* Aspen Plus Dynamics;
- 5) Avaliar a performance de duas estruturas de controle já implementadas industrialmente;
- 6) Propor uma estrutura de controle capaz de assegurar as especificações do processo e melhorar a performance da coluna.

1.3. Organização

O texto da presente dissertação está estruturado da seguinte forma:

No Capítulo 2 é realizada a revisão bibliográfica em relação aos trabalhos identificados na literatura que auxiliaram na realização desta dissertação de Mestrado, elucidando os temas mais importantes para o entendimento do trabalho.

O Capítulo 3 é apresentado o modelo implementado em regime estacionário no simulador Aspen Plus e a realizar sua validação a partir de dados operacionais, além de apresentar os resultados referentes à avaliação da sensibilidade do processo frente a variáveis importantes para o sistema.

No Capítulo 4 é apresentado, inicialmente, o desenvolvimento das estruturas de controle que serão simuladas e comparadas entre si em regime transiente no *software* Aspen Plus Dynamics, além de esclarecer a metodologia desenvolvida para a implementação do trocador de calor inundado no mesmo simulador. Além disso, o comportamento do sistema frente a três estruturas de controle distintas também será exposto. Por fim, será analisado como o erro de medição de variáveis chaves no processo e a mudança de temperatura podem impactar no processo.

As principais conclusões obtidas através dos resultados deste trabalho, juntamente com as sugestões de estudos futuros que possam complementar este trabalho são apresentadas no Capítulo 5.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica, abrangendo os principais tópicos do trabalho, tais quais a destilação como processo de separação, a destilação de alta pureza e a definição e a importância de um trocador de calor parcialmente inundado.

2.1. Destilação como Processo de Separação

A destilação, baseada nas diferenças de volatilidade das substâncias presentes em uma mistura, é o método mais empregado nas indústrias química e petroquímica para alcançar a pureza desejada de um produto. Esse processo é realizado em vasos de pressão cilíndricos, nos quais são inseridos dois ou mais componentes e separados em dois ou mais produtos através do contato entre as fases líquida e vapor, permitindo a transferência de massa e calor entre as fases (JUNGES, 2010).

Uma coluna de destilação é composta por uma série de estágios em equilíbrio, em que o componente de maior volatilidade é enriquecido e direcionado para o topo da coluna na fase vapor, enquanto o componente menos volátil se encontra na corrente de base na forma de líquido (ZUMACH, 2016).

A Figura 2 apresenta o esquema de uma coluna de destilação, indicando a presença do condensador e do refeedor responsáveis por condensar o vapor do topo e vaporizar o líquido proveniente da coluna, respectivamente. Após o condensador, tem-se a corrente de refluxo (retorno para a coluna) e destilado (produto). Também é possível observar as zonas de retificação (acima da alimentação) e de esgotamento (abaixo da alimentação) do equipamento.

Ainda de acordo com Zumach (2016), um dos fatores mais importantes no processo de separação via destilação é a área de contato entre as fases líquida e vapor. Desse modo, a escolha da configuração interna da coluna deve ser priorizada, pois o equipamento pode ser composto por pratos ou recheios e estes são responsáveis por realizar o contato entre o líquido e o vapor. Essa escolha é baseada na eficiência de contato e capacidade de carga. A volatilidade relativa dos componentes da mistura também é um agente fundamental no funcionamento de uma torre de destilação.

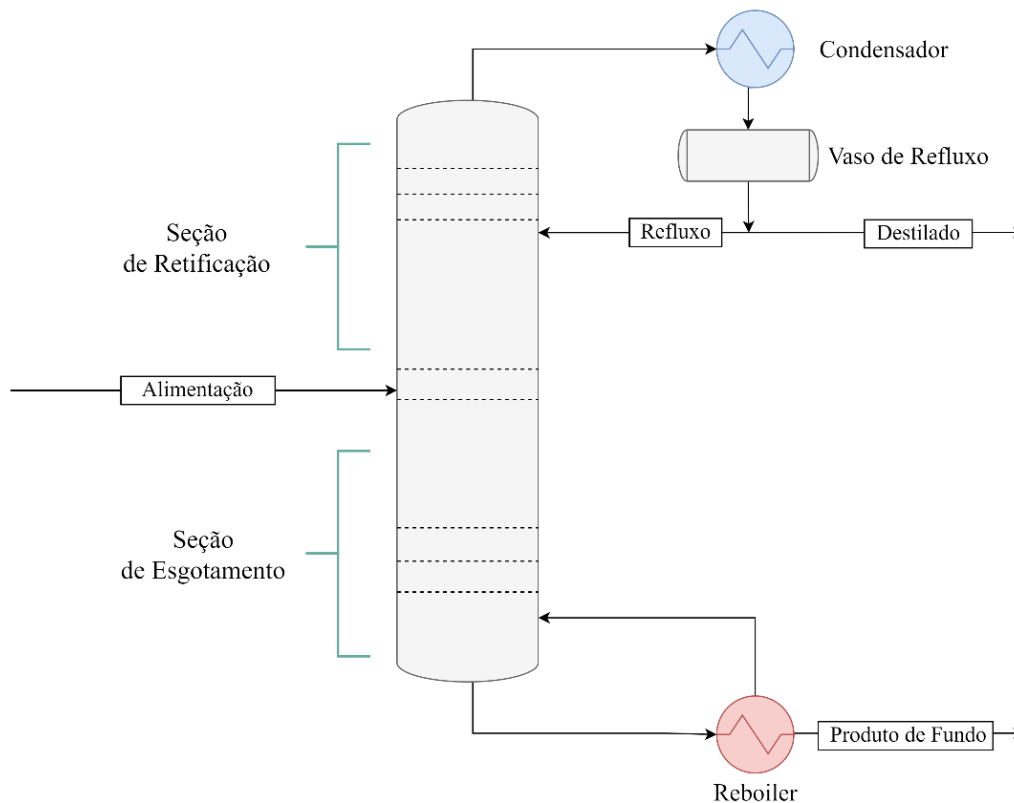


Figura 2 – Esquema de uma coluna de destilação (AUTORA, 2024).

2.2. Destilação de Alta Pureza

O processo de destilação de alta pureza tem a finalidade de aumentar minimamente a pureza de um componente desejado em uma coluna de destilação (LUYBEN, 1992). Porém, de acordo com Udugama et al. (2015), a destilação de alta pureza é um processo de dinâmica altamente não-linear, tornando-se de difícil controle. Para que as colunas possam ser de fato controladas, faz-se necessária a rápida percepção dos distúrbios com a finalidade de existir uma ação corretiva dinâmica em tempo hábil para manter o processo perto do ponto de operação desejado.

Segundo Moraes Jr. (2015), as colunas de destilação de alta pureza são equipamentos sensíveis a perturbações no sistema, ou seja, alterações mínimas nas correntes de alimentação podem impactar diretamente nas composições de base ou de topo nos regimes estacionário e transiente e, conseqüentemente, na eficiência da separação em relação ao produto desejado. Desse modo, o controle de uma coluna de destilação de alta pureza deve receber uma maior atenção, uma vez que se trata de um processo não-linear e com dinâmica lenta na maioria dos casos, pode existir distúrbios

imensuráveis (dificuldade em manter o processo em regime contínuo) e as composições da base e do topo da coluna são altamente acopladas.

A partir do entendimento de que a coluna de destilação de alta pureza é extremamente sensível a variações no processo, o que torna seu controle um desafio, o uso de um condensador inundado pode ser benéfico no controle de determinadas variáveis, como a pressão da coluna (KISTER, 2016).

2.3. Trocador de Calor Parcialmente Inundado

O controle de pressão em colunas de destilação é de extrema importância, visto que é uma variável que pode impactar diretamente na vazão de vapor no interior do equipamento, afetando a separação da mistura. A pressão da coluna é obtida através da diferença entre a vazão de vapor que deixa o topo da coluna e o vapor que é alimentado ou gerado na coluna.

Existem variados métodos para o controle da pressão em uma coluna. Caso seja utilizado um condensador parcial no topo do equipamento, parte do destilado retirado na forma de vapor pode auxiliar na manutenção da pressão. No entanto, se o destilado for retirado apenas na fase líquida (condensador total), uma das alternativas disponíveis é a manipulação do nível de líquido em um condensador parcialmente inundado (KISTER, 2016).

Fisicamente, o líquido se acumula dentro do trocador de calor e a área de troca térmica disponível varia de acordo com esse acúmulo, justificando o termo "inundado". Uma das configurações possíveis é a localização do vaso de refluxo abaixo do condensador, o qual opera completamente cheio, enquanto o trocador fica parcialmente inundado. Sendo assim, o vapor que deixa o topo da coluna de destilação segue para o condensador, no qual é realizada a troca térmica, e o líquido que deixa o fundo do trocador de calor segue para o vaso de refluxo normalmente. A Figura 3 detalha o funcionamento de um trocador de calor parcialmente inundado.

De acordo com Luyben (2017), condensadores inundados são comuns na indústria, mas recebem pouca atenção na literatura científica. O autor ressalta a necessidade de incorporar essa configuração em simulações dinâmicas para avaliar estruturas de controle em colunas de destilação, uma vez que não se tem conhecimento

de simuladores comerciais que apresentem uma forma direta de simular a configuração de condensadores inundados até o presente momento.

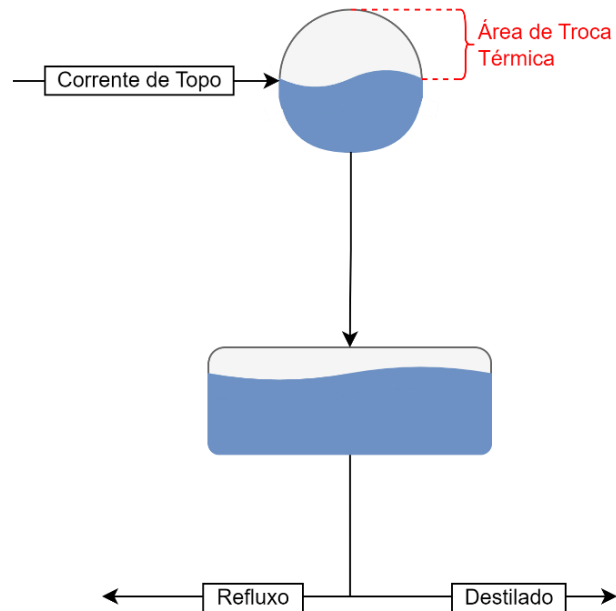


Figura 3 – Esquema do funcionamento de um trocador de calor parcialmente inundado (AUTORA, 2024).

Ainda em Luyben (2017), o autor traz um método de implementação para esse tipo de condensador em específico: além do vaso de refluxo real, é utilizado um vaso de refluxo fictício com o objetivo de modelar o acúmulo de líquido no condensador e, assim, calcular a área inundada em regime transiente. Ou seja, é necessário incluir um novo bloco no modelo, aumentando o grau de complexidade do sistema.

3. MODELAGEM MATEMÁTICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO

Este capítulo apresenta a modelagem matemática de colunas de destilação nos regimes estacionário e transiente, assim como como uma abordagem nos métodos utilizados para a resolução das equações que compõem o modelo.

3.1. Regime Estacionário

3.1.1. Equilíbrio de Fases

A separação de misturas de componentes químicos por destilação é possível, somente, se existir o equilíbrio entre as fases do sistema químico. Em cada estágio na coluna de destilação, a fase vapor e a fase líquida se mantêm em equilíbrio (equilíbrio líquido-vapor ou ELV) com certa diferença na composição, possibilitando, assim, a separação.

A maneira mais comum de representar o equilíbrio líquido-vapor é através da volatilidade relativa (α_{12}), a qual pode ser considerada uma medida da dificuldade ou facilidade da separação de uma mistura. Quanto maior a volatilidade relativa, menor a dificuldade de separação e vice-versa. Além disso, caso o valor dessa variável for igual a 1 (pressão de vapor dos componentes próximas), não é possível realizar a separação dos componentes pela destilação convencional. Esse fator é obtido através da Equação 1, conforme indicado em SMITH et al. (2007).

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{y_1(1-x_1)}{x_1(1-y_1)} \quad (1)$$

Onde,

y_1 e y_2 as frações molares da fase vapor dos componentes 1 e 2;

x_1 e x_2 as frações molares da fase líquida dos componentes 1 e 2.

A razão entre as composições da fase vapor e líquida é chamada de valor-K (*K-value*) ou constante de equilíbrio. Cada componente em uma mistura que esteja em

equilíbrio, possui um valor-K (SMITH et al., 2007). A constante de equilíbrio é representada pela Equação (2).

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{y_1(1 - x_1)}{x_1(1 - y_1)} \quad (2)$$

O equilíbrio entre as fases pode ser representado, também, por meio da igualdade entre as fugacidades ou os potenciais químicos.

$$f_1^L = f_1^V \quad (3)$$

$$\mu_1^L = \mu_1^V \quad (4)$$

Onde,

f_1^L a fugacidade do componente 1 na fase líquida;

f_1^V a fugacidade do componente 1 na fase vapor.

μ_1^L o potencial químico do componente 1 na fase líquida;

μ_1^V o potencial químico do componente 1 na fase vapor.

A fugacidade é uma propriedade termodinâmica que possibilita determinar o coeficiente de atividade e o coeficiente de fugacidade. O primeiro coeficiente representa a não-idealidade da fase líquida, já o segundo representa a não-idealidade da fase vapor. Sistemas operando a pressões baixas ou moderadas podem desprezar esses termos, visto que podem ser considerados sistemas ideais (SMITH et al., 2007).

Para sistemas não ideais na fase líquida, a equação da fugacidade é dada por:

$$f_i^L = \gamma_i^L x_i P_i^{vap} \quad (5)$$

Sendo,

γ_i^L o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida;

x_i a fração molar do componente i na fase líquida;

P_i^{vap} a pressão de vapor do componente i na temperatura do sistema.

Para sistema não ideais na fase vapor, a equação da fugacidade é dada por:

$$f_i^V = \varphi_i^V y_i P \quad (6)$$

Sendo,

φ_i^V o coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor;

y_i a fração molar do componente i na fase vapor;

P a pressão total do sistema.

Ainda de acordo com SMITH et al. (2007), para sistemas ideais na fase líquida, incluindo o termo do coeficiente de atividade do componente i (γ_i), a equação da fugacidade é dada por:

$$f_i^L = x_i \gamma_i P_i^{vap} \quad (7)$$

Para sistema ideais na fase vapor, a equação da fugacidade é dada por:

$$f_i^V = y_i P \quad (8)$$

Sendo P , agora, a pressão parcial do componente i .

Substituindo as Equações (5) e (6) na Equação (3), tem-se a relação geral entre as fases.

$$\gamma_i^L x_i P_i^{vap} = \varphi_i^V y_i P \quad (9)$$

3.1.2. Equações MESH

As correntes de líquido e vapor que deixam cada estágio da coluna se encontram em equilíbrio termodinâmico. Portanto, a modelagem matemática dos estágios de uma coluna de destilação é, normalmente, realizada pelo modelo de equações MESH: balanço de massa (M), relações de equilíbrio, (E), somatório das frações molares (S) e balanço de energia (H). A partir desse conjunto de equações (modelo prato-a-prato), é possível determinar o perfil de temperatura, o perfil das vazões e o perfil das composições das correntes e a taxa de transferência de calor em cada estágio.

A representação esquemática de um estágio teórico é ilustrada na Figura 4. Considerando que o número de estágios é numerado da base para o topo da coluna, cada variável representa as seguintes propriedades: corrente de alimentação (F_j), retirada lateral na fase líquida (U_j) ou na fase vapor (W_j), correntes de líquido e vapor entrando ou deixando o estágio (L_j , V_j , L_{j+1} e V_{j-1}), além da energia que pode estar sendo transferida para o prato ou a partir dele ($-Q$ ou $+Q$, respectivamente).

Para cada corrente entrando ou saindo do estágio j , está associado determinado número de propriedades: vazão (V , L e F), entalpia (h), temperatura (T), pressão (P) e composição (x , y e z).

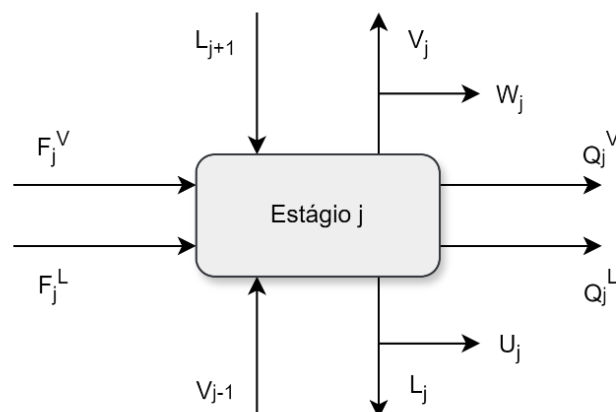


Figura 4 – Esquema de um estágio teórico na modelagem de uma coluna de destilação (adaptado de BRITO, 1997).

Com base na Figura 4 e no trabalho de Andrade (2019), tem-se as equações MESH descritas abaixo:

(i) Balanço de massa (M) de cada componente i por estágio j :

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}x_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (10)$$

(ii) Relações de equilíbrio (E) de cada componente i por estágio j :

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (11)$$

Sendo $K_{i,j}$ a relação de equilíbrio de fases.

(iii) Somatório das frações molares (S) por estágio j :

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (12)$$

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (13)$$

(iv) Balanço de energia (H) de cada componente i por estágio j :

$$H_{i,j} = L_{j-1}h_{L,j-1} + V_{j+1}h_{V,j+1} + F_jh_{F,j} - (L_j + U_j)h_{L,j} - (V_j + W_j)h_{V,j} \pm Q_j = 0 \quad (14)$$

Uma abordagem para avaliar o desvio do equilíbrio é utilizar o conceito de eficiência nas relações de equilíbrio. A eficiência de Murphree compara um estágio real a um estágio ideal, assumindo que o líquido está completamente misturado. De acordo com Zumach (2016), essa eficiência pode ser definida tanto para a fase gasosa quanto para a fase líquida, conforme mostrado nas equações a seguir:

$$\eta_{i,j}^L = \frac{x_{i,j} - x_{i,j+1}}{x_{i,j}^* - x_{i,j+1}} \quad (15)$$

$$\eta_{i,j}^V = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y_{i,j}^* - y_{i,j+1}} \quad (16)$$

Sendo η a eficiência de Murphree, x e y as frações molares das fases líquida e vapor, respectivamente e x^* e y^* as frações molares das fases líquida que está em equilíbrio com y e vapor que está em equilíbrio com x , respectivamente.

3.1.3. Modelo Inside-Out

O método de resolução *Inside-Out* é um algoritmo desenvolvido por Boston e Sullivan (1974) com a finalidade de superar as limitações encontradas nos métodos existentes. Esse modelo é um dos mais populares por ser capaz de ser aplicado à maioria das colunas de destilação existentes, sem necessariamente exigir estimativas iniciais precisas e por apresentar resultados significativos em problemas de destilação multicomponente.

O funcionamento do algoritmo é mostrado na Figura 5. São utilizados dois modelos para a convergência de dois *loops*: modelo simples para a convergência do *loop* interno (*loop Inside*) e modelo rigoroso nas iterações do *loop* externo (*loop Out*). No *loop* interno são resolvidas as equações MESH detalhadas anteriormente e no *loop* externo tem-se o cálculo de propriedades físicas, tais como, constantes de equilíbrio e entalpias. Sendo assim, as equações MESH do *loop* interno utiliza os resultados das propriedades físicas do *loop* externo para a solução do conjunto de equações em uma iteração (o default é usar o método de Broyden). Os resultados do *loop* interno são enviados para o *loop* externo para cálculo das propriedades. Este ciclo é repetido até que a convergência seja alcançada.

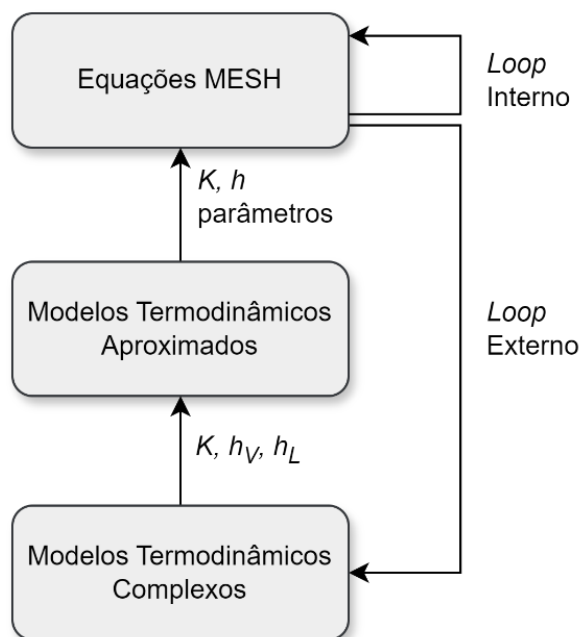


Figura 5 – Esquema do algoritmo *Inside-Out* (adaptado de SEADER et al., 2010).

3.2. Regime Transiente

3.2.1. Equações Diferenciais Ordinárias e Equações Algébricas

No trabalho de Brito (1997), foi descrito o comportamento dinâmico de uma coluna de destilação a partir de equações diferenciais ordinárias e equações algébricas. Para o modelo prato-a-prato, essas equações são originadas do balanço global de massa e energia de cada estágio que compõe a coluna, do balanço global de energia no refeedor e do balanço parcial para cada componente para cada prato. As equações algébricas são obtidas das relações de equilíbrio e hidráulica.

O *holdup* (M_j) da fase vapor tem influência apenas quando a densidade do líquido é muito menor se comparada à densidade da fase líquida do sistema. Caso contrário, pode ser considerado desprezível em todos os pratos e desde que a pressão seja de moderada a baixa. Com base na Figura 4, são descritas as equações diferenciais para o modelo prato-a-prato completo e rigoroso:

- (i) Balanço de massa global do prato j :

$$\frac{d}{dt}(M_j) = L_{j+1} + V_{j-1} - L_j - V_j + F_j^L + F_j^V - W_j^V - W_j^L \quad (17)$$

(ii) Balanço de massa para o componente i no prato j :

$$M_j \frac{d}{dt}(x_{i,j}) = L_{j+1}x_{i,j+1} + V_{j-1}y_{i,j-1} - L_jx_{i,j} - V_jy_{i,j} + F_j^L x_{i,j}^F + F_j^V y_{i,j}^F - W_j^V y_{i,j} - W_j^L x_{i,j} - x_{i,j} \frac{d}{dt}(M_j) \quad (18)$$

(iii) Balanço de energia global no prato j :

$$M_j \frac{d}{dt}(h_j) = L_{j+1}h_{j+1} + V_{j-1}H_{j-1} - L_jh_j - V_jH_j + F_j^L h_j^F + F_j^V H_j^F - W_j^V H_j - W_j^L h_j - h_j \frac{d}{dt}(M_j) \quad (18)$$

(iv) Balanço de energia na estrutura do refeedor:

$$C_{mr} \frac{d}{dt}(T_r) = Q_r - U_{rar}(T_r - t_1) \quad (19)$$

A Equação 19 considera a capacitância térmica do refeedor (C_{mr}) e o coeficiente global de transferência de calor (U_{rar}) por serem duas variáveis importantes principalmente na dinâmica do processo. Essa equação atende à premissa que todo vapor que entra no refeedor é retirado na forma de líquido saturado (a parte de calor latente é aproveitada para vaporização do líquido do primeiro estágio da coluna).

A Figura 6 apresenta o esquema utilizado na modelagem da hidráulica de um estágio de uma coluna de destilação caso o *holdup* da fase vapor não possa ser considerado desprezível (*holdup* da fase líquida não é constante). Nesse caso, é necessário utilizar uma equação que relacione o *holdup* de líquido de um prato com a vazão de líquido que deixa este prato, sendo utilizada a equação de Francis (Equação 20). A especificação do prato é determinada pela altura do vertedouro (h_w), o comprimento do vertedouro (L_w) e o diâmetro do prato (D). O *downcomer* inclui o vertedouro, descendo abaixo do prato até quase entrar em contato com o prato inferior, mas não é considerado neste trabalho Brito (1997).

$$L_j = L_{w,j} \cdot 1,839 \cdot h_{ow}^{1,5} \quad (20)$$

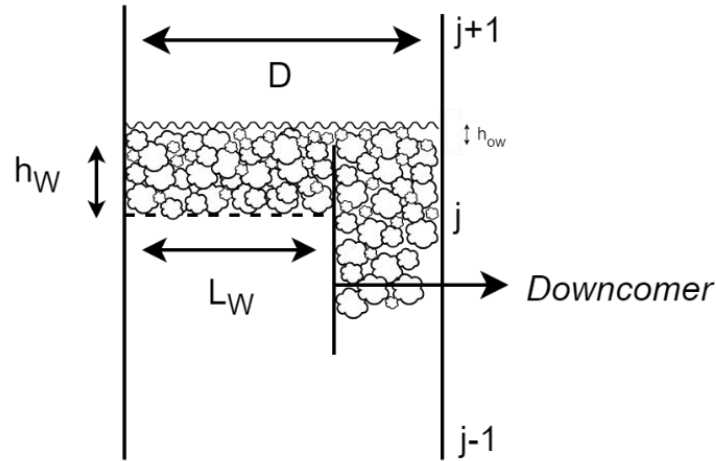


Figura 6 – Esquema utilizado na representação matemática do prato perfurado (adaptado de BRITO,1997).

Ainda de acordo com Brito (1997), é necessário transformar o *holdup* molar em volumétrico para o cálculo da altura h_{ow} na Equação 16. Logo, é realizada a divisão do *holdup* volumétrico pela área do prato para obter a altura total de líquido no prato para que o valor de h_{ow} seja obtido subtraindo a altura do vertedouro (h_w) da altura total do líquido, conforme mostrado nas Equações 21, 22 e 23.

$$M_V = \frac{M}{\rho} \quad (21)$$

$$h_t = \frac{M_V}{A} \quad (22)$$

$$h_{ow} = h_t - h_w \quad (23)$$

Quando a pressão em cada prato não é considerada constante, o balanço global de energia assume uma forma diferencial, tornando-o inadequado para calcular a vazão de vapor que deixa o prato. Portanto, a vazão de vapor é calculada com base na perda de carga quando o prato está vazio e na perda de carga causada pela altura de líquido no prato (Equações 24 e 25).

$$P_{j-1} - P_j = \rho_{L,j}(h_{w,j} + h_{ow,j}) + (K_{dh,j} \cdot \rho_{V,j-1} \cdot v_j^2) \quad (24)$$

$$V_j = v_j \cdot \rho_{V,j} \cdot A_h \quad (25)$$

3.2.2. Modelo Euler Implícito

O simulador Aspen Plus Dynamics utiliza o método de Euler implícito com passo de integração variável como modelo dinâmico de resolução formado por equações diferenciais e algébricas. Segundo Vasconcelos (2006), é um método numérico que combina a velocidade do Euler implícito e a robustez de integradores de passos variáveis como GEAR, além de apresentar variadas vantagens como a possibilidade de variação do tamanho de passos durante a simulação, a exatidão de acordo com a estratégia do controle de erro, o menor consumo de tempo operacional em relação a opções de passo fixo e a resolução mais exata durante condições altamente transientes também em relação a opções de passo fixo.

A Equação 26 mostra o modelo de Euler implícito:

$$y(t+h) = y(t) + h \frac{d}{dt}(t+h) \quad (26)$$

Sendo h o incremento do passo da integração, $y(t)$ o valor da variável de estado no tempo t , $y(t+h)$ o valor da variável de estado no $t+h$ e $\frac{d}{dt}(t+h)$ a derivada da variável de estado no tempo $t+h$.

4. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO: REGIME ESTACIONÁRIO

Neste capítulo será abordado o desenvolvimento do modelo da etapa de purificação do cloreto de vinila (MVC) focado na remoção do cloreto de hidrogênio (HCl) como estudo de caso nessa dissertação de mestrado no *software* Aspen Plus (regime estacionário) e as premissas utilizadas para a obtenção deste modelo.

4.1. Modelagem Termodinâmica

Na etapa de purificação do MVC, existe uma série de componentes no processo: acetileno, cloreto de hidrogênio (HCl), cloreto de metila, monocloreto de vinila (MVC), 1,3-butadieno, vinil acetileno, 1,2-dicloroetano (1,2-EDC) e água (H₂O). Todas essas espécies químicas estão presentes no banco de dados do Aspen Plus.

O processo de remoção do HCl pode conter íons por causa da dissociação deste ácido em meio aquoso, o que faz com que a fase líquida seja fortemente não ideal. Dessa forma, o modelo ELECNRTL é o modelo termodinâmico mais recomendado pela literatura para representar os processos com a presença de eletrólitos (SONG e CHEN, 2009).

Conforme apontado por Bijos (2019), a equação do ELECNRTL abrange três termos que representam interações de curto, médio e longo alcance, além da solubilidade gasosa, como representa a Equação 27. O terceiro termo corresponde à equação padrão de *Non-Random Two-Liquid* (NRTL), enquanto os dois primeiros termos se referem a interações iônicas adicionais. Portanto, se excluída a dissociação iônica, a Equação 23 seria simplificada ao terceiro termo:

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{*E,NRTL}}{RT} \quad (27)$$

É relevante destacar que o ELECNRTL utiliza a equação de estado de Redlich-Kwong. Considerando que a coluna de destilação para purificação do MVC opera a uma pressão de 8 kgf/cm²g, é crucial levar em consideração o comportamento não ideal da fase vapor.

Na seção “*Properties*” do Aspen Plus, realizou-se uma modificação referente à equação empregada para calcular a pressão de vapor do MVC. Por padrão, o simulador utiliza a equação de Antoine estendida para calcular a pressão de vapor de um componente puro. Contudo, é possível optar pela equação de Wagner (Equação 28), cujos parâmetros foram regredidos pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*). A Figura 7 compara os resultados gerados por ambas as equações com os dados experimentais disponíveis no banco de dados do NIST. Comparativamente, a equação de Wagner demonstra uma concordância superior com os dados experimentais obtidos do NIST.

$$\ln P_i^{Sat} = \ln P_{C_i} + \frac{C_{1i}(1 - T_{ri}) + C_{2i}(1 - T_{ri})^{1.5} + C_{3i}(1 - T_{ri})^{2.5} + C_{4i}(1 - T_{ri})^5}{T_{ri}} \quad (28)$$

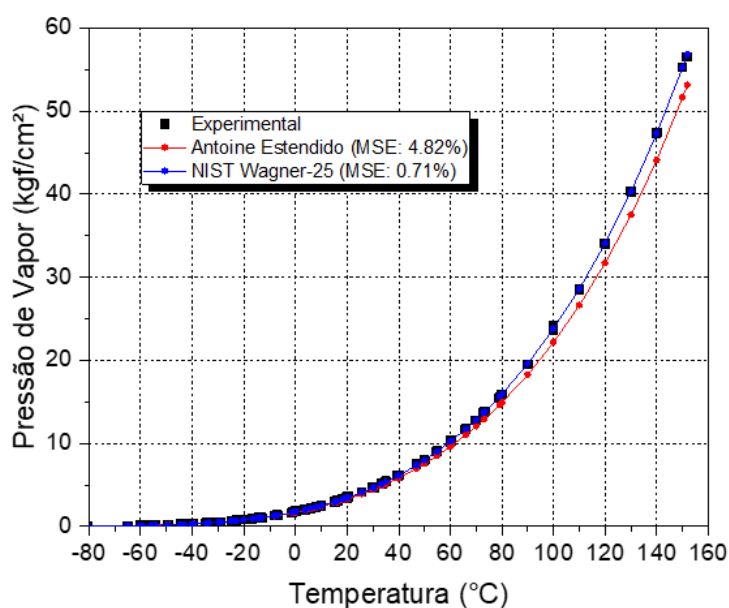


Figura 7 – Pressão de vapor do MVC.

A Figura 8 compara os resultados previstos pelo simulador Aspen Plus com os dados experimentais do sistema HCl/MVC, conforme reportados por GILLESPIE et al. (1985). O modelo ELECNRTL demonstrou um ajuste consistente aos dados experimentais, evidenciado por um erro quadrado médio (MSE) de cerca de 0.59%, conforme calculado pela Equação 29.

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (29)$$

Para o sistema MVC/1,2-EDC, o diagrama P-xy mostrado na Figura 9 indica que o modelo se ajusta de maneira satisfatória aos dados experimentais obtidos por OWENS et al. (1987), resultando em um erro quadrado médio de 1.6%.

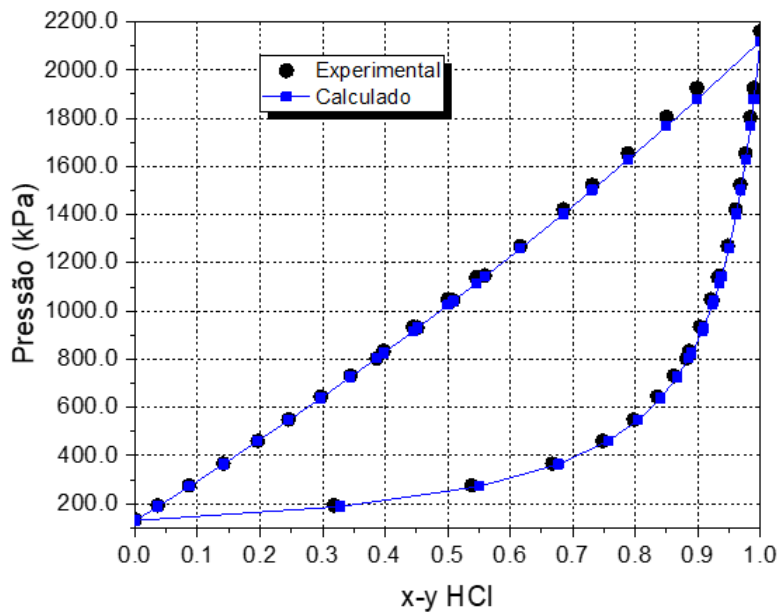


Figura 8 – P-xy do sistema HCl/MVC a -7°C.

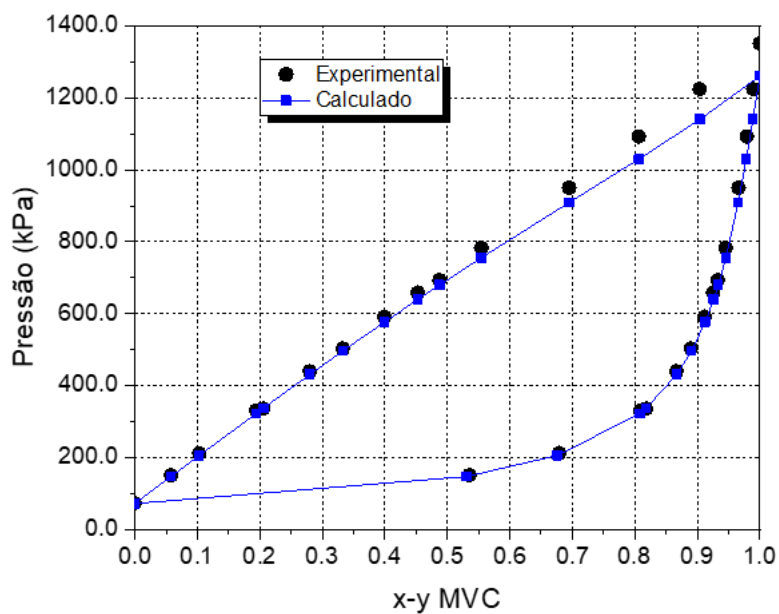


Figura 9 – P-xy do sistema MVC/1,2-EDC a -73°C.

4.2. Implementação do Modelo em Aspen Plus

A Figura 10 apresenta a modelagem em regime estacionário da torre de destilação COL-HCL no simulador Aspen Plus, destinada à remoção de HCl. Os produtos resultantes deste processo são coletados nas correntes de destilado (DIST) e no fundo da coluna (BOTT). O MVC, que é o produto de interesse, é extraído na corrente de fundo da coluna e apresenta uma concentração de HCl limitada a 1 ppm, enquanto o HCl, considerado como impureza, deve sair na corrente de topo. A Tabela 1 apresenta as principais informações do processo avaliado.

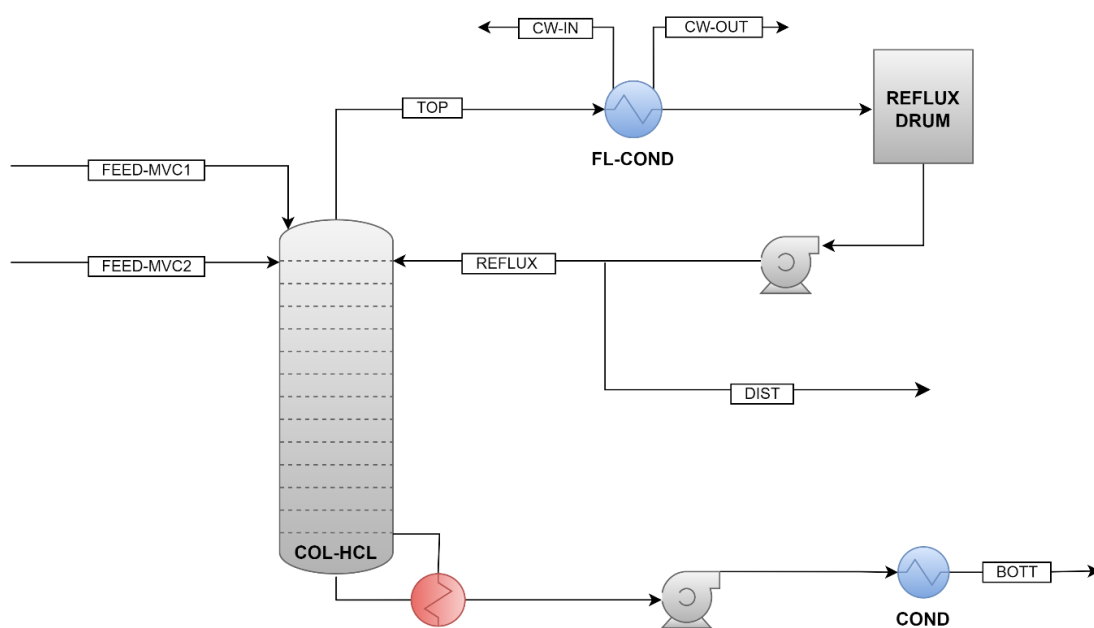


Figura 10 – Fluxograma do processo de destilação de HCl para purificação de MVC.

Tabela 1 – Parâmetros e Condições Operacionais e Estruturais.

Variáveis	Corrente/Bloco	Dados de Entrada
Temperatura (°C)	FEED-MVC1	35,00
Temperatura (°C)	FEED-MVC2	40,00
Vazão mássica (t/h)	FEED-MVC1	32,10
Vazão mássica (t/h)	FEED-MVC2	27,47
Fração de HCl (ppm)	FEED-MVC1	60,20
Fração de HCl (ppm)	FEED-MVC2	5,30
Número de estágios	COL-HCL	30
Estágio de alimentação	FEED-MVC1	1
Estágio de alimentação	FEED-MVC2	1
Carga térmica (GJ/h)	FL-COND	2,65
Pressão da coluna (kgf/cm ² g)	COL-HCL	7,70
Razão de refluxo	COL-HCL	2,55

A coluna COL-HCL foi simulada usando a rotina *RadFrac*. Um aspecto particular desta coluna é a presença de um condensador inundado. No entanto, não há simuladores que permitam simular diretamente um condensador desse tipo. Por isso, optou-se por desacoplar o condensador da coluna (FL-COND) e simulá-lo separadamente utilizando a rotina *HeatX*. Neste condensador, o *overhead* é resfriado até atingir 40°C, resultando em um grau de subresfriamento de cerca de 13°C; a água é usada como fluido de resfriamento. No regime estacionário, essa característica específica não impacta a modelagem; porém, em regime transiente, é necessário realizar algumas adaptações para representar este tipo de trocador de calor.

Para a representação do trocador de calor do tipo inundado, é realizada a implementação de relação matemática responsável por calcular a área disponível para realizar a condensação do vapor de topo da coluna no estado dinâmico. O equacionamento implementado é detalhado no tópico 5.1.

4.3. Validação do Modelo

A validação do modelo foi feita comparando os resultados gerados no Aspen Plus com os dados de projeto e operacionais de uma planta industrial.

4.3.1. Dados de Projeto

O ajuste do modelo foi realizado a partir da comparação entre os dados obtidos em Aspen Plus e os dados de projeto de uma planta industrial de purificação de MVC para variáveis importantes para o processo. As variáveis avaliadas foram: temperaturas de topo (TTOP) e de fundo da coluna de destilação (TBOTT), vazão de vapor fornecida ao *reboiler*, vazão de refluxo, vazão de destilado, vazão da base e composição de HCl na corrente BOTT (base da coluna).

Todas as variáveis foram validadas com erros significativamente baixos. Porém, é importante destacar a fração de HCl na base da coluna, uma vez que o projeto não prevê esse composto presente no fundo da coluna, mas o processo industrial sob estudo nunca chegou a um patamar tão baixo de HCl. Por isso, existe essa diferença entre os dados obtidos pelo modelo em Aspen Plus e os dados de projeto.

Tabela 2 – Comparação entre dados de projeto e Aspen Plus.

Variáveis	Dados de Projeto	Dados do Modelo	Erro Absoluto
TTOP (°C)	53,70	53,48	0,22
TBOTT (°C)	54,70	54,92	0,22
Vazão de vapor (t/h)	1,95	2,01	0,06
Vazão de refluxo (t/h)	6,17	6,17	0,00
Vazão de destilado (t/h)	2,42	2,42	0,00
Vazão de fundo (t/h)	57,16	57,15	0,01
Fração de HCl (ppm)	0,00	0,49	0,49

4.3.2. Dados de Planta

A Tabela 3 destaca a comparação dos dados obtidos no Aspen Plus e os dados operacionais de uma planta industrial de purificação de MVC, considerando aspectos como as temperaturas de topo (TTOP) e de fundo da coluna de destilação (TBOTT),

vazão de vapor fornecida ao *reboiler*, vazão de refluxo, vazão de destilado, vazão da base e composição de HCl na corrente BOTT (base da coluna). Todas as variáveis foram validadas com erros significativamente baixos.

Tabela 3 – Comparação entre dados de planta e Aspen Plus.

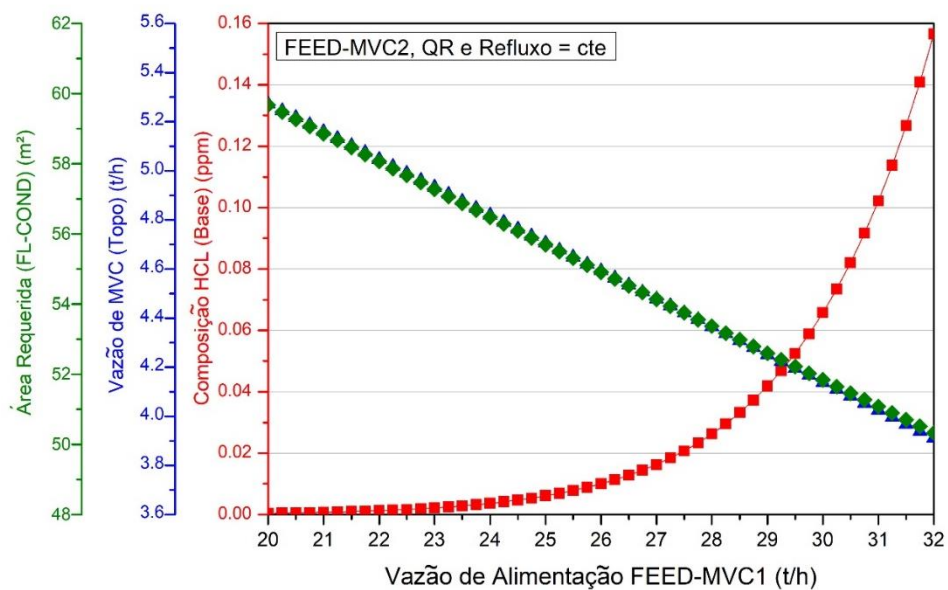
Variáveis	Dados Industriais	Dados do Modelo	Erro Absoluto
TTOP (°C)	51,54	51,14	0,40
TBOTT (°C)	52,81	52,62	0,19
Vazão de vapor (t/h)	1,94	1,98	0,04
Vazão de refluxo (t/h)	5,44	5,44	0,00
Vazão de destilado (t/h)	3,93	3,92	0,01
Vazão de fundo (t/h)	57,45	57,58	0,13
Fração de HCl (ppm)	0,11	0,19	0,08

4.4. Avaliação da Sensibilidade do Processo

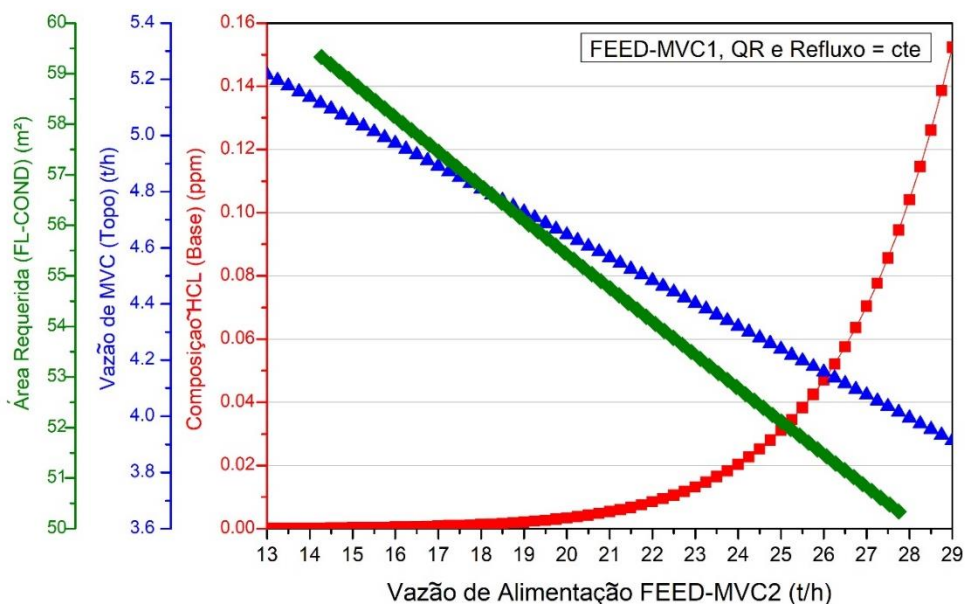
Em regime estacionário, foram conduzidas análises de sensibilidade nas vazões de alimentação (FEED-MVC1 e FEED-MVC2), na vazão de vapor do *reboiler*, na vazão de refluxo e na temperatura de alimentação.

4.4.1. Vazão de Alimentação

A Figura 11 apresenta as respostas obtidas para a concentração de HCl na base da coluna, na vazão de destilado e na área de troca térmica necessária para o condensador, diante manipulação na vazão das correntes FEED-MVC1 e FEED-MVC2, respectivamente (a carga térmica e a vazão de refluxo são mantidas constantes).



(a)



(b)

Figura 11 – Impacto da variação das vazões de alimentação (a) FEED-MVC1 e (b) FEED-MVC2.

A carga térmica do refeedor da coluna é mantida constante. Portanto, se há um aumento na vazão de FEED-MVC1 e, conseqüentemente, uma elevação na quantidade de HCl na alimentação da coluna, tem-se como resposta o aumento da concentração de HCl na base da coluna, impactando na pureza do MVC.

Para manter a eficiência de separação, seria necessário aumentar a carga térmica do *reboiler* (ou a vazão de vapor fornecida para a coluna). Nesta análise, a carga térmica estava fixa, resultando em uma menor eficiência de remoção do HCl e, conseqüentemente, obtendo uma vazão de base com maior concentração de HCl. Por esse mesmo motivo, a vazão de *overhead* diminuiu com o aumento na vazão de FEED-MVC1, uma vez que a massa de líquido se torna maior no interior da coluna. Por este motivo, a área requerida pelo condensador FL-COND também reduziu. Esses resultados podem ser estendidos a análise realizada na vazão FEED-MVC2.

4.4.2. Vazão de Refluxo

A Figura 12 apresenta o efeito da razão de refluxo sobre a concentração de HCl na corrente de base da coluna, a vazão de destilado e a área requerida pelo FL-COND.

À medida que a vazão de refluxo aumenta, observa-se uma diminuição na vazão de MVC no destilado e um aumento da concentração de HCl na corrente de base da COL-HCL. Isso se deve ao fato de que a vazão de refluxo influencia diretamente na quantidade de líquido processada pela coluna. Assim, ao aumentar a vazão de refluxo com a carga térmica do reboiler mantida constante, é observada uma maior concentração de HCl no fundo da coluna.

O aumento da vazão de refluxo considerando uma vazão de vapor fornecida para a coluna constante promove a redução da vazão de *overhead* a ser condensada no FL-COND, conforme mostrado na Figura 12. Por esse motivo, tem-se a redução da área necessária para condensação, permitindo que a coluna opere com o nível de líquido mais alto no topo da coluna.

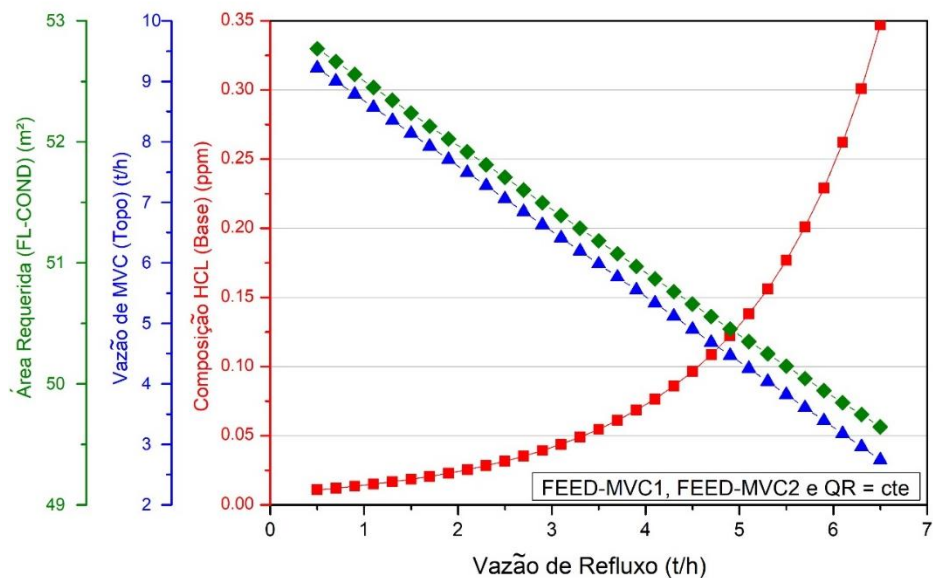


Figura 12 – Impacto da variação da vazão de refluxo.

4.4.3. Vazão de Vapor para o Refervedor

A Figura 13 apresenta o efeito da vazão de vapor (de baixa pressão) sobre a concentração de HCl na base, vazão de MVC na corrente de topo e área requerida pelo condensador; neste caso, as vazões de alimentação e a vazão de refluxo foram mantidas constantes.

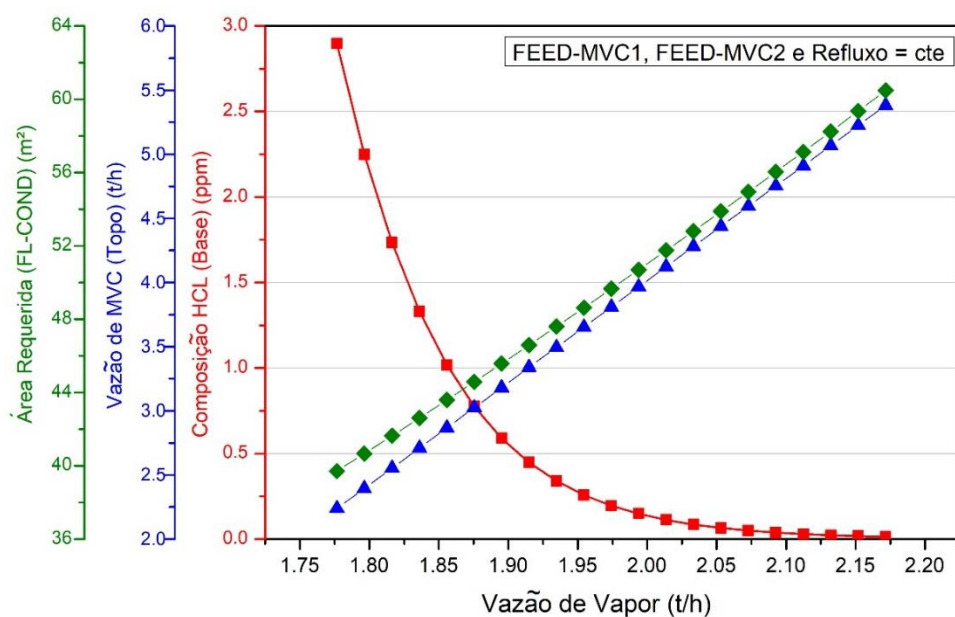


Figura 13 – Impacto da variação de vapor do *reboiler*.

Ao fornecer mais calor para a base da coluna de destilação através do *reboiler*, mais líquido é vaporizado. Esse vapor adicional, gerado no fundo da coluna, se move para cima, através dos pratos, impulsionando mais componentes voláteis para o topo, incluindo o HCl. Como resultado, tem-se: 1) menor concentração de HCl no fundo da coluna e 2) o condensador no topo precisa lidar com essa maior vazão de vapor, o que, exige uma área de troca térmica maior para condensar esse vapor adicional, em concordância com os resultados apresentados na Figura 13.

Ainda de acordo com as curvas ilustradas na Figura 13, a concentração de HCl no fundo da coluna é notavelmente sensível à vazão de vapor. Por exemplo, no cenário avaliado para uma vazão de vapor de 1,85 t/h, a concentração de HCl no fundo da coluna é 1 ppm (limite de especificação); se o vapor for reduzido para 1,77 t/h (redução de 80 kg/h) a composição de HCl no fundo vai para 2,9 ppm (aumento de 1,9 ppm). Portanto, uma redução de 4,32% na vazão de vapor resulta em aumento de 190% na composição de HCl na base da coluna.

4.4.4. Temperatura de Alimentação

A Figura 14 apresenta como a mudança na temperatura da corrente FEED-MVC1 pode impactar a concentração de HCl no fundo da coluna, a vazão de destilado e a área requerida do FL-COND. Neste caso, as vazões das correntes de alimentação, a carga térmica do *reboiler* e a vazão de refluxo foram mantidas constantes.

Com a carga térmica do refulvedor mantida constante, um aumento na temperatura da alimentação adiciona mais energia à coluna. Isso resulta em uma maior quantidade de vapor no interior da coluna, elevando a vazão de *overhead* e ampliando a demanda da área de troca térmica do condensador. Mantendo a vazão de refluxo inalterada, a vazão de destilado aumenta. Simultaneamente, observa-se uma redução na concentração de HCl na base da coluna.

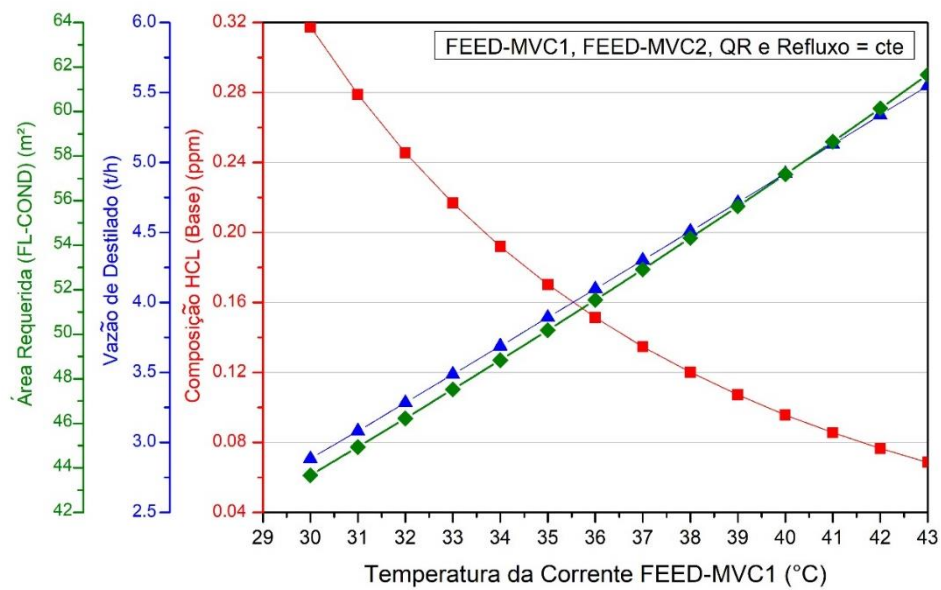


Figura 14 – Impacto da variação da temperatura da alimentação FEED-MVC1.

5. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO: REGIME TRANSIENTE

Neste capítulo será abordado a avaliação do modelo utilizando o simulador em regime transiente Dynamics. Ao exportar um modelo do Aspen Plus para o Aspen Plus Dynamics, é fundamental fornecer algumas informações sobre a geometria de alguns equipamentos, como é o caso de colunas e vasos. Além disso, bombas e válvulas de controle são incorporadas na simulação ainda em regime estacionário. Assegurar uma queda de pressão adequada em uma válvula de controle sob condições de projeto é fundamental para um controle dinâmico eficaz.

5.1. Implementação do Condensador Parcialmente Inundado

A condensação da vazão de topo de coluna de destilação ocorre no casco do trocador, enquanto a água de resfriamento escoava através dos tubos. Desse modo, a disponibilidade da área de troca térmica do condensador é inversamente proporcional à altura do líquido do vaso de refluxo, ou seja, quanto menor o nível do líquido, maior o número dos tubos expostos, assim como a área para a troca térmica.

O condensador inundado não é simulado de forma direta no simulador. Sendo assim, é implementada uma relação matemática responsável por calcular a área disponível para realizar a condensação do vapor de topo da coluna. Nesse equacionamento, o cálculo da área disponível para troca térmica leva em consideração todo o volume disponível do sistema (trocador de calor, tubulação entre o trocador de calor e o vaso de refluxo e vaso de refluxo), identificando o nível de líquido que se encontra no casco do condensador inundado. A implementação de todo o equacionamento é realizada por meio da seção de *Flowsheet Constraints*, na qual é possível especificar equações que relacionam variável em diferentes blocos do fluxograma.

O volume disponível no vaso de refluxo é de 6,65 m³. Logo, se o volume de líquido ultrapassar esse valor, significa que parte do líquido está acumulado no condensador, reduzindo a área de troca térmica e se tornando parcialmente inundado. Caso contrário, o trocador de calor possui toda a sua área disponível para a transferência de calor. Considerando o volume do condensador inundado, do vaso de refluxo e da tubulação que interliga os dois equipamentos, o volume total é de 7,25 m³.

A Equação 26 é utilizada quando volume de líquido no vaso de refluxo (Vol_{V-REF}) está abaixo ou igual ao seu volume disponível, disponibilizando toda a área do trocador

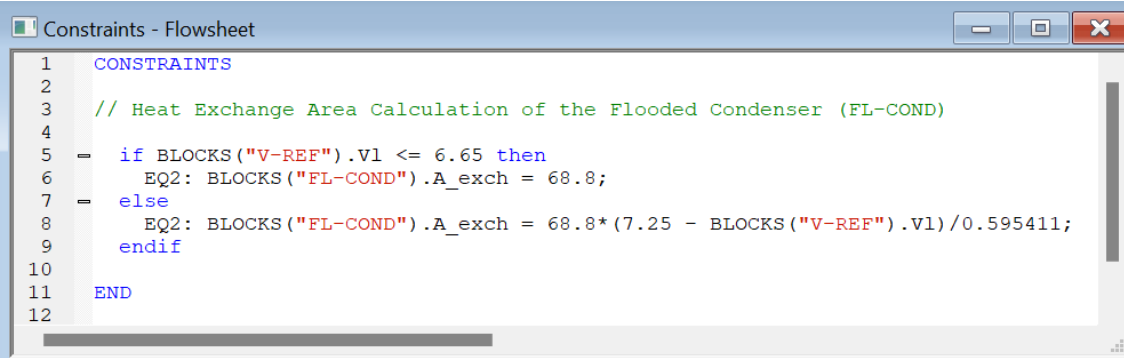
de calor ($Area_{FL-COND}$) para a troca térmica. Caso contrário, a Equação 27 é utilizada e a área de troca é calculada.

$$Area_{FL-COND} = 68,8 \text{ se } Vol_{V-REF} \leq 6.60 \quad (26)$$

$$Area_{FL-COND} = 68,8 \cdot \frac{(7,25 - Vol_{V-REF})}{0,59} \text{ se } Vol_{V-REF} > 6.60 \quad (27)$$

As equações acima utilizaram como referência os dados de volume total (7,25 m³) do trocador de calor inundado de uma planta industrial (volume do vaso de refluxo V-REF, volume da tubulação que conecta o V-REF ao FL-COND na planta industrial e volume disponível no condensador FL-COND em si, abatendo o volume dos tubos), volume da tubulação (0,59 m³) e área total do condensador (68,8 m²).

Conforme mencionado previamente, a lógica para o cálculo da área de troca térmica do condensador inundado foi implementada através do recurso “*Flowsheet Constraints*” do Aspen Plus Dynamics. A Figura 15 apresenta o equacionamento implementado no simulador.



```

1  CONSTRAINTS
2
3  // Heat Exchange Area Calculation of the Flooded Condenser (FL-COND)
4
5  =  if BLOCKS("V-REF").V1 <= 6.65 then
6      EQ2: BLOCKS("FL-COND").A_exch = 68.8;
7  =  else
8      EQ2: BLOCKS("FL-COND").A_exch = 68.8*(7.25 - BLOCKS("V-REF").V1)/0.595411;
9      endif
10
11  END
12

```

Figura 15 – Cálculo da área de troca térmica do condensador no Aspen Plus Dynamics.

Antes do simulador executar a rotina *HeatX*, a qual representa o condensador FL-COND, o volume do vaso de refluxo V-REF é calculado e a estrutura condicional *if* é acionada, possibilitando o cálculo da área de troca térmica do condensador inundado a partir do volume do V-REF obtido, seguindo a mesma lógica explicitada nas Equações

26 e 27. Desse modo, quaisquer que sejam as condições nas quais o sistema possa operar, a área de troca térmica é sempre recalculada de acordo com o volume do vaso de refluxo.

Com a adição de uma nova equação no modelo, o grau de liberdade do sistema não fecha. Isso significa que a variação da área do trocador de calor em função do nível do vaso de refluxo dá origem a uma nova variável e, portanto, não é possível resolver o sistema de equações. Logo, para ajustar o grau de liberdade, a pressão do vaso de refluxo se tornou uma variável livre por ser uma variável dependente do nível de líquido no seu interior.

Após a inclusão desses cálculos, representando a modelagem do condensador inundado no sistema, foram avaliadas três diferentes estratégias de controle para coluna de destilação de HCl para purificação do MVC.

5.2. Estruturas de Controle

A primeira configuração de controle (CS1) foi estabelecida em um projeto de uma planta industrial da etapa de purificação do MVC, a segunda estratégia (CS2) faz parte do cenário atual da indústria e, a última configuração (CS3) é proposta com base nas demais estruturas (julgamento de engenharia), visando melhorar da eficiência da separação.

O Aspen Plus Dynamics dispõe de uma ferramenta (*Tuning*) que auxilia na determinação dos melhores parâmetros para controladores para o design de sistemas de controle para novos processos ou para a otimização de sistemas existentes. No entanto, em Luyben (2013), são trazidos parâmetros de controles de vazão, pressão e nível em um sistema de destilação, os quais são adotados nesta modelagem por se mostrarem satisfatórios e reproduzirem o comportamento observado no processo da planta industrial tomada como referência para este trabalho.

5.2.1. Estrutura de Controle I

A Figura 16 apresenta a estrutura de controle I (CS1) implementada em Aspen Plus Dynamics. FC-01 e FC-02 controlam os fluxos das alimentações e FC-DIST controla o fluxo do destilado. Os pares LC-COND/FC-REF e LC-SUMP/FC-BOT são controladores em cascata para modular o nível do condensador FL-COND a partir do

nível do vaso de refluxo e do *sump* da coluna, respectivamente. Os blocos de somatório (FEED) e multiplicador (Q/F) representam o controle de razão: quando a alimentação é modificada, o fornecimento de energia (vazão de vapor para o *reboiler*) é ajustado. Nessa estrutura de controle, a pressão da coluna é variável.

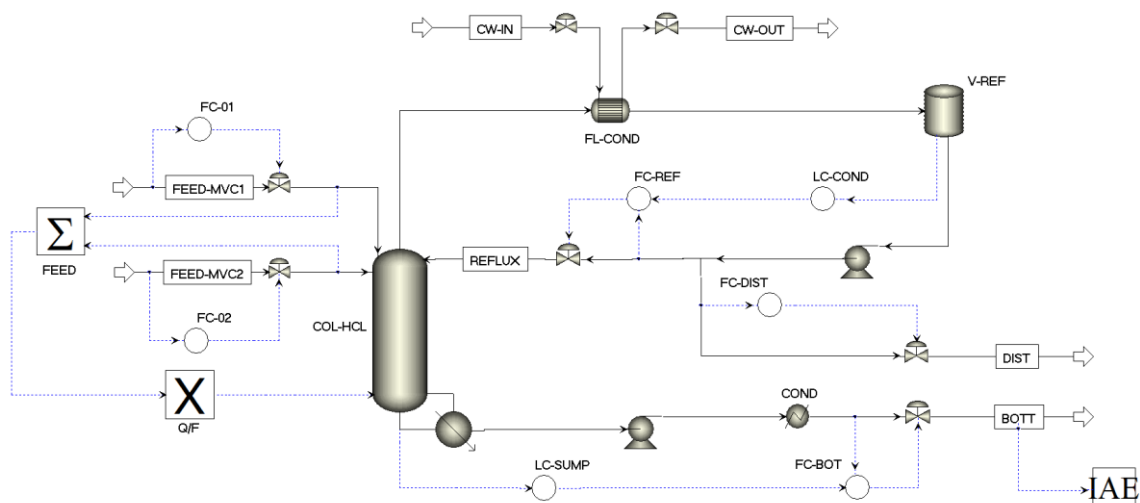


Figura 16 – Estrutura de controle I (CS1).

Conforme mencionando, os ganhos proporcionais e integrais (PI) dos controladores foram definidos com base no trabalho de Luyben (2013) por se mostrarem coerentes com o comportamento das variáveis do processo de acordo com os dados operacionais da planta industrial tomada como referência. A Tabela 4 apresenta os parâmetros e as ações dos controladores para a estrutura detalhada.

Tabela 4 – Parâmetros e ações dos controladores da CS1.

Controladores	Parâmetros (PID)	Ação
FC-01		
FC-02	Proporcional (P) = 0,5	
FC-REF	Integral (I) = 0,3 min	Reversa
FC-DIST	Derivativo (D) = 0,0	
FC-BOT		
LC-COND	Proporcional (P) = 10	
LC-SUMP	Integral (I) = 9999 min	Direta
	Derivativo (D) = 0,0	

5.2.2. Estrutura de Controle II

A estrutura de controle II (CS2) implementada em Aspen Plus Dynamics é apresentada na Figura 17. O par em cascata LC-COND/FC-REF não é mais utilizado e essa nova estrutura determina que a vazão de refluxo será correspondente a 10% da vazão de alimentação da coluna. Para o cálculo dessa razão, é utilizado um bloco multiplicador (R/F) que tem como entrada a soma das vazões de entrada da coluna e como resposta a vazão de refluxo, resultando na razão desejada. O bloco OP é responsável por alterar a razão R/F de acordo com a vazão de alimentação (FEEDMVC1 + FEEDMVC2) da COL-HCL. Nesta estrutura, há um controlador de pressão (PC-COL).

Assim como na primeira estrutura de controle apresentada, os ganhos proporcionais e integrais (PI) dos controladores também foram definidos utilizando trabalho de Luyben (2013) como referência. Portanto, a Tabela 5 apresenta os parâmetros e as ações dos controladores para a estrutura detalhada.

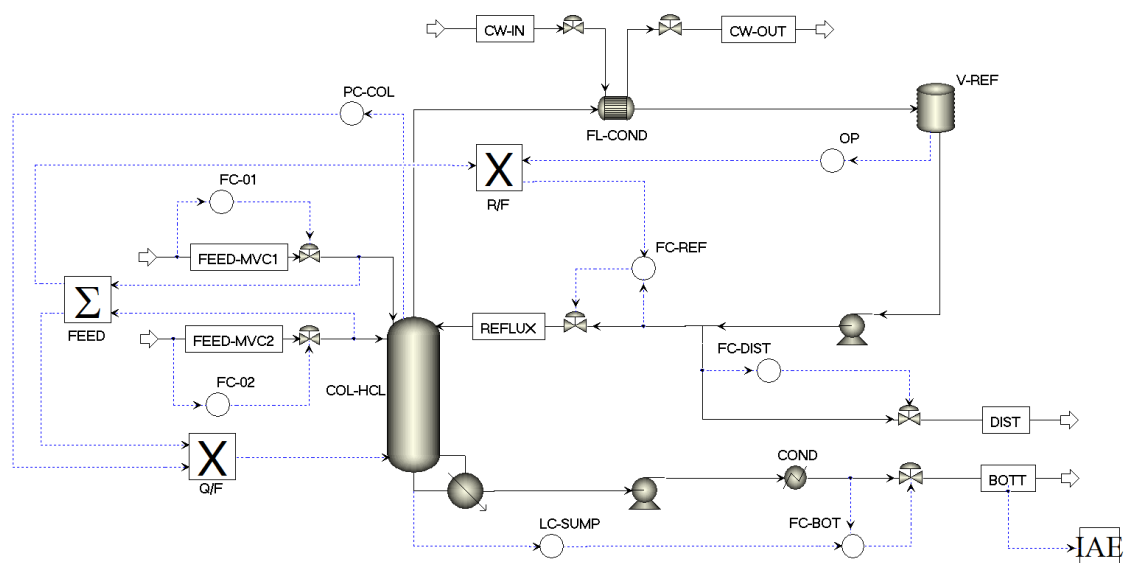


Figura 17 – Estrutura de controle II (CS2).

Tabela 5 – Parâmetros e ações dos controladores da CS2.

Controladores	Parâmetros (PID)	Ação
FC-01		
FC-02	Proporcional (P) = 0,5	
FC-REF	Integral (I) = 0,3 min	Reversa
FC-DIST	Derivativo (D) = 0,0	
FC-BOT		
PC-COL		

LC-SUMP	Proporcional (P) = 10	Direta
OP	Integral (I) = 9999 min	
	Derivativo (D) = 0,0	

5.2.3. Estrutura de Controle III

Uma terceira estrutura de controle (III ou CS3) foi avaliada utilizando o simulador Aspen Plus Dynamics, a qual é mostrada na Figura 18, considerando a estrutura I com uma modificação: inclusão de um controle de razão de refluxo (D/R), o qual calcula a razão entre a vazão de destilado e a vazão de refluxo da COL-HCL.

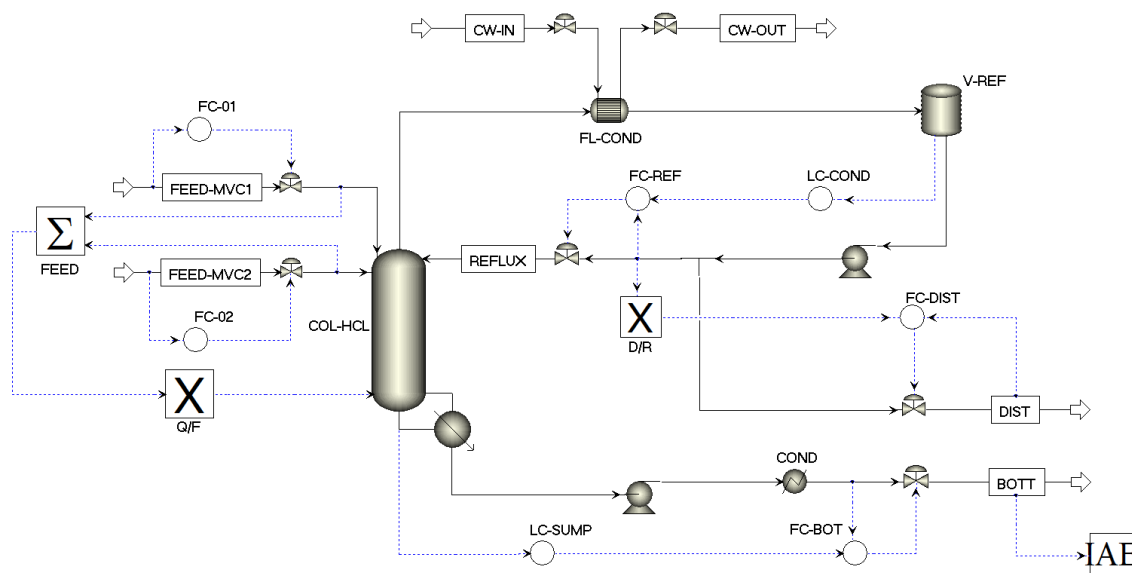


Figura 18 – Estrutura de controle III (CS3).

A ideia da modificação na estratégia de controle com a inclusão do controle de razão de refluxo é garantir o balanço de massa, através da definição do *setpoint* da vazão de destilado como função da vazão de refluxo. Isso porque, nas estruturas apresentadas anteriormente, a vazão de destilado era uma variável fixa, independentemente da quantidade matéria-prima na coluna. Portanto, essa variável poderia afetar a quantidade de líquido no interior da coluna e, conseqüentemente, a efetividade da separação.

Mantendo a estratégia das estruturas já descritas, uma vez que a estrutura de controle III foi desenvolvida com base nas configurações implementadas industrialmente, os ganhos proporcionais e integrais (PI) dos controladores também foram definidos

baseados no trabalho de Luyben (2013). Desse modo, a Tabela 6 apresenta os parâmetros e as ações dos controladores para a estrutura detalhada.

Tabela 6 – Parâmetros e ações dos controladores da CS3.

Controladores	Parâmetros (PID)	Ação
FC-01	Proporcional (P) = 0,5 Integral (I) = 0,3 min Derivativo (D) = 0,0	Reversa
FC-02		
FC-REF		
FC-DIST		
FC-BOT		
LC-SUMP	Proporcional (P) = 10	Direta
LC-COND	Integral (I) = 9999 min	
	Derivativo (D) = 0,0	

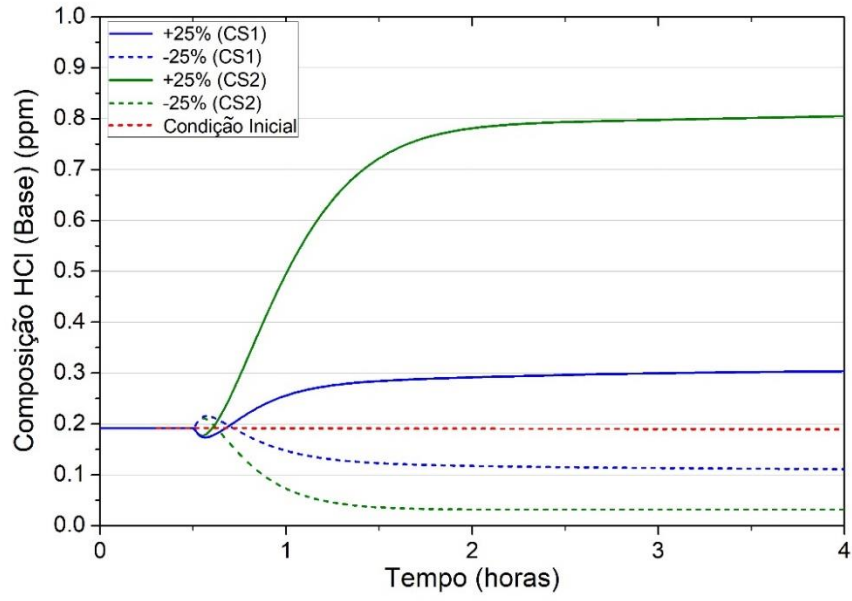
5.3. Comparação entre Estruturas de Controle I e II

5.3.1. Avaliação Qualitativa

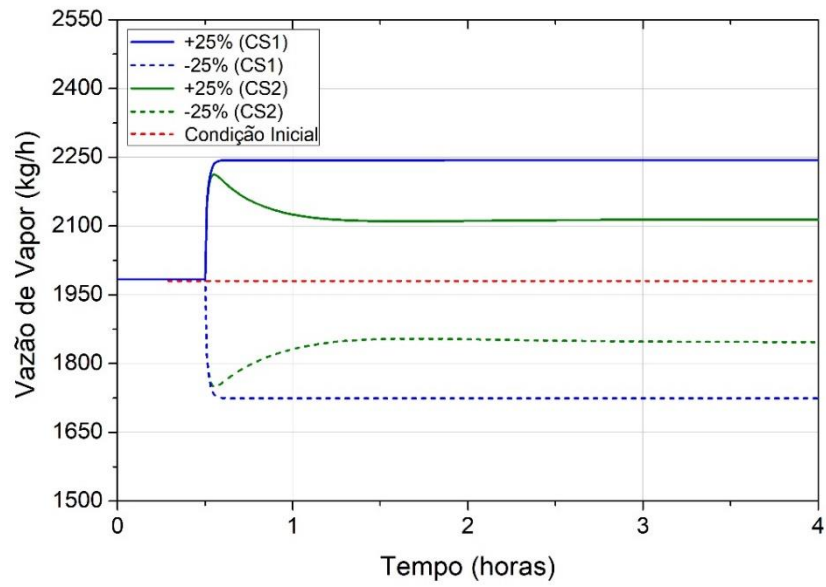
Com o objetivo de avaliar os sistemas de controle foram aplicados distúrbios na vazão de alimentação (FEED-MVC1) de $\pm 25\%$ do seu valor inicial. Para cada distúrbio realizado, todos os outros controladores permaneceram no modo automático.

A Figura 19 apresenta como a perturbação na vazão de umas das correntes de alimentação (FEED-MVC1) afeta a concentração de HCl na corrente de base, a vazão de vapor para o *reboiler* e a pressão da coluna para o cenário operacional de projeto a partir das estruturas de controle I e II.

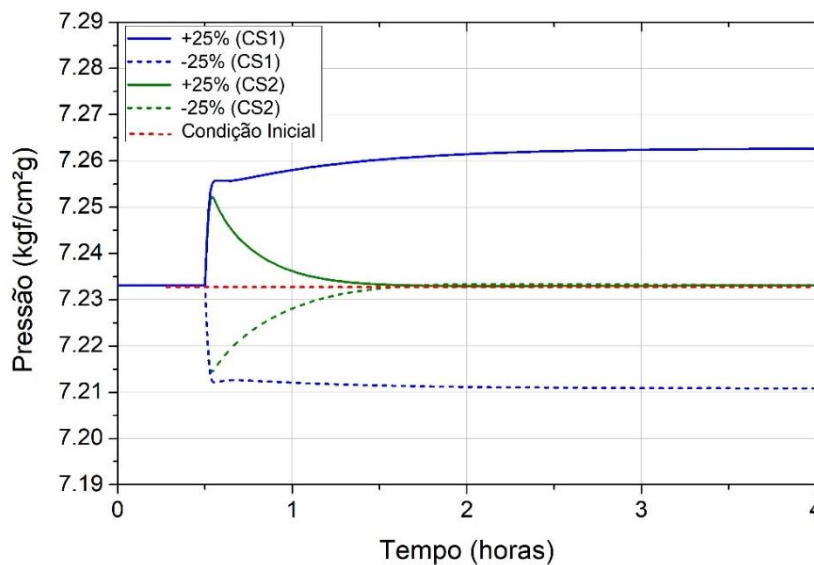
As linhas em azul representam os resultados dos distúrbios aplicados utilizando a estrutura de controle I e as linhas em verde representam os resultados dos distúrbios aplicados utilizando a estrutura de controle II. As linhas sólidas indicam os resultados dos distúrbios positivos (+25%) e as linhas tracejadas, os distúrbios negativos (-25%). A linha tracejada em vermelho representa a condição inicial da variável.



(a)



(b)



(c)

Figura 19 – Impacto do distúrbio na vazão da corrente FEED-MVC1 nas variáveis (a) concentração de HCl na corrente BOTT, (b) vazão de vapor para o refeedor e (c) pressão da coluna (estruturas I e II).

Observando a Figura 19a, os resultados da estrutura de controle I mostram que a perturbação positiva na vazão de alimentação resulta no aumento da composição de HCl no fundo da coluna. De maneira proporcional, a redução na vazão de alimentação indica a diminuição na variável observada na figura sob análise. O mesmo comportamento é observado para a estrutura de controle II. No entanto, a segunda configuração apresenta a curva da composição de HCl na base (linha sólida verde) mais distante em relação à reta representativa do caso base (linha tracejada vermelha) em caso de distúrbio positivo. Logo, pode-se afirmar que a estrutura de controle de projeto apresenta um melhor desempenho e, por consequência, o produto desejado obtém maior pureza. Além disso, as duas estruturas apresentam o HCl abaixo da especificação de 1 ppm, ou seja, o produto é mantido de acordo com a especificação desejada.

A partir da Figura 19b, pode-se observar que as estruturas de controle I e II promovem a redução da vazão de vapor em caso de distúrbios negativos e aumento a vazão de vapor em caso de perturbações positivas. A CS1 eleva ainda mais a vazão de vapor ao aumentar a vazão de alimentação da coluna, enquanto reduz com maior intensidade a vazão de vapor ao reduzir a mesma variável em relação à CS2. Ou seja, a depender do tipo de distúrbio que a coluna sofre, a estrutura de controle I pode ser superior ou inferior à estrutura de controle II em termos de vazão de vapor fornecida pelo *reboiler*.

No entanto, o *overshoot* apresentado na segunda estrutura de controle indica um tempo de resposta mais elevado para a estabilização do sistema frente a um distúrbio.

Ao aumentar a vazão de alimentação, o *reboiler* fornece uma maior quantidade de energia na forma de vapor com o objetivo de vaporizar o líquido no interior da coluna. Por haver esse aumento de vapor no interior do equipamento, é normal que a pressão da coluna também seja elevada. Em caso de redução da vazão de alimentação, tem-se o comportamento contrário. Por esta razão, conforme mostrado na Figura 19c, distúrbios positivos na alimentação tendem a promover o aumento da pressão na estrutura de controle I, na qual não há a presença de um controlador de pressão. Já na estrutura de controle II, a pressão se mantém estável devido ao controle dessa variável.

No entanto, a variação de pressão na CS1 é muito pequena, podendo ser considerada desprezível e, portanto, o distúrbio avaliado no sistema não impacta de forma significativa a pressão da coluna, sendo dispensável o uso de um controlador de pressão. A baixa oscilação na pressão da coluna mesmo sem a presença de um controlador de pressão indica que a inclusão de um condensador inundado é uma boa alternativa para o controle dessa variável, através da manutenção do nível do líquido no interior do equipamento.

5.3.2. Avaliação Quantitativa

Além da análise qualitativa, os distúrbios também foram avaliados de maneira quantitativa por meio do cálculo do erro de estado estacionário (*offset*) e da integral do erro absoluto (IAE). O *offset* estima a diferença entre o valor medido da variável controlada e seu *setpoint*, enquanto a IAE é a integral do valor absoluto do sinal de erro no tempo (equivalente à soma das áreas acima e abaixo do *setpoint*). Além disso, também foi calculada a diferença relativa entre os resultados do *offset* e do IAE da primeira estratégia de controle em relação à segunda. A Tabela 7 e a Tabela 8 apresentam os respectivos resultados do cálculo do *offset* e da IAE para as estruturas I e II.

Os resultados apresentados na Tabela 7 mostram que o cálculo do *offset* para a configuração de controle I é significativamente menor em comparação à configuração de controle II. A quarta coluna dessa mesma tabela evidencia essa afirmação: a primeira estratégia apresenta um *offset* 457,14% menor em relação à segunda configuração para uma perturbação de +25% e 93,98% menor para uma perturbação de -25%.

Tabela 7 – *Offset* das estratégias de controle I e II.

Distúrbios	Estratégia I	Estratégia II	Diferença relativa de <i>offset</i> (%)
Vazão FEED-MVC1 (+25%)	0,112	0,624	457,14
Vazão FEED-MVC1 (-25%)	0,083	0,161	93,98

De acordo com a Tabela 8, verifica-se que o cálculo da IAE para a estratégia de controle II atinge valores mais altos em relação à estratégia I: quanto maior o valor dessa integral, pior a performance dos controladores. Portanto, a diferença relativa da IAE indica melhores resultados para a estrutura de controle I (a IAE da CS1 é 485.39% menor em comparação com a CS2 para um distúrbio positivo e 105.00% menor para um distúrbio negativo).

Tabela 8 – Integral do erro absoluto (IAE) para as estratégias I e II.

Distúrbios	Estratégia I	Estratégia II	Diferença relativa de IAE (%)
Vazão FEED-MVC1 (+25%)	0,623	3,647	485,39
Vazão FEED-MVC1 (-25%)	0,480	0,984	105,00

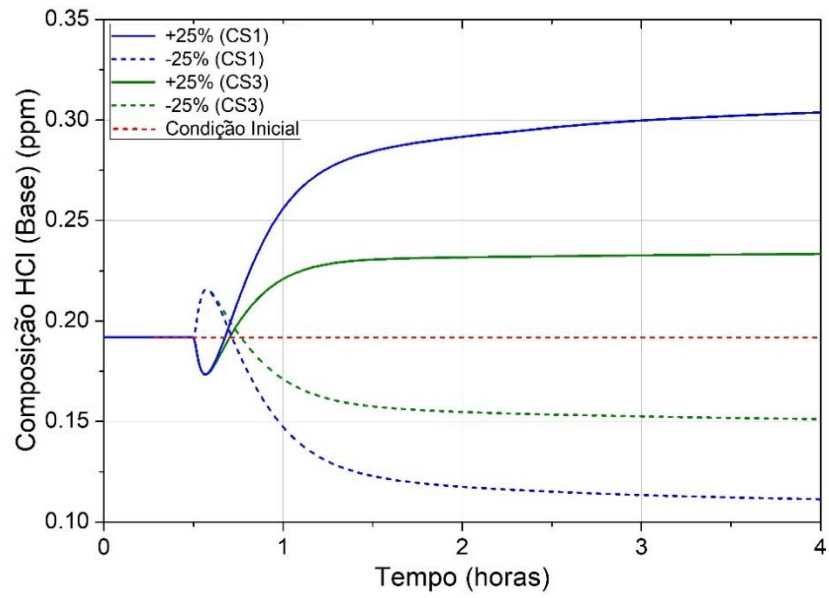
Como a estrutura de controle I apresenta melhor performance em relação à estrutura de controle II, a estrutura de controle I será, então, comparada com a estrutura de controle III.

5.4. Comparação Entre Estruturas de Controle I e III

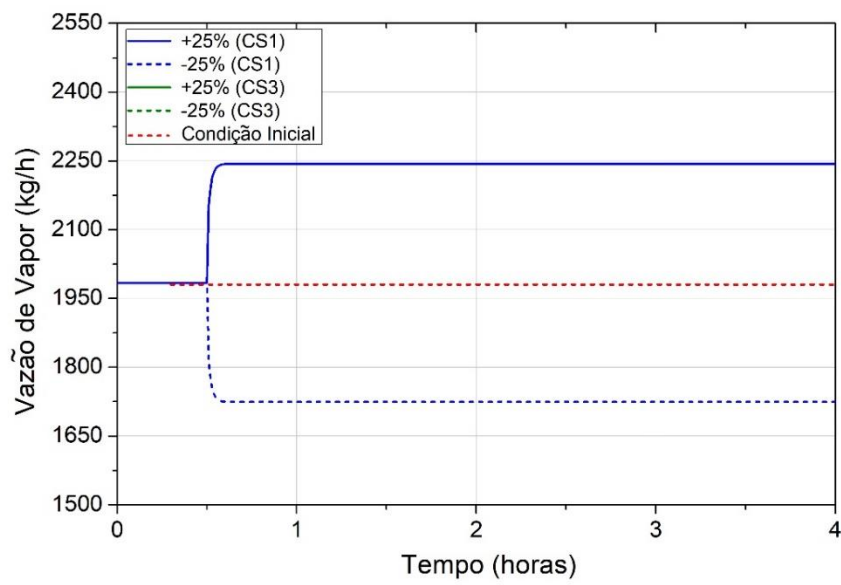
5.4.1. Avaliação Qualitativa

Os distúrbios na vazão de alimentação (FEED-MVC1) também foram de $\pm 25\%$ do seu valor inicial. A Figura 20 apresenta o impacto do distúrbio na vazão da corrente FEED-MVC1 nas variáveis de concentração de HCl na corrente de base, vazão de vapor para o *reboiler* e pressão da coluna.

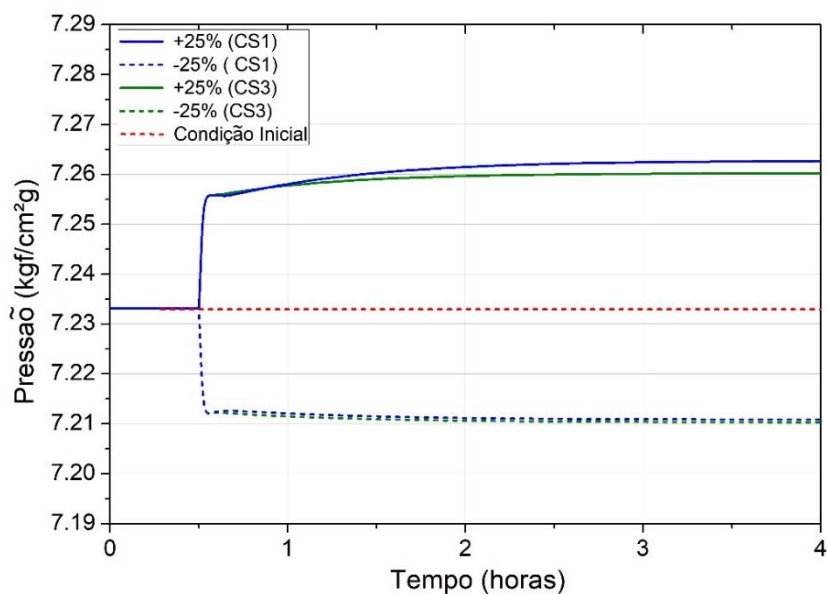
De acordo com a Figura 20a e a Figura 20b, as perturbações na alimentação do sistema indicam que a concentração de HCl na base da coluna COL-HCL tendem a crescer quando positivas e apresentam comportamento inverso quando negativas.



(a)



(b)



(c)

Figura 20 – Impacto do distúrbio na vazão da corrente FEED-MVC1 nas variáveis (a) concentração de HCl na corrente 16, (b) vazão de vapor para o refeedor e (c) pressão da coluna (estruturas I e III).

Na estrutura de controle I, a vazão de destilado é mantida fixa. Quando uma perturbação aumenta a vazão de alimentação, é obtida uma maior vazão de *overhead* e, por consequência, a razão de refluxo é ajustada para manter o balanço de massa. Esse ajuste leva ao acúmulo de líquido no interior da coluna e ao aumento da vazão de vapor (ou carga térmica) do refeedor. No entanto, a relação entre razão de refluxo e carga térmica não é linear. Dessa forma, parte do HCl não é vaporizado e acaba se acumulando no fundo da coluna, elevando a concentração dessa variável. Por outro lado, diante de um distúrbio que reduza a vazão de *overhead*, mantendo a vazão de destilado inalterada, a recíproca é verdadeira.

Com a inclusão do controle de razão de refluxo na estrutura de controle III, a vazão de destilado não é mais uma variável fixa. Logo, o aumento da vazão de *overhead* da coluna é distribuído conforme a razão definida nesse controle. Com isso, a vazão de vapor fornecida pelo *reboiler* é adequada para vaporizar o aumento de líquido no interior da coluna. Logo, a separação ocorre de forma mais eficiente em relação à estrutura de controle I. Por isso, para um distúrbio de +25%, a variável de interesse (composição de HCl) demonstra valores mais baixos comparada à configuração I e, para um distúrbio de -25%, a variável de interesse demonstra valores mais altos, mas que ainda são números

bem abaixo da especificação de 1 ppm, ou seja, mantém o produto dentro da especificação desejada.

Em relação à pressão da coluna observada na Figura 20c, é possível observar que as duas estruturas de controle sob estudo, as quais não possuem controle de pressão, apresentam resultados muito similares: em caso de distúrbio positivo, a pressão aumenta devido ao aumento da vazão de vapor e, em caso de distúrbio negativo, o oposto é observado. No entanto, essa variação é muito baixa em relação ao caso base. Portanto, a modificação realizada na configuração de controle III não afeta esse parâmetro de forma considerável.

A importância do controlador de razão de refluxo é evidenciada pela mesma quantidade de energia em forma de vapor pelo *reboiler* para as duas estruturas sob análise (Figura 20b), sendo que a terceira configuração demonstra uma separação mais eficaz (Figura 20a).

5.4.2. Avaliação Quantitativa

Os números da Tabela 9 mostram que o *offset* para a estrutura de controle III é significativamente inferior quando comparado à estrutura I. A quarta coluna dessa tabela indica a diferença relativa do *offset* entre os resultados da primeira estratégia de controle em relação à terceira, evidenciando que os valores alcançados pela estratégia de controle III são superiores com uma diferença de 49,40% e 62,50% em relação à configuração CS1.

Tabela 9 – *Offset* das estratégias de controle I e III.

Distúrbios	Estratégia I	Estratégia III	Diferença relativa de <i>offset</i> (%)
Vazão FEED-MVC1 (+25%)	0.112	0.042	62,50
Vazão FEED-MVC1 (-25%)	0.083	0.042	49,40

O cálculo da IAE é importante por medir o desempenho do sistema de controle, ou seja, quanto mais alto o valor dessa integral, pior a performance dos controladores. Portanto, os resultados do cálculo da IAE mostrados na Tabela 10 confirmam os comportamentos observados na avaliação qualitativa: a estratégia de controle com a

inclusão do controle da razão de refluxo é superior em relação à configuração de projeto padrão.

Tabela 10 – Integral do erro absoluto (IAE) das estratégias I e III.

Distúrbios	Estratégia I	Estratégia III	Diferença relativa de IAE (%)
Vazão FEED-MVC1 (+25%)	0,623	0,253	59,52
Vazão FEED-MVC1 (-25%)	0,480	0,244	53,61

6. CONCLUSÕES

Devido à importância da purificação do MVC para a produção do PVC, o qual é um produto de grande interesse comercial, a etapa de remoção de HCl nesse processo é um estudo de caso importante dentro do contexto acadêmico e industrial.

A partir de modelagens fenomenológicas em Aspen Plus e Aspen Plus Dynamics, foi desenvolvido um modelo do processo de destilação de alta pureza para a purificação do HCl residual em concentrações limites de 1 ppm no MVC. Com base nisso, inicialmente, foi realizado um estudo termodinâmico do sistema estudado, seguido da avaliação da sensibilidade do processo. Posteriormente, foram implementadas três estruturas de controle, sendo duas já testadas em uma planta industrial e uma sendo proposta com o objetivo de aumentar a eficiência de separação.

Para implementação das estruturas de controle, foi desenvolvida uma forma para simular um trocador de calor do tipo inundado de forma simplificada e eficiente, visto que os simuladores comerciais não são capazes de simular trocadores com essa especificidade de forma direta.

Conforme mostradas as análises de sensibilidade realizadas, a vazão de vapor do *reboiler* e a temperatura de alimentação são as variáveis que mais impactam a composição de HCl na base da coluna. Para uma vazão de vapor de 1,85 t/h, a concentração de HCl no fundo da coluna é 1 ppm; se o vapor for reduzido para 1,77 t/h (redução de 4,32%) a composição de HCl no fundo vai para 2,9 ppm (aumento de 190%).

Do ponto de vista de controle, as três configurações avaliadas conseguiram manter o HCl dentro da especificação desejada. No entanto, através dos resultados qualitativos, tem-se que a estrutura de controle III apresentou melhor desempenho. Os resultados quantitativos também indicam que a terceira configurações se mostra mais eficiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, N. P. **Um Novo Entendimento da Segunda Lei da Termodinâmica para Sistemas de Destilação Extrativa**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

BIJOS, J. C. B. de F. **Modelagem de Equilíbrio de Fases do Metano em Digestão Anaeróbia**. Dissertação de Mestrado. Federal University of Bahia, 2019.

BRASKEM. Tecnologia do PVC. **PRO Editores**, 2006.

BRITO, R. P. **Processo de Destilação Extrativa: Modelagem Dinâmica, Simulação e Avaliação de Nova Configuração**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DAVIES, C. J.; MIEDZIAAK P. J.; BRETT, G. L.; Hutchings, G. J. Vinyl Chloride Monomer Production Catalysed by Gold: A Review. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, p.1600-1607, 2016.

DIMIAN, A. C.; BILDEA, C. S. Chemical Process Design. **Wiley**, 2008.

GILLESPIE, P. C.; CUNNINGHAM, J. R.; WILSON, G. M. Total Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Measurements for the Hydrogen Chloride/Vinyl Chloride and Hydrogen Chloride/Phosgene Systems. **AIChE Symposium Series**, n. 81, p. 49-56, 1985.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PVC. **Análise de Desempenho do Mercado Brasileiro e Acompanhamento de Indicadores Setoriais da Cadeia Produtiva do PVC**. 2022.

JUNGES, J. J. **Avaliação de Políticas de Operação de Colunas de Destilação em Batelada**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

KISTER, H. Z. Flooded Condenser Controls: Principles and Troubleshooting. **Chemical Engineering: Essentials for the CPI Professional**, v. 123, p. 37-49, 2016.

LUYBEN, W. L. Practical Distillation Control. **Springer**, 1992.

LUYBEN, W. L. Distillation Design and Control Using Aspen Simulation. **John Wiley & Sons**, 2013.

LUYBEN, W. L. Dynamic simulation of flooded condensers. **Chemical Engineering Research and Design**, v.118, p. 12-20, 2017.

MATTANA, M. **Influência dos Plastificantes Alternativos ao Dioctil Ftalato nas Propriedades de Compostos de Poli(Cloreto de Vinila)**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MORAIS JR, A. A. de. **Uso de Sensores Virtuais (*Soft Sensors*) para Estimativa de Impurezas em Colunas de Destilação de Alta Pureza**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

OWENS, J. L.; BRADY, C. J.; FREEMAN, J. R.; WILDING, W. V.; WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium measurements. **AIChE Symposium Series**, v. 83, p. 18-41, 1987.

SANTOS, F. N. dos. **Contaminantes Orgânicos em Monômero Cloreto de Vinila (MVC): Desenvolvimento de Método para Identificação por TD-GC-MS e Análise por PCA Aplicada a Amostras de Diferentes Pontos de um Processo Industrial**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J; ROPER, D. K. Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations. **John Wiley & Sons**, 2010.

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. **Editora LTC**, Rio de Janeiro, 2007.

SONG, Y.; CHEN, C. Symmetric Electrolyte Nonrandom Two-Liquid Activity Coefficient Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 7788-7797, 2009.

UDUGAMA, I. A; MUNIR, T.; KIRKPATRICK, R.; YOUNG, B. R.; YU, W. High Purity, High Recovery, Multi-Component Methanol Distillation Control. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 37, p. 1613-1618, 2015.

VASCONCELOS, A. L. S. de. **Controle de uma Coluna de Destilação Azeotrópica Não Convencional – Um Estudo de Caso Industrial**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

ZUMACH, F. C. **Aplicação do Método de Continuação para Simulação Robusta de Colunas de Destilação**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.