



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JACQUELINE ARNAUTOVIC NASCIMENTO

**OTIMIZAÇÃO DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE UM SISTEMA DE
TROCADORES DE CALOR EM SÉRIES PARA RECUPERAÇÃO DE
MONOCLORETO DE VINILA.**

Salvador- Bahia

2023

JACQUELINE ARNAUTOVIC NASCIMENTO

**OTIMIZAÇÃO DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE UM SISTEMA DE
TROCADORES DE CALOR EM SÉRIES PARA RECUPERAÇÃO DE
MONOCLORETO DE VINILA.**

Dissertação apresentada, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal da Bahia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Ferreira Vianna

Salvador, Bahia

2023

N244 Nascimento, Jacqueline Arnautovic.

Otimização de condições operacionais de um sistema de trocadores de calor em séries para recuperação de monocloreto de vinila / Jacqueline Arnautovic Nascimento. – Salvador, 2023.

103f.: il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Regina Ferreira Vianna.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2023.

1. Monômero monocloreto de vinila - sistemas de recuperação. 2. Modelo termodinâmico. 3. Trocadores de calor . I. Vianna, Regina Ferreira. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD: 668.423 6



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação “OTIMIZAÇÃO DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE UM SISTEMA DE TROCADORES DE CALOR EM SÉRIE PARA RECUPERAÇÃO DE MONOCLORETO DE VINILA” de JACQUELINE ARNAUTOVIC NASCIMENTO como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestra em Engenharia Química.

Salvador, 27 de setembro de 2023.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
gov.br REGINA FERREIRA VIANNA
Data: 28/09/2023 16:52:29-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. REGINA FERREIRA VIANNA, UFBA
Presidente (Orientadora)

Rita Cristina Carvalho Marinho
Dra. RITA CRISTINA CARVALHO MARINHO (Braskem)
Examinadora Externa à Instituição

Documento assinado digitalmente
gov.br SILVANA MATTEDI E SILVA
Data: 24/11/2023 08:54:29-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. SILVANA MATTEDI E SILVA, UFBA
Examinadora Interna

AGRADECIMENTOS

Sou muito grata aos meus pais, Manoel Messias M. do Nascimento e Rousuita Arnautovic Nascimento por sempre me mostrarem o melhor caminho e por terem estado sempre presentes, fazendo dos meus objetivos as suas próprias lutas diárias.

À minha orientadora, Regina Vianna, agradeço por acreditar no meu potencial e por ter confiado em mim para a realização deste trabalho.

A meu coorientador José Milton de Oliveira Júnior, agradeço a paciência e disposição em me ajudar na realização deste trabalho.

Agradeço aos meus colegas de profissão que me deram suporte para a realização desta etapa profissional, que é me tornar mestre, em específico ao Júlio Inácio, Rita Marinho e Renato Pimentel.

RESUMO

Reações químicas não apresentam conversão total das matérias primas, sendo importante recuperar e se possível reutilizá-las no processo industrial, de forma a reduzir emissões ao meio ambiente causados pelas substâncias não convertidas e que são descartadas como resíduos sólidos, efluentes ou queima de vapores.

Esse trabalho visa a otimização operacional do processo de recuperação do monômero monocloreto de vinila (MVC) de uma corrente de ar e de nitrogênio em um sistema que consiste em três estágios de resfriamento utilizando condensadores. O MVC advém da reação de polimerização do policloreto de vinila (PVC) cuja conversão aproximada é de 85%. O MVC não convertido é encaminhado para um sistema onde é recuperado por condensação da corrente de gases para posterior uso como parte da carga inicial de uma nova batelada. Os gases não condensados são incinerados utilizando como combustível gás natural.

Para a avaliação do sistema foi adotado o software Aspen Plus® vs. 11 para a modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio referente ao ponto de orvalho em conjunto com dados compilados de trabalhos similares na literatura. A validação da simulação do sistema foi realizada em conjunto de dados de uma unidade real de produção de PVC, e com análise de sensibilidade paramétrica foram identificadas as variáveis que influenciam a condensação do MVC, permitindo a otimização através da estruturação de função objetivo.

Após a identificação das otimizações possíveis de serem implantadas na unidade fabril, foi realizado plano de teste que em poucos meses trouxe capturas ambientais e econômicas. A melhoria implantada foi a elevação da pressão de operação da área, o que facilitou o processo de condensação do MVC em 7,5t em 3 meses, o que representou a redução de 13t de CO₂ equivalente, além da possibilidade de reduzir 53t CO₂ equivalente no ano e uma economia de R\$ 75 mil por ano.

Para estudos futuros foi proposta modificação no sistema que possibilitaria reduzir a quantidade de nitrogênio encaminhado ao sistema de recuperação de monômero, consequentemente reduzindo a perda de MVC. A avaliação inicial demonstrou ser possível capturar 1.080t de CO₂ equivalente no ano e uma economia

de R\$ 1,6 milhões por ano, sendo por isso recomendado uma avaliação mais detalhada a partir de um estudo técnico e econômico.

Palavras-Chaves: Sistemas de recuperação com trocadores em série; Simulação de Processos, captura de CO₂ equivalente.

ABSTRACT

Chemical reactions do not present total conversion of raw materials, being important to recover and if possible, reuse them in the industrial process, to reduce emissions to the environment caused by unconverted substances that are discarded as solid waste, effluents or burning vapors.

This work aims at the operational optimization of the recovery process of vinyl chloride monomer (VCM) from an air and nitrogen stream in a three-stage cooling system using condensers. VCM comes from the polymerization reaction of polyvinyl chloride (PVC), which is approximately 85% converted. The unconverted is routed to a system where it is recovered by condensation of the gas stream for later use as part of the initial charge of a new batch. The remaining gases are incinerated using natural gas as fuel.

To evaluate the system, the Aspen Plus® vs. software was used for thermodynamic modeling of the dew point equilibrium data in conjunction with data compiled from similar works in the literature. The validation of the simulation was performed on a set of data from a real PVC production unit, and the variables that influence the VCM condensation were identified by parametric sensitivity analysis, that allowed the optimization through the structuring of objective function.

After the identification of possible optimizations to be implemented in the plant, a test plan was carried out that in a few months brought environmental and economical captures. The implemented improvement was the increase of the area's operation pressure, which facilitated the VCM condensation process by 7.5t in 3 months and that represented a reduction of 13t of CO₂ equivalent, besides the possibility of reducing 53t CO₂ equivalent in the year and a savings of R\$ 75 thousand per year.

For future studies, it is proposed a modification in the system to reduce the amount of nitrogen that it is sent to the monomer recovery system, consequently reducing the loss of VCM. The initial evaluation demonstrated that it is possible to capture 1,080t of CO₂ equivalent per year and a savings of R\$ 1.6 million per year, so a more detailed evaluation from a technical and economic study is recommended.

Keywords: Recovery system with heat exchanges in series, Process simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de auto polimerização do MVC.....	15
Figura 2: - Planta de PVC em Suspensão. a. reator; b, vaso recuperador, c, planta de MVC recuperado, d, coluna de stripping, e, trocador de calor f, centrífuga; g, secador.....	16
Figura 3: Área de liquefação do monômero MVC.	16
Figura 4: Sistema de recuperação de MVC com adsorção por membrana.	19
Figura 5: Consumo mundial de PVC.....	23
Figura 6: Sistema simplificado do processo produtivo.....	24
Figura 7: Sistema simplificado do sistema de MVC recuperado.....	24
Figura 8- Detalhe do sistema que será avaliado neste trabalho.....	25
Figura 9: Pontos de emissões ambientais em uma planta genérica de PVC.....	28
Figura 10 - Esquemático da área de incineração de plantas de produção de PVC.	31
Figura 11: Fluxograma simplificado do sistema de condensação de MVC.....	32
Figura 12: Estrutura de simulação de processos.	33
Figura 13: Arquitetura generalizada de simulação no Aspen Plus®.....	34
Figura 14: Primeira etapa para a seleção do modelo termodinâmico.....	37
Figura 15: Segunda etapa para a seleção do modelo termodinâmico para misturas polar e não eletrolítica.	38
Figura 16: Opções de cálculo V-L com modelos de coeficiente de atividade.	38
Figura 17 - Definição do sistema e vizinhança- Volume de controle.	39
Figura 18: Perfil de temperatura para condensação de compostos puros a pressão constante.....	44
Figura 19: Esquema de condensação da mistura do vapor com gás não condensável.....	45
Figura 20: Perfil de temperaturas da condensação de mistura de vapor com não condensáveis (produzido em Aspen Plus®).....	46
Figura 21: Representação de troca de calor entre fluidos.	48
Figura 22: Queda de temperatura a partir das resistências de convecção e condução.....	50
Figura 23: Exemplo de incrustações em um trocador de calor.....	51
Figura 24: Perfil de operação de um vaso flash.	52
Figura 25: Exemplo de curva de equilíbrio líquido vapor.....	53
Figura 26: Fluxograma da metodologia adotada no sistema.....	55
Figura 27: Sistema genérico de produção de PVC- saídas de topo e de fundo do reator. ...	56
Figura 28: Sistema de MVC recuperado.....	56
Figura 29- Volume de controle.....	57
Figura 30: Fluxograma do sistema de MVC recuperado.....	59
Figura 31: Resultados da diferença em percentagem das vazões de MVC na corrente de saída para incineração e as vazões encontradas no simulador.	63
Figura 32: Relação da concentração de inertes nas diferenças encontradas entre os resultados simulados com os modelos SRK e PG e os dados reais.	63
Figura 33: Curva saturação do MVC.....	64
Figura 34: Influência na taxa de recuperação de MVC com 10% de alteração nas variáveis de processo pré-selecionadas.	68
Figura 35: Resultados da vazão de MVC na corrente a ser incineradas após variações do Processo.....	69

Figura 36: Resultados da vazão de MVC para a incineração após variações da pressão do sistema.	70
Figura 37 - Mudança do ponto de pressão de operação da área.	70
Figura 38: Exemplo da importância do ΔT para a troca de calor.	71
Figura 39: Resultados da vazão de MVC para a incineração após variações da composição do sistema.	72
Figura 40: Resultados da vazão de MVC para a incineração após variações da vazão de água de resfriamento no casco dos trocadores TC-01 A/B.	73
Figura 41: Vazão de MVC na corrente de saída para a incineração após alteração da pressão de operação.	76
Figura 42: Resultado da quantidade reduzida de perda de MVC para a incineração ao longos meses.....	78
Figura 43: Resultados de vazão de MVC não recuperado real X simulado.....	80
Figura 44: Representação simplificada da proposta de novo direcionamento da purga de nitrogênio.....	81
Figura 45: Resultados da simulação da redução de nitrogênio para área de recuperação de MVC impactando positivamente na taxa de recuperação do monômero na corrente de saída para a incineração.	82
Figura 46: Curva de Saturação de MVC- mudança de fases.	99
Figura 47: Componentes presentes na simulação.	102
Figura 48: Seleção do modelo termodinâmico.	103
Figura 49: Modelos de avaliação interno do <i>properties sets</i>	103
Figura 50: Sistema de MVC recuperado no ambiente do simulador.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Regulamentação do limite de concentração de MVC no produto.	17
Tabela 2: Limites de emissões de MVC.....	18
Tabela 3: Limites de emissões de MVC.....	29
Tabela 4: Técnicas de controle de emissões planta de produção de PVC.....	29
Tabela 5: Resistências térmicas.	51
Tabela 6: Composição média das 5 amostras da corrente de entrada do processo.....	60
Tabela 7- Similaridade entre as vazões de MVC simuladas pelos modelos termodinâmicos e as reais.....	63
Tabela 8: Diferença das vazões de MVC entre os resultados da simulação e as amostras em percentagem.....	65
Tabela 9: Resultados da simulação com modelo PG para análise de sensibilidade variando vazão de água nos cascos dos trocadores TC-01 A/B.....	68
Tabela 10: Resultados da simulação com modelo PG para análise de sensibilidade variando pressão.....	68
Tabela 11: Resultados da simulação com modelo PG para análise de sensibilidade variando composição de nitrogênio na corrente de entrada.	68
Tabela 12: Parâmetros considerados no cálculo de calor do fluido frio.....	75
Tabela 13: Vazões de MVC não recuperado para incineração.	77
Tabela 14: Resultados das diferenças em percentagem das vazões de MVC (Real X Simulado).	77
Tabela 15: Resultados das diferenças em percentagem das vazões de MVC (Simulados).	78
Tabela 16: Resultados da similaridade da vazão de MVC não recuperado real X simulado.....	80
Tabela 17: Vazões de MVC não recuperado para incineração.	82
Tabela 18: Resultados das diferenças em percentagem das vazões de MVC (Real X Simulado).	83
Tabela 19: Resultados das diferenças em percentagem das vazões de MVC (Simulados).	83
Tabela 20: Redução da perda de MVC para incineração após ajuste da pressão.	84
Tabela 21: Resultados reais financeiros após ajuste da pressão.....	85
Tabela 22: Redução da perda de MVC para incineração após ajuste da composição.....	85
Tabela 23 - Dados do lado processo dos projetos dos trocadores.....	97
Tabela 24 - Dados do lado casco dos projetos dos trocadores.....	98
Tabela 25 - Condições de entrada da corrente de processo.....	98
Tabela 26 - Dados de projeto do TC-02 após ajuste das condições da corrente de entrada e com a premissa de mesma eficiência de condensação.	100
Tabela 27: Componentes presentes na corrente de processo.....	102
Tabela 28: Composição média das 5 amostras da corrente de entrada do processo.....	104

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. MOTIVAÇÕES	19
1.2. OBJETIVO GERAL	19
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1. PRODUÇÃO PVC	21
2.2. DETALHES DO SISTEMA INDUSTRIAL	23
2.3. TECNOLOGIAS DE SISTEMAS DE RECUPERAÇÃO DE MVC NO MUNDO	25
2.4. IMPACTOS AMBIENTAIS DO MVC.....	27
2.5. ESTUDO DE UM SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DE MVC	31
2.5.1. Detalhes do sistema de condensação de MVC.....	32
2.6. SIMULADORES DE PROCESSO	33
2.7. MODELOS TERMODINÂMICOS	35
2.8. MODELOS FENOMENOLÓGICOS DOS EQUIPAMENTOS.....	39
2.8.1. Balanços de massa e de energia.....	39
2.8.2. Fração molar	41
2.8.3. Valor K.....	42
2.8.4. Volatilidade Relativa	42
2.8.5. Sistemas Ideais e Não Ideais	42
2.8.6. Coeficiente de Fugacidade e Coeficiente de Atividade	43
2.8.7. Condensação	44
2.9. EQUIPAMENTOS PRESENTES NA SIMULAÇÃO	46
2.9.1. Trocadores de calor.....	46
2.9.1.1. Balanço de energia em trocadores de calor	47
2.9.1.2. Equações de troca térmica em condensadores.....	48
2.9.1.3. Fator de Incrustação	50
2.9.2. VASOS	51
2.10. ESTUDOS COM MONOCLORETO DE VINILA E SIMULAÇÃO	53
3. METODOLOGIA.....	55
3.1. ESTUDO DE CASO – SELEÇÃO DO VOLUME DE CONTROLE	55
3.2. MODELO TERMODINÂMICO	57
3.3. MONTAGEM DA SIMULAÇÃO	58

4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1.	VALIDAÇÃO DOS MODELOS TERMODINÂMICOS.....	61
4.1.1.	Validação com dados de projeto dos trocadores	61
4.1.2.	Validação com dados de geometria dos trocadores e condições reais da planta industrial	61
4.1.2.1.	Resultados da simulação	62
4.1.2.2.	Resultado da validação do modelo termodinâmico	65
4.2.	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA.....	65
4.3.	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DAS VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NA TAXA DE RECUPERAÇÃO DE MVC.	66
4.3.1.	Pressão	69
4.3.2.	Composição.....	72
4.3.3.	Vazão de água de resfriamento	73
4.4.	OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS SELECIONADAS E PROPOSTAS DE MODIFICAÇÕES NO PROCESSO.....	75
4.4.1.	MUDANÇA NA PRESSÃO DE CONTROLE DO SISTEMA	75
4.4.1.1.	Resultados da simulação com ajuste da Pressão	76
4.4.1.2.	Resultados de CO ₂ equivalente após ajuste da Pressão na área industrial.....	78
4.4.1.3.	Validação dos resultados: simulador X nova condição de operação	79
4.4.2.	Mudança na composição da corrente de entrada	80
4.4.2.1.	Resultados da simulação após mudança da composição	81
4.4.2.2.	Resultados esperados de CO ₂ equivalente após ajuste da composição	83
4.5.	AVALIAÇÃO ECONÔMICA DAS OTIMIZAÇÕES SUGERIDAS.....	83
4.5.1.	MUDANÇA NA PRESSÃO	84
4.5.2.	MUDANÇA NA COMPOSIÇÃO	85
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
6.	PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS	88
	Referências	89
	APÊNDICES.....	97
A.	Validação com dados de projeto dos trocadores.....	97
a.	<i>Resultados da simulação do sistema com dados de projeto.</i>	98
I.	Trocadores TC-01A/B.....	98
II.	Trocador TC-02	100
III.	Trocador TC-03.....	101
IV.	Resultados	101
B.	Detalhes da Simulação.....	101

1. INTRODUÇÃO

A indústria petroquímica trouxe ganhos tanto econômico quanto social ao disponibilizar plásticos na vida das pessoas, e dentre os plásticos produzidos nesta cadeia existe o PVC, policloreto de vinila, que se destaca pelas diversas aplicações. Um termoplástico que é produzido a partir do monômero MVC (monocloreto de vinila). A reação simplificada está representada na Figura 1.

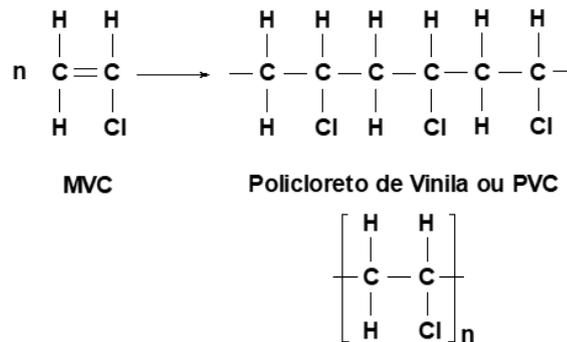


Figura 1: Reação de auto polimerização do MVC.

Fonte: NEVES e JUNIOR (2017).

Existem diversas rotas de produção de PVC, sendo uma das mais comum o processo em batelada, onde o monômero e aditivos são adicionados no início da reação em reatores do tipo CSTR e após um período, a reação é finalizada. Como a conversão do monômero é menor que 100%, é importante realizar a recuperação deste que será utilizado como parte de uma nova carga de reação, além de reduzir a necessidade de queima de gás combustível que é adotado para incinerar a corrente de processo exausta da reação. Um esquemático simplificado está representado na Figura 2.

No processo de recuperação de MVC existe uma corrente de nitrogênio que também é alinhada ao sistema de forma intermitente e que desconcentra o MVC, além disso, existem pontos de entrada de ar atmosférico que termina de compor a corrente de processo a ser estudada neste trabalho. Após a etapa de recuperação do vapor de MVC não reagido, este é encaminhado para uma área onde é liquefeito e destilado. Na liquefação são adotados uma série de trocadores do tipo casco e tubos para a separação do MVC do restante dos gases incondensáveis presentes na corrente de

processo, que posteriormente é encaminhada para uma área de incineração conforme apresentado na Figura 3.

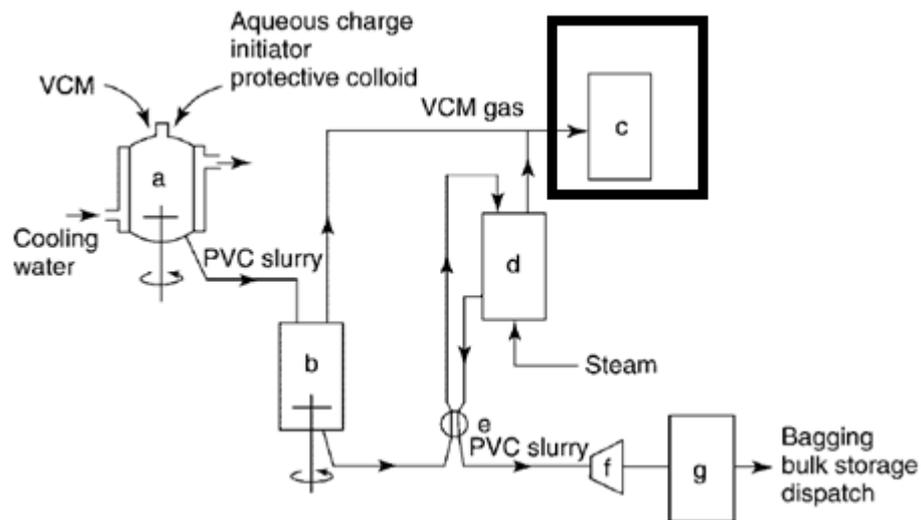


Figura 2: - Planta de PVC em Suspensão. a, reator; b, vaso recuperador, c, planta de MVC recuperado, d, coluna de stripping, e, trocador de calor f, centrífuga; g, secador.

Fonte: Adaptado de Encyclopedia of Polymer Science and Technology (Vol. 8).

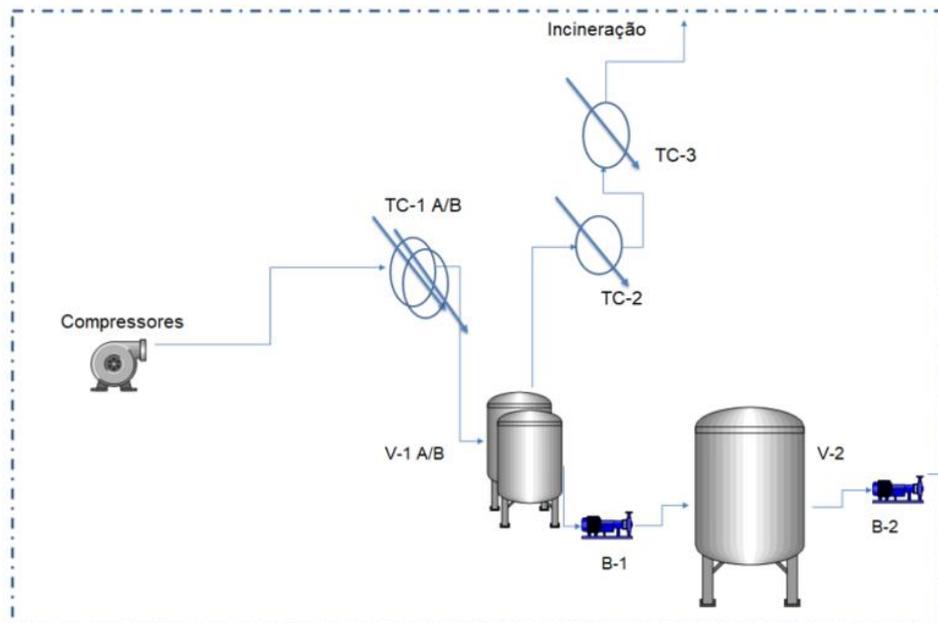


Figura 3: Área de liquefação do monômero MVC.

Fonte: De autoria própria (2023).

Identificar a melhor forma de operar o sistema reduzindo a perda de MVC nesta corrente agrega benefícios ao processo, tendo em vista a redução tanto do custo de produção como do uso de combustível de origem fóssil para queima da corrente no incinerador.

É importante frisar que este é um tema relevante para a sociedade já que é relacionado à impactos no meio ambiente e na saúde das pessoas. Segundo Azari et al. (2015), MVC é reconhecido como carcinogênico tanto para humanos como para animais. Estudos recentes reportaram que mesmo abaixo do limite mínimo de exposição, trabalhadores apresentaram problemas de saúde. De acordo com Ferreira e Gois (2013), por entender os prejuízos passíveis à saúde, ao longo do tempo foram criadas regulamentações que definem a máxima concentração de MVC no produto e garantir a máxima recuperação deste possibilita o atendimento das especificações. Os limites estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Regulamentação do limite de concentração de MVC no produto.

Ano	Mês	Problema e regulamentação	Concentração (ppm)
1965-1969		Detectada a acrosteólise (AOL)	-
1973		*FDA: proibição de garrafas de PVC para bebidas alcoólicas	-
1974	1	Registro de mortes de trabalhadores da B.F. Goodrich por angiossarcoma (ASL)	-
	4	FDA: proibição de spray com MVC gasoso	-
	5	OSHA: concentração de MVC em condições de trabalho (regulamentação temporária)	50
	12	OSHA: regulamentação final	10
1975	9	FDA: permissão de PVC rígido e semirrígido para comida (proposta)	-
	12	EPA: regulamentação de concentração de MVC em pontos de emissões para atmosfera	10
	12	Ministério da Previdência (Japão): concentração de MVC em embalagens de PVC para comida	1

Fonte: Saeki; Emura, 2002 adaptado de FERREIRA e GOIS (2013).

Já em relação aos impactos ambientais, existem tanto o impacto direto como o indireto. Há possibilidade de contaminação de lençóis freáticos com a emissão de vapores organos-clorados como o de MVC à atmosfera, pois em contato com a umidade presente no ar, por exemplo chuva, solubiliza-se e percola no solo

alcançando os lençóis da região. Conforme Robles (2022) solventes halogenados, especialmente os cloro-etenos, estão entre os poluentes mais prevalentes em aquíferos contaminados. Além disso, de forma indireta, a queima de combustível fósseis para incinerar uma corrente com produtos halogenados também impactam o meio ambiente com o aumento do efeito estufa. Ou seja, a contaminação por resíduos orgânicos é um problema ambiental grave, e considerando a aceleração da produção de industrializados e o crescimento populacional, este impacto só tende a agravar.

Os limites de emissões de MVC estão representados na Tabela 2.

Tabela 2: Limites de emissões de MVC.

Tipos de emissões	Limite aceitável
Total de emissão de MVC em plantas de produção de PVC	<100 g/t
Concentração de MVC em efluentes líquidos	<1 g/ m3 de efluente
Concentração de MVC em efluentes gasosos	<5mg/ Nm3 de efluente
Concentração de MVC no produto final	< 5g/t (uso geral) <1 g/t (medicamentos e alimentos)

Fonte: Official Journal of the European Communities (1978) adaptado de GOMES (2021).

Logo, diversas outras tecnologias foram desenvolvidas ao longo dos anos para maximizar a recuperação do MVC desta corrente gasosa. Segundo Carmo et al (2023), foram propostas soluções de incineração, condensação, adsorção, absorção e uso de membranas, sendo este último o método mais adotado. Inclusive métodos combinados também são utilizados nas plantas industriais. A tecnologia da planta estudada neste trabalho é de condensação e incineração da corrente final. Outras tecnologias como absorção com solventes orgânicos foram patenteadas, por exemplo pela empresa *B.F. GOODRICH Company* em 1980. Para adsorção também existem diversas patentes divulgadas, com estudos que apresentam diversos materiais utilizados para a adsorção. Em 1976, foi apresentado um trabalho com uso de carbono ativado, patente de pesquisadores nos Estados Unidos (US3984218A). Atualmente para novos sistemas, normalmente é selecionada a tecnologia de membranas por conseguir alcançar valores de emissões mais baixas devido à maior eficiência no processo de separação, além de poderem ser instalados em sistemas de plantas já

existentes, garantindo o limite de especificação da emissão gasosa. O diagrama simplificado de um sistema de membrana está representado na Figura 4.

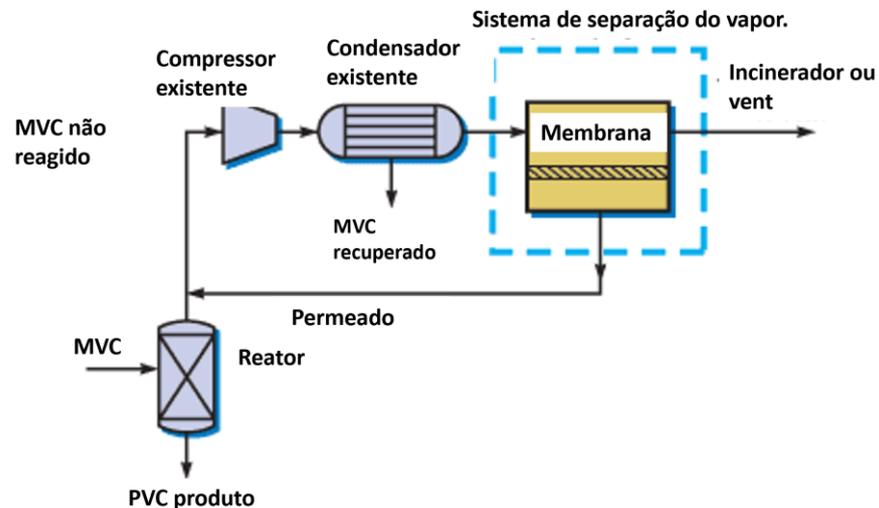


Figura 4: Sistema de recuperação de MVC com adsorção por membrana.

Fonte: Adaptado do MTR- Membrane Technology & Research.

1.1. MOTIVAÇÕES

As motivações para a realização deste trabalho são a redução do impacto ambiental e a diminuição do custo de produção relacionado à perda de MVC. Minimizar a possibilidade de contaminação dos lençóis freáticos por queima incompleta dos vapores no incinerador, como reduzir as emissões de gases de efeito estufa advindo da queima de gás combustível adotado para incinerar essa corrente através da diminuição do seu consumo, além da captura econômica pela redução do custo de compra de matéria prima a partir da maior taxa de recuperação do monocloreto de vinila em uma corrente de ar atmosférico e nitrogênio.

1.2. OBJETIVO GERAL

Otimizar o processo de recuperação de monocloreto de vinila de uma corrente com ar atmosférico e nitrogênio que adota o processo de separação do monômero por condensação, com três baterias de trocadores de calor em série, e assim reduzir o

impacto ambiental causado pela queima destes compostos em um incinerador além de agregar à cadeia produtiva a partir da economia gerada com o reaproveitamento da matéria prima MVC na produção de PVC.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Validar modelo termodinâmico para a mistura de MVC com ar atmosférico e nitrogênio na faixa de 92% a 97% de MVC;
- Simular e validar com dados operacionais em estado estacionário a unidade de recuperação de MVC de uma planta industrial composta por três baterias de condensadores;
- Avaliar a influência de parâmetros operacionais, através de análise de sensibilidade paramétrica, visando minimizar a perda da matéria prima MVC na corrente para a área de incineração;
- Otimizar e propor melhorias no sistema existente, com base na análise de sensibilidade paramétrica.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O PVC é um polímero versátil com diversas aplicações e para sua produção é utilizado o monômero monocloreto de vinila (MVC). Sua conversão é na faixa de 85%, e a matéria prima não reagida é recuperada para ser reutilizada dentro do próprio processo de produção. Garantir uma boa taxa de recuperação do MVC eleva a competitividade do negócio, pois reduz o custo de compra de matéria prima, além do benefício ambiental já que tanto a cadeia de produção de MVC como seu descarte possuem etapas que geram impactos ao meio ambiente. Por isso, diversos estudos foram desenvolvidos ao longo dos anos em busca de melhorar a taxa de recuperação deste monômero e estes serão analisados nessa revisão bibliográfica.

A proposta deste trabalho é simular e otimizar a taxa de recuperação do MVC garantindo a redução dos impactos ambientais, além de garantir maior competitividade da empresa na qual essa planta está instalada.

2.1. PRODUÇÃO PVC

Segundo Tavares e Silva (2016), o monocloreto de vinila (MVC) é usado basicamente como matéria-prima no processo de produção do Policloreto de vinila. O PVC, por sua vez, possui diversas aplicações devido à sua grande versatilidade e grande variedade de formulações. A reação de produção é espontânea, pois o MVC possui ligações insaturadas que quebram e geram a partícula do polímero, fenômeno conhecido como auto polimerização, e quanto maior a temperatura mais rápida fica a reação.

Para uma produção em escala industrial é importante que haja padronização nas reações, pois o produto deverá ser entregue ao cliente com características similares, com isso são utilizados outros aditivos na carga do reator:

1. Iniciadores

São produtos baseados em peróxidos que aceleram a reação de auto polimerização do MVC, aumentando a produtividade da planta industrial.

2. Estabilizantes térmicos

O PVC demanda uma especificação de cor e resistência para determinados usos, e durante o processo produtivo a resina é exposta ao calor, principalmente durante a reação que é exotérmica, por isso o uso destes produtos para minimizar os efeitos de degradação ao longo do processamento.

3. Dispersantes

Outras características importantes para o cliente final são o escoamento e a absorção de aditivos na resina, e por isso tanto o tamanho da partícula (granulometria) como a porosidade precisam manter um padrão. Produtos com cadeias hidrofóbicas e hidrofílicas auxiliam em ambas as características e são adicionados na carga do reator junto com o monômero.

Devido às características de viscosidade e contração do leite reativo ainda existe dificuldade em desenvolver tecnologia de reator contínuo em escala industrial, e por isso a produção de PVC industrialmente ocorre em bateladas (reatores CSTR), e todos os produtos citados anteriormente são adicionados no início do ciclo reacional.

De acordo com Wheeler (1981), a produção de PVC no mundo pode ser feita com diversas rotas tecnológicas, sendo que 80% da produção mundial é baseada no processo em bateladas em suspensão, onde os aditivos e o monômero são alimentados em um reator do tipo CSTR em suspensão com água desmineralizada. Enquanto 12% adotam tecnologia emulsão e apenas 8% o processo de polimerização em massa, quando não é adicionado água no reator.

O policloreto de vinila está entre os três termoplásticos mais consumido no mundo, com uma demanda de resina superior a 51 milhões de toneladas ao ano, e novas aplicações estão sendo lançadas no mercado, como telhas de PVC e o projeto concreto/PVC, que prevê o uso de perfis de PVC preenchido com concreto para a fabricação de casas populares. Além disso, com a aprovação do marco legal do saneamento em 2020 cujo objetivo é que 99% da população brasileira tenha acesso à água potável e 90% a tratamento e coleta de esgoto até 2033, a demanda principalmente no Brasil será ainda mais alta (CNN Brasil, 2022). A Figura 5 demonstra dados de consumo de PVC mundial nos últimos anos.

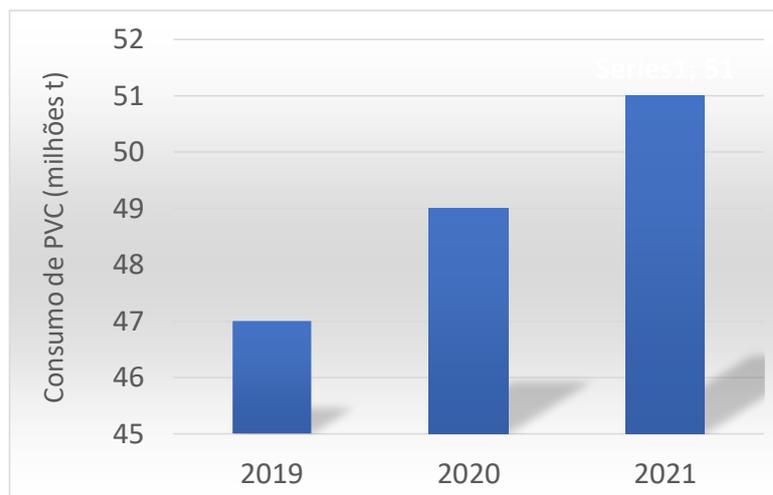


Figura 5: Consumo mundial de PVC.

Fonte: Adaptado de Statista, global polyvinyl chloride consumption (2022).

2.2. DETALHES DO SISTEMA INDUSTRIAL

A planta industrial de produção de PVC na qual se insere o sistema de recuperação de MVC é composta por quatro áreas básicas: área de reação e pós-tratamento da resina, área de MVC não reagido, secagem da lama de PVC e estoque da resina seca. De forma simplificada as etapas estão representadas na Figura 6.

De acordo com Nunes (2002), de forma genérica, na área de reação é onde ocorre a formação do PVC a partir da polimerização controlada do MVC com uso de aditivos. No final da reação, existem duas saídas: pelo topo do reator, onde o MVC que não reagiu e inertes formados e adicionados durante a reação são retirados para outro sistema, e pelo fundo do reator por onde sai a lama de PVC para posterior secagem. Na área da secagem, a lama é centrifugada e então alimentada para um secador de leito fluidizado, onde a resina sai em forma de pó e é enviada para silos através de transporte pneumático.

Na área que recebe a corrente de topo dos reatores, o MVC é comprimido, separado de outros produtos via uma série de trocadores de calor, sistema que é o foco desse trabalho, e posteriormente é realizada destilação da corrente para purificação do monômero para posterior uso como parte da carga dos reatores. De forma mais detalhada existem duas etapas: compressão/recuperação e destilação, conforme a Figura 8. A área de compressão envolve compressores que elevam a

pressão da corrente de processo e por consequência a temperatura, sendo necessário adicionar um produto para evitar a reação de auto polimerização do MVC (antipolimerizante). Devido à inserção deste produto e à presença de outros contaminantes é necessário posteriormente realizar a destilação desta corrente para separar estes produtos do MVC, que será utilizado como parte da carga dos reatores.

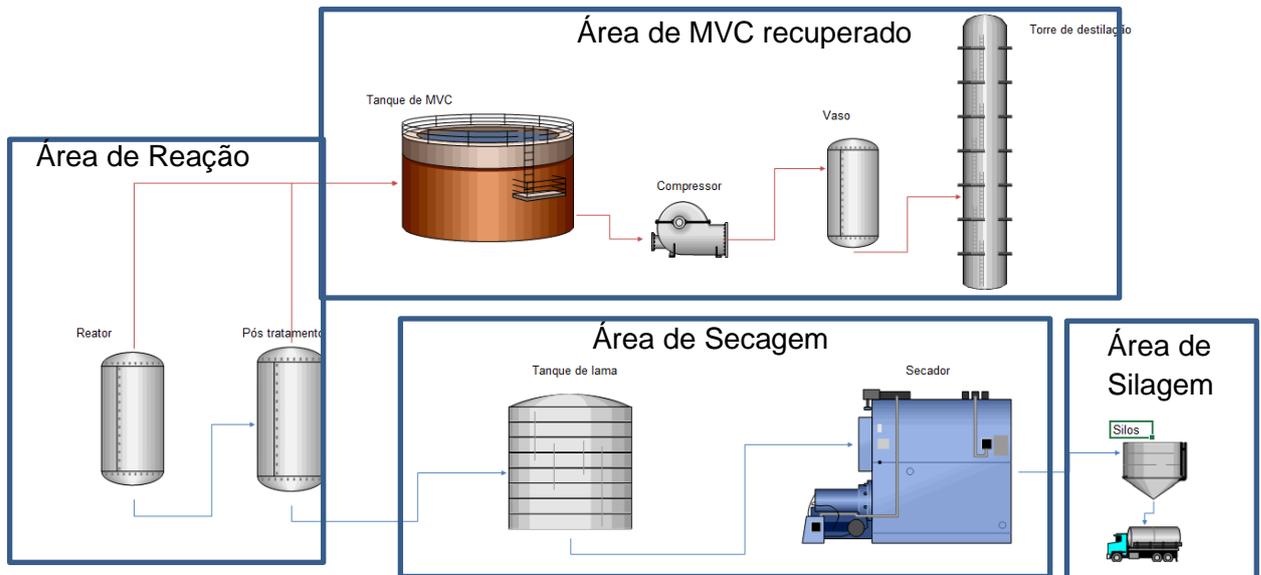


Figura 6: Sistema simplificado do processo produtivo.

Fonte: De autoria própria (2023).

O sistema estudado neste trabalho será o delimitado pela marcação na Figura 8, onde será realizada a análise de sensibilidade das variáveis e seu efeito na taxa de recuperação do MVC.

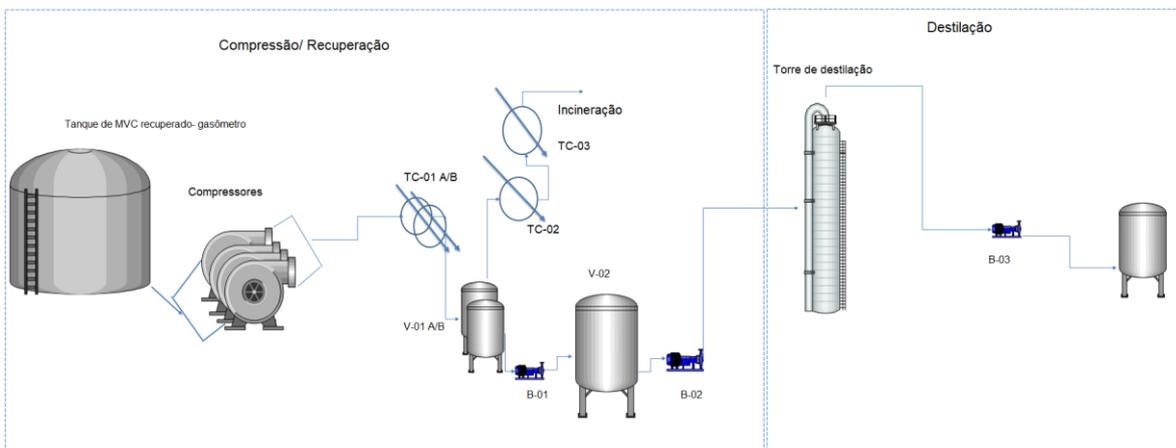


Figura 7: Sistema simplificado do sistema de MVC recuperado.

Fonte: De autoria própria (2023).

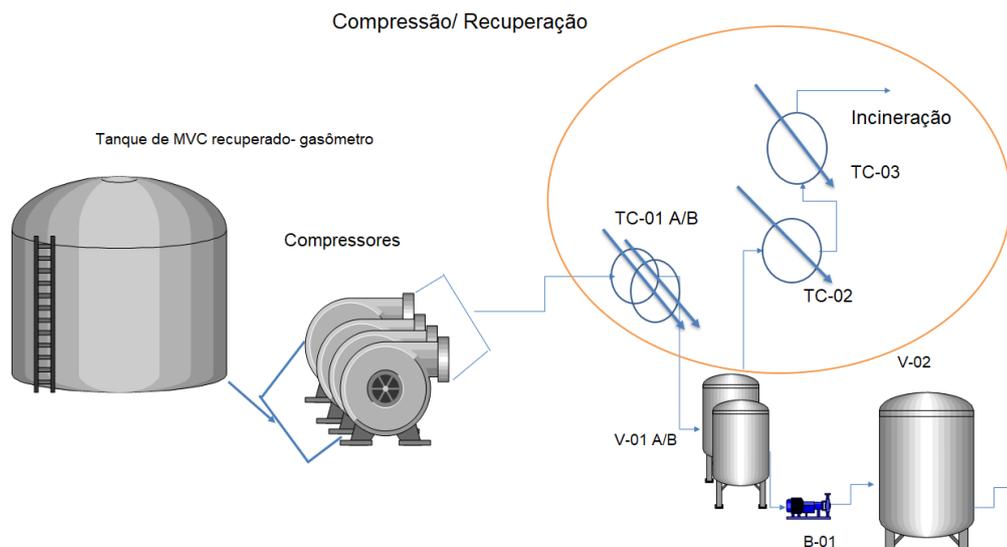


Figura 8- Detalhe do sistema que será avaliado neste trabalho.

Fonte: De autoria própria (2023).

2.3. TECNOLOGIAS DE SISTEMAS DE RECUPERAÇÃO DE MVC NO MUNDO

Efeitos adversos à saúde humana decorrentes da exposição a vapores de monocloreto de vinila tornaram necessário a redução brusca de emissão em plantas de PVC para o ambiente de trabalho ou para a atmosfera. Regulamentos foram promulgados em 1974 pela Segurança Ocupacional dos Estados Unidos limitando severamente a quantidade para a qual os trabalhadores podem ser expostos no local de trabalho. Esses regulamentos foram atendidos pela indústria através do desenvolvimento e aplicação de melhorias tecnológicas para confinar MVC dentro do processo e removê-lo do PVC antes da sua comercialização. Quase ao mesmo tempo, em 1975, Agência de Proteção Ambiental (EPA) iniciou o desenvolvimento de uma regulamentação que restringia a liberação de MVC para o ambiente externo. Em 1978 todas as plantas de produção de PVC dos Estados Unidos limitaram as emissões de forma que, entre outras coisas, fluxo de gás liberado de fontes de emissão no fluxo de produção não contém mais de 10ppm de MVC por volume. E para atender este novo limite as plantas teriam um tempo para o desenvolvimento da tecnologia para alcançar este resultado, onde foram referenciados sistemas de controle adicionais aos existentes como adsorventes de carbono e absorvedores de solventes, sistemas de refrigeração ou incineradores, ou uma combinação deles. (KLEIN, 1983).

Pelo grau de importância do tema e com o aumento das restrições de emissões diversas tecnologias são propostas para mitigar esse problema, e além das citadas o uso de membranas também passou a ser adotado. Por exemplo, os sistemas de membrana geralmente são combinados com unidades de condensação, e como não é possível validar um fluxo de nitrogênio adequado para liberação ao ar livre, ainda é adotada a solução de incineração da corrente final. (CARMO et al, 2020).

Inicialmente as plantas adotavam a tecnologia de condensação, conforme foi descrito por Klein (1983) com a patente 0 027 805 através da empresa B.F.GOODRICH. O sistema de recuperação de monômero consiste em compressores e condensadores refrigerados para remover parte do MVC do fluxo de ar antes de ser ventilado. A proporção de ar para MVC no fluxo é determinado pela temperatura e pressão na saída do condensador, cuja eficácia do sistema aumenta com a diminuição da temperatura e o aumento da pressão, sendo limitado pelos altos custos associados ao resfriamento e condensação dos gases e pelo congelamento da água presente no gás pelo arraste de gotículas da reação, pois a água é o meio reacional para polimerização em suspensão. No sistema de recuperação de monômeros, os gases que saem do sistema contêm uma proporção de MVC para inertes (o termo "inertes" é usado para incluir os componentes do ar, ou seja, oxigênio, nitrogênio e outros gases, bem como vapor de água) na faixa de cerca de 1:1 a 4:1. (KLEIN, 1983)

Também conforme Klein (1983) existem algumas patentes apresentadas ao longo da década de 80 onde descrevem a implantação da tecnologia de absorção com líquido solvente. Klein (1980) com a patente 0 027 805 através da empresa B.F.GOODRICH descreve o uso de um sistema de absorção após a etapa de condensação, que só conseguia atingir um nível de 15 ppm e por isso o desenvolvimento de uma unidade de absorção com solvente para atender ao requisito de 1978 de menor que 10 ppm.

Com isso também foram desenvolvidas tecnologias de adsorção que adotam peneiras moleculares capazes de adsorver o MVC vapor da corrente de gás. Esta tecnologia possui maior eficiência ambiental e a longo prazo, menor custo operacional já que a perda de massa destes materiais é mínima e a eficiência de separação é muito próxima à 100%. (CARMO et al, 2020).

2.4. IMPACTOS AMBIENTAIS DO MVC

Existem diversos impactos ambientais relacionados à cadeia de produção do PVC/MVC:

- Impactos na saúde.
- A origem das matérias primas adotada para a produção do MVC,
- Emissões diretas de organoclorados para o ambiente.
- Forma de contenção do MVC para diminuir as emissões

Em relação aos impactos na saúde, de acordo com Scarselli et. al. (2022), conforme foi citado por IARC- *International Agency for Research on Cancer* (1974) o monômero de cloreto de vinila (MVC) é um produto químico conhecido por ser um carcinógeno humano. Após a publicação de descobertas laboratoriais em roedores e de alguns grupos relatados de angiossarcoma hepático entre trabalhadores expostos da indústria de PVC, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) tomou posição em 1974 sobre a carcinogenicidade.

Outro trabalho citado por Scarselli et. Al. (2022) foi o de Fedeli et. al (2019), em que o MVC também foi listado em o primeiro relatório anual sobre carcinógenos emitido pelo Programa Nacional de Toxicologia (NTP) dos EUA em 1980. Desde então, várias evidências epidemiológicas, baseadas principalmente em dois grandes estudos multicêntricos de corte, confirmaram a relação causal entre a exposição ocupacional ao MVC e o angios sarcoma do fígado, um tumor muito raro na população em geral, e forneceu evidências convincentes de que também pode causar o carcinoma hepatocelular.

O MVC não ocorre naturalmente e é produzido pelo craqueamento térmico do 1,2-dicloroetano para a produção de PVC. Scarselli et. al. (2022) explicam que a exposição ocupacional em geral ocorre durante as operações subsequentes à produção do monocloreto de vinila (nas fases de armazenamento, transporte ou manutenção) e durante o processo de polimerização para formar o PVC.

Em relação ao impacto ambiental causado pelas matérias primas do monocloreto de vinila, conforme apontado por Rodolfo, Nunes e Ormanji (2006), o

MVC é geralmente composto de 57% de cloro e 43% de etileno, que são advindos de sal marinho e de fontes não renováveis, como petróleo ou gás natural. Existem fontes alternativas que estão sendo desenvolvidas como o uso de álcool advindo de cana de açúcar para a obtenção do eteno, entretanto ainda é uma tecnologia em expansão, detendo ainda uma pequena parte do MVC produzido no mercado.

Além de ser cancerígeno e ter o fator econômico envolvido na recuperação do monocloreto de vinila, outro fator que deve ser considerado são as emissões diretas deste produto para o meio ambiente. Por se tratar de um gás, quando liberado com o produto, em percentual superior ao permitido, além de impedir a comercialização do PVC, pode momentaneamente e a médio prazo acarretar sérios problemas aos trabalhadores e à empresa como um todo, portanto, as indústrias mantêm uma política contínua de redução progressiva das emissões desse monômero, seja durante o processo, seja no produto final ou nos efluentes emitidos, um exemplo da redução das emissões ao longo dos anos em uma planta genérica de PVC está representado na Figura 9. (Alsopp, 2003 apud GOMES, 2021).

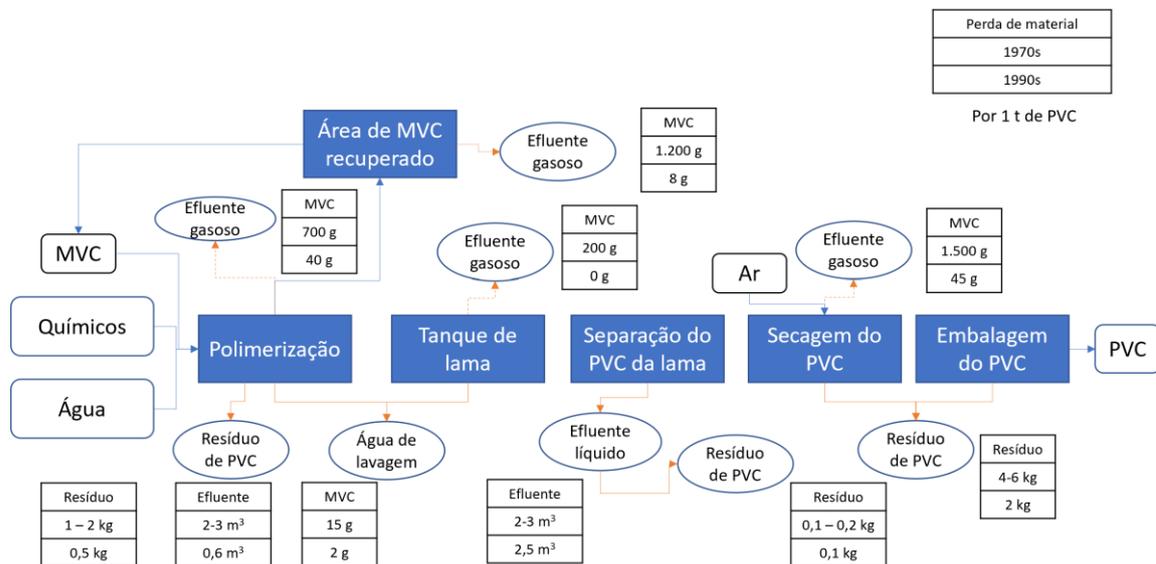


Figura 9: Pontos de emissões ambientais em uma planta genérica de PVC.

Fonte: Adaptado de EMURA (2002).

Devido a estes impactos na saúde e no meio ambiente foi necessário regulamentar tanto os limites de emissões durante o processo de produção quanto na

quantidade liberada nos efluentes, além da concentração final no produto. Os limites de emissões estão representados na Tabela 3.

Tabela 3: Limites de emissões de MVC.

Tipos de emissões	Limite aceitável
Total de emissão de MVC em plantas de produção de PVC	<100 g/t
Concentração de MVC em efluentes líquidos	<1 g/ m ³ de efluente
Concentração de MVC em efluentes gasosos	<5mg/ Nm ³ de efluente
Concentração de MVC no produto final	< 5g/t (uso geral) <1 g/t (medicamentos e alimentos)

Fonte: Adaptado de GOMES (2021) apud Official Journal of the European Communities (1978).

O Emura (2002) cita que as principais fontes de emissão de MVC são: exaustão do secador, purga de MVC com gás inerte e vazamentos durante liberação de equipamentos para manutenção. A quantidade de emissão de cada fonte foi reduzida por diferentes tecnologias, alguns exemplos estão representados na Tabela 4.

Tabela 4: Técnicas de controle de emissões planta de produção de PVC.

Fonte de emissão	Técnicas de controle aplicáveis
1. Fugitiva	
a. Operações de partida e de parada	Sistema de purga fechada
b. Perdas por PSV's e descarga de sistemas de segurança	Instalação de disco de ruptura.
c. Selagem de bombas, compressores e agitadores.	Selo duplo
d. Amostras de análises laboratoriais	Purga para sistemas fechados.
e. Abertura de equipamentos para manutenção	Sistema de purga fechada
f. Sistemas de vácuo	Sistema de controle de vents.
g. Perdas de processo	Retificação de MVC e Sistema de controle de vents.
h. Vazamentos por flanges, selagens etc.	Medições para identificação e atuação corretiva.
2. Perda na área de reação e de retificação	
a. PSV's e descarga de sistemas de segurança	Alinhamento para sistema fechado
b. Abertura de reator	Sistema de reator fechado
3. Sistema de recuperação de MVC	Redução de inertes
	Absorção com solvente
	Absorção com carbono
4. Sistema dos tanques de lama	Melhoria na retificação
	Adsorção com carbono

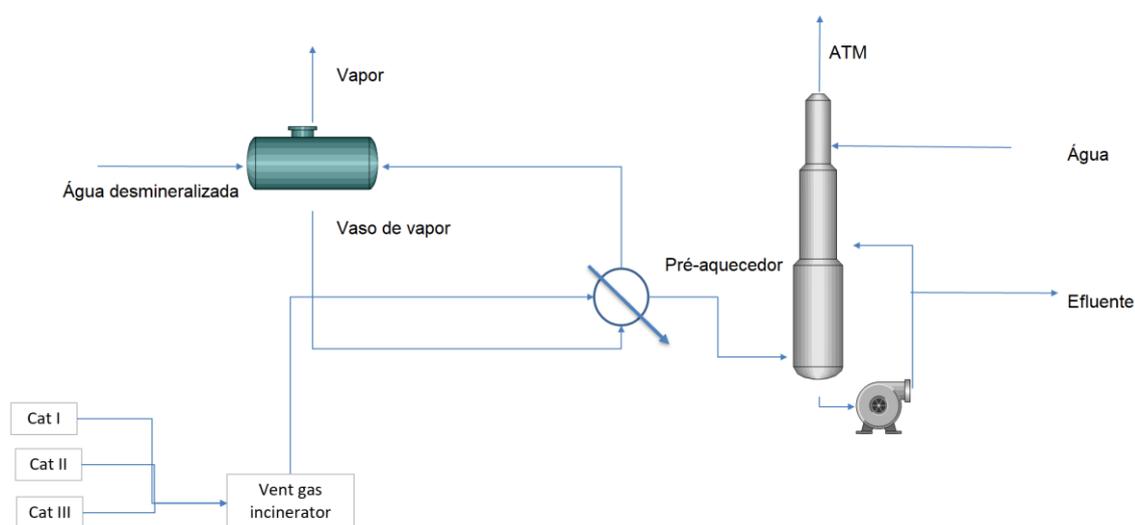
	Adsorção com solvente
	Incineração
5. Centrifugas	Melhoria na retificação
	Adsorção com carbono
	Adsorção com solvente
	Incineração
6. Secadores	Melhoria na retificação
	Adsorção com carbono
	Incineração
7. Silos	Adsorção com carbono
	Incineração
	Retificação do vent dos silos

Fonte: Traduzido de Sengupta et al. (2008) apud Goldgraben, Organic Chemicals manufacturing hazards.

Para o caso específico de emissão de MVC pela purga com inertes é comum que plantas industriais possuam como solução uma área de incineração, de forma a queimar estes gases antes de serem liberados para a atmosfera. Com isso, os impactos ambientais vão além das emissões diretas de gases como o MVC, ocorrendo também impactos indiretos relacionados ao uso de combustíveis de origem fóssil para incineração desses gases. Na Figura 10 são apresentadas utilidades adotadas em sistemas de incineração genérico, inclusive para a queima da corrente de processo tipo de combustível adotado.

Os impactos relacionados à queima destes combustíveis são majorados a partir de conversões para gases que elevam a temperatura da Terra como CO₂, CH₄ e N₂O, conhecidos como gases de efeito estufa. A composição do combustível define a quantidade gases de efeito estufa que será liberado durante sua queima. De acordo com Castro et. al. (2018), a ferramenta mais utilizada mundialmente pelas empresas e governos para entender, quantificar e gerenciar suas emissões é o GHG Protocol, lançado em 1998 e revisado em 2004, que é um padrão criado pelo The Greenhouse Gas Protocol – A Corporate Accounting and Reporting Standard.

Para a definição do fator de conversão do combustível para CO₂ equivalente, o Protocolo referente à Caldeira/Forno: EPA AP-42 orienta que seja avaliada a composição média deste combustível. No caso do gás natural adotado na planta industrial, a partir da composição o fator de conversão é 2.26 t de CO₂/ t gás natural.



Utilidades/ Químicos	Consumo (m ³ /t MVC)	Preço/ unidade (\$)	Custo de operação (\$/(m ³ / t MVC))
Energia elétrica	3 kW	0,02	0,06
Combustível	1,10 MM BTU	1,2	1,31
Vapor (150 - 250 psig)	1,04 M lb	3	3,12 crédito
Água de caldeira	0,13 M gal	2,5	0,33
Água de processo	0,1 M gal	0,5	0,05
Soda cáustica	10 lb	0,13	1,3
		TOTAL	(0,07) crédito

Figura 10 - Esquemático da área de incineração de plantas de produção de PVC.

Fonte: Adaptado de Environmental Science & Technology, (1977).

2.5. ESTUDO DE UM SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DE MVC

O sistema de recuperação de MVC a ser avaliado é do tipo condensação com incineração da corrente de saída. O sistema consta com três baterias de trocadores de calor do tipo casco e tubos, e condensadores, que são utilizados para separar MVC de uma corrente de ar atmosférico com nitrogênio, este último sendo adicionado ao processo anterior ao sistema de recuperação. A corrente de processo, após o último trocador de calor, é encaminhada para área de incineração onde esta corrente gasosa é queimada com gás natural. Será feita a análise de sensibilidade paramétrica visando minimizar a perda da matéria prima, monocloreto de vinila, e consequentemente reduzir o consumo de gás natural da queima, melhorando os índices ambientais do processo.

2.5.1. Detalhes do sistema de condensação de MVC

A corrente de processo é acumulada na fase vapor em um tanque de volume variável e pressão atmosférica, este vapor é comprimido com compressores para uma faixa operacional de 6 a 10 kgf/cm² g (o valor operacional foi preservado por ser dado confidencial). Como a temperatura é elevada pelo processo de compressão, essa corrente é resfriada em dois trocadores de calor do tipo casco e tubos que operam em paralelo, e que utilizam como utilidade nos cascos água clarificada (TC-01 A/B). Nestes trocadores boa parte do MVC é condensado. O restante é alinhado para o 2º trocador TC-02, também do modelo casco e tubos que adota como utilidade no casco dietileno glicol (DEG). Devido a quantidade de MVC que permanece na corrente de processo, ainda é utilizado o último trocador TC-03, que adota como utilidade no casco uma outra corrente de processo com MVC líquido, e com o calor de vaporização do MVC este resfria a corrente a ser incinerada. Todo o MVC liquefeito pelos trocadores é encaminhado para armazenamento em vasos. O sistema está representado na Figura 11.

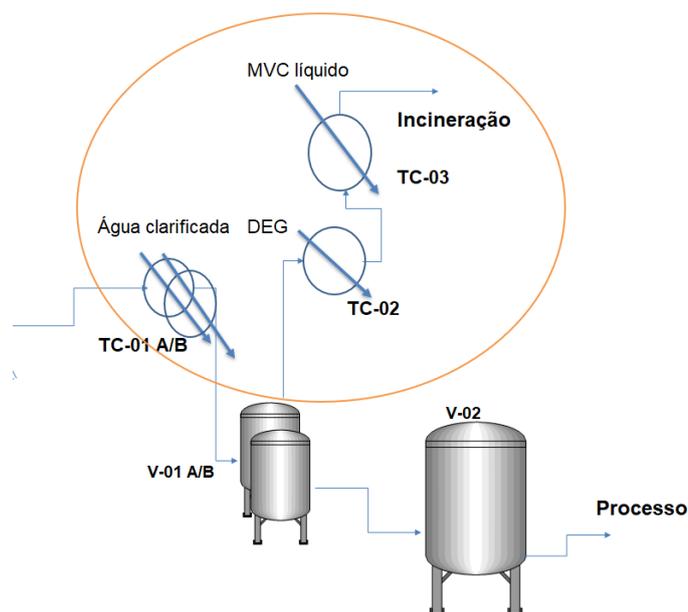


Figura 11: Fluxograma simplificado do sistema de condensação de MVC.

Fonte: De autoria própria (2023).

Para propor melhorias ao sistema é fundamental entender o princípio de equilíbrio de fases, pois é o que define a separação dos produtos por condensação.

2.6. SIMULADORES DE PROCESSO

A simulação e a modelagem, em geral, são atividades muito presentes na engenharia, pois permitem a previsão de parâmetros e dados antes da etapa de construção ou sem que sejam feitas alterações nos sistemas operantes, reduzindo custos e agilizando projetos. Na engenharia química, especificamente, a simulação é muito importante na previsão de condições operacionais e na modelagem de equipamentos, podendo ser uma ferramenta importante no desenvolvimento de novos processos, por exemplo, ou até mesmo na avaliação de mudanças em processos já existentes. (SOFIA, 2020)

Segundo Bequette (1998) citado por Rodríguez e Granda (2005), as simulações de processos podem utilizar dois tipos modelos: fenomenológicos e empíricos. Os modelos fenomenológicos adotam ferramentas matemáticas para representar os fenômenos e mecanismos que realmente ocorrem, estas ferramentas são balanços de massa, de energia e de quantidade de movimento em um volume de controle. Já os modelos empíricos usam correlações feitas através de ajustes de curvas e funções de transferências, baseadas em observações experimentais para as variáveis dependentes e independentes.

A Figura 12 representa a estrutura adotada em simuladores de processos.

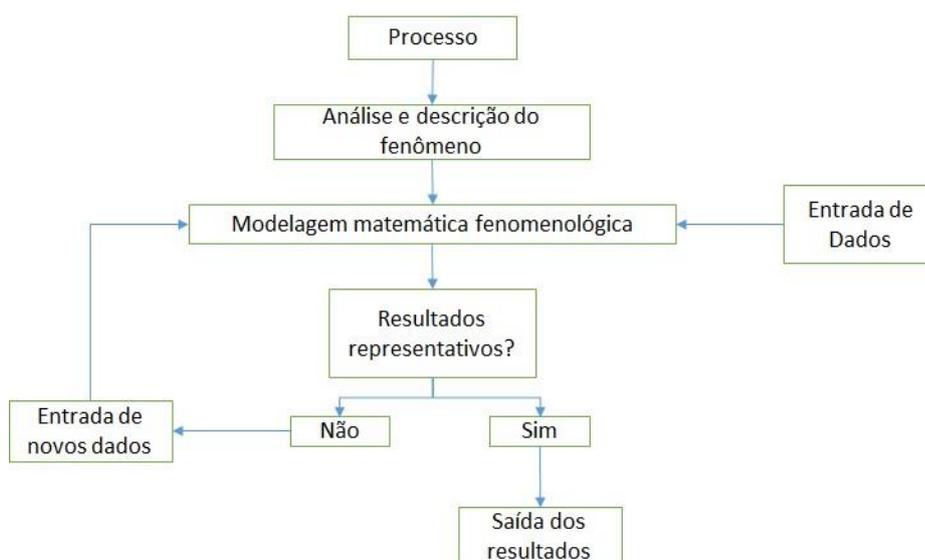


Figura 12: Estrutura de simulação de processos.

Fonte: Adaptado de RODRÍGUEZ e GRANDA (2005).

De acordo com Staudt (2007) citado por Souza (2015), para que o simulador gere resultados são adotados modelos numéricos para a avaliação, podendo estas serem do tipo modular ou do tipo modelo de equações. Na arquitetura de simulação modular (SM), o simulador permite que cada bloco de equações, que contém o modelo fenomenológico, seja resolvido com base em um método numérico. Já o modelo de equações consiste em reunir todas as existentes e resolvê-las simultaneamente, sendo aplicado em processos integrados, envolvendo reciclo, otimização e ajuste de modelos envolvendo reconciliação de dados e parâmetros estimados.

A forma como o simulador converge seus resultados é função da configuração adotada para a simulação e o simulador comercial utilizado nesse trabalho, Aspen Plus® vs. 11, foi selecionado devido a sua disponibilidade, além da sua arquitetura de simulação que pode ser configurada tanto para SM quanto para modelo de equações, tornando-o uma ferramenta muito versátil, podendo representar processos complexos de difícil convergência. A arquitetura de simulação do Aspen é apresentada de modo simplificado e generalizado na Figura 13, referente a um dado processo industrial.



Figura 13: Arquitetura generalizada de simulação no Aspen Plus®.

Fonte: SOUZA (2015).

Para processos de separação por equilíbrio líquido-vapor (ELV), o algoritmo de Newton-Raphson é bastante empregado, contudo há outros igualmente interessantes como o método de Boston-Britt, em que o resultado da variável primitiva proveniente da equação que descreve o sistema é usado para calcular o próximo passo de iteração (BOSTON et al, 1978). Já para equipamentos de troca térmica o método de Newton-Raphson costuma convergir rápido e para valores exatos, principalmente a partir estimativas iniciais próximas da realidade (BRENDA et al., 2007). Logo, para o sistema estudado o uso do método de Newton-Raphson pode ser adotado já que as condições adotadas na simulação são conhecidas por serem as variáveis de operação.

Para alcançar o resultado satisfatório da simulação uma das etapas importantes é definir como serão avaliadas as propriedades físicas, e o Aspen Plus oferece duas possibilidades: análise de propriedades (Property Analysis) e estimativa de propriedade (Property Estimation). De acordo com Souza (2015), no primeiro caso, o simulador pode exibir valores de propriedades para componentes puros e mistura, sendo estes relacionados a equações termodinâmicas de estado. Enquanto para a estimativa, são utilizados dados experimentais.

A ferramenta adotada para realizar a avaliação é o simulador comercial Aspen Plus® vs. 11 onde serão considerados os equipamentos trocadores de calor do tipo casco e tubos, com método rigoroso e geometria montada no Aspen Exchange Design and Rating VS 11.0 (EDR), e vasos de flash, em estado estacionário.

2.7. MODELOS TERMODINÂMICOS

De acordo com Hill (2011) citado por Brodani (2013) existem diversos modelos termodinâmicos: equação de estado, coeficiente de atividade e modelos para sistemas aquosos eletrolíticos. Alguns modelos são derivados de leis físicas, alguns de restrições termodinâmicas e alguns simplesmente se ajustam a dados observados. Ademais, não existe um único modelo capaz de representar todas as misturas existentes, visto que cada mistura interage de forma distinta.

Para a avaliação de sistemas não ideais são necessárias equações mais complexas, com diversos coeficientes que possam ajustar os dados para valores mais próximos à realidade. As equações podem ser de energia de Gibbs em excesso ou

equações de estado com termos associativos, que advém dos balanços de energia e de massa do sistema avaliado. Os modelos de equação de estado adotam premissas que consideram as condições físicas (temperatura e pressão) e químicas (composição). Já para a energia de Gibbs em excesso adotam os modelos de coeficiente de atividade a partir de parâmetros de interação binários. Ambas são calculadas a partir da variação de estados do sistema: estados inicial e final. (Prausnitz et al., 1999, citado por SOUZA, 2015). Os cálculos de equilíbrio que adotam coeficientes de forma a ajustar os dados para valores mais coerentes com à realidade são:

Método “ ϕ - ϕ ” (phi-phi): equações de estado permitem o cálculo dos coeficientes de fugacidade de todos os componentes em ambas as fases.

Método “ γ - ϕ ” (gamma-phi): modelos para a energia de Gibbs em excesso calculam os coeficientes de atividade da fase líquida e uma equação de estado é utilizada para calcular os coeficientes de fugacidade na fase gasosa.

Os modelos de equação de estado que melhor representam sistemas não ideais de componentes orgânicos polares na fase gasosa são Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong. Estes consideram constantes para corrigir efeitos da atração entre as moléculas (a), o impacto da temperatura no parâmetro de atração, o volume das moléculas (b) e forma das moléculas que não são esferas perfeitas (w).

Já os modelos de coeficiente de atividade a partir de parâmetros de interação binários mais conhecidos e bem-sucedidos são: modelos de Wilson, NRTL (Non-Random-Two-Liquid) e UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical). Outro método é o de atividade preditivo UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient) que permite gerar diagramas de equilíbrio sem o conhecimento de qualquer resultado experimental relativo às espécies estudadas bastando apenas os grupos funcionais se encontrem totalmente estabelecidos em termos de parâmetros do modelo (Brodani, 2013, citado por SOUZA, 2015).

A princípio, os cálculos de equilíbrio de fases relacionados à fase líquida podem ser feitos a partir de Equações de Estado, do mesmo modo que se procede com a fase gasosa. Porém, uma das alternativas mais utilizadas se concentra em modelos para a energia de Gibbs em excesso e equações de estado com termos associativos.

Segundo O'Connell e Haile (2005), faz-se necessário também quantificar os desvios ao modelo de mistura gasosa perfeita, principalmente quando a pressão é muito elevada e/ou existem substâncias que se associam como ácidos carboxílicos.

O Carlson (1996) divulgou um trabalho que orienta a forma de seleção dos modelos termodinâmicos dentro do simulador Aspen. As Figuras 14, 15 e 16 representam o resumo para a seleção. Na Figura 16 é possível identificar que o uso dos modelos PG e SRK são recomendados para análise deste sistema com vapor de hidrocarboneto polar (MVC) e ar.

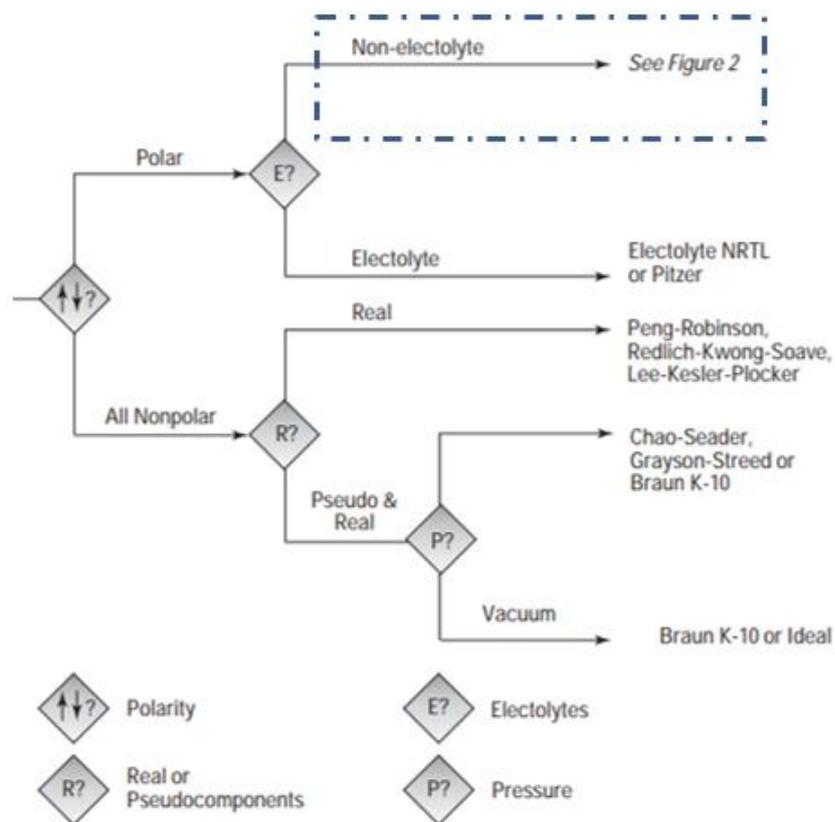


Figura 14: Primeira etapa para a seleção do modelo termodinâmico.

Fonte: ASPEN PLUS User Guide adaptado por Carlson (1996).

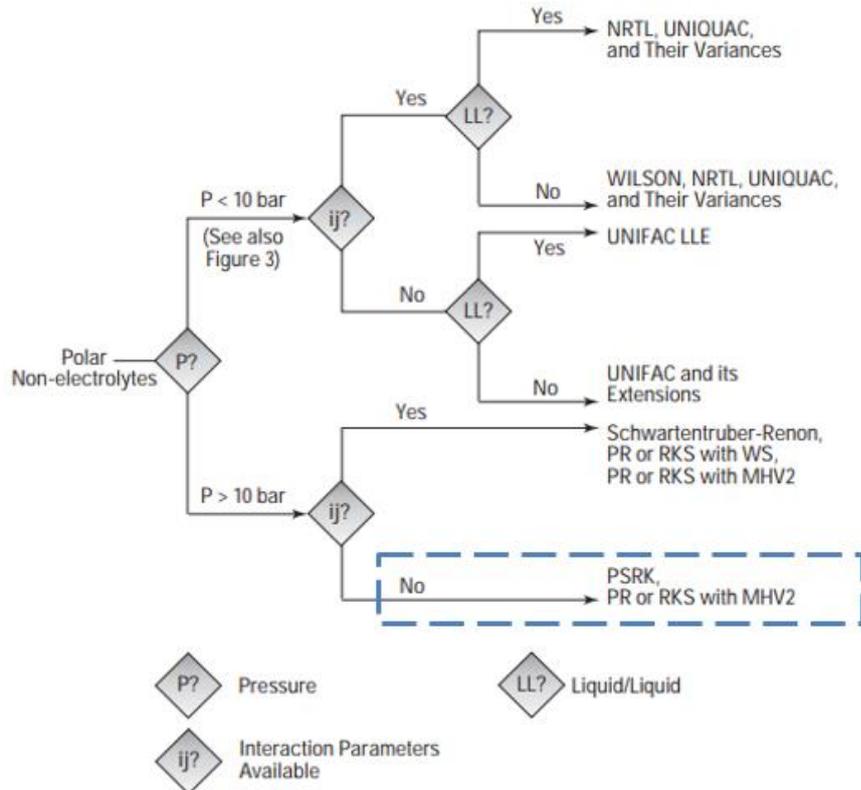


Figura 15: Segunda etapa para a seleção do modelo termodinâmico para misturas polar e não eletrolítica.

Fonte: ASPEN PLUS User Guide adaptado por Carlson (1996).

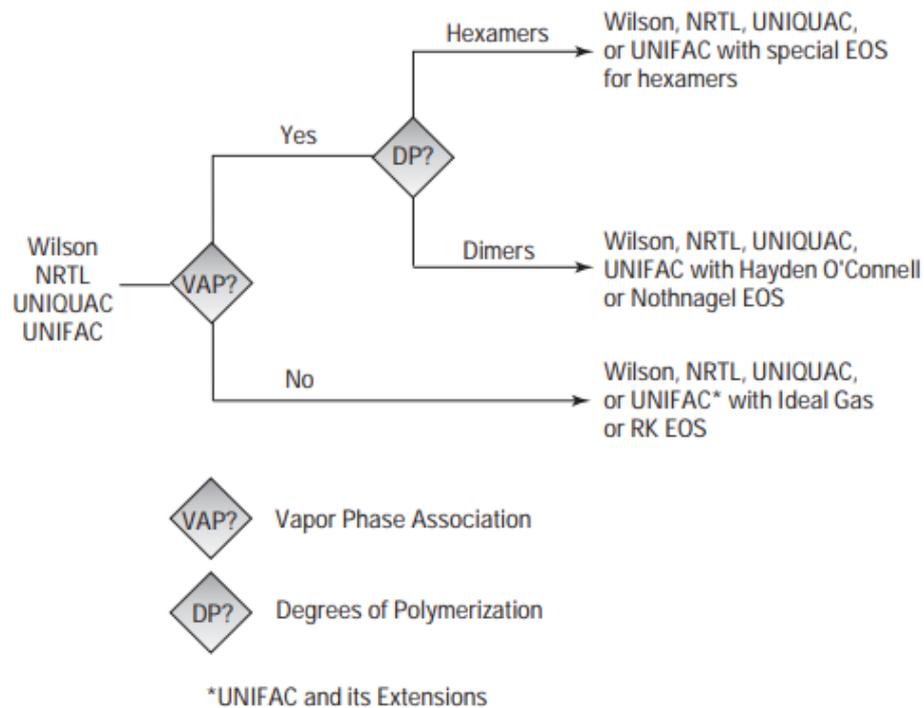


Figura 16: Opções de cálculo V-L com modelos de coeficiente de atividade.

Fonte: ASPEN PLUS User Guide adaptado por Carlson (1996).

2.8. MODELOS FENOMENOLÓGICOS DOS EQUIPAMENTOS

Para todos os sistemas avaliados na simulação foram adotados um conjunto de equações básicas: balanço material (M), relações de equilíbrio (E), somatório de frações molares (S), balanço de energia (H). Esse conjunto de equações é denominado de Equações MESH (BRITO, 1997). O processo é composto por trocadores de calor do tipo casco e tubos (condensadores) e vasos de pressão que são os acumuladores da fase líquida, que neste caso é o MVC recuperado. Em ambos os equipamentos o princípio de separação é físico, logo é fundamental para entendimento do sistema a apresentação dos conceitos de balanço de energia, massa, e equilíbrio líquido e vapor.

2.8.1. Balanços de massa e de energia

Todo sistema pode ser avaliado a partir dos balanços de massa e de energia partindo do princípio da conservação de energia e de massa. Para tal é necessário definir o volume de controle de forma a caracterizar o que é o sistema e o que é vizinhança, e validar suas referências. Para este trabalho foram adotados que energia que entra no sistema é positivo e a que sai é negativo. Um exemplo de definição de volume de controle, de sistema e de vizinhança está representado na Figura 17.

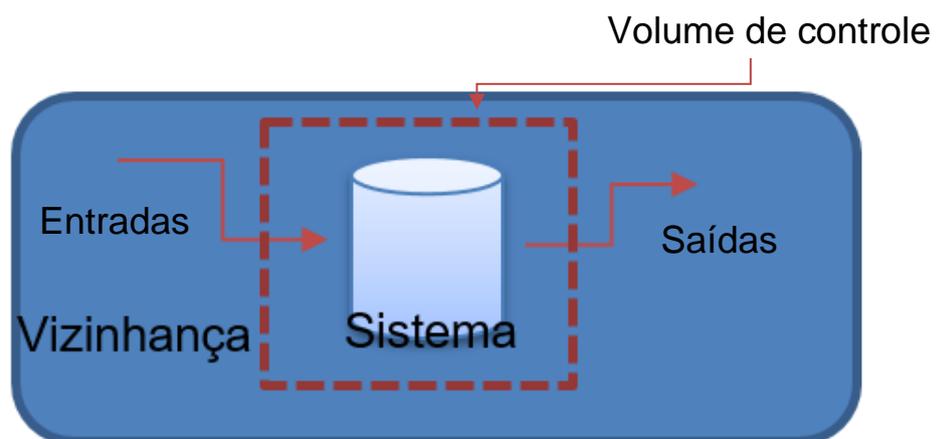


Figura 17 - Definição do sistema e vizinhança- Volume de controle.

Fonte: De autoria própria (2023).

Assim a partir do princípio da conservação de massa, para um sistema fechado, toda massa existente se mantém e pode ser transformada, e no caso de

sistemas abertos (quando ocorre troca entre o sistema e a vizinhança), o somatório das vazões mássicas de saída equivale à soma das vazões de entrada mais a variação de massa no sistema conforme Equação (1) (BRASIL, 2013).

$$\mathbf{Entradas + Geração - Saídas - Consumo = Acúmulo} \quad (1)$$

Caso não haja reação química, nem geração ou consumo de materiais, o balanço de massa é simplificado conforme Equação (2) (BRASIL, 2013).

$$\mathbf{Entradas - Saída = Acúmulo} \quad (2)$$

E similar ao balanço de massa, o princípio da conservação de energia é definida como a soma das energias que saem do sistema é igual a soma das energias que entram no sistema além do acúmulo conforme Equação (3).

$$\mathbf{Energia das entradas + Geração de energia - Energia das saídas - Consumo de energia = Acúmulo de energia} \quad (3)$$

Como o sistema estudado está em operação em estado estacionário, sem reações, apenas com separação física, o balanço de massa se torna a Equação (4).

$$\Sigma \dot{M}_{Total\ sai} = \Sigma \dot{M}_{Total\ entra} \quad (4)$$

Para o balanço de energia é necessário avaliar cada uma das parcelas da Equação (3) referente ao volume de controle, que para o estudo de caso seriam os trocadores de calor e os vasos de flash acumuladores.

As energias podem ser divididas em energia carregada pelo próprio fluido e energia transferida entre o sistema e a vizinhança. Para a parcela de energia carregada pelo próprio fluido existem as seguintes composições:

- Energia interna: U
- Energia de pressão ao cruzar as fronteiras do sistema: PV
- Energia potencial macroscópica: mgZ
- Energia cinética macroscópica: $\frac{1}{2} mv^2$
- Energia de superfície dos materiais (sprays e emulsões)

Já as energias transferidas entre sistema e as vizinhanças são trabalho e calor, sendo trabalho dividido em três mais comuns: W_s (trabalho de eixo), W_{Ec} (trabalho de expansão ou compressão) e W_{fluxo} (trabalho do fluido).

Para o caso da parcela de calor, esta é uma energia em trânsito que de forma simplificada é percebida quando ocorre diferença de temperatura entre o sistema e a vizinhança. De acordo com Smith, Van Ness e Abbott (2011), quando energia na forma de calor é adicionada a um sistema, ela é armazenada não como calor e sim como energia cinética e potencial dos átomos e moléculas que formam o sistema, conhecida como energia incorporada do fluido. A partir da Equação (3) o balanço de energia se torna a Equação (5).

$$\sum E_{Total\ sai} = \sum E_{Total\ entra} + \partial E_{Sistema} / \partial t \quad (5)$$

Em específico, a equação que representa a parcela da variação de energia do volume de controle é a Equação (6).

$$\partial E_{Sistema} / \partial t = \partial \dot{m} \left(U + \frac{1}{2} v^2 + z g \right) \quad (6)$$

Sendo $\partial \dot{m}$ é a variação de massa por tempo, que passa a ser chamado de vazão mássica.

Logo, a equação de balanço de energia para um sistema se torna a soma das energias trocadas entre o sistema e vizinhança e a variação da energia incorporada do fluido ao longo do tempo, substituindo na Equação (5) as parcelas de energias do sistema, o balanço se torna a Equação (7).

$$\sum \left(\dot{m}_{sai} \left[U + \frac{1}{2} v^2 + z g \right]^{sai} \right) = \sum \left(\dot{m}_{entra} \left[U + \frac{1}{2} v^2 + z g \right]^{entra} \right) + \partial \dot{m} \left(U + \frac{1}{2} v^2 + z g \right) + W_{total} + Q_{total} \quad (7)$$

2.8.2. Fração molar

Fração molar é a quantidade de mols de uma substância dividida pelo total de mols da mistura em um volume de controle, conforme as Equações (8) e (9). Se a quantidade de mols considerada for na fase vapor, a denominação será Y_i , se for na fase líquida, a denominação é X_i (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2011).

$$Y_i = \frac{n_i}{n_{total}} \quad (8)$$

$$X_i = \frac{n_i}{n_{total}} \quad (9)$$

2.8.3. Valor K

De acordo com Smith, Van Ness e Abbott (2011), a razão de equilíbrio (K_i) é uma medida conveniente da tendência de uma dada espécie química se dividir preferencialmente entre fases líquida e vapor. É definida pela Equação (10):

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} \quad (10)$$

Cujos Y_i e X_i representam as frações molares das espécies i nas fases vapor e líquida, respectivamente, no equilíbrio. Se o valor de K_i for alto, o componente tende a se concentrar na fase vapor, e se for baixo, se concentrará na fase líquida.

2.8.4. Volatilidade Relativa

A volatilidade relativa (K_i) estabelece a tendência de vaporização entre dois componentes em uma mistura. A volatilidade relativa de uma espécie i com relação a uma espécie j é definida como na Equação (11):

$$\alpha_{ij} \equiv \frac{K_i}{K_j} \equiv \frac{Y_i/X_i}{Y_j/X_j} \quad (11)$$

Uma volatilidade relativa alta significa que uma espécie tem maior tendência de vaporizar que a outra, e será mais fácil separá-las. Porém, caso as duas espécies tenham tendências de vaporizar semelhantes, a volatilidade relativa se aproximará da unidade, e será mais difícil a separação.

2.8.5. Sistemas Ideais e Não Ideais

Quando a fase líquida de um sistema obedece à lei de Raoult e sua fase vapor obedece à Lei dos Gases Ideais, por consequência, tem-se um sistema líquido-vapor ideal.

Considerando uma mistura entre dois produtos, um A e um B, uma mistura formada por gases ideais obedece à lei de Dalton, de acordo com a Equação (12):

$$p_i = y_i P \quad (12)$$

Onde p_i é a pressão parcial da espécie i , P é a pressão total da mistura e y_i a fração molar de A.

Como Smith, Van Ness e Abbott (2011) citaram, em uma solução ideal que obedece a lei de Raoult, a pressão parcial de um componente na solução é igual ao produto da fração molar desse componente e da pressão de vapor desse componente. Essa relação é definida na seguinte Equação (13):

$$p_i = x_i p_i^0 \quad (13)$$

em que p_i^0 é a pressão de vapor do componente puro e x_i é a fração molar do componente na solução.

Ao substituir as Equações (12) e (13) obtém-se a Equação (14) a seguir:

$$K_i = \frac{p_i^0}{P} \quad (14)$$

Já para sistema não ideal as interações moleculares são consideradas, e ao invés de ser adotada as pressões parciais das substâncias, são consideradas as fugacidades. No equilíbrio termodinâmico, a fugacidade da fase vapor pode ser igualada à do líquido, de acordo com a Equação (15):

$$f_i^V = f_i^L \quad (15)$$

2.8.6. Coeficiente de Fugacidade e Coeficiente de Atividade

Conforme mencionado anteriormente, o coeficiente de fugacidade está relacionado à não idealidade, podendo representar tanto a fase gasosa como a fase líquida em equilíbrio. Entretanto, normalmente devido às interações dos componentes na fase líquida, equações que tratam energia de Gibbs em excesso representam melhor sistemas com maior não idealidade, passando a adotar o coeficiente de atividade ao invés do coeficiente de fugacidade. A correlação entre os coeficientes e as pressões parciais são definidas a partir das seguintes Equações (16) e (17):

$$\Phi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (16)$$

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i p^{sat}} \quad (17)$$

Logo, quando se tratar de uma mistura ideal tanto na fase líquida como na fase gás, os coeficientes se tornam $\phi_i=1$ e $y_i=1$.

Para o caso em estudo, a mistura apresentada na Tabela 6 não foi considerada ideal devido à faixa de pressão que o sistema opera, 5 a 10 kgf/cm² g, portanto será necessário adotar modelos de abordagem fi-fi. Como mencionado respectivamente por Figueiredo (2009) e por Fedak (2011) serão testados os modelos Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong neste estudo.

2.8.7. Condensação

Os compostos químicos podem existir nos três estados físicos: gás, sólido e líquido. O processo de mudança de gás para líquido chama-se condensação. A condensação ocorre em grande variedade de aplicações de engenharia sendo comum quando em uma superfície fria, com a temperatura inferior à temperatura de saturação do vapor ou mistura de vapor/gás, é colocada uma mistura com o vapor a condensar. Quando a condensação é de um composto puro, a uma pressão constante, a mudança de fase (troca de calor) ocorre isotermicamente. (FEDAK, 2011). Este calor representa o calor latente conforme representado na Figura 18.

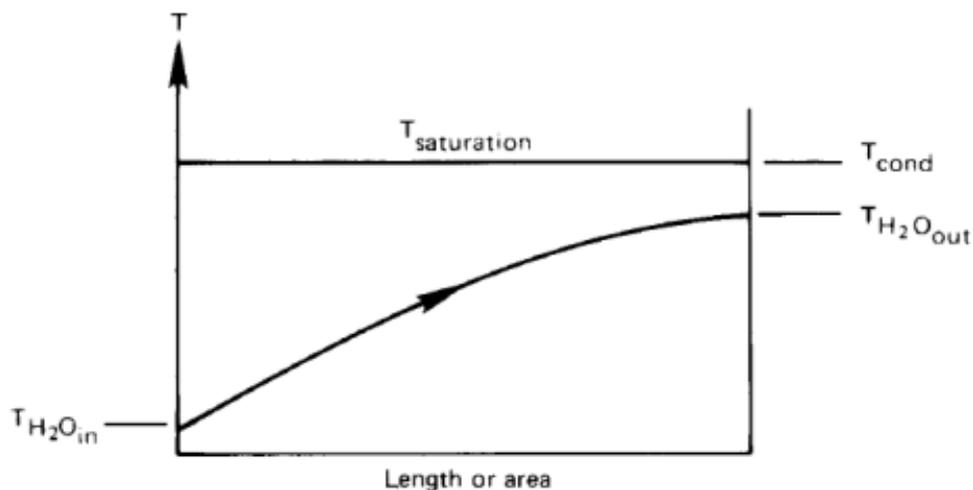


Figura 18: Perfil de temperatura para condensação de compostos puros a pressão constante.

Fonte: Adaptado de John H. Lienhard IV (2011) por FEDAK (2011).

A condensação pode ocorrer via dois mecanismos físicos diferentes que dependem da capacidade do condensado revestir ou não a superfície fria. Quando o condensado molha a superfície, sobre a qual condensa, forma-se um filme contínuo de condensado. Este tipo de condensação é chamado de condensação em filme. Por outro lado, quando o condensado não reveste a superfície fria, formam-se gotas de condensado. Este processo é conhecido como condensação por gotas.

Segundo Fedak (2011), quando uma mistura de vapor e gás não condensável é alinhado para um sistema com temperatura inferior à de condensação, o filme de condensado é formado sob superfície da área de troca térmica, no caso do sistema estudado, nos tubos. Por sua vez, forma-se também o filme de gás por cima do filme de condensado. Neste caso, a transferência de calor do vapor para a superfície fria ocorre via dois mecanismos. Primeiro, o calor sensível passa do vapor para a superfície devido à diferença de temperaturas. Uma vez que a concentração de vapor na corrente principal é superior do que na camada do gás não condensável, que se forma por cima do filme de condensado, as moléculas de vapor difundem através da camada do gás para a superfície do filme de condensado e condensam libertando o seu calor latente. Desta forma, a real taxa de condensação determina-se combinando estes dois efeitos e o seu cálculo requer o conhecimento da transferência de massa por difusão. O processo descrito pode ser visualizado a partir da Figura 19.

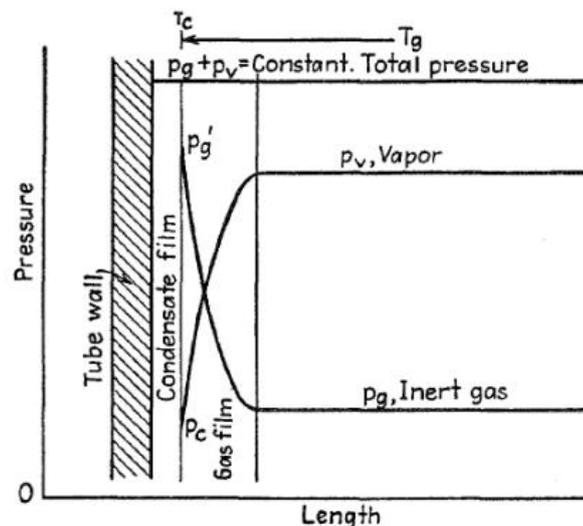


Figura 19: Esquema de condensação da mistura do vapor com gás não condensável.

Fonte: Adaptado de Kern, D. Q. (1950) por FEDAK (2011).

De acordo com Fedak (2011), a presença da camada do gás que não condensou gera uma resistência a mais ao processo de transferência de calor, o que reduz o coeficiente global de transferência do processo. Assim, quando se trata da condensação de uma mistura de gases o calor latente não ocorre isotermicamente, e por isso o valor do coeficiente de transferência de calor não é constante (ver Figura 20, linha vermelha). Inclusive, pode variar muito com a mudança da composição da mistura.

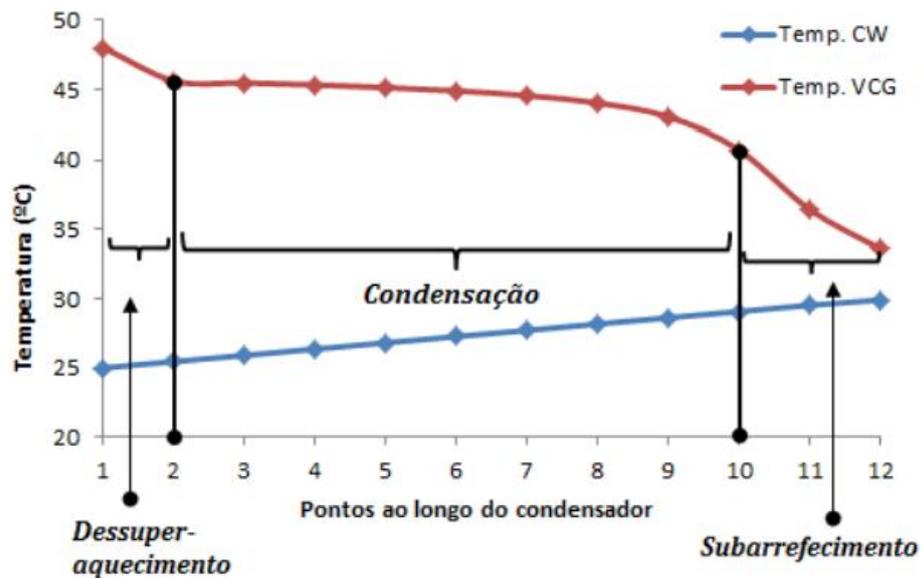


Figura 20: Perfil de temperaturas da condensação de mistura de vapor com não condensáveis (produzido em Aspen Plus®).

Fonte: FEDAK (2011).

2.9. EQUIPAMENTOS PRESENTES NA SIMULAÇÃO

2.9.1. Trocadores de calor

Trocadores de calor são equipamentos utilizados em processos industriais para realizar alteração de carga térmica no fluido de processo, e esta mudança pode ser realizada pela troca de calor entre fluidos, sendo por calor latente ou/e calor sensível. A definição de qual modelo de equipamento a ser adotado é função direta do serviço a ser realizado na planta industrial, as características dos fluidos que serão alinhados ao equipamento, a segurança de processo, além dos custos de investimento. (HERKENHOFF, 2014). Assim como vasos de pressão, quando estes equipamentos

possuem a função de condensar ou vaporizar uma corrente, o princípio de equilíbrio das fases de vapor/líquido da mistura passa a ser ponto chave para o entendimento e avaliação dos equipamentos de troca térmica. Todos os trocadores de calor do sistema estudado são do tipo condensadores, com geometria de casco e tubos.

2.9.1.1. Balanço de energia em trocadores de calor

De acordo com Kern (1999), para um volume de controle definido como um trocador de calor, onde a vazão do fluido de processo está em estado estacionário não existe alteração de energia cinética ao longo do tempo ($\Delta v = 0$), não existe trabalho externo apenas a própria energia de pressão do fluido ($W_{fluido} = PV$) e as perdas de energia pelo sistema não ser ideal, e para este sistema também não existe reação química. Além disso, para o sistema estudado, também não há geração e nem acúmulo de massa ($\partial \dot{m} = 0$). Logo, o balanço de energia Equação (18) se tornaria a Equação (19):

$$\sum(\dot{m}_{sai} [U + \frac{1}{2}v^2 + zg]^{sai}) = \sum(\dot{m}_{entra} [U + \frac{1}{2}v^2 + zg]^{entra}) + \partial \dot{m} (U + \frac{1}{2}v^2 + zg) + W_{total} + Q_{total} \quad (18)$$

$$Q_{total} = \sum(\dot{m}_{sai} [U + zg]^{sai}) - \sum(\dot{m}_{entra} [U + zg]^{entra} - W_{fluido} - W_{perdas}) \quad (19)$$

Além disso, a diferença de energia da pressão estática por diferença em cota, para os trocadores instalados praticamente não existe, podendo ser desconsiderado, passando então a equação do balanço de energia dos trocadores a ser a Equação (20), e depois rearranjando as variáveis se torna a Equação (21).

$$Q_{total} = \sum(\dot{m}_{sai} [U]^{sai}) - \sum(\dot{m}_{entra} [U]^{entra}) - \partial PV_{fluido} \quad (20)$$

$$Q_{total} = \sum(\dot{m}_{sai} [U]^{sai} + [PV]^{sai}) - \sum(\dot{m}_{entra} [U]^{entra} + [PV]^{entra} - W_{perdas}) \quad (21)$$

Como o sistema é aberto e está em estado estacionário, a energia de pressão do fluido (U+PV) passa a ser considerada como entalpia do fluido e a Equação (21) passa ser reescrita da seguinte maneira (Equação 22):

$$Q_{total} = \sum(\dot{m}_{sai} [H]^{sai}) - \sum(\dot{m}_{entra} [H]^{entra} - W_{perdas}) \quad (22)$$

Para a parcela de energia do calor (Q_{total}) devem ser consideradas as características dos tipos de trocadores.

2.9.1.2. Equações de troca térmica em condensadores

Conforme Montfort (2019), depois de estabelecidos o arranjo dos fluxos e a alocação dos fluidos, o balanço térmico de energia pode ser calculado. A Figura 21 representa o sentido de troca de calor entre os fluidos através de uma parede.

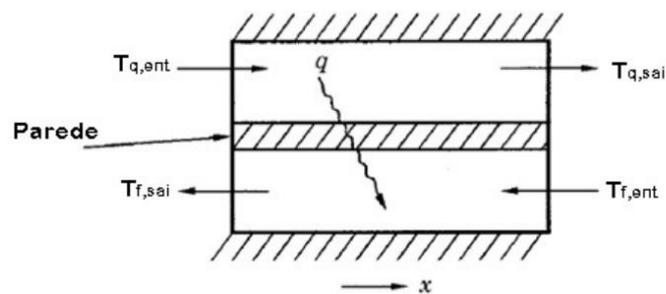


Figura 21: Representação de troca de calor entre fluidos.

Fonte: Adaptado de SEKULIC (2003) por MONTFORT (2019).

Condensadores são equipamentos que realizam a troca de calor latente referente à mudança de fase de vapor para líquido (ponto de orvalho). Em alguns casos, além do calor latente existe uma parcela de área que pode ser utilizada para troca de calor sensível (KERN,1999). Para sistemas que realizam troca de calor sensível, as equações são as (23) e (24) relacionadas ao fluido quente e o fluido frio respectivamente:

$$\partial Q_{quente} = \partial(\dot{m}_{quente} \, cp \, T) \quad (23)$$

$$\partial Q_{frio} = \partial(\dot{m}_{frio} \, cp \, T) \quad (24)$$

Onde:

Q – Taxa de transferência de calor.

\dot{m} – Vazão mássica dos fluidos frio e quente, respectivamente.

cp – Calor específico do fluido frio e quente, respectivamente.

T – Temperatura de entrada e saída dos fluidos.

Com a integração das equações (23) e (24) com a vazão permanente:

$$\int_{ent}^{sai} \partial Q_{quente} = \int_{ent}^{sai} \partial(\dot{m}_{quente} c_p T) \quad (25)$$

$$\partial Q_{quente} = \dot{m}_{quente} \int_{ent}^{sai} \partial(c_p T) \quad (26)$$

$$\partial Q_{frio} = \dot{m}_{frio} \int_{ent}^{sai} \partial(c_p T) \quad (27)$$

Para sistemas em que ocorrem apenas o calor latente a Equação (22) pode ser adotada. (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2011).

$$Q_{total} = \sum(\dot{m}_{sai} [H]^{sai}) - \sum(\dot{m}_{entra} [H]^{entra}) - W_{perdas} \quad (22)$$

Além do calor a ser enviado ou recebido pelos próprios fluidos, existem resistências do meio que dispersa parte desta energia. Logo, existe uma correlação entre o calor e as resistências do meio, sendo representado por um coeficiente nomeado coeficiente de troca térmica (U) escrita conforme Equação (28):

$$dQ = \partial(U A T) \quad (28)$$

Onde:

Q – Taxa de transferência de calor.

U - Coeficiente de troca térmica.

T – Temperatura de entrada e saída dos fluidos.

A - Área de troca térmica.

As resistências são funções do tipo de calor trocado, por exemplo, para calor por condução características como a espessura da barreira física e o material influenciam na capacidade de troca térmica. Já em relação ao calor de convecção, as propriedades advindas dos fluidos afetam a eficácia do processo de troca, entre elas velocidade de escoamento, presença de sólidos e propriedades que são função direta da temperatura como capacidade calorífica (BOHORQUEZ, 2014). A Figura 22 representa o decréscimo do perfil de temperatura ao longo das resistências.

Assim, a taxa de calor total pode ser reformulada como a razão entre a variação de temperaturas e as resistências (ver Equação 29):

$$Q_{total} = \frac{dT}{\sum R_t} \quad (29)$$

Combinando as Equações (28) e (29) chega-se a Equação (30) que correlaciona a área de troca térmica, o coeficiente de troca térmica, as variações de temperatura e as resistências à transferência de calor.

$$U \cdot A = \frac{dT}{\sum R_t} \quad (30)$$

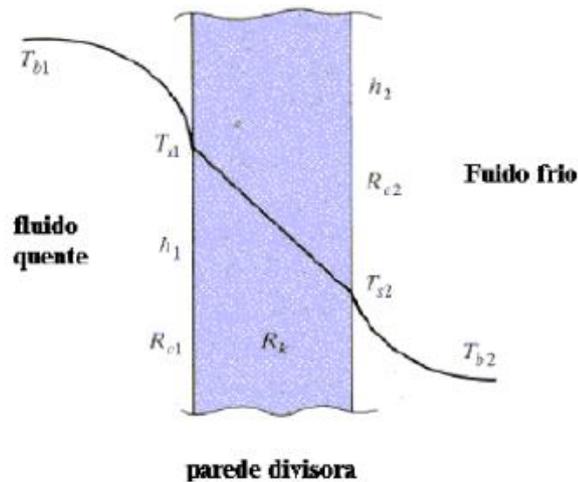


Figura 22: Queda de temperatura a partir das resistências de convecção e condução.

Fonte: BOHORQUEZ (2014).

2.9.1.3. Fator de Incrustação

Incrustações são materiais indesejados que se prendem sobre a superfície de transferência de calor e que reduzem a capacidade de um trocador de calor, seja ela térmica ou de escoamento. As incrustações são difíceis de serem evitadas totalmente, portanto, o trocador de calor deve ser projetado levando em consideração esse efeito. Os principais tipos de incrustação são por precipitação ou cristalização, por sedimentação, por corrosão, biológica, por solidificação e por reação química. (RÔMULO, 2012). Um exemplo ilustrativo está na Figura 23.

Em projetos de trocadores de calor, em função do fluido de processo e utilidades adotado, normalmente devem ser considerados valores típicos de fator de incrustação para a realização da análise térmica, e por isso devem ser consideradas na simulação. Alguns exemplos na Tabela 5.



Figura 23: Exemplo de incrustações em um trocador de calor.

Fonte: MONTFORT (2019).

Tabela 5: Resistências térmicas.

<i>FLUIDO</i>	R'' ($m^2 \cdot K/W$)
Água do mar e água de alimentação tratada para caldeira (abaixo de 50°C)	0,0001
Água do mar e água de alimentação tratada para caldeira (acima de 50°C)	0,0002
Água do rio (abaixo de 50°C)	0,0002–0,001
Óleo combustível	0,0009
Líquidos refrigerantes	0,0002
Vapor (sem óleo lubrificante)	0,0001

Fonte: GUENTHER, s.d.

Na simulação foram adicionadas as informações das resistências adotadas no projeto dos trocadores de calor.

2.9.2. VASOS

Tanto os vasos de pressão como as colunas de destilação são equipamentos baseados no princípio de equilíbrio das fases de vapor e de líquido da mistura, sendo possível realizar a separação dos produtos por processo físico. Em cada prato de uma coluna de destilação ocorre o mesmo processo que em um vaso de pressão (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2011).

Vasos separadores, acumuladores e decantadores são equipamentos muito usados na indústria química para várias funções, entre elas: mistura ou separação de fases, dissolução, aquecimento, acúmulo de líquidos ou gases etc. Suas dimensões são fixadas de acordo com a função que o vaso deve desempenhar. Para dimensionamento dos vasos deve-se combinar o balanço material com a velocidade requerida pelo processo envolvido (VOLGA, s.d). Para vasos acumuladores, por exemplo, o tempo em que o líquido fica acumulado (tempo de residência) muitas vezes define a estabilidade de operação da área já que garante pulmão ao poder variar o volume acumulado.

Para o estudo de caso os vasos possuem a função de separadores vapor-líquido, e a base do bom funcionamento deste tipo de equipamento é conseguir uma velocidade suficientemente baixa no vaso para permitir a separação das fases. Na Figura 24 é possível identificar a importância das variáveis comentadas. Ter espaço físico, altura e diâmetro, para a separação das gotículas do vapor é importante para garantir a eficiência do processo de separação por condensação e reduzir a possibilidade de arraste de gotículas. (ESQUIVEL, SOUZA E GÓIS, 2022).

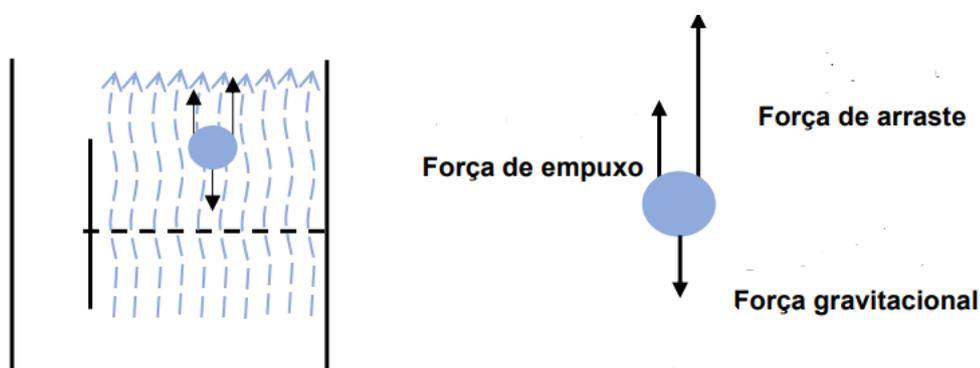


Figura 24: Perfil de operação de um vaso flash.

Fonte: ESQUIVEL, SOUZA e GÓIS (2022).

Como já explicado no item 2.8.4, quanto maior a volatilidade relativa mais fácil se torna a separação dos materiais. Na Figura 25 mostra um exemplo de curva de equilíbrio de líquido e vapor, e quanto mais larga a linha de equilíbrio mais fácil se torna a separação.

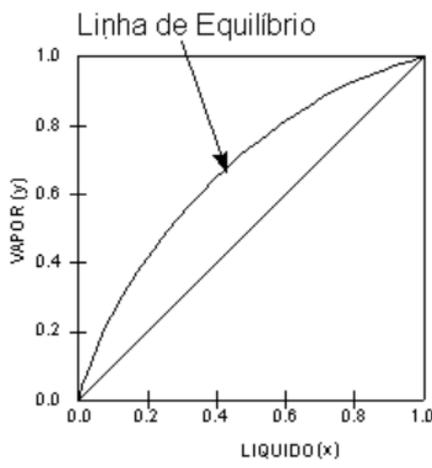


Figura 25: Exemplo de curva de equilíbrio líquido vapor.

Fonte: TERRON, s.d.

2.10. ESTUDOS COM MONOCLORETO DE VINILA E SIMULAÇÃO

Muitos estudos foram desenvolvidos na área de recuperação de MVC de uma corrente de inertes e ar devido ao crescimento da indústria de PVC principalmente entre as décadas de 70 e 80 e os impactos desta atividade industrial no meio ambiente e saúde das pessoas. Após este período, devido à consolidação das tecnologias de produção e abertura de patentes de sistemas de recuperação, o número de pesquisas voltadas a novas tecnologias para recuperação reduziu. Atualmente é possível identificar muitas tecnologias patenteadas de adsorção de MVC com uso de membranas. Carmo et al. (2020) divulgaram um trabalho avaliando variáveis de processo que otimizam a recuperação do MVC em sistema de adsorção multitubular.

Para sistemas que utilizam condensadores para a recuperação do MVC, a dissertação de Anton Fedak (2011) avaliou e otimizou um sistema de condensação de MVC que era composto por 2 baterias em série composto por 3 trocadores de calor do tipo casco e tubos. Na avaliação do autor foram estudadas várias alternativas e a proposta foi a substituição do fluido de refrigeração do segundo estágio da unidade de condensação por uma solução de etileno-glicol que chegaria a -30°C . A avaliação adotou o simulador Aspen Plus® 2006.5 com o modelo Soave Redlich Kwong, além disso, foi dimensionado um novo condensador para este novo arranjo com o fluido refrigerante no casco.

Outros trabalhos com dados termodinâmicos considerados são avaliações de torres de destilação com presença de MVC na composição. Colunas de destilação possuem o mesmo princípio de separação por condições de equilíbrio líquido e vapor, e por isso são trabalhos interessantes para serem avaliados neste estudo.

Figueiredo (2009), desenvolveu no simulador Aspen Plus® uma otimização de uma torre de destilação de MVC com outros organoclorados leves e presença de nitrogênio, cujos resultados apresentaram ganhos para a planta industrial com boa representatividade, cujo objetivo era otimizar o tempo de descarte de um subproduto acumulado neste sistema. Para a avaliação o modelo termodinâmico adotado foi o Peng Robinson.

Citado por Figueiredo (2009), Oliveira (2004) também desenvolveu uma simulação de uma torre de destilação de MVC com organoclorados leves e nitrogênio cujo objetivo era otimizar a carga energética da torre e o modelo adotado foi o Peng Robinson para fase gás e NRTL para fase líquida, com uma boa representatividade dos resultados.

Outro trabalho que avaliou uma torre de destilação com MVC adotando Aspen Plus® v.7 foi o de Neves e Oliveira (2017), que simularam uma torre de destilação com a presença de MVC e de EDC e propuseram um melhor ponto de alimentação da coluna para reduzir a contaminação do MVC com outros produtos. A avaliação foi feita com os modelos termodinâmicos de NRTL para fase líquida e Peng Robinson para a fase gás.

3. METODOLOGIA

A metodologia utilizada envolve as etapas descritas no fluxograma mostrado na Figura 26.

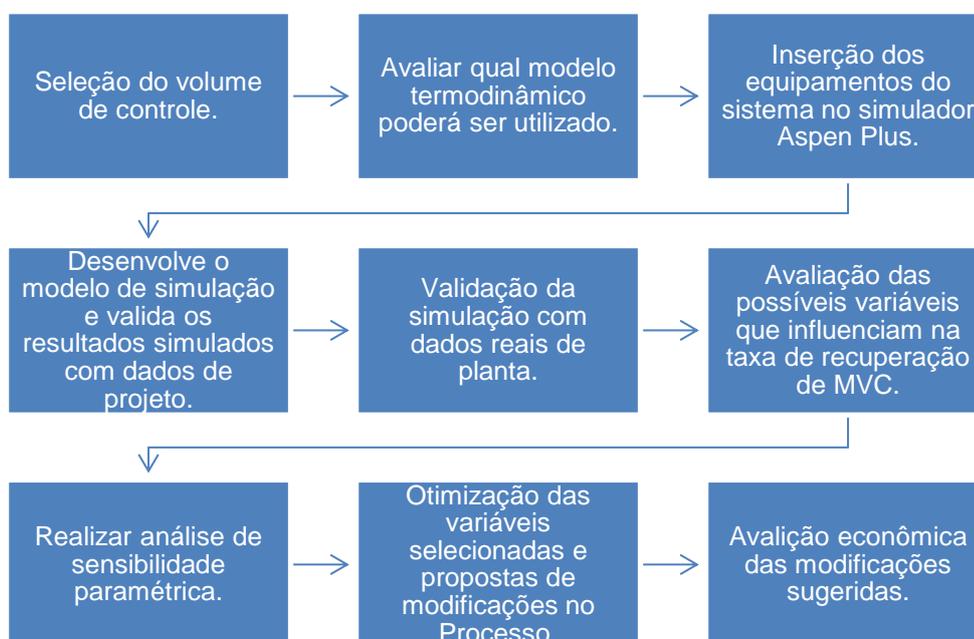


Figura 26: Fluxograma da metodologia adotada no sistema.

Fonte: De autoria própria (2023).

3.1. ESTUDO DE CASO – SELEÇÃO DO VOLUME DE CONTROLE

No final da reação de polimerização do PVC, existem duas saídas: pelo topo do reator, onde o MVC que não reagiu e inertes formados e adicionados durante a reação são retirados para outro sistema, e pelo fundo do reator por onde sai a lama de PVC para posterior secagem (ver Figura 27).

Na área que recebe a corrente de topo dos reatores, o MVC é comprimido, separado de outros produtos via uma série de trocadores de calor, e posteriormente é destilado para purificação do monômero que será utilizado como parte da carga dos reatores. Conforme a Figura 28, o MVC é comprimido até uma pressão, que devido à confidencialidade dos dados será identificado como uma faixa de pressão, de 7 kgf/cm² até 10 kgf/cm² g. Por consequência, a temperatura é elevada o que demanda o uso de um produto para evitar a reação de auto polimerização do MVC

(antipolimerizante). Devido à inserção deste é necessário posteriormente realizar a destilação para separar estes produtos do MVC, que será utilizado como parte da carga dos reatores.

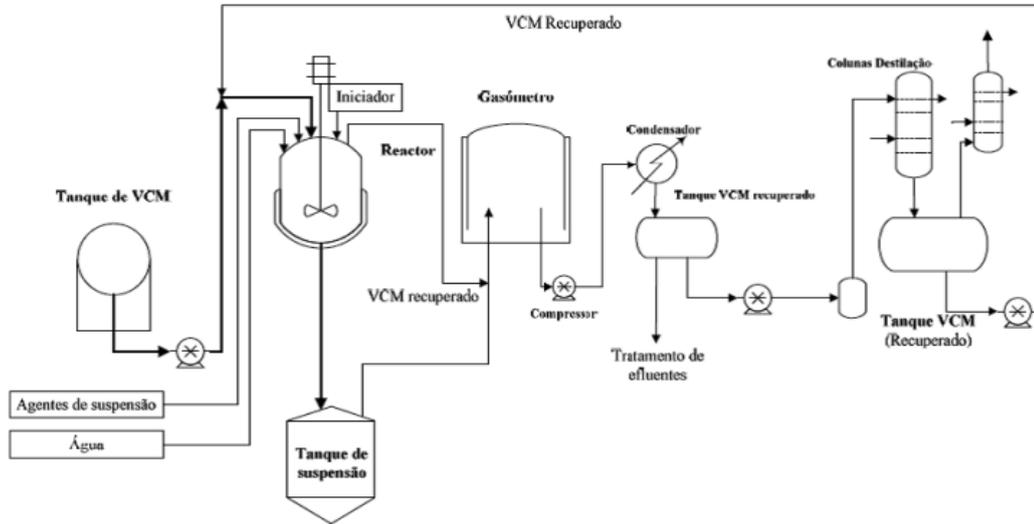


Figura 27: Sistema genérico de produção de PVC- saídas de topo e de fundo do reator.

Fonte: De Saeki adaptado por EMURA (2002).

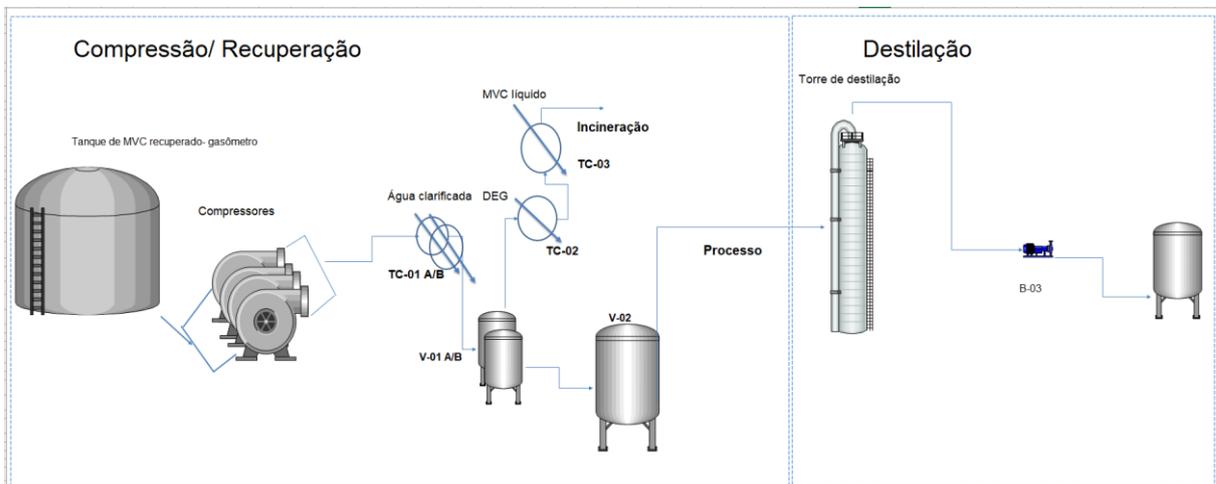


Figura 28: Sistema de MVC recuperado.

Fonte: De autoria própria (2023).

Em específico o sistema que será manipulado e realizada a análise de sensibilidade das variáveis e seu efeito na taxa de recuperação do MVC está detalhado na Figura 29.

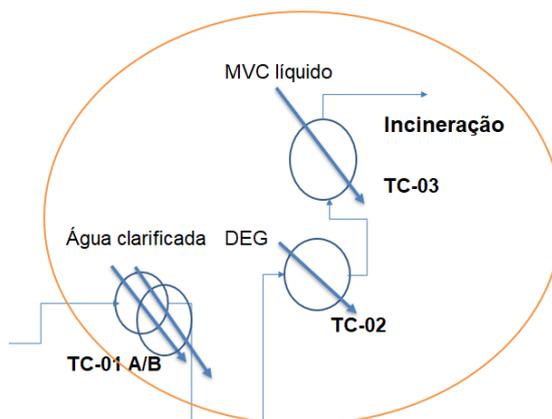


Figura 29- Volume de controle.

Fonte: De autoria própria (2023).

3.2. MODELO TERMODINÂMICO

Existem diversas formas de realizar a validação do modelo termodinâmico, que é quando a simulação consegue representar bem os dados reais do sistema instalado e consegue prever com pouco desvio situações operacionais em caso de mudança em variáveis de processo. Algumas formas são:

1. Coletar informações de curva de equilíbrio experimental dos componentes e comparar com a curva de equilíbrio gerada pelo simulador, observando-se o valor desvio relativo. Na ausência de dados experimentais, pode-se validar com dados publicados em artigos de revistas conceituadas na área de termodinâmica.
2. A partir dos dados de projeto dos equipamentos, onde são confrontados os valores simulados com os dados do balanço de massa e de energia da tecnologia adotando modelos termodinâmicos utilizados em outros estudos de sistemas semelhantes advindo de artigos ou dissertações científicos.

Como não foram encontrados dados de equilíbrio termodinâmicos do sistema ar, nitrogênio e MVC, a proposta é validar a partir dos dados de projeto dos trocadores com o balanço de massa e de energia com modelos termodinâmicos considerados em estudos com uma mistura contendo composição majoritariamente de MVC e de nitrogênio.

Segundo Oliveira (2004), citado por Figueiredo (2009), para a simulação de uma torre de destilação de MVC com presença de compostos leves, inclusive nitrogênio, o modelo adotado foi o Peng Robinson para a fase gás com uma boa representatividade dos resultados. Em 2009, Renato Figueiredo realizou a simulação da mesma torre com presença de MVC e nitrogênio com foco na otimização de descarte de um subproduto acumulado no topo da torre e adotou o modelo termodinâmico Peng Robinson.

Outro estudo que avaliou sistema bem similar a este estudo de caso foi o de Fedak (2011), onde foi utilizada a equação de estado de Redlich-Kwong-Soave, que é recomendada para os processos de processamento de gases, refinarias e aplicações petroquímicas. Este método termodinâmico é aconselhável para misturas não polares ou ligeiramente polares, tais como hidrocarbonetos e gases leves (dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio etc.), e particularmente bom para os processos de alta pressão e temperatura, tais como o processamento de hidrocarbonetos ou extrações supercríticas. Visto que a condensação de MVC é, no fundo, o processamento de uma mistura de gases na qual existe pequena quantidade de gases leves, N_2 e O_2 , e por isso a escolha deste método para o cálculo das propriedades dessa mistura de gases.

A partir disso, a proposta é validar a simulação como ferramenta de análise a partir do desvio dos resultados simulados com os dados de planta. Serão colocados os dados de projeto dos equipamentos, as informações das variáveis de processo reais como valores de entrada (temperatura, composição, vazão e pressão) e a partir da diferença dos resultados obtidos de concentração de MVC na corrente de saída com os dados reais, validar se será possível adotar os modelos Peng Robinson (PG) ou Soave-Redlich-Kwong (SRK).

3.3. MONTAGEM DA SIMULAÇÃO

Os trocadores de calor (TC-01 A/B) promoverão boa parte da condensação do MVC da corrente de processo, estes trocadores utilizam como utilidade água da torre de resfriamento no casco. A fase líquida (LIQ2) é acumulada nos vasos V-01 A/B. A corrente de processo na fase gasosa (ENT-TC-02) seguirá para um 2º trocador (TC-

02) que utiliza como fluido refrigerante dietileno glicol líquido (DEG) também no lado casco. O calor de vaporização do DEG realiza a condensação do MVC presente na corrente de processo, formando duas correntes de saída, uma gasosa (inertes com pouco MVC- GAS3) e uma corrente na fase líquida (LIQ6) que também retorna para os vasos V-01 A/B. A fase vapor que sai do TC-02 é direcionada para o TC-03 (GAS3), que utiliza como utilidade MVC líquido no lado casco, onde com o calor da vaporização realiza a condensação de parte do MVC da corrente de processo, a corrente gasosa é encaminhada à incineração (VENTA) e a parte líquida (LIQ5) retorna para os vasos V-01A/B (ver Figura 30).

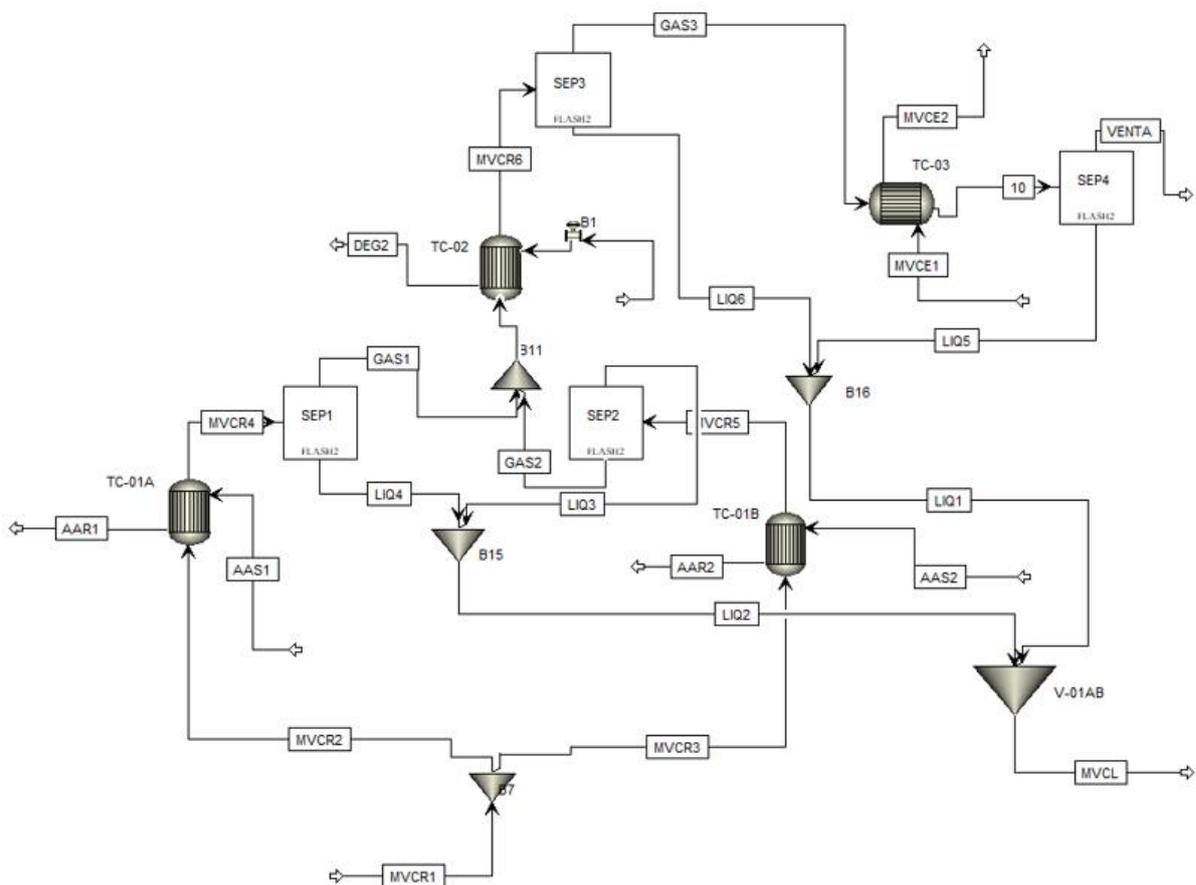


Figura 30: Fluxograma do sistema de MVC recuperado.

Fonte: De autoria própria (2023).

Para as variáveis da corrente de entrada, pela confidencialidade dos dados industriais, serão descritas como uma faixa de vazão, pressão e temperatura.

O sistema opera com uma faixa de composição variável. A concentração de MVC nesta corrente varia entre 92% e 97%. Foram coletadas cinco amostras da

corrente de entrada e de saída para validação da simulação. A Tabela 6 representa o valor média da composição destas 5 amostras.

Tabela 6: Composição média das 5 amostras da corrente de entrada do processo.

Composição Média	
MVC	92,7%
O₂	0,5%
N₂	5,6%
CO	0,1%
CO₂	0,6%
H₂O	0,5%

Fonte: De autoria própria (2023).

A vazão de entrada - uma faixa de vazão, 3 - 10m³/h.

A pressão do sistema é constante, pois existe uma válvula de controle de pressão na linha de saída da área. Também pela confidencialidade será descrita como uma faixa de pressão 5 - 7kgf/cm² g. A faixa de temperatura considerada é de 70 - 90°C na corrente de entrada.

As vazões das utilidades são variáveis devido à distribuição da vazão em uma rede com mais consumidores, mas para validar a simulação serão adotadas as vazões de projeto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. VALIDAÇÃO DOS MODELOS TERMODINÂMICOS

Inicialmente foi feita a tentativa da análise com os dados de projetos dos trocadores de calor do sistema, entretanto as informações estavam inadequadas impossibilitando a validação dos modelos. Em um segundo momento, foi realizada a avaliação com os dados de geometria dos trocadores e os dados das variáveis de processo reais da planta industrial.

4.1.1. Validação com dados de projeto dos trocadores

Para iniciar a simulação uma das etapas é definir a composição da corrente de entrada. Ao levantar as informações de balanço de massa da planta e os dados contidos nos projetos dos trocadores foi percebida diferença na composição adotada entre os equipamentos, pois como a configuração dos trocadores é em série, a saída dos trocadores TC-01A/B é a entrada do TC-02 e conseqüentemente a saída deste é a entrada do TC-03. Essas diferenças podem ser justificadas pelas datas de instalação que ocorreram em anos diferentes, pois o investimento de instalação dos outros trocadores, TC-02 e TC-03, ocorreu após a evidência de uma perda maior do que o previsto da matéria-prima para a incineração. Além disso, como o projeto destes equipamentos foram concebidos na década de 70, o dimensionamento dos equipamentos foi feito manualmente. Essa condição fez com que uma parte do sistema fosse dimensionado apenas para MVC puro, e outra parte com uma mistura de MVC e nitrogênio, além disso, não foi considerada a presença de ar nesta corrente e isso fez com que não fosse possível conciliar os dados entre os equipamentos. Mais detalhes da avaliação está no apêndice A deste trabalho.

4.1.2. Validação com dados de geometria dos trocadores e condições reais da planta industrial

As especificações das correntes de entrada do sistema bem como a configuração dos trocadores de calor em si foram pré-fixadas baseadas em dados de

operação da unidade industrial. Foram coletadas 5 amostras em condições diferentes de operação para validar a composição da corrente de entrada e para cada amostra coletada na entrada também foram coletadas amostras na corrente de saída para a incineração afim de validar a quantidade de MVC perdida. Para serem inseridos na simulação, os valores de concentrações de cada amostra foram normalizados, além disso, foram colocadas as condições de operação: vazão, pressão e temperatura.

Não existem pontos de coleta entre os trocadores, impossibilitando avaliar a composição por trocador de calor e conseqüentemente a eficiência de condensação individual destes.

As informações de processo das utilidades necessárias para as condições na entrada dos trocadores foram coletadas em campo. Para as vazões foram feitas medições pontuais com o uso de medidor ultrassom em linha, já as condições de pressão e de temperatura foram advindas de instrumentos locais instalados em campo.

No Aspen Exchange Design and Rating VS 11.0 (EDR) foram montadas as geometrias dos 4 trocadores, TC-01 A/B, TC-02 e TC-03 para posterior link com a simulação no Aspen Plus® VS 11.0.

4.1.2.1. Resultados da simulação

Para a validação dos modelos termodinâmicos Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong foram comparadas as vazões de MVC na corrente de saída para a incineração em relação aos dados coletados na planta industrial, e apresentados a partir da diferença encontrada no simulador, em percentagem (ver Figura 31).

Os pontos 2, 3 e 4 apresentaram as menores similaridades (ver Tabela 7) e ao avaliar os dados foi percebido que para estas amostras as concentrações de inertes na corrente de entrada estavam maior, conforme pode ser visto na Figura 32.

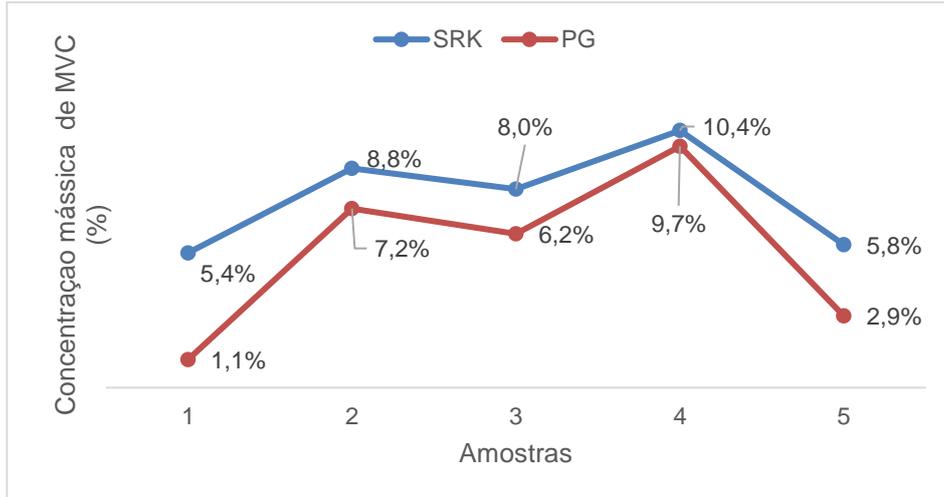


Figura 31: Resultados da diferença em percentagem das vazões de MVC na corrente de saída para incineração e as vazões encontradas no simulador.

Fonte: De autoria própria (2023).

Tabela 7- Similaridade entre as vazões de MVC simuladas pelos modelos termodinâmicos e as reais.

Amostras	Δ - SRK	Δ - PR
1	94,6%	98,9%
2	91,2%	92,8%
3	92,0%	93,8%
4	89,6%	90,3%
5	94,2%	97,1%

Fonte: De autoria própria (2023).

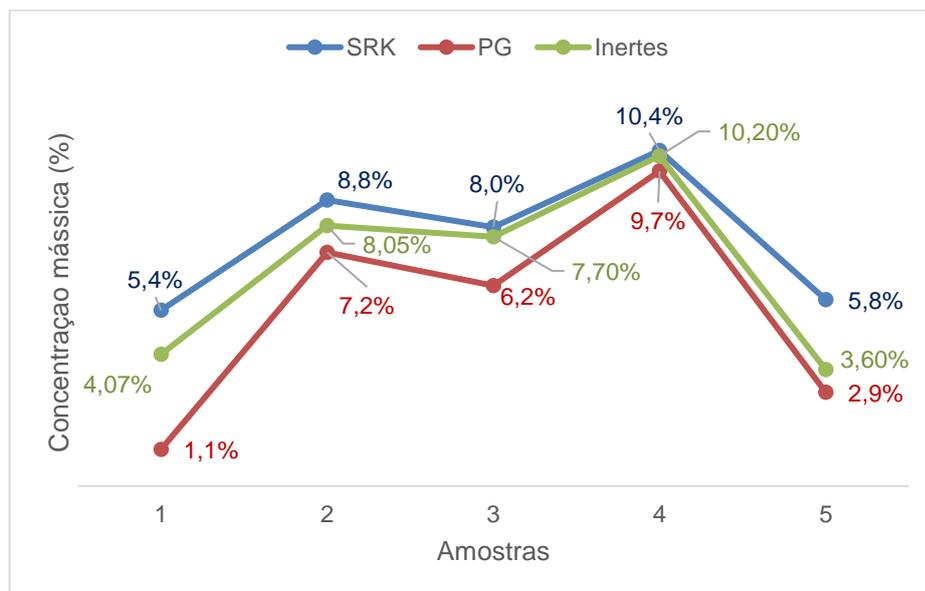


Figura 32: Relação da concentração de inertes nas diferenças encontradas entre os resultados simulados com os modelos SRK e PG e os dados reais.

Fonte: De autoria própria (2023).

Estes resultados são causados tanto pela mudança da pressão parcial do MVC na mistura, que se torna menor e conseqüentemente para condensar é necessária uma menor temperatura, como pelo efeito de transferência de massa, já que a presença dos incondensáveis força a válvula de controle de pressão instalada abrir com maior frequência para controlar a pressão, conseqüentemente, maior é o impacto de perda de MVC pelo efeito de arraste para a incineração.

Para melhor entendimento do efeito na pressão parcial do MVC será demonstrada a relação adotando a Equação (12), lei de Dalton.

$$p_i = y_i P \quad (31)$$

Se a pressão total do sistema é a soma das pressões parciais de cada substância na mistura, mantendo a pressão constante (devido à válvula de controle de pressão), quanto maior a concentração de nitrogênio, maior a pressão parcial deste e menor se torna a pressão parcial do MVC na mistura (ver Equação 32).

$$p_{N_2} \uparrow + p_{O_2} \downarrow + p_{CO_2} \downarrow + p_{H_2O} \downarrow + p_{MVC} \downarrow = (y_{N_2} + y_{O_2} + y_{CO_2} + y_{H_2O} + y_{CO} + y_{MVC}) P \quad (32)$$

Ao correlacionar com a curva de saturação do MVC, quanto menor a pressão, menor deverá ser a temperatura para que seja possível condensá-lo (Figura 33). Como não é possível ajustar a temperatura das utilidades na área industrial para um valor menor, a taxa de condensação do MVC é diminuída e a perda é maior.

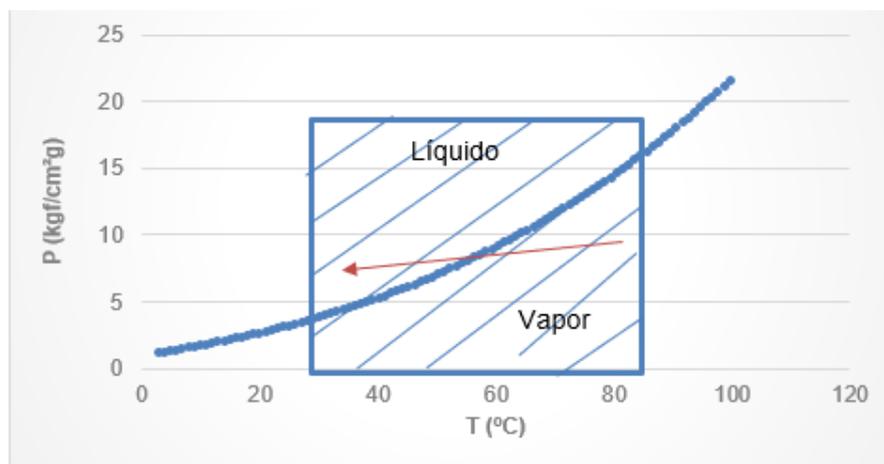


Figura 33: Curva saturação do MVC.

Fonte: De autoria própria (2023).

4.1.2.2. Resultado da validação do modelo termodinâmico

O máximo de desvio em relação aos dados reais foi de 10,4% (amostra 4 para o modelo SRK) como pode ser visto na Tabela 8. Este valor é aceitável para o contexto das vazões que operam neste processo, pois essa vazão a ser incinerada é em torno de 20 vezes menor do que a corrente principal de MVC.

Tabela 8: Diferença das vazões de MVC entre os resultados da simulação e as amostras em percentagem.

Amostras	Δ - SRK	Δ - PR
1	5,40%	1,10%
2	8,80%	7,20%
3	8,00%	6,20%
4	10,40%	9,70%
5	5,80%	2,90%

Fonte: De autoria própria (2023).

Ambos os modelos representaram muito bem os dados reais de planta, e dentre os dois, o Peng-Robinson obteve menores desvios. Este fato corresponde às expectativas de que modelos de equações de estado com termos associativos representam bem fluidos com características polar, como é o caso do MVC em uma corrente de ar atmosférico e nitrogênio, em pressão moderada (abaixo de 10 kgf/cm² g). Com isso, para a continuidade do trabalho serão feitas as avaliações com o modelo Peng-Robinson.

4.2. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA.

A análise de sensibilidade paramétrica é uma importante ferramenta usada para compreensão do comportamento do sistema quando sujeito a distúrbios em suas variáveis independentes. A análise de sensibilidade pode ser realizada através de dois métodos: o método direto ou método perturbativo (SILVA, 2007 citado por SOUZA, 2015) e em ambos os métodos os resultados fornecem excelente concordância. O método direto consiste em variar um parâmetro e manter os demais fixo, observando o comportamento dessa variável e sua resposta ao longo de uma curva. Nesse sentido, para cada perturbação haverá a necessidade de se calcular ou medir a resposta do sistema, tornando esse procedimento bastante trabalhoso. O método

perturbativo apresenta a vantagem de fornecer resultados mais rápidos. Esses métodos são aplicados, principalmente, quando não há solução analítica do sistema de equações que rege o modelo (FARIAS, 2007 citado por SOUZA, 2015). O método pode ser simplificado da seguinte forma:

1. Determina-se o coeficiente de sensibilidade ($\delta R/\delta p$).
2. A partir de uma resposta inicial (R_0), estima-se a próxima resposta (R) para um intervalo de tempo 'p': $R = R_0 + \delta R \delta p \Delta p$

Para este trabalho serão feitas análises de sensibilidade com o método direto, sendo avaliadas a perda de MVC na corrente de incineração a partir da variação de das variáveis de entrada do processo: pressão, composição e vazão de água dos TC-01 A/B.

Existem diversas análises estatísticas para compreender as relações entre as variáveis. Algumas análises incluem: regressão linear que modela a relação entre uma variável dependente contínua e uma ou mais variáveis independentes. Análise de correlação como coeficiente de Spearman e o de Kendall, além da própria correlação linear (r), análise de variância, que compara as médias de 3 ou mais grupos e determina se há diferença entre eles, além da análise de Pareto que avalia as variáveis que têm maior impacto na solução do problema.

Neste estudo para identificar quais variáveis de entrada possuem maior impacto na redução da perda de MVC, serão feitas análises estatísticas com regressão linear dos dados e a análise visual de Pareto. Além disso, serão criadas equações de regressão para que possa ser feito o processo de otimização identificando o melhor ponto de operação possível na planta industrial.

4.3. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DAS VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NA TAXA DE RECUPERAÇÃO DE MVC.

O método direto foi adotado para a análise de sensibilidade, onde foi variado um parâmetro e mantido os demais constantes, de forma a observar o comportamento da resposta ao longo de uma curva. O simulador realizou sucessivas simulações de forma a gerar dados para a construção das curvas. O foco da análise de sensibilidade

foi observar o comportamento da taxa de recuperação do MVC em função das variáveis escolhidas, além de se conhecer a maneira como essas variáveis interferem na operação da área. Cabe ressaltar que estas perturbações ocorreram somente nas variáveis de entrada do simulador, não existindo resultados experimentais para esses diferentes cenários.

Para selecionar as variáveis foram levantados trabalhos de sistemas similares. De acordo com Fedak (2011), ele otimizou um sistema de recuperação de MVC similar ao estudado alterando as seguintes variáveis: área de troca térmica, pressão de operação e tipo de utilidades. Já num sistema de coluna de destilação (mesma base teórica de ponto de orvalho e separação por condições de equilíbrio), com composição similar, Oliveira (2004) optou por ajuste da composição de nitrogênio para alterar a pressão parcial do MVC na mistura e facilitar sua condensação. Pelas referências apresentadas, sabe-se que a área de troca térmica influencia diretamente na taxa de condensação, entretanto, esta não foi considerada na análise de sensibilidade devido ao custo de investimento de novos trocadores, já que o sistema avalia equipamentos instalados em campo. Para a consideração de troca do fluido refrigerante do TC-02 também não foi considerada, pois nesta planta industrial essa utilidade é usada em sistemas paralelos, o que dificultaria a troca. Por isso, as variáveis escolhidas para a análise de sensibilidade foram: pressão, composição e vazão da água de resfriamento do 1º estágio de condensação. Os parâmetros que apresentarem maior impacto no processo serão utilizados na etapa de otimização para desenvolver a função objetivo que correlaciona a resposta com todos os fatores envolvidos.

Foi feita a análise de sensibilidade para a taxa de recuperação considerando inicialmente a mudança em 10% das variáveis selecionadas e criado um Pareto para melhor visualização dos impactos na taxa de recuperação de MVC, representado na Figura 34.

Já as avaliações com maiores ranges das variáveis e as combinações feitas para as análises de sensibilidade estão descritas nas Tabelas 9, 10 e 11, e as variações foram feitas em relação às condições originais de operação da área, e os resultados representam o quanto em % foi condensado do MVC que já seria perdido para a incineração (% de recuperação).

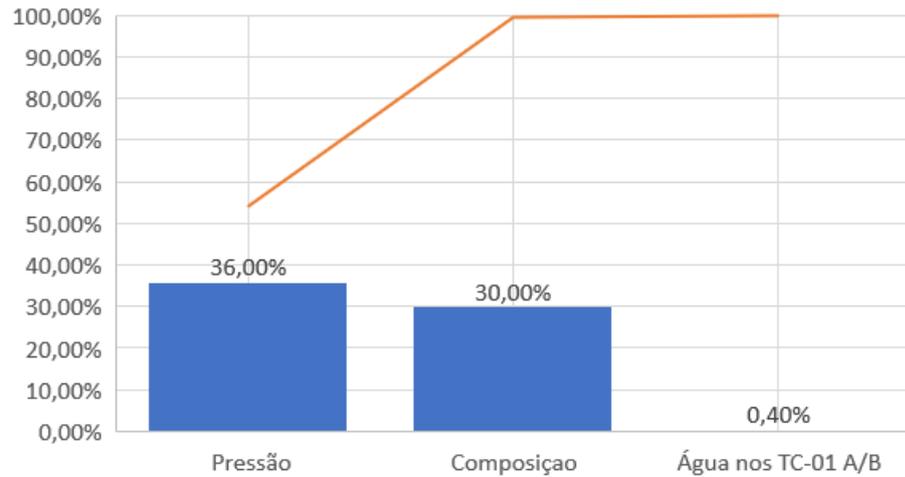


Figura 34: Influência na taxa de recuperação de MVC com 10% de alteração nas variáveis de processo pré-selecionadas.

Fonte: De autoria própria (2023).

Tabela 9: Resultados da simulação com modelo PG para análise de sensibilidade variando vazão de água nos cascos dos trocadores TC-01 A/B.

Δ vazão de água no TC-01 A/B X % de recuperação do MVC				
-10%	-20%	10%	20%	30%
-0,11%	-0,17%	0,20%	0,33%	0,42%

Fonte: De autoria própria (2023).

Tabela 10: Resultados da simulação com modelo PG para análise de sensibilidade variando pressão.

Δ Pressão X % de recuperação do MVC				
5%	10%	15%	25%	30%
19,83%	35,91%	48,91%	58,46%	60,70%

Fonte: De autoria própria (2023).

Tabela 11: Resultados da simulação com modelo PG para análise de sensibilidade variando composição de nitrogênio na corrente de entrada.

Δ composição X % de recuperação do MVC				
-10%	-5%	5%	10%	30%
20,19%	42,91%	-10,18%	-20,34%	-34,35%

Fonte: De autoria própria (2023).

Após as simulações em cada um dos cenários apresentados nas Tabelas 9, 10 e 11, os resultados encontrados estão representados na Figura 35.

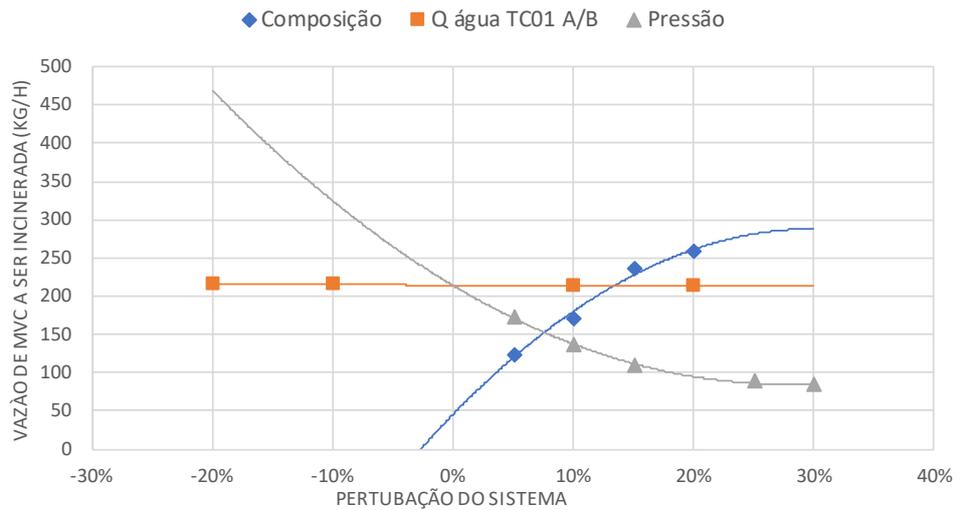


Figura 35: Resultados da vazão de MVC na corrente a ser incineradas após variações do Processo.

Fonte: De autoria própria (2023).

Percebe-se que tanto a composição como a pressão tiveram impactos significativos nos resultados de recuperação de MVC da corrente a ser incinerada, enquanto a mudança na vazão não gerou praticamente nenhuma alteração na taxa de recuperação. As explicações em mais detalhes estão no texto a seguir.

4.3.1. Pressão

A relação do aumento de pressão no sistema versus a vazão de MVC perdido para a incineração é inversamente proporcional, conforme pode ser observado na Figura 36.

A Equação (33) representa a correlação da pressão com a vazão perdida de MVC a partir da regressão dos dados.

$$\dot{m}_{\text{MVC perdido}} = 34,959 P^2 - 624,01 P + 2.869,5 \quad (33)$$

E coeficiente de determinação é R^2 : 0.9987.

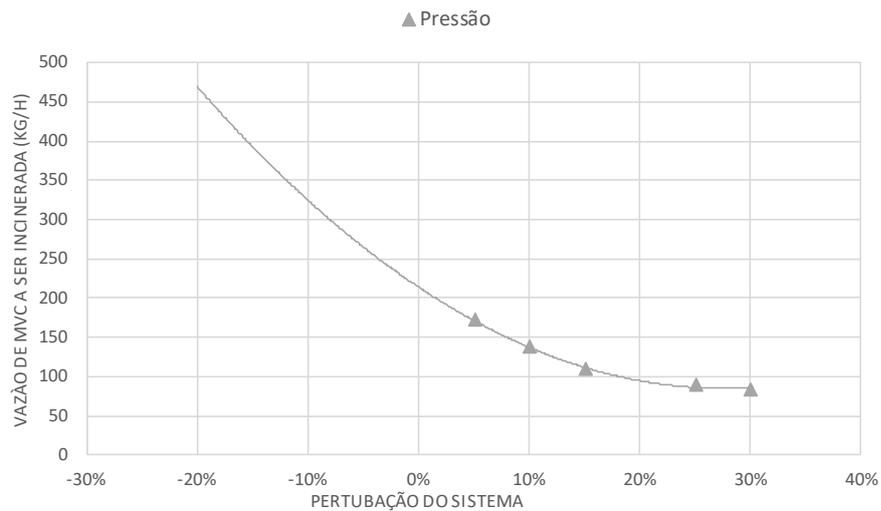


Figura 36: Resultados da vazão de MVC para a incineração após variações da pressão do sistema.

Fonte: De autoria própria (2023).

Esta relação pode ser explicada pela curva de saturação do MVC. Quanto maior a pressão em um volume fixo, que é o caso de estudo, maior a temperatura de equilíbrio para condensação (Figura 37). A seta vermelha representa o sentido de aumento da temperatura de equilíbrio com a mudança da pressão.

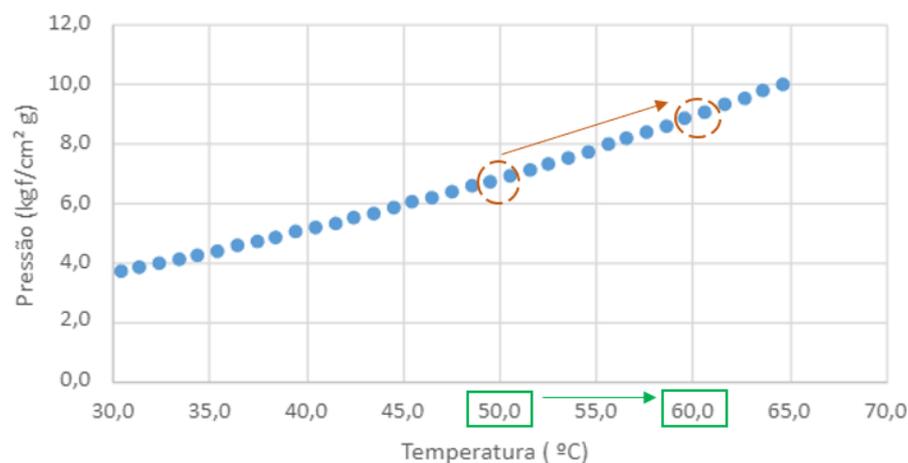


Figura 37 - Mudança do ponto de pressão de operação da área.

Fonte: De autoria própria (2023).

E quanto maior a temperatura mais facilmente o MVC condensa, isso porque as diferenças de temperaturas entre o lado frio e o lado quente nos trocadores de calor se tornarão maiores, elevando a troca de calor entre os fluidos (ver Figura 38 e Equação 26). Ou seja, para as mesmas condições de processo das utilidades e as mesmas estruturas instaladas dos equipamentos (não existe alteração na área de troca térmica dos trocadores), acarretará uma maior disponibilidade para troca térmica

porque haverá além da troca térmica por calor latente, uma folga de área para troca térmica por calor sensível, resfriando mais ainda a corrente de processo e melhorando a taxa de recuperação do MVC da fase vapor.

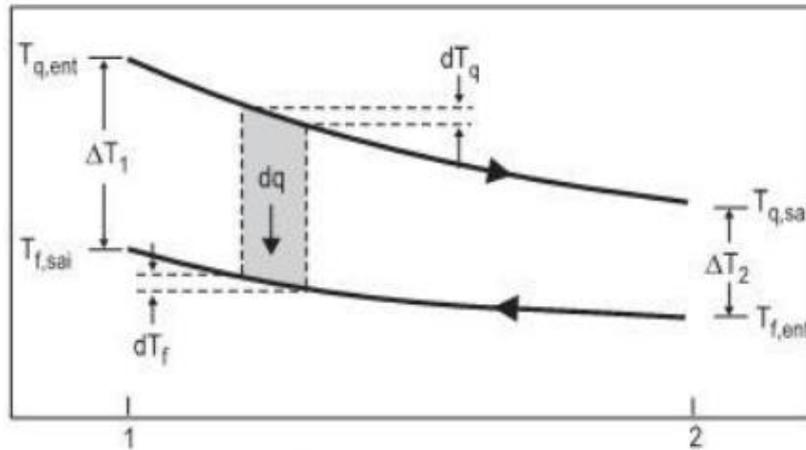


Figura 38: Exemplo da importância do ΔT para a troca de calor.

Fonte: INCROPERA et al (2008).

Correlacionando com a Equação (26), que representa a relação direta da diferença de temperatura na taxa de troca de calor.

$$\partial Q_{\text{quente}} = \dot{m}_{\text{quente}} \int_{\text{ent}}^{\text{sai}} \partial(\text{cp } T) \quad (34)$$

Para encontrar o valor mínimo da curva que representa a menor vazão de MVC perdido, foi adotado o método de ponto crítico, onde é encontrado o ponto mínimo, representada na Equação (35).

$$\dot{m}_{\text{MVC perdido}} = -\frac{\Delta}{4a} \quad (35)$$

Sendo Δ calculada pela Equação (36).

$$\Delta = b^2 + 4ac \quad (36)$$

Os parâmetros a, b e c foram coletadas da Equação (33): 34,959; 624,01 e 2.869,5 respectivamente e substituindo os valores nas Equações (35) e (36), foi encontrado o valor de 84,89 kg/cm² g, o que representaria um valor de 8,92 kg/h de perda de MVC.

4.3.2. Composição

Das variáveis analisadas, a mudança na composição ao alterar a quantidade de nitrogênio adicionado ao sistema mostrou-se a de maior impacto na taxa de condensação de MVC. A relação do aumento do nitrogênio no sistema versus a vazão de MVC perdido para a incineração é diretamente proporcional, conforme pode ser observado na Figura 39.

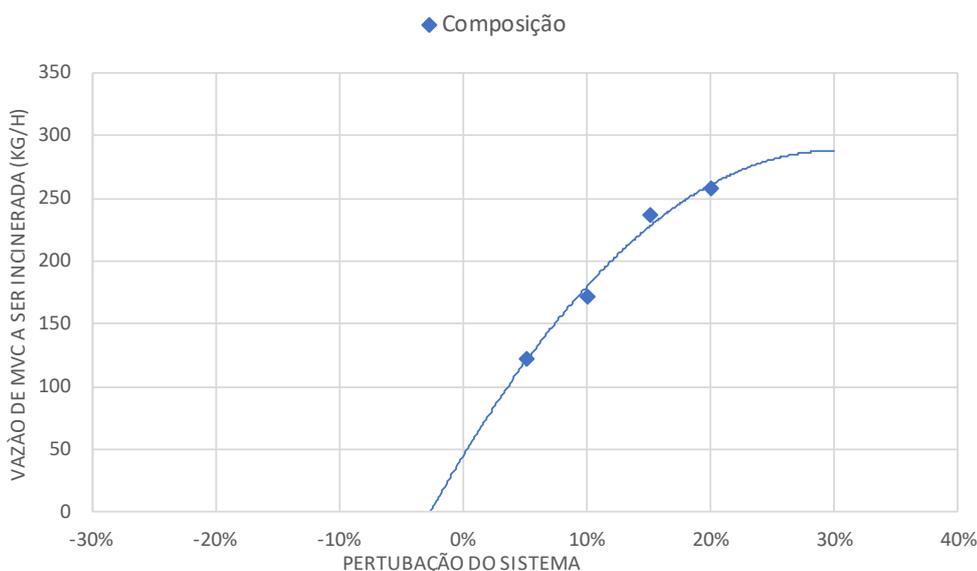


Figura 39: Resultados da vazão de MVC para a incineração após variações da composição do sistema.

Fonte: De autoria própria (2023).

A Equação (37) representa a correlação da composição (vazão) de N_2 com a vazão perdida de MVC a partir da regressão dos dados.

$$\dot{m}_{MVC\ perdid}o = 2 \times 10^{11} N_2^4 - 4000 N_2^3 + 3 \times 10^9 N_2^2 - 10^8 N_2 - 2 \times 10^6 \quad (37)$$

E coeficiente de determinação é R^2 : 1.

Para encontrar os menores valores possíveis de vazão de MVC para incineração, seriam necessários os valores raízes da equação, entretanto ao resolver a equação não existem raízes reais. Algumas conclusões podem ser tomadas:

1. Pela tendência da curva percebe-se que quanto maior a concentração de nitrogênio na corrente de entrada maior a perda de MVC, sendo considerada uma relação diretamente proporcional. Fisicamente pode ser

explicada pela mudança da pressão parcial do MVC na mistura e a relação com as condições de saturação do MVC. Com a menor concentração de nitrogênio na corrente de processo, a pressão parcial do MVC se torna maior, e assim como foi explicando anteriormente (item 4.3.1), o par pressão e temperatura se tornam maior, o que auxilia na condensação do MVC.

2. Como existe a presença dos outros gases incondensáveis na composição da corrente, que influencia tanto nas condições de equilíbrio, alterando a pressão parcial do MVC na mistura e conseqüentemente na mudança de fase como também no acionamento da válvula de controle de pressão existente na área para a despressurização desses incondensáveis. Ao abrir a válvula de controle há um efeito de transferência de massa causado por arraste de gotículas de MVC para a incineração.

Logo, o ideal seria reduzir ao máximo a concentração de nitrogênio para essa corrente de processo.

4.3.3. Vazão de água de resfriamento

A relação do aumento de vazão de água de resfriamento no casco dos trocadores de calor TC-01 A/B no sistema versus a vazão de MVC perdido para a incineração é praticamente constante, conforme pode ser observado na Figura 40.

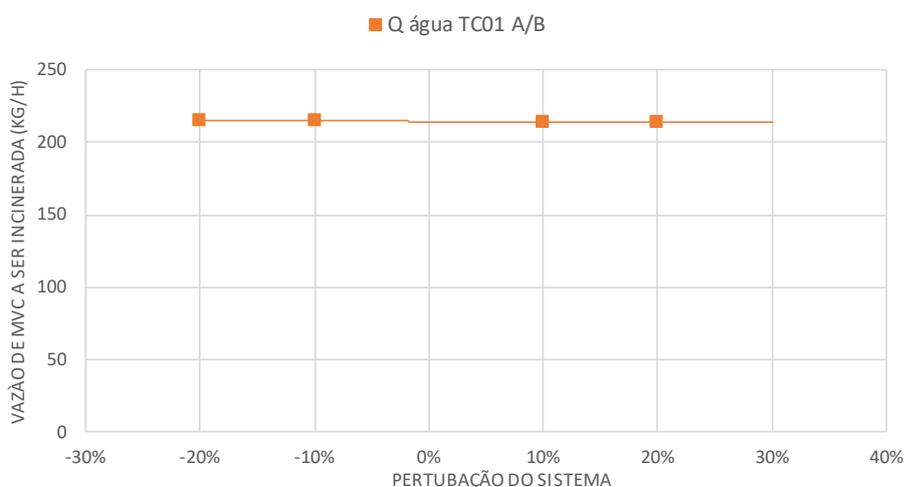


Figura 40: Resultados da vazão de MVC para a incineração após variações da vazão de água de resfriamento no casco dos trocadores TC-01 A/B.

Fonte: De autoria própria (2023).

A Equação (38) representa a correlação da vazão de água de resfriamento com a vazão perdida de MVC a partir da regressão dos dados.

$$\dot{m}_{MVC\ perduto} = -3 \times 10^{-9} Q^2 - 10^{-4} Q + 214,08 \quad (38)$$

E coeficiente de determinação é R^2 : 0,9905.

Para que fosse zerada a perda de MVC a vazão de água deveria ser aumentada para 250.985,7 m³/h. Este valor é muito elevado para a estrutura física montada, o que traria problemas de vibração nos equipamentos instalados podendo gerar problemas futuros de fragilização do material de construção, o que tornaria necessário investir na troca dos equipamentos instalados por outros com dimensionamento adequado para o novo cenário de vazão. E pela proporção da vazão, o estudo de viabilidade técnico e econômico (EVTE) provavelmente não apresentaria bons retornos para a realização do investimento.

Já em relação à vazão de água muito elevada, este efeito pode ser explicado pelo balanço de energia. A maior vazão de água para o trocador de calor disponibilizará mais energia do fluido frio para a troca térmica, conforme pode ser revisto na Equação 27, entretanto o calor disponibilizado possui uma parcela muito baixa no efeito do calor total trocado nos TC-01A/B, pois para condensar o MVC é necessário disponibilizar energia suficiente de calor latente que possui uma ordem de grandeza bem maior.

$$\partial Q_{frio} = \dot{m}_{frio} \int_{ent}^{sai} \partial(cp T) \quad (27)$$

Realizando a integração desta equação, considerando que a capacidade calorífica quase não varia com a temperatura, a equação se tornaria a (39) cujas temperaturas consideradas são as entrada e saída da utilidade:

$$Q_{frio} = \dot{m}_{frio} cp \Delta T \quad (39)$$

Por exemplo, ao elevar 30% da vazão de água disponibilizaria 30% de calor sensível a mais. Considerando os valores da Tabela 12 e substituindo na Equação (39) o calor sensível se torna 42.900 kJ/h.

Ou seja, o aumento de 9.900 kJ/h representa apenas 3,11% do calor de condensação do MVC (317.984 kJ/t), considerando a base de 1 t/h de MVC.

Tabela 12: Parâmetros considerados no cálculo de calor do fluido frio.

	Condição 1	Condição 2
\dot{m} água (t/h)	3,3	4,29
c_p (kJ/kg°C)	1	1
ΔT (°C)	10	10
Q_{frio} (kJ/h)	33.000	42.900

Fonte: De autoria própria (2023).

4.4. OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS SELECIONADAS E PROPOSTAS DE MODIFICAÇÕES NO PROCESSO.

Após as análises de sensibilidade foram selecionadas as variáveis composição e pressão para propostas de otimização de uma planta industrial.

4.4.1. MUDANÇA NA PRESSÃO DE CONTROLE DO SISTEMA

Conforme foi demonstrado na Figura 37, a pressão é uma variável que influenciou na taxa de recuperação do MVC. Como os equipamentos instalados possuem limite de pressão para operarem devido ao risco de ruptura dos materiais utilizados, será necessário avaliar se seria possível elevar a pressão da área sem trazer grandes mudanças à estrutura montada. Essa condição de máxima pressão operacional é denominada PMTA- Pressão máxima de trabalho admissível.

As informações de PMTA dos equipamentos foram catalogadas e possibilitou identificar que poderia ser elevada a pressão da área em 14% em relação à pressão de operação atual sem causar prejuízos aos equipamentos instalados. Foi então proposto a calibração das PSV's dos equipamentos.

A área de MVC recuperado possui uma malha controle de pressão com atuação direta. Logo, para realizar a proposta de aumento da pressão será necessário apenas ajustar o *setpoint* dessa malha.

Inicialmente foram simuladas as condições das 5 amostras com o Aspen plus e identificada qual a oportunidade de redução prevista de MVC na corrente de saída para o incinerador. Como não será necessário investimento para iniciar a mudança, foi proposto plano de teste com ajustes em etapas da pressão para validação do

comportamento das variáveis durante o período. O teste foi iniciado após alteração da pressão de atuação das PSV's dos equipamentos. Os resultados estão apresentados a seguir.

4.4.1.1. Resultados da simulação com ajuste da Pressão

Com a composição das 5 amostras da corrente de entrada e suas vazões respectivas foram feitas simulações com o ajuste de 14% da pressão da área e foram encontrados os resultados das vazões de MVC perdido, representados na Figura 41 onde é possível identificar tanto a provável redução da perda como algumas diferenças entre os valores simulados e os reais.

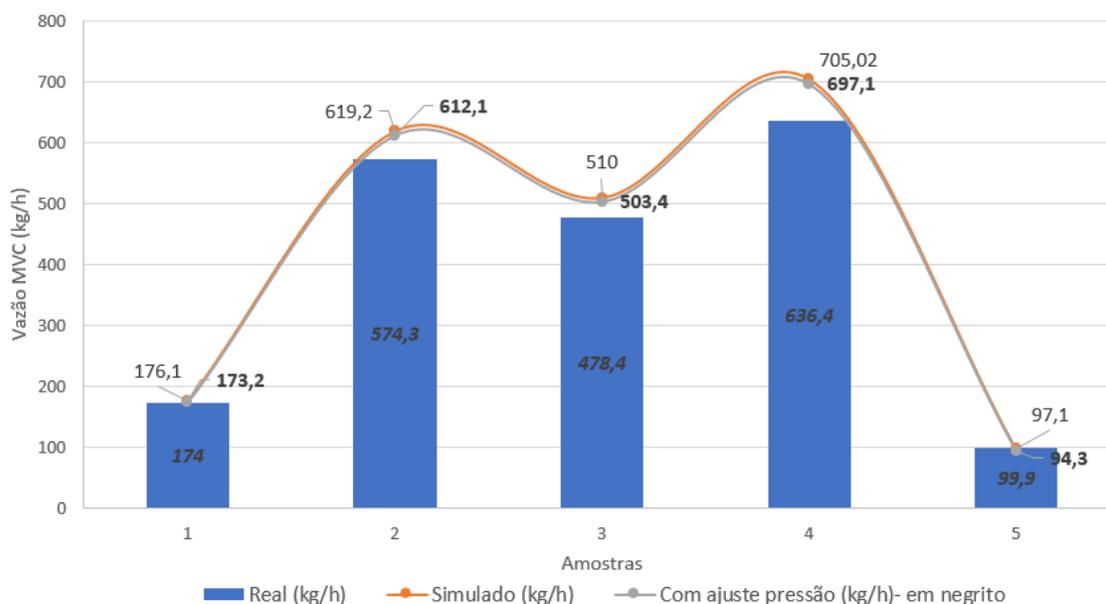


Figura 41: Vazão de MVC na corrente de saída para a incineração após alteração da pressão de operação.

Fonte: De autoria própria (2023).

A Figura 41 apresenta 3 condições:

1. Os valores reais da planta advindo das coletas de amostras;
2. Os valores simulados nas condições originais e que validaram o modelo Peng-Robinson como modelo adequado para representar os dados da planta industrial;
3. Os resultados das simulações após aumento da pressão em 14%.

De forma resumida os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Vazões de MVC não recuperado para incineração.

AMOSTRAS	REAL (kg/h)*	PENG- ROBINSON	
		Simulado (kg/h)	Com ajuste pressão (kg/h)
1	174	176,1	173,2
2	574,3	619,2	612,1
3	478,4	510	503,4
4	636,4	705,02	697,1
5	99,9	97,1	94,3

Fonte: De autoria própria (2023).

*Valores estão aproximados do real devido confidencialidade dos dados.

Tomando como base os valores reais, após ajuste da pressão da área, as vazões de MVC não recuperado seriam afetadas da seguinte maneira (ver Tabela 14):

Tabela 14: Resultados das diferenças em percentagem das vazões de MVC (Real X Simulado).

AMOSTRAS	% DE REDUÇÃO	REAL (kg/h)	COM AJUSTE PRESSÃO (kg/h)
1	-0,5%	174	173,2
2	6,6%	574,3	612,1
3	5,2%	478,4	503,4
4	9,5%	636,4	697,1
5	-5,6%	99,9	94,3

Fonte: De autoria própria (2023).

Para as amostras 2, 3 e 4 os valores estão maiores devido à maior concentração de inertes que afeta a pressão de equilíbrio do MVC e conseqüentemente afeta a taxa de condensação deste na corrente, conforme explicado para a Figura 35. Por isso, mesmo com os resultados de vazões maiores, é possível afirmar que na prática haverá a redução da perda de MVC, pois com a maior pressão, tanto a válvula de controle diminuirá a frequência de aberturas (despressurização) reduzindo o arraste, como também irá garantir uma pressão parcial do MVC mais alta do que a original, o que eleva eficiência de troca térmica com as atuais utilidades já que não é necessária uma menor temperatura para condensação.

Já ao comparar os resultados entre os valores simulados, com a condição da pressão original e após ajuste de 14%, é possível identificar que existe uma maior recuperação do MVC (ver Tabela 15).

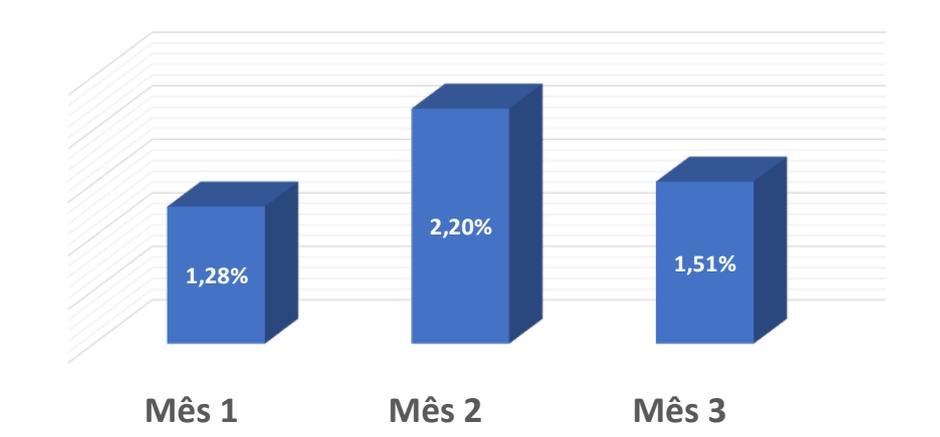
Tabela 15: Resultados das diferenças em percentagem das vazões de MVC (Simulados).

AMOSTRAS	% DE REDUÇÃO	SIMULADO (kg/h)	SIMULADO COM AJUSTE PRESSÃO (kg/h)
1	-1,6%	176,1	173,2
2	-1,1%	619,2	612,1
3	-1,3%	510	503,4
4	-1,1%	705,02	697,1
5	-2,9%	97,1	94,3

Fonte: De autoria própria (2023).

4.4.1.2. Resultados de CO₂ equivalente após ajuste da Pressão na área industrial

Com a proposta de ganho simulada foi realizado um plano de teste na área industrial para o ajuste da pressão de operação da área. Após 3 meses foram validados os resultados financeiros e ambientais a partir do indicador interno de uso de MVC para produção de PVC, os resultados estão apresentados na Figura 42.

**Figura 42:** Resultado da quantidade reduzida de perda de MVC para a incineração ao longo meses.

Fonte: De autoria própria (2023).

O aumento da taxa de recuperação de MVC ocorreu de forma consistente ao longo dos meses e foi possível reduzir a emissão de 13t de CO₂equivalente com a redução da queima de gás natural utilizado no incinerador durante o período de 3 meses.

Para melhor entendimento dessa quantidade calculada, as equações (40) a (43) mostram o passo a passo. O calor necessário para queima do MVC é igual ao

calor de queima do gás natural, e o calor liberado de combustão do MVC é quantidade de MVC recuperado multiplicado pelo seu poder calorífico inferior (PCI).

$$Q_{\text{combustão do MVC}} = Q_{\text{queima do gás natural}} \quad (40)$$

$$Q_{\text{combustão do MVC}} = PCI * \dot{m} \quad (41)$$

Sendo:

PCI- poder calorífico inferior (GJ/t de MVC)

\dot{m} - vazão mássica de MVC recuperado em t/h.

Consequentemente, igualando as Equações (40) e (41) é possível calcular o calor necessário para a queima e depois, a partir do poder calorífico inferior do gás natural, encontrar a quantidade necessária de gás para a queima (ver equação 42).

$$Q_{\text{queima do gás natural}} = PCI * \dot{m} \quad (42)$$

Com a conversão é possível calcular essa quantidade de CO₂equivalente. (Ver equação 43).

$$CO_{2 \text{ equivalente}} = \dot{m} * 2.26 \text{ t de } CO_2 / \text{ t gás natural} \quad (43)$$

Considerando o valor médio da recuperação do MVC durante esses 3 meses, por ano seria possível reduzir até 53 t de CO₂equivalente.

4.4.1.3. Validação dos resultados: simulador X nova condição de operação

Após os testes, a planta passou a operar com a nova condição de pressão proposta por este trabalho, evidenciando a importância da ferramenta simulador para tomadas de decisões estratégicas para o negócio. Com isso, foram coletadas mais 3 amostras da corrente de entrada da área e da corrente de saída respectivamente e realizadas novas simulações com o modelo Peng-Robinson. Os resultados mantêm a similaridade conforme pode ser visto tanto na Figura 43 como na Tabela 16, atestando que a simulação consegue corresponder à condição de planta atual.

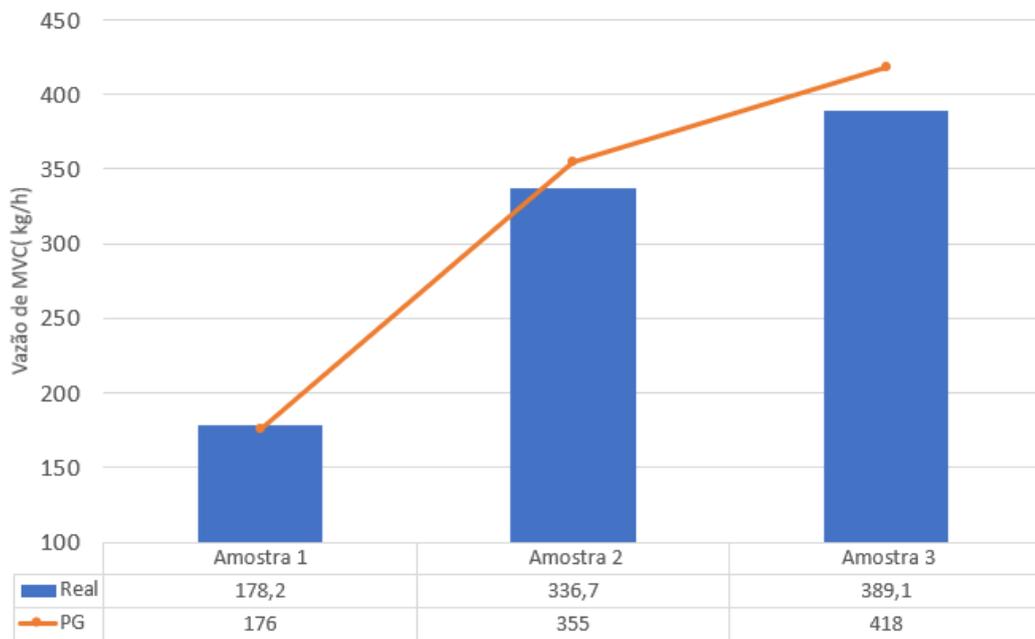


Figura 43: Resultados de vazão de MVC não recuperado real X simulado.

Fonte: De autoria própria (2023).

Tabela 16: Resultados da similaridade da vazão de MVC não recuperado real X simulado.

AMOSTRAS	SIMILARIDADE
1	98,8%
2	94,8%
3	93,1%

Fonte: De autoria própria (2023).

4.4.2. Mudança na composição da corrente de entrada

Como citado anteriormente, a concentração de inertes na corrente de entrada da planta sofre mudanças a partir das condições de operação da planta, pois existe alinhamento de uma corrente de nitrogênio para a área de MVC recuperado de forma intermitente. Esse nitrogênio é uma quantidade fixa adicionada no início da batelada e que é retirada ao longo do ciclo reacional, o que faz com que a concentração de MVC nesta corrente se torne maior no final da batelada devido à menor quantidade de nitrogênio. Esta corrente é direcionada para o sistema de recuperação de MVC e a proposta é que inicialmente essa corrente de processo seja alinhada para outro sistema, o que reduzirá a quantidade de nitrogênio que circula na área e conseqüentemente diminuirá a frequência de despressurização da malha de controle de pressão e o arraste de MVC para a incineração, ver Figura 44.

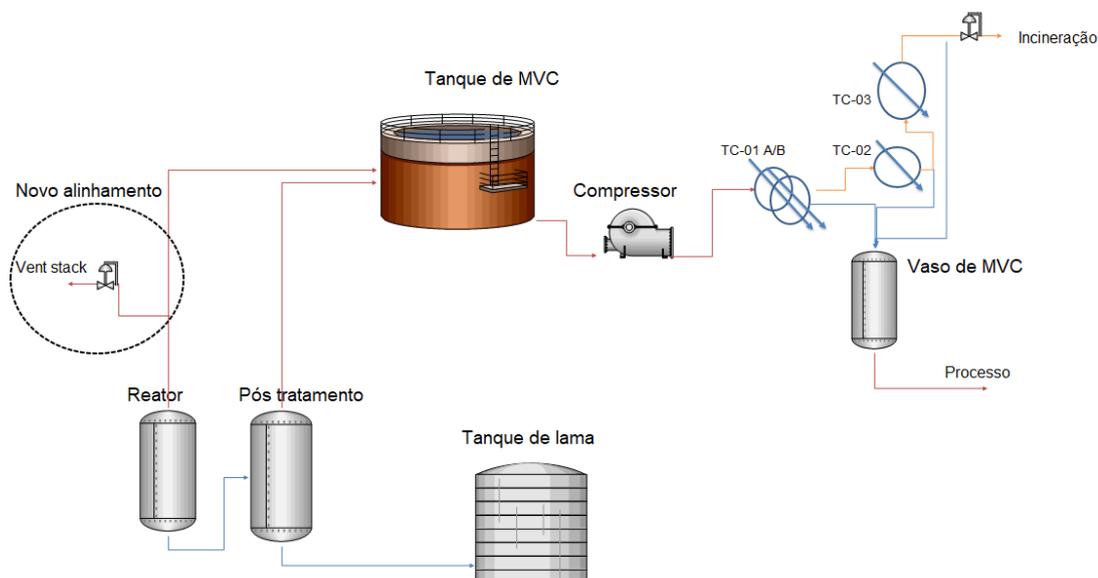


Figura 44: Representação simplificada da proposta de novo direcionamento da purga de nitrogênio.

Fonte: De autoria própria (2023).

A proposta é que 20% da quantidade de nitrogênio adicionado ao reator, no início da purga, seja direcionada para um *vent* com descarga para local seguro, conseqüentemente 80% da quantidade de nitrogênio adicionado ao reator seria encaminhada para a área de MVC recuperado. O valor selecionado de 20% é devido ao cenário de segurança de processo que envolve esta mudança, já que este nitrogênio pode conter traços de MVC e não é ideal perder esse produto no *vent* ao invés de recuperá-lo no sistema estudado de trocadores de calor.

Para que seja implementada esta mudança será necessário amadurecer o projeto a partir de um estudo de viabilidade técnica e econômica.

4.4.2.1. Resultados da simulação após mudança da composição

Após validação da nova condição operacional de pressão, foram ajustadas as concentrações de nitrogênio nas 3 amostras da corrente de entrada no simulador, com redução de 20% de nitrogênio e encontrados os resultados a seguir na Figura 45.

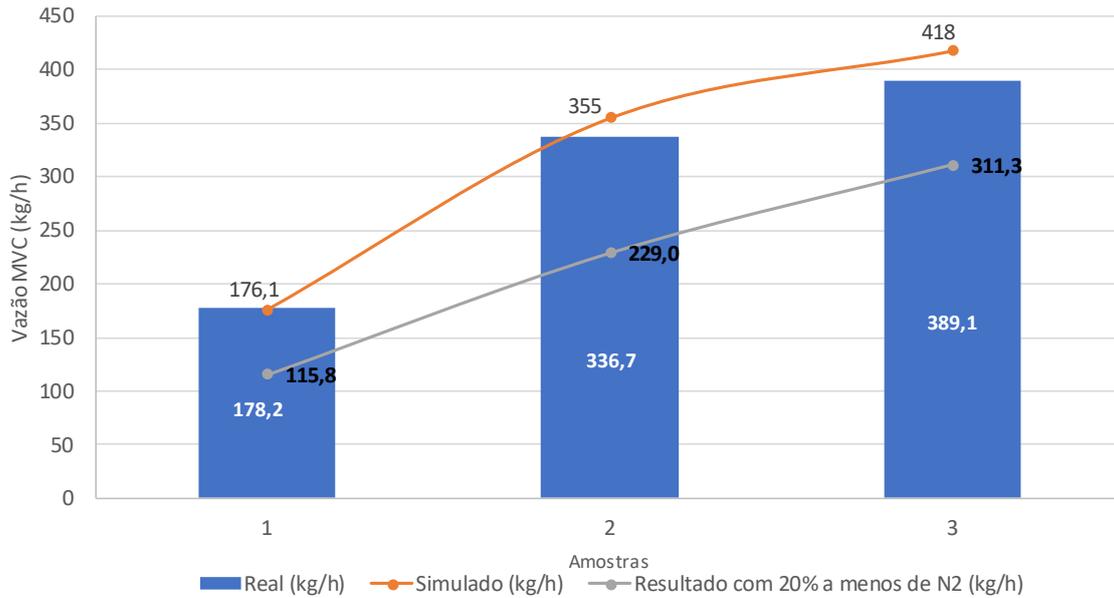


Figura 45: Resultados da simulação da redução de nitrogênio para área de recuperação de MVC impactando positivamente na taxa de recuperação do monômero na corrente de saída para a incineração.

Fonte: De autoria própria (2023).

A Figura 45 apresenta 3 condições:

1. Os valores reais da planta advindo das coletas de amostras;
2. Os resultados da simulação para as condições de composição igual às amostras reais, antes do ajuste.
3. Os resultados das simulações após redução de 20% do N₂ nas composições das vazões de entrada.

De forma resumida os resultados estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Vazões de MVC não recuperado para incineração.

Amostras	% de Redução	Simulado (kg/h)	Resultado com 20% a menos de N ₂ (kg/h)
1	178,2	176,1	115,8
2	336,7	355	229,0
3	389,1	418	311,3

Fonte: De autoria própria (2023).

A taxa de recuperação das vazões de MVC não recuperado em relação aos valores reais estão representadas na Tabela 18:

Tabela 18: Resultados das diferenças em percentagem das vazões de MVC (Real X Simulado).

Amostras	% de Redução	Simulado (kg/h)	Resultado com 20% a menos de N ₂ (kg/h)
1	35,0%	178,2	115,8
2	32,0%	336,7	229,0
3	20,0%	389,1	311,3

Fonte: De autoria própria (2023).

Já ao comparar os resultados entre os valores simulados antes e depois do ajuste da composição de N₂, é possível identificar que existe uma maior recuperação do MVC (ver Tabela19).

Tabela 19: Resultados das diferenças em percentagem das vazões de MVC (Simulados).

Amostras	% de Redução	Simulado (kg/h)	Resultado com 20% a menos de N ₂ (kg/h)
1	34,2%	176,1	115,8
2	35,5%	355	229,0
3	25,5%	418	311,3

Fonte: De autoria própria (2023).

A decisão de reduzir a quantidade de nitrogênio na corrente de entrada foi baseada na análise de sensibilidade, e pode ser explicada pelo efeito na taxa de condensação do MVC ao alterar a pressão parcial deste na mistura, tornando-a mais alta, o que eleva eficiência de troca térmica dos atuais trocadores e suas utilidades já que não é necessário uma menor temperatura para condensação (ver Figura 35).

4.4.2.2. Resultados esperados de CO₂ equivalente após ajuste da composição

Com a proposta de ajuste de nitrogênio espera-se capturar 1.080t de CO₂ equivalente por ano. Assim como explicado no item 4.4.1.2, a mesma base de cálculo foi adotada para a quantificação, sendo considerada a vazão média de 82,6kg/h de MVC recuperado da corrente a ser incinerada. Como a avaliação é preliminar, é recomendado um estudo de viabilidade técnica e econômica (EVTE) desta proposta, já que deverão ser feitos investimentos além da avaliação de segurança de processo.

4.5. AVALIAÇÃO ECONÔMICA DAS OTIMIZAÇÕES SUGERIDAS.

Além das reduções do impacto ambiental outro item importante para a validação deste trabalho é o impacto financeiro proposto pelas otimizações. A maior recuperação do MVC reduzirá o custo de compra desta matéria prima, que acaba sendo reutilizada dentro do processo produtivo de PVC.

4.5.1. MUDANÇA NA PRESSÃO

Inicialmente, quando foi proposta a mudança da pressão tomando como base a avaliação dos resultados de recuperação do MVC encontrados na simulação das 5 amostras coletadas na planta industrial com o ajuste da pressão de operação, a taxa média de recuperação do MVC seria de 5,5 kg/h (ver Tabela 20), o que representaria um valor aproximado de R\$110 mil/ano (ver Equação 44).

Tabela 20: Redução da perda de MVC para incineração após ajuste da pressão.

AMOSTRAS	Δ DE REDUÇÃO (kg/h)- SIMULADOS*
1	2,9
2	7,1
3	6,6
4	7,9
5	2,8
MÉDIA (KG/H)	5,5

Fonte: De autoria própria (2023).

*Valores advindos da diferença entre os resultados simulados antes e depois do ajuste de pressão.

$$\text{Captura financeira (R\$)} = 8100h (\text{ano}) \times \text{Quantidade de MVC}_{\text{recuperado}} (t/h) \times \text{Preço do MVC (R\$/t)} \quad (44)$$

Após a implantação da mudança, o valor real de captura financeira foi de R\$ 18.900 em 3 meses (Tabela 21).

Como as concentrações e vazões de entrada da área industrial variam, a taxa de recuperação do MVC também não é constante. Por isso, foi considerado o valor médio de recuperação de MVC dos três meses do plano de teste e anualizado o valor a partir do custo de compra desta matéria prima, o que corresponde R\$ 75.600/ano.

Tabela 21: Resultados reais financeiros após ajuste da pressão.

MÊS	Δ DE REDUÇÃO (T DE MVC)	R\$
1	2,3	R\$ 5.760,00
2	3,2	R\$ 8.100,00
3	2,0	R\$ 5.040,00
		R\$ 18.900,00

Fonte: De autoria própria (2023).

Como as concentrações e vazões de entrada da área industrial variam, a taxa de recuperação do MVC também não é constante. Por isso, foi considerado o valor médio de recuperação de MVC dos três meses do plano de teste e anualizado o valor a partir do custo de compra desta matéria prima, o que corresponde R\$ 75.600/ano.

4.5.2. MUDANÇA NA COMPOSIÇÃO

Assim como foi feito para a mudança de pressão, foi calculada a taxa média de recuperação do MVC com a proposta de mudança de composição na entrada da área. A redução média encontrada no simulador foi de 82,6 kg/h (ver Tabela 22), o que representaria um valor aproximado de R\$1,6 milhões por ano.

Tabela 22: Redução da perda de MVC para incineração após ajuste da composição

AMOSTRAS	% DE REDUÇÃO	SIMULADO (kg/h)
1	34,2%	62,4
2	35,5%	107,7
3	25,5%	77,8
	Média (kg/h)	82,6

Fonte: De autoria própria (2023).

Como a avaliação é preliminar, é recomendado um estudo de viabilidade técnica e econômica (EVTE) desta proposta, já que deverão ser feitos investimentos com a compra de novas válvulas automáticas, avaliação de tubulações e alinhamentos além da mudança de configuração de lógica.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho propôs aumentar a taxa de recuperação do monocloreto de vinila em uma corrente de processo, cuja a maior parte da sua composição é ar atmosférico e nitrogênio, a partir do entendimento teórico dos fenômenos físicos e químicos da área industrial, o que possibilitou o desenvolvimento da simulação deste processo no Aspen Plus. Com isso, foi possível avaliar as influências das variáveis de processos para elevar a recuperação do MVC, o que reduziu o impacto ambiental a partir da menor queima do gás natural utilizado para incinerá-lo, e também com a diminuição de emissões fugitivas deste produto no sistema devido à menor concentração de MVC na corrente a ser direcionada à área industrial de queima.

Outra melhoria entregue por este trabalho foi o desenvolvimento de uma simulação do processo que possibilita um acompanhamento das variáveis de forma mais robusta, o que possibilitou o melhor entendimento da dinâmica operacional e consequentemente proporcionou tomadas de decisões assertivas para o negócio o que trouxe ganhos tanto financeiros como ambientais.

Aliar o conhecimento teórico de engenharia e aplicar este conhecimento com uma ferramenta automática como os simuladores de processo, possibilita elevar a competitividade das empresas e traz uma visão da importância da tecnologia no dia a dia industrial. Este trabalho, que pode ser replicado para unidades industriais que operem com sistemas de recuperação com trocadores de calor em série, converge para o momento atual de desenvolvimento da indústria 4.0. Resultados de simulações podem ser usados inclusive para melhorar controles e lógicas operacionais e criar banco de dados de variáveis de processo indiretas (que não possuem instrumentação para medição no processo) que pode ser utilizado para novas análises com sistemas complementares de avaliações como Python e ferramentas estatísticas. Um exemplo prático pode ser visto no trabalho desenvolvido por Santos (2022), que criou um modelo *machine learning* de um trocador de calor tipo placa via modelo gerado no Aspen e otimizou a vazão do fluido refrigerante elevando a competitividade da fábrica no qual este sistema estava instalado.

O estudo de caso foi uma unidade de recuperação de MVC de uma corrente gasosa. A metodologia incluiu as etapas de validação do modelo termodinâmico e da

simulação. Para o modelo termodinâmico foram realizadas pesquisas de trabalhos científicos que tivessem avaliado sistemas similares e que apresentaram bons resultados. Em relação à validação da simulação, inicialmente foi proposta a comparação dos resultados simulados e dados de projeto. Entretanto devido às premissas inadequadas adotadas para os projetos dos trocadores não foi possível realizar as conciliações dos resultados. Sendo assim, foi proposto validar a simulação a partir dos resultados encontrados no simulador adotando as geometrias instaladas dos equipamentos em campo e valores de composição, pressão e temperatura reais versus valores reais de composição da corrente de saída para a incineração coletadas na área industrial.

Para os modelos termodinâmicos foram consideradas duas equações de estado para teste: Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong. A escolha destes modelos se baseara em estudos científicos de sistemas similares onde tiveram uma boa representatividade do sistema real, além disso, foi confrontado com o material desenvolvido pelo Carlson (1996) que orienta o uso destes modelos para sistemas com componentes polares na fase vapor.

As equações de estado se mostraram bastante representativas, havendo concordância com os dados reais e os dados simulados, atestando que tanto os modelos termodinâmicos PR e SRK são adequados. Como os resultados encontrados com modelo Peng-Robinson apresentou maior similaridade com os resultados reais, este foi selecionado.

Por fim, foram propostas melhorias ao sistema a partir dos resultados encontrados no simulador de processo que permitiu quantificar a taxa de recuperação do MVC, trazendo mais robustez na tomada de decisão de iniciar um plano de teste na planta industrial, que após poucos meses, obteve capturas ambientais e econômicas. A melhoria implantada foi a elevação da pressão de operação da área, que facilitou o processo de condensação do MVC.

6. PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

É recomendado realizar estudo técnico e econômico para avaliar a melhoria proposta de redirecionamento da vazão inicial de purga de nitrogênio das bateladas para *vent stack* e toda alteração de infraestrutura para alteração de lógicas, válvulas e tubulações.

Além disso, com a elevação de pressão da área, a temperatura será incrementada o que favorece a auto polimerização do MVC e por isso deverá ser feito o acompanhamento da dosagem de produto antipolimerizante já adotado pela unidade industrial, de forma a comprovar se a concentração deste produto na corrente de processo necessitará ser ajustada para garantir o controle do pH da área.

Referências

A história do plástico. **Movimento plástico transforma**, 2020. Disponível em: <http://www.plasticotransforma.com.br/invencoes-do-plastico-na-historia>. Acesso em: 06 maio 2018.

Air Emissions Factors and Quantification. EPA- United States Environmental Protection Agency. Protocolo Caldeira/Forno: EPA AP-42, 5ª ed. Capítulo 1, Seção 1.1, 1.3, 1.4 e 1.5.

ALHARTHI, M.A.A.; **Dynamics and control of reactive distillation process for monomer synthesis of polycarbonate plants**. Orientador: Tomas B. Co. 2014. 137 f. Tese (Doutorado em filosofia em engenharia química) - Michigan Technological University, Michigan, 2014.

DOI. Disponível em: <https://doi.org/10.37099/mtu.dc.ets/929>. Acessado em: 12 set. 2018.

Arquitetura e Construção. Instituto Brasileiro de PVC. Disponível em: <https://pvc.org.br/arquitetura-e-construcao/>. Acesso em: 06 fev. 2023

A Review of Human Carcinogens: Part F: Chemical Agents and Related Occupations. International Agency for Research on Cancer (IARC). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogens Risks to Humans; Vol.100 F do Lyon, 2012, p. 451–478.

DOI: 10.1016/s1470-2045(09)70358-4.

AZARI, Rezazadeh M. et al. **Exploring a new method for the biological monitoring of plastic workers exposed to the vinyl chloride monomer**. Universidade da Califórnia Santa Barbara. Set. 2015.

DOI:10.1177/0748233715596663

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL – BNDES. Departamento de Bens de Consumo e Serviços do BNDES. **Setor de fibras sintéticas e suprimento de intermediários petroquímicos**. Rio de Janeiro, n. 20, p. 77-126, set. 2004.

BOHORQUEZ, Washington O. I.. Aula 23 – Trocadores de Calor. **Material utilizado no curso de Engenharia de Produção e Mecânica- UFJF**. Disponível em: https://www.ufjf.br/washington_irrazabal/files/2014/05/Aula-23_Trocadores-de-Calor.pdf . Acesso em: 18 abr. 2023.

BRASIL, Nilo Indio do. **Introdução à engenharia Química**. 3ª edição, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2011.

BRITO, R. P.; **Processo de Destilação Extrativa; Modelagem Dinâmica, Simulação e Avaliação de Nova Configuração**. Orientadora: Maria Regina Wolf Maciel. 1997. 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -FEQ/UNICAMP, Campinas, SP, 1997. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1585909>. Acessado em: 12 set. 2018.

BRONDANI, Láuren B. **Modelagem e simulação de destilação extrativa para recuperação de benzeno**. Orientador: Rafael de Pelegrini Soares. 2013. 103f. Dissertação de mestrado (Universidade federal do Rio Grande do Sul), Porto Alegre, RS. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/87339/000909585.pdf;jsessionid=09549D3B817459ED7C27CBE9B4E9E227?sequence=1>. Acesso em 30 abr. 2022.

CANELAS, L. R.S A.; **Evolução da importância econômica da indústria de petróleo e gás natural no Brasil: contribuição a variáveis macroeconômicas**. Orientadores: Maurício Cardoso Arouca e Giovani Vitória Machado. 2007. 131f. Dissertação (Mestrado)-Ciência em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: http://www.ppe.ufrj.br/images/publica%C3%A7%C3%B5es/mestrado/Andr%C3%A9_Lu%C3%ADs_de_Souza_Canelas.pdf. Acesso em: 21 jul. 2018.

CARL G. Bertram Badger America. **Minimizing emissions from vinyl chloride plants- Available and future pollution control systems, though expensive, are required by law to protect the worker and his environment**. Environmental Science & Technology, Vol. 11, Nº 9, set. 1977. Inc. Tampa, Fla. 33622. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es60132a014>. Acesso em: 21 mar. 2022.

CARLSON, Eric C.. **Don't Gamble with Physical Properties for Simulations**. Chemical engineering progress. 1996, Pages 35- 46. Disponível em: <http://www.cchem.berkeley.edu/cbe150b/docs/VLE/Guidelines.pdf>. Acesso em: 10 maio 2023.

CARMO, Paulo; RIBEIRO, Ana M.; LEE U-Hwang; CHO Kyung Ho; RODRIGUES, Alírio E.; CHANG, Jong-San; FERREIRA, Alexandre. **Adsorptive processes for the recovery of VCM emissions using an environmentally friendly MIL-100(Fe) MOF**. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 352, 2023, 112510, ISSN 1387-1811.

DOI. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112510>. Acesso em: 01 maio 2023.

CARMO, Paulo; RIBEIRO Ana M.; RODRIGUES, Alírio E. e FERREIRA, Alexandre. **Bulk recovery and purification of vinyl chloride/nitrogen mixtures by MT-TPVSA using activated carbon carbotech DGK**. ELSEVIER Vol. 562, Nov. 2022, N.113547.

CARMO, Paulo; RIBEIRO Ana M.; RODRIGUES, Alírio E. e FERREIRA, Alexandre. **Recovery of vinyl chloride from by-streams of polyvinylchloride production by TPSA in a multitubular adsorber**. Aiche Journal. 2020, v. 66, p. 5.

DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.16899>.

CASTRO, R. V.; PEREIRA, F. V. P.; FREITAS, N. P.. **Inventário de gases de efeito estufa para fundições de aço**. Sistemas & Gestão, Vol. 13, No. 1, 2018, pp. 55-67.

DOI: 10.20985/1980-5160.2018.v13n1.1180

EDGAR, T.F.; HIMMELBLAU, D.M.; LASDON, L.S. **Optimization of Chemical Process**. 2 ed. New York: McGraw-Hill, 2001. p. 651.

ESQUIVEL, Larissa dos S. de O.; SOUZA, Marianna R. S. de; GÓIS, Luiz M. N. de. **Dimensionamento de vaso separador flash vertical**. Universidade Salvador, Salvador Bahia. 2022. Disponível em: https://repositorio.animaeducacao.com.br/bitstream/ANIMA/32528/1/20222_%20EQU_LSE_%20MRS.pdf. Acesso em: 04 maio 2023.

FARIAS, Silvana S. de; SIQUEIRA, Sônia M. C.; CRISTINO Jéssica H. S.; ROCHA, Jefferson M. da. BIOPOLÍMEROS: UMA ALTERNATIVA PARA PROMOÇÃO DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. **Revista Geonorte**. Ed. Especial 5, v.7, n.26, p.61-77, 2016. (ISSN 2237-1419).

FARID, Benyahia e FADWAY T. Eljack. Multi-Objective Optimization for Operational Excellence. **ELSEVIER**, 2010, pag. 389. 2nd Annual Gas processing Symposium.

FEDAK, Anton. **Estudo e Otimização do Processo de Condensação do Cloreto de Vinilo**. Orientadores: Francisco Avelino da Silva Freitas e Arnaldo José Carvalho Tomás. 2011, 110 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade de Aveiro, Departamento de Química, Aveiro, Portugal, 2011. Disponível em: <https://ria.ua.pt/bitstream/10773/7332/1/1.%20Capa%20da%20Tese.pdf>. Acesso em: 03 maio 2023.

FEDELI U.; GIRARDI P.; GARDIMAN G.; et al. Mortality from liver angiosarcoma, hepatocellular carcinoma, and cirrhosis among vinyl chloride workers. **Am J Indus Med**. 2019; 62(1):14–20.

DOI. <https://doi.org/10.1002/ajim.22922>.

FERNANDES, S. Silvio; DIACENCO, A. Adriana. **Origem do PVC e seu processo de transformação**. FEPI- Centro Universitário de Itajubá. Disponível em: www.fepi.br/revista/index.php/revista/article/viewFile/372/246. Acesso em: 06 maio 2018.

FERREIRA, Rodrigo S.; GÓIS; Luis M. N.. **TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DO PVC**. Revista CIATEC – UPF, vol.5 (1), p.p.12-26, 2013.

FIGUEIREDO, Renato P. **Modelagem e otimização da coluna de separação cloropreno-dicloroetano: Um estudo de caso industrial**. Orientadores: Romildo Pereira Brito e Antonio Carlos Brandão de Araújo. 2009, 124 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade de Campina Grande, PPGEQ, Alagoas, 2009. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/1186>. Acesso em: 03 maio 2023.

FILHO, Guenther C. K.. Transferência De Calor. **Material utilizado no curso de transferência de calor- Universidade São Paulo - USP**. Material do Power Point. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1635049/mod_resource/content/1/cap11.pdf Acesso em: 18 abr. 2023.

GANGHIS, Diógenes. Trocadores de calor. **Material utilizado no curso CEFET- Bahia**. Disponível em: <https://www.slideshare.net/charleslimadesouza/apostila-de-trocadores-de-calor-52545796>. Acesso em: 06 set. 2022.

GOMES, Leonardo C.. **Economic and financial analysis of a green poly(vinyl chloride) investment project**. Dissertação: (Dissertação para título de engenharia química) Universidade Tecnológica Federal do Paraná e Escola Superior de Tecnologia e Instituto Politécnico de Bragança. Orientadores: António José Gonçalves Fernandes e Giane Gonçalves Lenzi. Bragança, Portugal. 2021. Disponível em: https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/23897/1/Gomes_Leonardo.pdf. Acesso em: 01 maio 2023.

HAYDARY, Juma. Chemical Process **Design and Simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys Applications**. Wiley-AIChE, 2019. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=hbR-DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR1&dq=simulation+recovery+vinyl+chloride+monomer+&ots=8AzfNbmNh-&sig=B8EcsXoTQJsFEBygQRfQ5DxmKfs#v=onepage&q&f=false>. Acesso em 21 Mar. 2022.

HERKENHOFF, Rogério G.; Avaliação e Projeto térmico de Trocadores de Calor. CENPEQ. **Material disponibilizado no curso de especialização em processos petroquímicos**. Rio de Janeiro, 2014.

Instrumentação industrial. **SENAI Santa Catarina**, 2005. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAe0UwAC/apostila-instrumentacao-industrial-senai-tubarao>. Acesso em: 20 jul. 2018.

INCROPERA, F. P. Et al. Fundamentos da Transferência de Calor e Massa. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

JÚNIOR, S.F. D. J. e SILVA, S. J G.; Evolução da Automação Industrial. **Redes para Automação Industrial DCA2401 – PPGEE**, 2003. Disponível em: https://www.dca.ufrn.br/~affonso/FTP/DCA447/trabalho1/trabalho1_16.pdf. Acesso em 05 maio 2018.

JÚNIOR, S.F. D. J.; **Utilização de novas tecnologias de telecomunicações em plataformas petrolíferas offshore**. Orientador: André Laurindo Maitelli. 2006. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia elétrica, área de concentração e automação e sistemas) - UFRN, Natal, Rio Grande do Norte, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/15154>. Acesso em: 06 ago. 2018.

KERN, Donald Q.. **Procesos de transferencia de calor**. 31ª edição, México: Editora Continental, 1999.

KLEIN, JOHN EDWARD. 8684, Bradford Lane Brecksville, OH 44141 (US). **Improved process for removal and recovery of vinyl chloride monomer from vent gas stream in polyvinyl chloride plant**. Int. Cl.3: B 01 D 53/14 0 027 805. 10 mar. 1980. 06 maio 1981. Mysciencework.com Disponível em: <https://www.mysciencework.com/patent/download/improved-process-removal-recovery-vinyl-chloride-monomer-from-vent-gas-stream-polyvinyl-chloride-plant-EP0027805B1/EP0027805B1>. Acesso em: 03 maio 2023.

LEI, Z.; CHEN, B.; DING, Z. **Special distillation processes**. Elsevier. Amsterdam, 1ª edição, 2005. p. 59-130. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/special-distillation-processes/lei/978-0-444-51648-0> . Acesso em: 15 set. 2018.

LIMA, F. S. D.; A automação e sua evolução. **Artigo realizado no DCA- PPGEE 2401- Redes para Automação Industrial na Universidade federal do Rio Grande do Norte**, 2003. Disponível em: https://www.dca.ufrn.br/~affonso/FTP/DCA447/trabalho1/trabalho1_16.pdf. Acesso em: 06 ago. 2018.

MARCUCCI, Sofia. **Simulação de Processos: A importância da modelagem na análise de viabilidade técnica**. PROPEQ. Disponível em: <https://propeq.com/simulacao-de-processos/#:~:text=O%20que%20%C3%A9%20simula%C3%A7%C3%A3o%20de%20processos&text=Em%20resumo%2C%20a%20simula%C3%A7%C3%A3o%20de,de%20equa%C3%A7%C3%B5es%20e%20modelos%20matem%C3%A1ticos..> Acesso em: 21 nov. 2021.

Mercado cloreto de polivinila (PVC) - crescimento, tendências, impacto covid-19 e previsão (2022-2027). **Reporte Mordor Intelligence**, 2021. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyvinyl-chloride-pvc-market>. Acesso em: 21 ago. 2022.

MONTFORT, Bernardo M. V.. **Análise térmica e hidráulica de um trocador de calor do tipo casco e tubos para resfriamento de óleo**. Orientadora: Cristiane Kelly F. da Silva. 2019. 86f. Trabalho de Conclusão de Curso (Departamento Engenharia Mecânica).

Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/25325/1/An%C3%A1lise%20da%20influa%C3%A7%C3%A3o%20de%20par%C3%A2metros%20termo%20-%20hidr%C3%A1licos%20em%20u.pdf> . Acesso em: 22 fev. 2023

MTR- MEMBRANE TECHNOLOGY & RESEARCH. Disponível em: <https://www.mtrinc.com/our-business/petrochemical/polyvinyl-chloride-production/>. Acesso em 21 de Mar. 2022.

NETO, MIGUEL B.; Os benefícios do PVC na arquitetura e construção. **Revista plástico moderno.** 2020.

NETO, P. P. Simulação e otimização da seção de fracionamento e recuperação de produtos da unidade de craqueamento catalítico fluido. São Paulo, 1994.

NEVES, C.D.; OLIVEIRA, J. M. D.; **Resultados da simulação estática da torre de destilação de MVC e antipolimerizante.** Relatório interno da Braskem, BA, 2017.

NGUYEN, Tuong-Van. Equações do estado. **Material utilizado no curso de Termodinâmica- USP.** Mar. 2017. Material de Power Point. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3058209/mod_resource/content/1/TVN_Termol_Aula_Equacao_v3.pdf Acesso em: 05 abr. 2023.

Novo Marco Legal do Saneamento já gerou mais de R\$ 70 bilhões em investimentos. CNN BRASIL. 2022.

NUNES, L. R.; Rodolfo, A. Jr.; ORMANJI, Tecnologia do PVC, São Paulo: ProEditores / Braskem, 2002.

O'CONNELL, J. P.; HAILE, J. M. **Thermodynamics: Fundamentals for Applications;** Cambridge University Press: Cambridge, 2005.

O desempenho da indústria química em 2017. **Associação brasileira da indústria química- ABIQUIM,** 2017.

O desempenho da indústria química brasileira em 2020. **ABIQUIM,** 2020.

Panorama do Refino e da Petroquímica no Brasil. **Empresa de Pesquisa Energética,** 2018. NOTA TÉCNICA DPG-SPT N° 04/2018, Rio de Janeiro, 2018.

PATEL, Piyush J.; THOMPSON, Clay G.; HOURIHAN, Edward J.; STUTTS, Carl S. **Process for the removal of Vinyl Chloride from gas streams.** Depositantes: Piyush J. Patel, Clay G. Thompson, Edward J. Hourihan, Carl S. Stutts. US3984218A. Depósito: 05 mar.1976. Concessão: 05 mar.1976.

Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US3984218A/en>. Acesso em: 03 maio 2023.

PIRES, Andréia; FERNANDES, Bianca; TROCADORES DE CALOR. **Material utilizado no curso Operações unitárias III, Universidade de Franca (UNIFRAN).** Disponível em: <https://www.slideshare.net/janaynasilva52/trocadores-de-calor-68818208>. Acesso em: 09 fev. 2022.

RAMOS, A. Claudia. **Caracterização elétrica e mecânica de fitas isolantes de blendas de PVC.** Orientador: José Alberto Giacometti. 2003. Dissertação (Mestrado)- Ciência e

Engenharia de Materiais, Inter unidades Ciência e Engenharia de Materiais São Carlos, São Paulo, 2003.

DOI: 10.11606/D.88.2003.tde-05122014-173313.

RIBEIRO, Hevila B.; FERREIRA, Katharine V. S.: Análise experimental de desempenho do trocador de calor do tipo casco e tubos em escala piloto. **Revistaft**, ed. 121, abr. 2023.

DOI: 10.5281/zenodo.7818590

R N Wheeler, Jr.; Poly (vinyl chloride) processes and products. **EHP-Environmental Health perspectives**. P.123-128, out, n. 41.

ROBLES, Monica. **Determining Environmental Factors Enhancing Vinyl Chloride Biodegradation Under High Salinity**. Dissertação (Master of Science in Chemical Engineering). Department of Chemical Engineering California State University, Long Beach. Orientadores: Maryam Haddad; Laurie Huning; Daniel Whisler; Hamid Rahai. California, EUA. Dec. 2022. Disponível em:

<https://www.proquest.com/openview/965018ddb4e14efb63ada21b70a53063/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750&diss=y>. Acesso em: 01 maio 2023.

RODRÍGUEZ, Susana. L.; GRANDA, Aurelio B. V. **Simulación y optimización avanzadas en la industria química y de procesos: HYSYS**. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, España, 2005. Disponível em: <https://es.slideshare.net/JORGE CASI1/simulacin-y-optimizacin-avanzadas-en-la-industria-quimica-y-de-procesos-hysys>. Acesso em: 06 set. 2022.

SAEKI, Y.; EMURA, T.. **Technical progresses for PVC production**. Progress in Polymer Science, vol. 27, Issue 10, 2002, Pages 2055-2131, ISSN 0079-6700.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00039-4).

SANTOS, Wellington M.. **Modelo machine learning de um trocador de calor tipo placa via modelo gerado no Aspen**. Orientador: Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro. 2022, 98 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Paulo, 2022. Disponível em:

<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/17077/MODELO%20MACHINE%20LEARNING%20DE%20UM%20TROCADOR%20DE%20CALOR%20TIPO%20PLACA%20VIA%20MODELO%20GERADO%20NO%20ASPEN.pdf?sequence=1>. Acesso em: 12 maio 2023

SCARSELLI, Alberto; MARZIO, Davide Di; CORFIATI, Marisa; MASSARI, Stefania; MARINACCIO, Alessandro; IAVICOLI, Sergio. **The impact of vinyl chloride exposure on the health of Italian workers: an evaluation from SIREP compliance data**. Archives of Environmental & Occupational Health, Vol. 77, 2022, pag. 372-381.

DOI: <https://doi.org/10.1080/19338244.2021.1900045>.

SENGUPTA, B.; ANSARI, P. M.; MAHWAR, R. S.; SHARMA, Mita; SHRIANCE, Jain; SINHA, Divya; UDDIN, Nazim; PRIYA, Roopa; ARORA, Rajni. **Minimizing Release and Environmental Implications of Chlorine and its Compounds**. Central Pollution Control Board (Ministry of Environment & Forests, Govt. of India) Parivesh Bhawan, CBD-cum-Office Complex, East Arjun Nagar, Delhi-110 0032. 2008. Disponível em: <https://cpcb.nic.in/openpdffile.php?id=UmVwb3J0RmlsZXMvTmV3SXRlbV8xMzdfY2hsb3JpbmVfcGFja2FnZS5wZGY=>. Acesso em: 10 maio 2023.

SEMEIJIN, Vicent. **Decarbonisation of the Dutch PVC manufacturing industry through hydrogen and biomass configurations. A techno-economic analysis**. Orientadores: L.M.

Kamp; S. Hajimolana; C.A. Ramirez Ramirez. 2021. Dissertação (Master of Science in Sustainable Energy Technology) Faculty of Electrical Engineering, Mathematics and Computer Science (EEMCS). Mekelweg, Países Baixos. Jul. 2021. Disponível em: <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:1b6b0acf-8bea-40ba-a5f7-2ac73d49e351/datastream/OBJ/insertthere>. Acesso em: 01 maio 2023.

SF Maia; O caso da indústria petroquímica. **Universidade Federal de São Paulo**, 2003. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/mod/resource/view.php?id=1706196>. Acesso em: 06 maio 2018.

SILVEIRA, C. B.; O que é Indústria 4.0 e como ela vai impactar o mundo. **Citisystems**, 2016. Disponível em: <https://www.citisystems.com.br/industria-4-0/>. Acesso em: 05 maio 2018.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. LTC 7. Ed. 2011.

Some Anti-Thyroid and Related Substances, Nitrofurans and Industrial Chemicals. **International Agency for Research on Cancer (IARC)**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogens Risks to Humans; Vol. 7 do Lyon, 1974, p. 291–305.

SOUZA, M.R. **Condições operacionais ótimas e mínimo consumo energético para um sistema de recuperação de acrilonitrila**. Orientadora: Regina F. Vianna. 2016. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - PPEQ/UFBA, Salvador, BA. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/19521>. Acesso em: 20 jan. 2021.

TAVARES, Larissa S. e SILVA, Rodrigo Costa da. **INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE MONOCLORETO DE VINILA UTILIZANDO A ANÁLISE PINCH**. Trabalho final de curso para a grau de bacharel em engenharia química. Universidade federal Fluminense. Orientador: Jorge Eduardo da Silva Ourique. Niterói, Rio de Janeiro. 2016. Disponível em: https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/2856/TCC_LARISSA_E_RODRIGO.pdf;jsessionid=D1CF23B5D5D78CD3B5D88F2D56ADBB91?sequence=1. Acesso em: 02 maio 2023.

TAVARES, S. Aline. **A Cadeia Produtiva da Indústria Química no Contexto da Economia Circular**. Orientadores: Suzana Borschiver e Tatiana Felix Ferreira. 2018. 164 f. Dissertação (Mestrado)- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <http://tpqb.eq.ufrj.br/download/a-cadeia-produtiva-da-industria-quimica-no-contexto-da-economia-circular.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2019.

TERRON, Luiz. **Material sobre destilação**. Universidade de São Paulo, São Paulo. Material de Power Point. Disponível em: http://sites.poli.usp.br/p/luiz.terron/destilacao/3_paginas_termo/3_2_destilacao_equilibrio_liquido_vapor.htm. Acesso em: 04 maio 2023.

TORRES, M, M.; Eduardo; A EVOLUÇÃO DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA BRASILEIRA. **Revista Química nova**, nº 20, 1997.

WILEY, John. VINYL CHLORIDE POLYMERS. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Vol. 8, p. 437-475.

VIANA, Fernando. Indústria petroquímica. **Caderno setorial ETENE**. N. 98, ano 4, out. 2019.

VIANA, Fernando. Indústria petroquímica. **Caderno Setorial ETENE**. N. 139, ano 5, nov. 2020.

VOLGA, Saraiva. **Vasos separadores, acumuladores e decantadores**. Material de aula.
Disponível em: http://www.saraivavogal.com.br/ENG-426/VASOS_SEPARADORES_E_ACUMULADORES.pdf. Acesso em: 05 maio 2023.

APÊNDICES

A. Validação com dados de projeto dos trocadores

Ao levantar as informações de balanço de massa da planta e informações contidas nas folhas de dados dos projetos dos trocadores foi percebida diferença na composição adotada entre os equipamentos, pois como a configuração dos trocadores é em série, a saída dos trocadores TC-01A/B é a entrada do TC-02 e conseqüentemente a saída deste é a entrada do TC-03. Essas diferenças podem ser justificadas pelas datas de instalação que ocorreram em anos diferentes, pois o investimento de instalação dos outros trocadores, TC-02 e TC-03, ocorreu após a evidência de uma perda maior do que o previsto da matéria-prima para a incineração. Além disso, como o projeto destes equipamentos foram concebidos na década de 70 o dimensionamento dos equipamentos foi feito manualmente. Essa condição fez com que uma parte do sistema fosse dimensionado apenas para MVC puro, e outra parte com uma mistura de MVC e nitrogênio. Também não foi considerada a presença de ar nesta corrente.

Os dados de projetos estão apresentados nas Tabelas 23 e 24, devido à confidencialidade, serão apresentadas as variáveis em faixas de pressões, de temperaturas e vazões para cada equipamento.

Tabela 23 - Dados do lado processo dos projetos dos trocadores.

Dados de projeto: balanços de massa e de energia do lado processo						
Sistema	TC-01 A/B		TC-02		TC-03	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Faixa de Pressão (kgf/cm ² g)	5 a 7					
Faixa de Temperatura (°C)	70 - 90	30 a 40	30 a 40	8 a 11	12 a 20	-7 a -5
Faixa de Vazão fase vapor (kg/h)	4000 - 5000	-	100 - 130	30 - 50	170 - 190	80- 110
Composição MVC (vapor) (%)	100%	-	100%	20-25%	100%	25-30%
Composição MVC (líquido) (%)	0	100%	0	75-80%	0	65%-70%
Nitrogênio (kg/h)	0	0	22	22	65	65

Fonte: De autoria própria (2023).

Tabela 24 - Dados do lado casco dos projetos dos trocadores.

Dados de projeto: resumo lado utilidades			
Sistema	TC-01 A/B	TC-02	TC-03
	Casco	Casco	Casco
Faixa de Pressão (kgf/cm² g)	3 a 4	2 a 3	0 a 1
Faixa de Temperatura (°C)	27 a 32	-10 a -11	-15 a -14
Faixa de Vazão (kg/h)	30.000 - 40.000	2.000 a 3.000	200 a 250
Composição (fração mássica)			
MVC			100%
Água	100%		
DEG		100%	

Fonte: De autoria própria (2023).

a. Resultados da simulação do sistema com dados de projeto.

Para iniciar a montagem no simulador são necessárias as informações da corrente de entrada (ver Tabela 25). Para a vazão de entrada da simulação foi adotada a composição da mistura de nitrogênio e de MVC, sendo a vazão de nitrogênio (65 kg/h) igual a adotada na folha de dados do trocador TC-03, último trocador a ser instalado no campo, e a vazão de MVC a adotada no projeto dos TC-01 A/B.

Tabela 25 - Condições de entrada da corrente de processo.

Condições da corrente de entrada	
Pressão entrada (kgf/cm² g)	5 a 7
Temperatura na entrada (°C)	70- 90
Faixa de Vazão (kg/h)	4000 - 5000
Composição (fração mássica)	
MVC	98,4% - 98,7%
Nitrogênio	1,6% - 1,3%

Fonte: De autoria própria (2023).

Após simular foram comparados os resultados de eficiência de recuperação dos modelos termodinâmicos Soave Redlich Kwong e Peng Robinson com as informações de projetos do sistema e foram identificadas as seguintes diferenças:

I.Trocadores TC-01A/B

Os trocadores TC-01A/B foram projetados para condensação total do MVC, porém ficou evidente que isso não ocorre, o que justificou a instalação do trocador

seguinte alguns anos depois, TC-02. A diferença ocorreu porque para a premissa adotada de projeto, o sistema foi baseado em uma corrente de MVC pura, e nas condições de operação do sistema, ao reduzir a temperatura para menor que 40°C era possível liquefazer toda a corrente de MVC. A Figura 46 representa a tendência de operação destes trocadores.

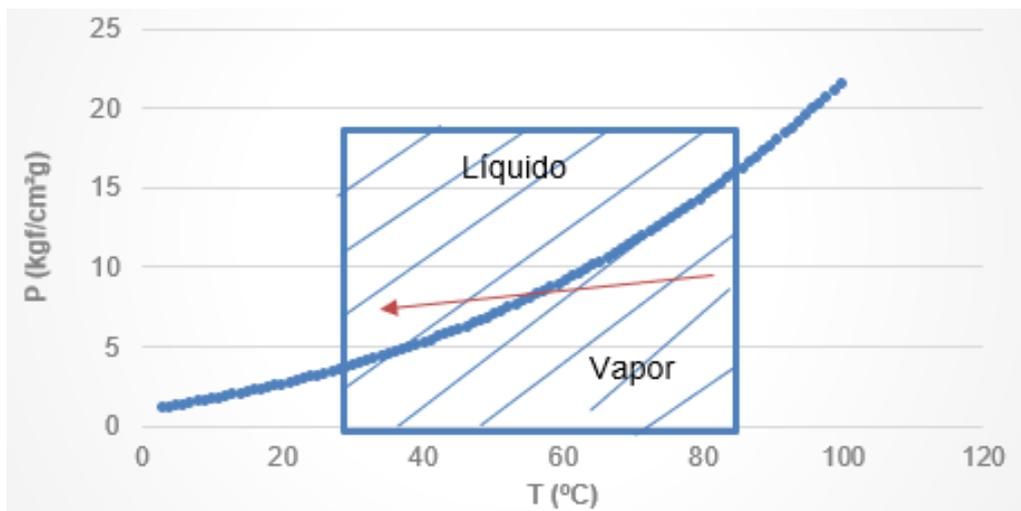


Figura 46: Curva de Saturação de MVC- mudança de fases.

Fonte: De autoria própria (2023).

Entretanto, existe a formação de gases inertes na reação, além da entrada uma corrente de ar, o que afeta diretamente nas condições de equilíbrio, pois reduz a pressão parcial do MVC na corrente, exigindo assim uma temperatura menor para a condensação do que o disponível para o sistema, já que o fluido frio é água de resfriamento à temperatura de aproximadamente 27°C. Logo, em uma mistura de gases, a pressão total do sistema são as somas das pressões parciais dos componentes presentes na corrente de processo, para simplificar, será feita a análise pela lei de Dalton (Equação 45).

$$P = p_i + p_j + \dots \quad (45)$$

Quanto maior a concentração de outros gases no sistema menor a pressão parcial do MVC já que a pressão total é mantida constante por uma válvula de controle. Além da influência de transferência de massa, que nos cálculos do projeto não foi considerada.

II.Trocador TC-02

Para o projeto do trocador foi considerada a presença de nitrogênio e desconsiderada ainda a presença de outros gases, e ao comparar a taxa de eficiência de recuperação do TC-02 percebe-se uma diferença muito grande entre os valores de projeto e os simulados. Esta diferença se deve à capacidade de calor latente disponibilizado para este trocador. O sistema quando foi dimensionado previu a necessidade de 7.500 kcal/h de calor, entretanto como a vazão de MVC recebido na entrada deste trocador é maior, isso fez com que este sistema ficasse subdimensionado, além disso, com o aumento de produção ao longo dos anos esta situação agravou a sua eficiência operacional, ao ponto de justificar um investimento de um novo sistema de recuperação, o TC-03.

A conclusão citada anteriormente foi baseada na premissa de que para conseguir a mesma eficiência de recuperação de 79,45% do MVC da corrente de entrada do trocador (condição de projeto) seria necessário aumentar o calor disponível 334%, o que representa um aumento da vazão de dietileno glicol em 3,34 vezes, o que não é possível com o sistema já instalado.

Na Tabela 26 está o resumo das diferenças entre os valores de projeto e com a nova vazão de entrada.

Tabela 26 - Dados de projeto do TC-02 após ajuste das condições da corrente de entrada e com a premissa de mesma eficiência de condensação.

Item	Projeto original	Projeto com ajuste
Vazão de entrada (kg/h)	120-130	400- 450
MVC	83%	81%
N ₂ (kg/h)	22	65
Temperatura entrada (°C)	30 a 40	
Temperatura saída (°C)	8 a 11	
Eficiência de recuperação (%)	79,45%	
Vazão de saída (kg/h)	120-130	400- 450
MVC (líquido)	65,6%	79,45% x Vazão do MVC de entrada
MVC (vapor)	17%	20,5% Vazão do MVC de entrada
N ₂	22	65

Q latente (kcal/h)	6.398,7	21.329,6
Q sensível (kcal/h)	1.100	3.756,4

Fonte: De autoria própria (2023).

Logo, para a condição de vazão de dietileno glicol disponível para o trocador, o máximo de condensação do monocloreto de vinila na corrente de processo é de 23%.

III. Trocador TC-03

O último trocador do sistema foi instalado 10 anos após o primeiro projeto, sendo justificado pelo custo de matéria prima que ainda estava sendo perdida. Ocorreram algumas mudanças na forma de operar o sistema, o que acabou sobrecarregando o sistema existente. O trocador TC-03 utiliza como fluido refrigerante o calor latente de vaporização de MVC na fase líquida que é direcionado ao casco.

Para este sistema ainda foi adotada a premissa de presença apenas de nitrogênio e de MVC, sendo desconsiderada a parcela de ar no projeto.

IV. Resultados

Com os dados utilizados para projetar os equipamentos não foi possível conciliar as informações entre os trocadores de calor existentes no sistema devido às premissas inapropriadas que foram adotadas para os projetos. Por isso, foi definido que para a validação dos modelos termodinâmicos foram feitas simulações das geometrias dos trocadores instalados com os dados de composição, de temperaturas e de pressões reais e comparados os resultados encontrados com os valores operacionais da planta.

B. Detalhes da Simulação

Para a realização da simulação foram feitos alguns ajustes para a conversão dos dados, onde foram consideradas as premissas de perda de carga adotadas nos projetos dos trocadores, fatores de sujeira, além das perdas de carga existentes na estrutura física do sistema. Estas informações são importantes para que possa ser a

representada realidade de forma mais assertiva e o que possibilitou atestar a eficácia da ferramenta simulação.

Os dados considerados foram:

I. Seleção dos componentes

Os componentes presentes na simulação são os da corrente de processo e as utilidades e estão representados na Tabela 27 e na Figura 47.

Tabela 27: Componentes presentes na corrente de processo.

Composição
MVC
O₂
N₂
CO
CO₂
H₂O
Dietilenoglicol

Fonte: De autoria própria (2023).

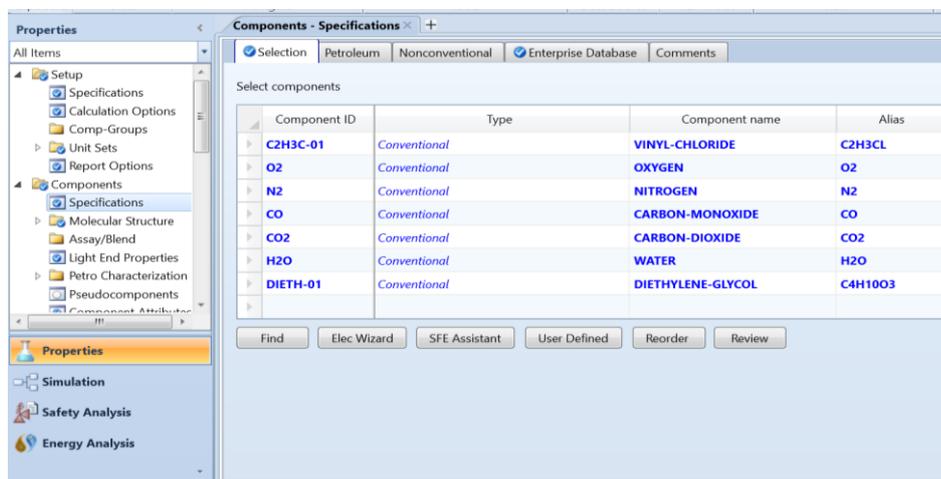


Figura 47: Componentes presentes na simulação.

Fonte: De autoria própria (2023).

II. Seleção do modelo termodinâmico

SRK ou PG após comparação com estudos realizados com composição e condições similares e atestado ao longo do trabalho a possibilidade de uso de ambos. Após validação, por conter menor desvio com o sistema real, foi

selecionado avançar o trabalho com o modelo Peng Robinson. O print dessa etapa da seleção do modelo termodinâmico está representado na Figura 48.

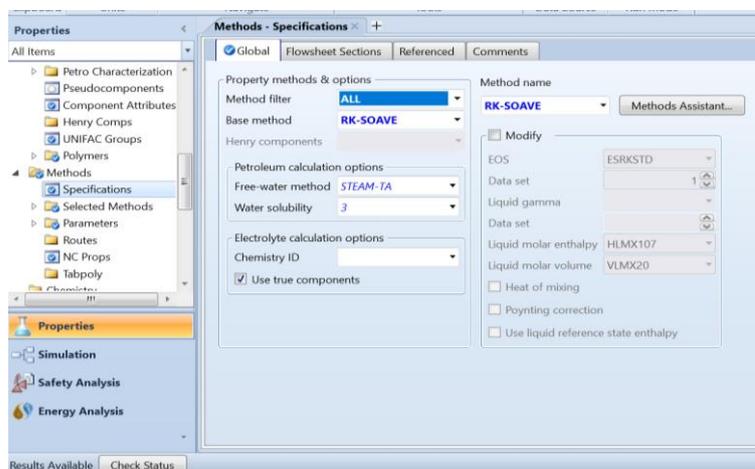


Figura 48: Seleção do modelo termodinâmico.

Fonte: De autoria própria (2023).

Os módulos internos do *properties sets* selecionados foram todos de troca térmica e de condições de equilíbrio líquido e vapor (ver Figura 49).

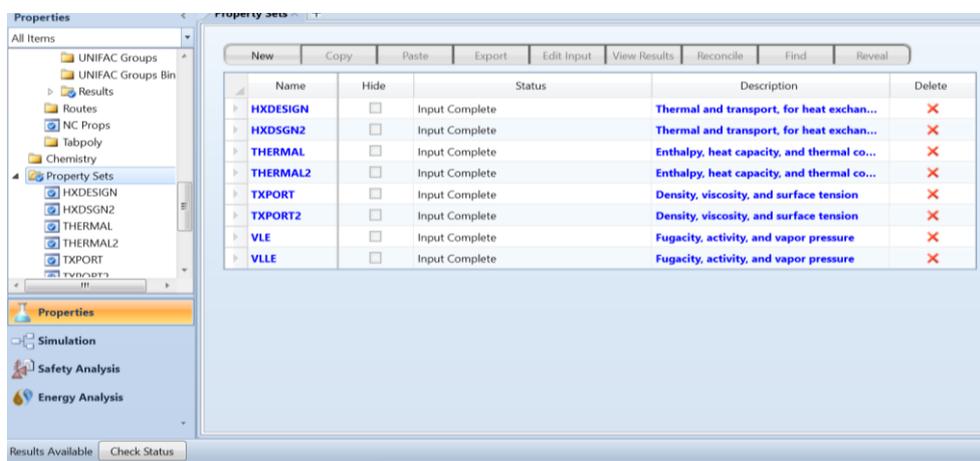


Figura 49: Modelos de avaliação interno do *properties sets*.

Fonte: De autoria própria (2023).

III. Condições de entrada da corrente de processo

- Composição da corrente- valor médio da composição de 5 amostras.
- Vazão coletada por medidor on line.
- Pressão- medidor on line.
- Temperatura- medidor on line.

Para as variáveis da corrente de entrada, pela confidencialidade dos dados industriais, serão descritas como uma faixa de vazão, pressão e temperatura.

O sistema opera com uma faixa de composição variável. A concentração de MVC nesta corrente varia entre 92% e 97%. Foram coletadas cinco amostras da corrente de entrada e de saída para validação da simulação. A Tabela 28 representa o valor média da composição destas 5 amostras.

Tabela 28: Composição média das 5 amostras da corrente de entrada do processo.

Composição Média	
MVC	92,7%
O₂	0,5%
N₂	5,6%
CO	0,1%
CO₂	0,6%
H₂O	0,5%

Fonte: De autoria própria (2023).

A vazão de entrada - uma faixa de vazão, 3 - 10m³/h.

A pressão do sistema é constante, pois existe uma válvula de controle de pressão na linha de saída da área. Também pela confidencialidade será descrita como uma faixa de pressão 5 - 7kgf/cm² g. A faixa de temperatura considerada é de 70 - 90°C na corrente de entrada.

As vazões das utilidades são variáveis devido à distribuição da vazão em uma rede com mais consumidores, mas para validar a simulação serão adotadas as vazões de projeto.

IV. Montagem da geometria dos trocadores de calor

Uso das folhas de projetos entregues pelos fornecedores. Adotadas as premissas de fatores de sujeira advindos do projeto. Estas informações foram colocadas na extensão EDR- Exchange Design Rating.

V. Montagem do sistema no ambiente do simulador Aspen Plus v.11

Inicialmente foram selecionadas as correntes de processo, e montada a simulação por partes para que a mesma convergisse e fosse mais fácil identificar qualquer falha no processo de convergir os resultados. Inicialmente foram alimentadas

as correntes de processo no TC-01 A/B, adotando o modelo de simulação e rodada a primeira iteração. Os resultados apresentaram um desvio de aproximadamente 25% com os valores de planta. A identificação do desvio foi devido à consideração da perda de carga menor do que o valor real principalmente na vazão de água no casco do trocador, já que o desenho da geometria não havia sido considerado. Com isso foi feita a consideração da simulação destes com modo rigoroso adotando a geometria da extensão EDR- Exchange Design Rating dos TC-01 A/B.

Os resultados de temperatura da saída destes trocadores apresentaram resultados com menores desvios, sendo validada por medição de instrumentos de campo de temperatura. Este processo foi feito com os próximos dois estágios de troca térmica. Foram selecionados os trocadores de calor e linkados com os arquivos em EDR, sendo selecionado a avaliação com modelo rigoroso.

Para o TC-02 foi necessário realizar o ajuste da temperatura de saída da corrente de processo para que a simulação correspondesse com os dados reais da planta, para isso foi feito ajuste no separador (SEP 3) do simulador para a temperatura real medida em campo. Esta diferença é proveniente da perda de calor por falhas no sistema de isolamento térmico da linha. Logo, após ajuste, os resultados encontrados na simulação passaram a ter desvios menores que 10% em relação aos valores reais da planta.

O sistema após montagem está representado na Figura 50.

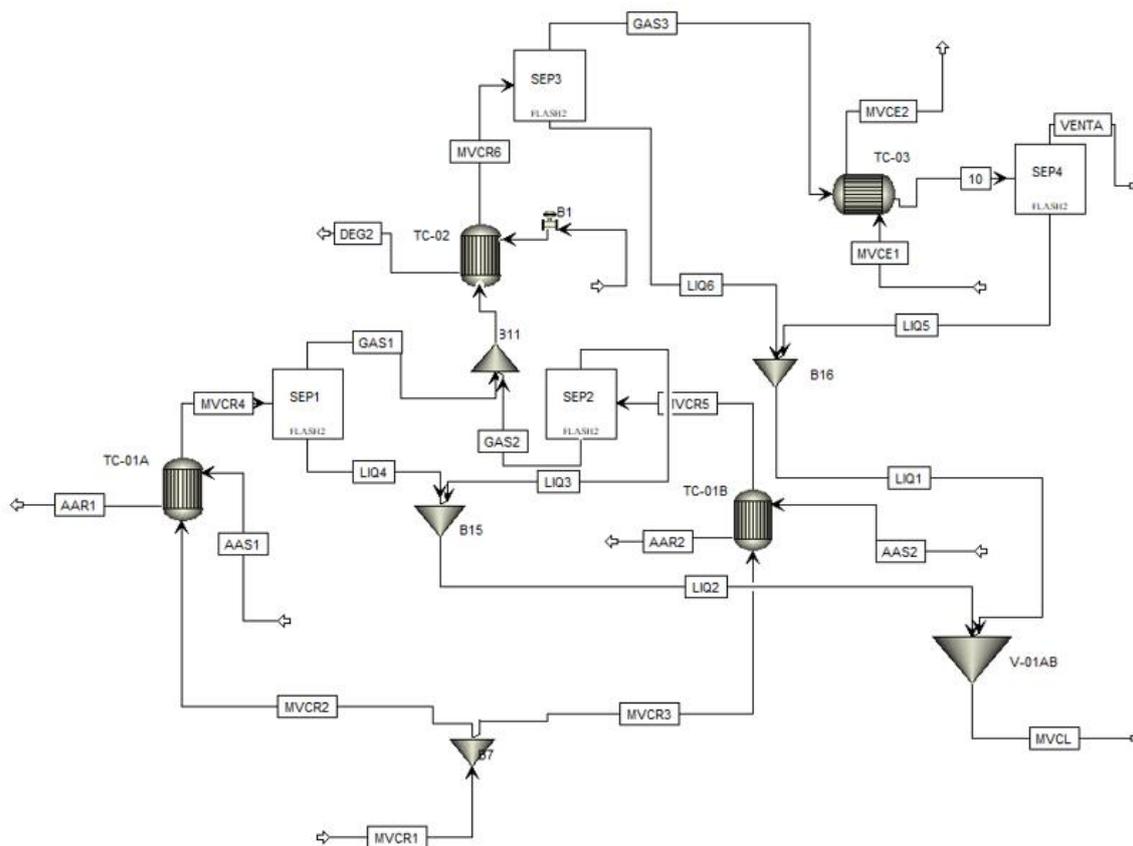


Figura 50: Sistema de MVC recuperado no ambiente do simulador.

Fonte: De autoria própria (2023).