

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**



**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

# **Controle do Processo de Degradação de Tricloroamina na Produção de Cloro Eletrolítico**

**JULIO INACIO HOLANDA TAVARES NETO**

**CAMPINA GRANDE – PARAIBA**

**FEVEREIRO DE 2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**CONTROLE DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE TRICLOROAMINA EM  
UM REFERVEDOR DE TETRACLORETO DE CARBONO  
UM CASO INDUSTRIAL**

**JULIO INACIO HOLANDA TAVARES NETO**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
COMO PARTE DOS REQUISITOS EXIGIDOS PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSO

ORIENTADORES: Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos  
Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA  
FEVEREIRO DE 2006

**CONTROLE DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE TRICLOROAMINA EM  
UM REFERVEDOR DE TETRA CLORETO DE CARBONO  
UM CASO INDUSTRIAL**

**JULIO INACIO HOLANDA TAVARES NETO**

Dissertação aprovada em : \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos

---

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

---

Prof. Dr. Examinador

---

Prof. Dr. Examinador

Aos meus pais Antonio e Isabel.  
À minha esposa Célia pela  
tolerância e apoio sem os quais este  
trabalho não seria possível.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos Professores Luís Vasconcelos e Romildo Brito pelo apoio, paciência, incentivo e orientação ao longo do trabalho.

Aos colegas de turma que tanto ajudaram na consolidação do aprendizado das várias disciplinas que juntos cursamos.

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

## RESUMO

Reações químicas realizadas em plantas industriais, que apresentam risco de explosão, devem ser cuidadosamente controladas, com o objetivo de prevenir as óbvias conseqüências indesejáveis de uma operação incorreta. Controlar processos químicos significa lidar com sistemas nos quais as variáveis controladas e manipuladas normalmente apresentam restrições além de fortes interações. Desenvolveu-se uma estratégia de controle para um refeedor acoplado com uma coluna de absorção, contendo reciclo, existente numa planta comercial de produção de cloro onde no primeiro equipamento, ocorre uma reação química que apresenta restrição quanto à máxima temperatura de operação (elevado risco de explosão) e, portanto deve ser cuidadosamente controlada. Um modelo teórico no estado estacionário para o sistema acoplado foi gerado no simulador comercial Aspen Plus<sup>TM</sup> a partir do qual foi desenvolvido um modelo dinâmico no simulador comercial Aspen Dynamics<sup>TM</sup> do qual as funções de transferência envolvendo variáveis controlada e manipulada foram obtidas; Um teste de planta foi realizado com a finalidade de se proceder a identificação do sistema, ou por outras palavras, da adequação do modelo proposto. Peculiaridades não usuais para sistema acoplados com reciclo, são verificadas onde a magnitude do distúrbio de carga além de elevado é uma corrente principal no processo industrial global, provocando dessa maneira dificuldades adicionais ao atendimento dos objetivos de controle requeridos pelo processo. Foi explicitada uma descrição detalhada do processo de produção comercial do cloro além de uma breve revisão da literatura sobre as estratégias de controle envolvendo sistemas acoplados, a partir de onde se definiu as variáveis manipulada e controlada. Após a análise de estabilidade em malha fechada, várias técnicas de sintonia do controlador foram realizadas e comparadas. Simulações dinâmicas foram desenvolvidas e os resultados foram discutidos com o objetivo de identificar a melhor estratégia de controle. Conclui-se que os vários métodos apresentaram resultados satisfatórios, frente aos objetivos de controle, possibilitando assim sua implementação na planta industrial. Outras recomendações, sugerindo alterações projeto industrial foram propostas com o intuito de otimizar o desempenho do sistema em estudo.

## ABSTRACT



## NOMENCLATURA

$K_{CU}$	último ganho
$M_{i,j}$	vazão mássica do componente i no prato j
$L_j$	vazão de líquido no prato j
$V_j$	vazão de vapor no prato j
$H_{vj}$	entalpia do vapor no prato j
$U_j$	energia interna no prato j
$W_j$	trabalho realizado sobre o sistema no prato j
$H_{Lj}$	Entalpia do líquido no prato j
$x_{i,j}$	Fração mássica do componente i na fase líquida no prato j
$y_{i,j}$	Fração mássica do componente i na fase vapor no prato j
$P_{CU}$	último período
A	parâmetro da equação de Redilich-Kwong
B	parâmetro da equação de Redilich-Kwong
B <sub>12</sub>	parâmetro específico para o par de espécies CCl <sub>4</sub> e Cl <sub>2</sub> equação NRTL 1
B <sub>21</sub>	parâmetro específico para o par de espécies CCl <sub>4</sub> e Cl <sub>2</sub> equação NRTL 2
C <sub>A</sub>	concentração de tricloroamina na saída do refervedor
C <sub>A0</sub>	concentração de alimentação de tricloroamina no refervedor
C <sub>P</sub>	calor específico à pressão constante da corrente de alimentação do refervedor
C <sub>PJ</sub>	calor específico à pressão constante do vapor de alimentação do refervedor
E <sub>A</sub>	energia de ativação (KJ/Kmol)
F	fluxo de saída do refervedor
f	Low pass filter
F <sub>0</sub>	fluxo de alimentação do refervedor
FE	elemento primário de fluxo
FIC	controlador indicador de fluxo
FIC	controlador indicador de fluxo
G <sub>i</sub> <sup>E</sup>	energia de Gibbs em excesso da espécie i
G <sub>L</sub> (s)	função de transferência entre a temperatura e o distúrbio (vazão de cloro)

$G_p(s)$	função de transferência entre a temperatura e a vazão de vapor
H	Entalpia
K	constante de velocidade (1/h)
$K_0$	fator pré-exponencial ou fator de frequência(1/h)
$K_1$	constante de tempo da função de transferência entre a temperatura e a vazão de vapor.
$K_2$	constante de tempo da função de transferência entre a temperatura e a vazão de cloro.
L	vazão de líquido
L(s)	distúrbio de carga
M	amplitude da função degrau no domínio de Laplace
$M_1$	amplitude degrau na vazão de vapor
$M_2$	amplitude degrau na vazão de cloro
P	pressão absoluta
$P_c$	pressão crítica
PDV-15	Válvula diferencial de pressão
PV-10C	Válvula de pressão de reciclo do compressor
Q	quantidade de calor
$Q_1$	vazão de vapor no domínio de Laplace
$Q_2$	vazão de cloro no domínio de Laplace
R	constante universal dos gases(8,314J/molK)
S	variável independente no domínio de Laplace
T	Temperatura
t	tempo(min)
$T_c$	temperatura crítica
TE	elemento primário de temperatura
TIC	controlador indicador de temperatura
TRC	registrador controlador de temperatura
TT	transmissor de temperatura
TV	válvula de temperatura
U	energia interna
V	vazão de vapor
W	Trabalho
WCR	retorno de água gelada

WCS	suprimento de água gelada
WLR	retorno de água de resfriamento
WLS	suprimento de água de resfriamento
X	Fração mássica
X <sub>1</sub>	fração molar do cloro
X <sub>2</sub>	fração molar do tetracloreto de carbono

## Letras Gregas

$\alpha$	parâmetro específico para o par de espécies $\text{CCl}_4$ e $\text{Cl}_2$ equação NRTL
$\gamma_1$	coeficiente de atividade do $\text{Cl}_2$ na solução
$\gamma_2$	coeficiente de atividade do $\text{CCl}_4$ na solução
$\beta$	fator de ponderação de set point.
$\theta$	tempo morto do processo
$\xi$	grau de oscilação na resposta do processo após uma perturbação(damping).
$\rho$	Densidade
$r$	velocidade de reação ( $\text{kg}/\text{hm}^2$ )
$\Sigma$	símbolo indicativo de somatório
$\sum$	símbolo indicativo de somatório
$\tau$	constante de tempo do processo (min)
$\tau_c$	constante de tempo desejada para a resposta em malha fechada (min)
$\tau_D$	tempo derivativo (min)
$\tau_I$	tempo integral ou tempo de reinício ("reset") (min)
$\tau_{12}$	parâmetro específico para o par de espécies $\text{CCl}_4$ e $\text{Cl}_2$ equação NRTL
$\tau_{21}$	parâmetro específico para o par de espécies $\text{CCl}_4$ e $\text{Cl}_2$ equação NRTL
$\rho_J$	densidade do vapor na alimentação do refeedor

## ÍNDICE

### **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.**

1.1 OBJETIVO E MOTIVAÇÃO.

1.2 CONTROLE DE PROCESSOS – FUNDAMENTAÇÃO.

### **CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA.**

2.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DE CLORO.

2.2 DESCRIÇÃO DA OPERAÇÃO DO REFERVEDOR DE TETRACLORETO DE CARBONO.

2.3 DESCRIÇÃO DA MALHA DE CONTROLE E RESTRIÇÕES DO SISTEMA.

2.4 OBJETIVOS DO SISTEMA DE CONTROLE.

### **CAPÍTULO 3 – MODELAGEM DO PROCESSO.**

3.1 CINÉTICA DA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DE TRICLOAMINA.

3.2 MODELO NO ESTADO ESTACIONÁRIO.

3.3 MODELO DINÂMICO.

3.4 MODELO DINÂMICO EMPÍRICO.

3.5 VALIDAÇÃO DO MODELO.

### **CAPÍTULOS 4 – VARIÁVEIS MANIPULADAS E CONTROLADAS.**

4.1 ESTUDO DE CONTROLABILIDADE

4.1.1 Julgamento de Engenharia.

4.1.2 Definição das Variáveis Controlada e Manipulada.

4.2 ESPECIFICAÇÃO DOS OBJETIVOS DE CONTROLE.

4.3 OBTENÇÃO DAS FUNÇÕES DE TRANSFERÊNCIA.

4.3.1 Obtenção da função de transferência entre a temperatura do refervedor e o distúrbio na vazão de vapor.

4.3.2 Obtenção da função de transferência entre a temperatura do refervedor e o distúrbio na vazão de cloro líquido.

4.3.3 Obtenção das funções de transferência dos componentes da malha de controle.

4.4 PROPOSTA DE ESTRATÉGIA DE CONTROLE.

## **CAPÍTULO 5 – SIMULAÇÃO EM MALHA FECHADA.**

- 5.1 Análise de estabilidade em malha fechada.
- 5.2 Sintonia pelo método de Síntese Direta.
- 5.3 Sintonia pelo método IMC.
- 5.4 Sintonia pelo método do Ciclo Contínuo.

## **CAPÍTULO 6 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.**

- 5.1 Simulações dinâmicas.

## **CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES.**

## **CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.**

## **CAPÍTULO 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1 – Sistema acoplado reator/coluna com pesados no topo.**
- Figura 2 – Sistema acoplado reator/coluna com leves no topo.**
- Figura 3 - Sistema de resfriamento e filtração úmida do cloro.**
- Figura 4 - Sistema de secagem de cloro.**
- Figura 5 - Sistema de compressão de cloro.**
- Figura 6 - Sistema de liquefação e sub-resfriamento do cloro.**
- Figura 7 - Sistema de abatimento do cloro a pressão atmosférica.**
- Figura 8 - Sistema de abatimento do cloro sob pressão.**
- Figura 9 - Sistema de produção do hipoclorito de sódio.**
- Figura 10 - Sistema de processamento do cloro.**
- Figura 11 - Diagrama esquemático da malha de controle do refervedor.**
- Figura 12 - Temperatura do refervedor de tetracloreto de carbono-dados de planta.**
- Figura 13 - Comportamento do nível do refervedor de  $\text{CCl}_4$  e reposição de solvente.**
- Figura 14 - Constante de velocidade de reação ( $\text{h}^{-1}$ ) para decomposição da  $\text{NCl}_3$  em função da temperatura.**
- Figura 15 - Esquema de um prato utilizado na modelagem matemática do pré-resfriador de cloro.**
- Figura 16 – Fluxograma do processo gerado no Aspen Plus<sup>TM</sup> versão 11.1.**
- Figura 17 - Fluxograma do modelo dinâmico – Aspen Dynamics<sup>TM</sup> Versão 11.1.**
- Figura 18 - Temperatura do refervedor para um degrau de 2,9Kg/h na vazão de vapor.**
- Figura 19 - Temperatura do refervedor para um degrau de 252Kg/h na vazão de cloro .**
- Figura 20 - Temperatura do refervedor para um degrau de 2,9Kg/h na vazão de vapor.**
- Figura 21 - Temperatura do refervedor para um degrau de 1363,2Kg/h na vazão de cloro.**
- Figura 22 - Temperaturas do refervedor obtidas através do modelo e teste de planta.**
- Figura 23 – Temperatura obtida pelo modelo contra os valores de planta.**
- Figura 24 – Comparação das respostas da temperatura para simulação e teste de planta.**
- Figura 25 – Fluxograma de processo do sistema acoplado reator/coluna.**
- Figura 26 – Aplicação de um degrau de 1,6Kg/h na vazão de vapor.**
- Figura 27 – Diagrama de bloco esquemático entra entrada e saída do processo vapor.**
- Figura 28 – Aplicação de um degrau de 4,2Kg/min na vazão de vapor.**

- Figura 29 – Diagrama de bloco esquemático para entrada e saída cloro.**
- Figura 30 – Diagrama de bloco no ambiente Simulink™ para o sistema de controle.**
- Figura 31 – Controle servo para 3 sintonias do controlador pelo método da síntese direta.**
- Figura 32 - Problema regulatório para sintonias do controlador por síntese direta.**
- Figura 33 – diagrama de bloco simplificado para feedback convencional e IMC.**
- Figura 34 – Controle problema servo para sintonia do controlador pelo método IMC.**
- Figura 35 – Controle problema regulatório para sintonia do controlador por IMC.**
- Figura 36 – Controle servo para 3 sintonias do controlador pelo método Ciclo Contínuo.**
- Figura 37 – Controle regulatório para sintonias do controlador por Ciclo Contínuo.**
- Figura 38 – resposta em malha fechada para os melhores parâmetros vários métodos.**
- Figura 39 – Resposta dinâmica para o problema regulatório por vários métodos.**
- Figura 40 – Resposta dinâmica para as opções selecionadas – problema servo.**
- Figura 41–Resposta dinâmica para as melhores opções - problema regulatório.**



## ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1 – Reposição de tetracloreto de carbono no refeedor durante o ano de 2003.**
- Tabela 2 – Reposição de tetracloreto de carbono no refeedor durante o ano de 2003.**
- Tabela 3 – Dados do estado estacionário obtidos do modelo Aspen Plus<sup>TM</sup>.**
- Tabela 4 – Alternativas de emparelhamento das variáveis controlada e manipulada.**
- Tabela 5 – Funções de transferência para o processo e distúrbio.**
- Tabela 6 – Funções de transferência e ganhos do processo.**
- Tabela 7 – Valores dos parâmetros para sintonia do controlador - síntese direta.**
- Tabela 8 – Expressões dos parâmetros para sintonia do controlador - síntese direta.**
- Tabela 9 – Valores dos parâmetros para sintonia do controlador IMC.**
- Tabela 9 – Expressões para o ajuste de controlador pelo no método do ciclo contínuo.**
- Tabela 10 – Parâmetros do controlador pelo método do ciclo contínuo.**
- Tabela 11 – Parâmetros do controlador obtidos por vários métodos de sintonia.**
- Tabela 12 – Valores dos melhores parâmetros do controlador pelos três vários métodos.**
- Tabela 13 – Valores dos melhores parâmetros do controlador pelos três métodos.**
- Tabela 14 – Grade com resultados das estratégias de controle testadas.**

## **CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO**

Este capítulo apresenta os objetivos e motivação deste trabalho assim como uma revisão bibliográfica introdutória sobre sistemas acoplados e integradores, reator/coluna de absorção.

### **1.1 OBJETIVO E MOTIVAÇÃO**

O objetivo deste trabalho consiste em desenvolver e implementar uma estratégia de controle de processo utilizando as técnicas de controle clássico para o sistema refervedor e pré-resfriador de cloro instalado na Braskem S.A. na Unidade de Cloro/Soda de Alagoas. A realização desta meta está relacionada com os seguintes objetivos específicos:

- Reduzir a perda de tetracloreto de carbono por evaporação devido elevada variabilidade da temperatura de operação do Refervedor de tetracloreto de carbono levando a temperatura do sistema próxima ao ponto de ebulição da massa reagente;
- Melhorar o controle da reação química de degradação de tricloroamina no interior do Refervedor de tetracloreto de carbono pela redução de variabilidade da temperatura, evitando assim descartes emergenciais do inventário do refervedor de tetracloreto de carbono devido altas concentrações de tricloroamina;
- Tornar mais segura a operação do sistema em questão já que concentração elevada de tricloroamina (superior a 10.000ppm) pode provocar uma explosão do refervedor de tetracloreto de carbono.

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi necessário o desenvolvimento de um modelo dinâmico rigoroso, através do simulador comercial Aspen Dynamics e a abordagem das técnicas de controle clássico foram preferidas, devido à possibilidade de implementação no SDCD<sup>1</sup> existente na planta industrial.

### **1.2 CONTROLE DE PROCESSOS – FUNDAMENTAÇÃO.**

Todo modelo é uma construção imaginária que incorpora apenas as características que se supõem importantes para a descrição do sistema físico em questão, características estas

---

<sup>1</sup> SDCD – Sistema Digital de Controle Distribuído

selecionadas intuitivamente ou por conveniência matemática. A validação de um modelo é determinada pela experimentação.

Pode-se também definir um processo como o conjunto de equipamentos interligados associados a procedimentos operacionais para produzir um (ou mais) produto(s) a partir de matérias-primas.

Todo processo normalmente é modelado por suas variáveis que são usadas para definir o estado do processo, em cada instante (comportamento dinâmico).

A determinação de um processo pode se dá através da modelagem matemática ou mesmo de forma empírica. O desenvolvimento das equações que relacionam as diferentes variáveis (de entrada e de saída) e a determinação dos parâmetros associados é conhecido como modelagem matemática de processos ao passo que o uso de dados de planta são requeridos para a determinação empírica de um processo.

Quando se utilizam as equações de balanço (massa, energia e momento), a partir das leis que regem os fenômenos físicos e químicos na modelagem matemática, obtém-se o conhecido modelo fenomenológico.

Quando são utilizadas equações empíricas (um conjunto de equações algébrico - diferenciais, em princípio sem relação com as equações de balanço), gerando um modelo cuja estrutura (número e tipo de equações) e parâmetros são obtidos a partir de dados experimentais, por correlação ou ajuste. A esta forma de modelar dá-se o nome de identificação de processo

Uma vez determinado o modelo do processo, a resolução numérica das equações permite determinar os valores que as variáveis de saída deverão adotar em diferentes condições de operação (variáveis de entrada). Este procedimento é chamado de simulação de processos.

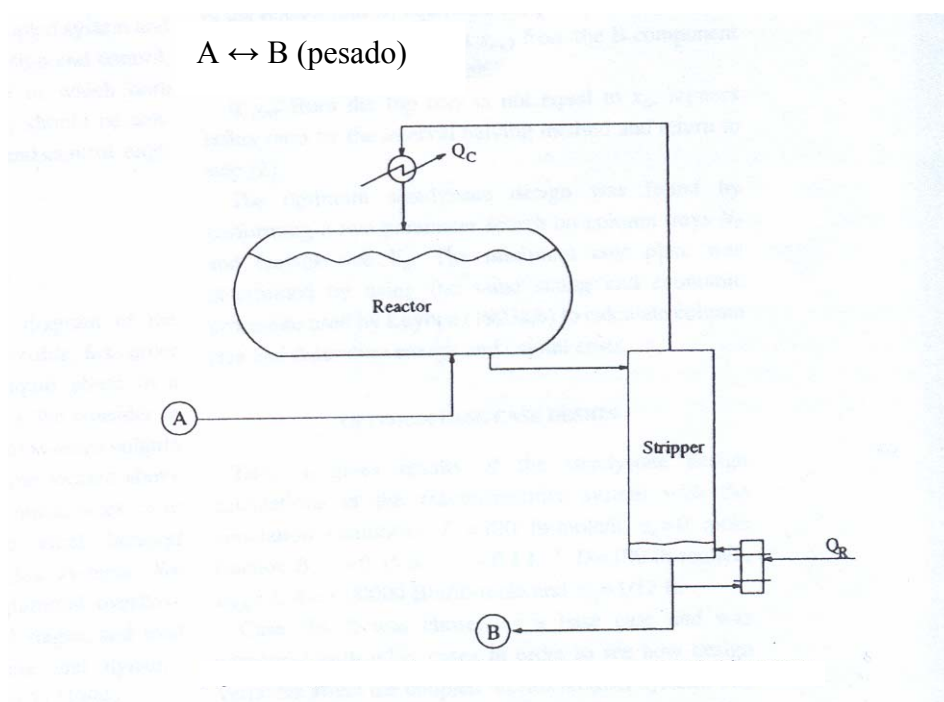
Nesse trabalho o processo será modelado utilizando-se as duas opções acima citadas com o objetivo de buscar um modelo que melhor represente o processo em estudo.

Para os objetivos de controle de processo, a grande maioria dos processos industriais são representados por funções de transferência que os aproximam a sistemas de primeira ordem, segunda ordem, sistemas integradores com ou sem tempo morto.

Apesar de freqüentemente utilizado na indústria, o projeto no estado estacionário e o controle dinâmico de sistemas acoplados reator e coluna, são pouco compreendidos e tem sido relativamente pouco estudados na literatura, muito embora separadamente, haja vasta literatura (Chiang K. e William.L. Luyben 1995).

Sistemas acoplados reator e coluna caracterizam um reator com uma coluna de destilação ou absorção, situada acima do reator, para remover componentes voláteis ou situada abaixo do reator, para remover componentes pesados. De acordo com Chiang K. e William.L. Luyben 1995, esses sistemas oferecem inúmeras vantagens em relação a alternativa de instalá-los separadamente(aumento de rendimento e redução do custo de energia), especialmente quando são usados para reações reversíveis. A explicação para essa afirmação é que, semelhantemente à destilação reativa, a contínua remoção dos produtos formados da mistura reagente para a coluna, reduz a velocidade da reação inversa. Na destilação reativa a reação química ocorre nas bandejas da coluna, enquanto nos sistemas acoplados reator/coluna, a reação química acontece só e somente no reator.

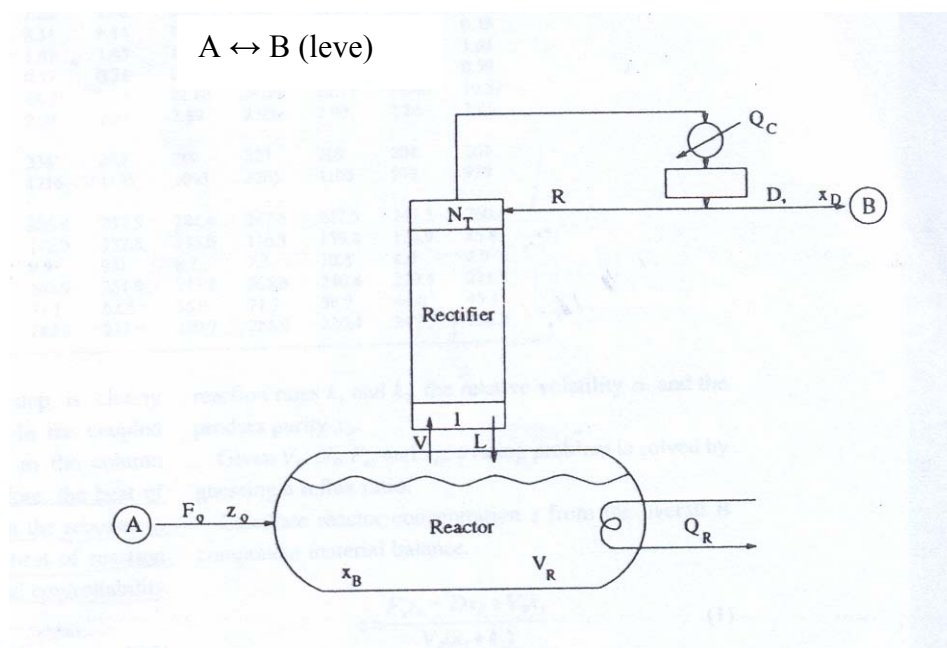
A configuração apresentada na Figura 1 mostra um sistema acoplado reator/coluna no qual a o produto da reação é mais pesado que a massa reacional e nesse caso, a coluna deve ficar localizada abaixo do reator.



**Figura 1 – Sistema acoplado reator/coluna com pesos no topo.**

Nesse sistema existem algumas opções de para se estabelecer a definição de quais variáveis podem ser escolhidas como variáveis manipuladas, distúrbio e controladas. Há que, inicialmente, se definir o grau de liberdade do sistema para realizar a escolha.

A configuração apresentada na Figura 2 mostra outra opção para o caso onde o produto da reação é mais volátil do que a massa reacional.



**Figura 2 – Sistema acoplado reator/coluna com levas no topo.**

O sistema acoplado, objeto do presente trabalho, tem essa característica já que o nitrogênio e cloro formados, a partir da degradação da tricloroamina, são mais voláteis que a massa reagente. Ainda de acordo com Chiang K. e William.L. Luyben, há uma vantagem na utilização das configurações apresentadas: facilidade de substituição de catalisador, utilização de “hold up” elevado no reator, utilização do calor de reação em detrimento de utilização de fluido de aquecimento externo ao sistema.

A dinâmica de sistemas convencionais e integrados reator/coluna com reciclo, tem sido estudada por alguns pesquisadores ( Gilliland et al., 1964; Verykios e Luyben, 1978; Kapoor et al., 1986). Nos sistemas conforme mostrado na Figura 2, o vapor que alimenta a coluna é oriundo diretamente do reator. Portanto o calor de reação pode ser usado como fonte de calor para vaporização do fundo da coluna, para os casos de reação exotérmica. O calor de reação tem efeito significativo no projeto e controlabilidade dos sistemas acoplados.

Para o sistema em estudo, onde o calor de reação é pequeno, uma fonte de adicional de calor é requerida na camisa do refeedor. No caso, vapor é injetado na camisa do refeedor. Observa-se a vantagem da utilização desse sistema, já que a degradação da tricloroamina é uma reação exotérmica, embora a concentração da tricloroamina seja extremamente baixa e, sendo a reação é de 1ª ordem, esse efeito é negligenciado.

## **CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA.**

Neste capítulo o processo de produção no qual o sistema, objeto deste trabalho, está inserido, é detalhadamente descrito. Dados de operação da planta são apresentados bem como, o problema é caracterizado detalhadamente e os objetivos do sistema de controle são preliminarmente estabelecidos.

### **2.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DO CLORO.**

O processo industrial de produção de cloro pela tecnologia originalmente desenvolvida pela Hooker Chemical Corporation<sup>2</sup>, atualmente adquirida pela De Nora, consiste das etapas descritas abaixo e mostradas de forma aglutinadas na Figura 10.

A salmoura purificada, acidificada e aquecida previamente, é alimentada às células eletrolíticas, onde por ação da corrente elétrica se processa a eletrólise do cloreto de sódio (NaCl), com a conseqüente formação de cloro (Cl<sub>2</sub>), hidróxido sódio (NaOH) e hidrogênio (H<sub>2</sub>).

A unidade de processamento de cloro foi projetada para processar cloro gasoso com a tecnologia De Nora<sup>3</sup>. Este cloro possui como impurezas o hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, água e sal. Devendo ser tratado para industrialização e comercialização. O sistema de processamento de cloro abrange as etapas de resfriamento, filtração, secagem, compressão, liquefação e estocagem/abatimento.

#### **2.1.1 Resfriamento e filtração úmida do cloro**

O cloro oriundo das células eletrolíticas passa através de resfriadores, visando eliminar a maior quantidade de água possível através da condensação do vapor de água presente nesta corrente.

O resfriamento efetua-se em dois estágios e elimina-se cerca de 99% da água arrastada no processo eletrolítico. O primeiro estágio utiliza um trocador de calor em titânio

---

<sup>2</sup> Hooker Chemical Corporation – Empresa americana antiga detentora da tecnologia

<sup>3</sup> De Nora – Empresa Italiana detentora da tecnologia utilizada pela BRASKEM S.A

(casco e tubos), tendo como líquido refrigerante água de resfriamento, levando o fluxo de aproximadamente 94°C (temperatura de saída do cloro da casa de célula) a cerca de 46°C.

No segundo estágio, utiliza-se também um trocador de casco e tubos, sendo a água gelada o líquido refrigerante que reduz a temperatura da corrente gasosa de 46°C até 13°C.

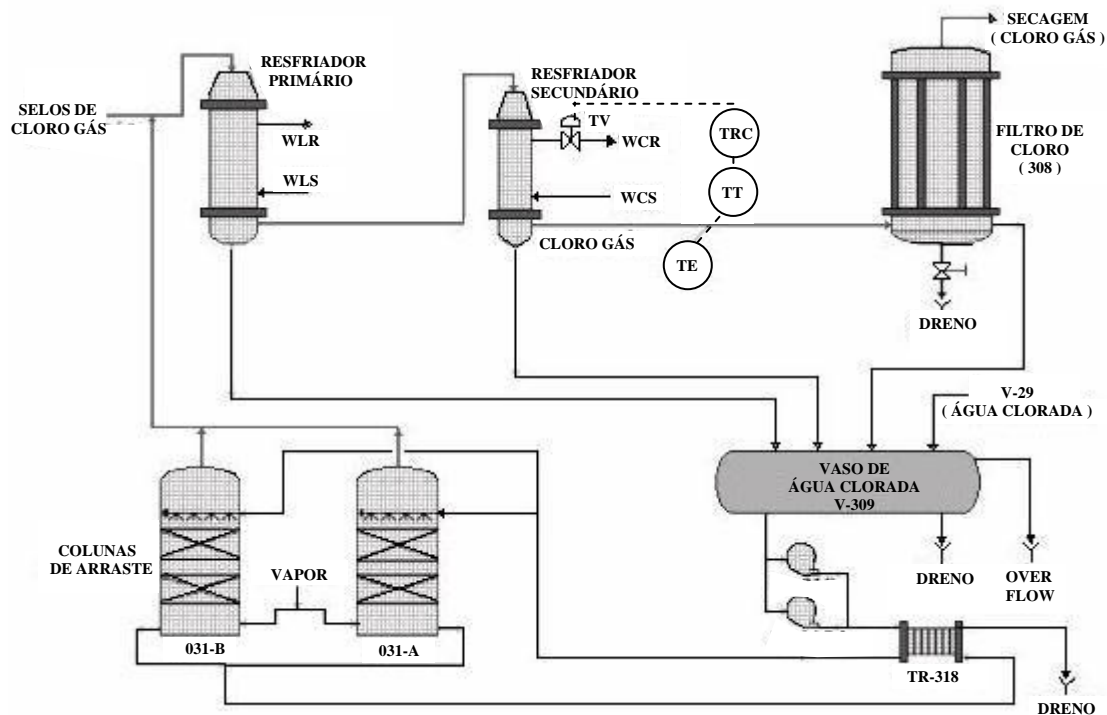
A remoção da umidade da corrente gasosa por resfriamento está limitada à formação de hidrato de cloro ( $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), que é um sólido formado em temperaturas inferior ou igual a 9,6°C o qual irá obstruir a passagem da corrente gasosa pelos tubos do trocador de calor.

Os vapores de água condensados nos dois estágios de resfriamento do cloro são coletados num vaso de água clorada. Devido a reação química do cloro gasoso com a água há formação de água clorada (HCl e HClO). Essa solução líquida obtida, denominada água clorada, é utilizada através de bombeamento para a cloração da salmoura, produção de salmoura a partir do sal sólido gerado na área de evaporação de soda cáustica e/ou para a coluna de decloração que tem a finalidade de remover o cloro da corrente líquida adequando-a ao descarte para efluente final da planta.

Com o objetivo de eliminar o teor residual de cloreto de sódio e outros sólidos arrastado com o cloro gasoso realiza-se a filtração, pois se este entrasse em contato com o ácido sulfúrico utilizado na secagem iria reagir formando sulfato de sódio e ácido clorídrico.

O filtro é um vaso construído em fibra de vidro reforçado composto por 20 elementos filtrantes de lã de vidro com porosidade de 3 microns. A Figura 3 abaixo ilustra essa etapa do processo.





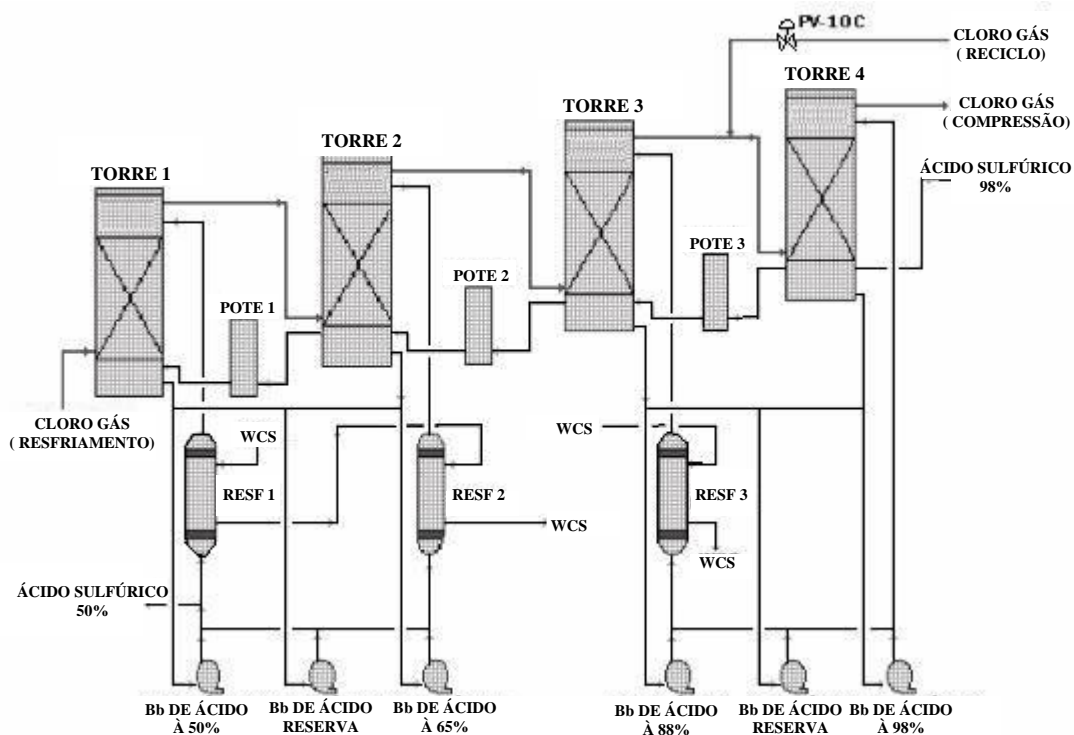
**Figura 3 - Sistema de resfriamento e filtração úmida do cloro.**

### **.2.1.2 Secagem do cloro.**

A quantidade residual de água no fluxo gasoso de cloro após o resfriamento, em torno de 4900ppm, ainda não permite o seu processamento em equipamentos metálicos mais comuns devido aos ataques do HCl e HClO; para reduzir o investimento nas seções subseqüentes do processo, se faz necessária a secagem da corrente gasosa, para eliminação da água presente remanescente, conforme se pode verificar esquematicamente na Figura 4 abaixo.

O processo de secagem é efetuado por absorção com ácido sulfúrico em quatro torres de absorção em série com internos de células cerâmicas intalox. A absorção da água pelo ácido sulfúrico se dá em contracorrente onde o ácido é adicionado na quarta torre com concentração de 98% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, da qual flui por gravidade para a terceira torre que opera com concentração de 91% e desta para a segunda torre de secagem à 70%. A última torre do circuito opera a 50% de onde ácido é descartado do processo em questão. Como a reação entre o ácido e a água é fortemente exotérmica, torna-se necessário a instalação de trocadores

de calor que utilizam como líquido refrigerante a água gelada para assegurar que a temperatura das torres não ultrapasse 40°C.



**Figura 4 - Sistema de secagem de cloro.**

### 2.1.3 Compressão do cloro

O cloro poderia ser liquefeito após a secagem, mas a baixíssima temperatura requerida para esse procedimento o torna economicamente inviável. Com a compressão do cloro, isto pode ser feito em temperaturas mais elevadas e investimentos mais acessíveis.

Na Figura 5 apresenta-se a compressão de cloro que é realizada por meio de um compressor centrífugo Elliott<sup>4</sup> com dois estágios e seis rotores, que leva o cloro a uma pressão em torno de 7,1kgf.cm<sup>-2</sup>. O sistema necessita ainda de um pré-resfriador, um resfriador intermediário, um pós-resfriador e um reciclo de gases.

<sup>4</sup> Elliott – Denominação do compressor de cloro, em referência ao fabricante do equipamento.

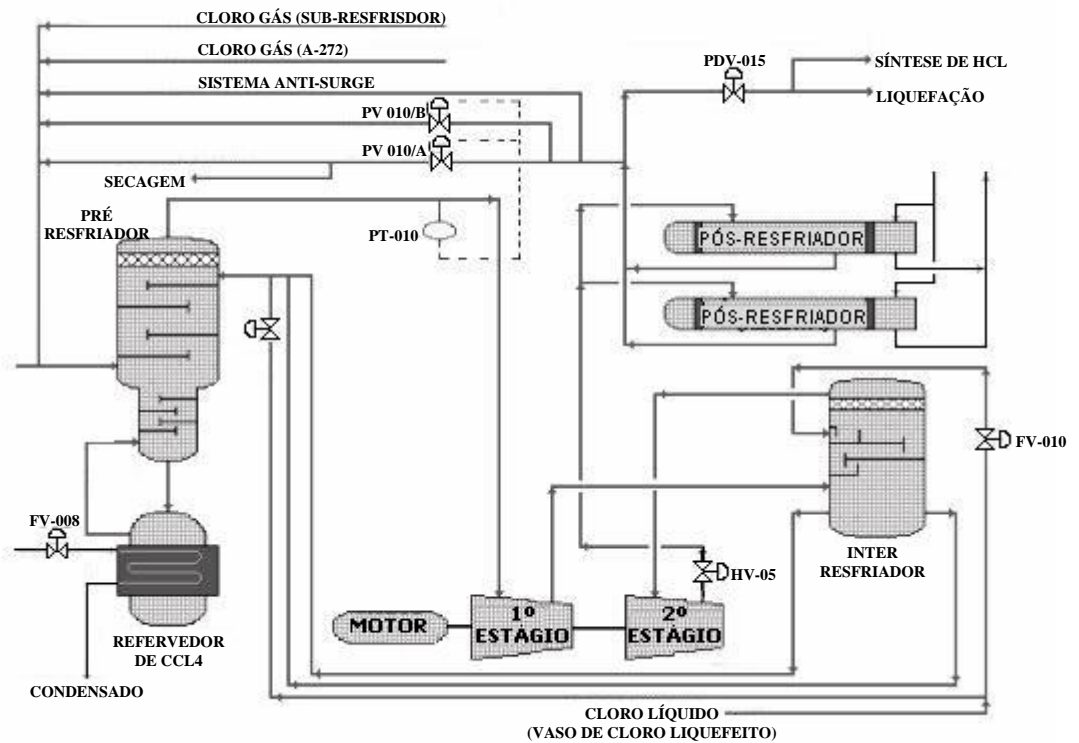
O pré-resfriador atende a uma necessidade técnica do compressor, pois ele tem a função de reduzir o volume de gás e permitir que a compressão seja executada por apenas uma unidade. No pré-resfriador o cloro gasoso é refrigerado por contato direto com o cloro líquido que entra pela parte superior, fluindo por gravidade para o fundo da torre. O cloro gás que sai pela parte superior da torre passa por um eliminador de névoa, cuja finalidade é de evitar que as partículas de cloro líquido sejam arrastadas para o compressor.

O pré-resfriamento do cloro também elimina algumas impurezas arrastadas pelo gás, tais como sal, cloreto férrico e tricloroamina, levando-as para o refulvedor. No refulvedor o aquecimento é feito através de uma manta aquecedora a 60°C fazendo com que o tetracloreto de carbono seja vaporizado, entrando assim em contato com as impurezas que após ser condensado, dissolve a tricloroamina e arrastam outras impurezas como cloreto férrico e cloreto de sódio. Na temperatura de 60°C a tricloroamina solubilizada em tetracloreto de carbono e é decomposta em nitrogênio e cloro, retornando para a sucção do compressor e as demais impurezas são drenadas para tambores contendo CCl<sub>4</sub> contaminado.

O resfriador intermediário resfria o gás oriundo do primeiro estágio da compressão que está a uma temperatura e pressão em torno de 115°C e uma pressão de 3,5kgf. cm<sup>-2</sup> para uma temperatura em cerca de -4,2°C a pressão constante.

O pós-resfriador de cloro tem como objetivo resfriar os gases comprimidos provenientes do segundo estágio de compressão que saem a uma temperatura e pressão em torno de 115°C e 7,0kgf.cm<sup>-2</sup> devendo ter cuidado de evitar que o cloro atinja neste temperaturas inferiores a 26°C, pois neste ponto o cloro se liquefaz, dificultando o controle automático do reciclo dos gases como também causará corrosão no trocador.

O reciclo de gases tem também a finalidade de assegurar estabilidade operacional do compressor de cloro. Esta corrente manipulada por duas válvulas de controle, instaladas em paralelo, mantém a pressão de sucção do compressor num valor aproximadamente constante e, por isso, gera um distúrbio na vazão de cloro gasoso que alimenta o pré-resfriador de cloro. Ainda como um distúrbio na vazão de cloro gasoso que alimenta o pré-resfriador de cloro, observa-se a corrente gasosa que retorna do casco do sub-resfriador de cloro.



**Figura 5 - Sistema de compressão de cloro.**

### 2.1.4 Liquefação e sub-resfriamento do cloro

Após a compressão o gás cloro necessita apenas de uma pequena redução de temperatura para ser liquefeito; o gás deixa a compressão com aproximadamente  $7,0\text{kgf.cm}^{-2}$  e  $38^{\circ}\text{C}$  e abaixo de  $26^{\circ}\text{C}$  já se inicia a liquefação. O processo se desenvolve em trocadores de calor especiais, os liquefatores primário, secundário e terciário de acordo com o esquema mostrado na Figura 6.

O liquefator primário é um trocador de calor de contato indireto com água gelada e liquefaz cerca de 90% do gás cloro comprimido. O rendimento da liquefação nesse estágio é limitado pelo percentual de hidrogênio nos gases não condensáveis; esse percentual não deve ultrapassar os 4%. Os gases que não condensaram seguem para o liquefator secundário, mas antes de chegarem neste a linha recebe ar seco com o objetivo de manter a percentagem em volume de hidrogênio em torno de 4%, ao chegar no trocador o cloro é liquefeito com FREON-12 (fluido refrigerante). Esse segundo estágio leva os gases a  $-40^{\circ}\text{C}$ . A parcela não liquefeita ainda segue para o liquefator terciário, também um trocador que utiliza o FREON-12, que leva o fluxo para  $-62^{\circ}\text{C}$ . Os resíduos ainda não condensáveis seguem para o

abatimento, fabricação de hipoclorito de sódio e fabricação de ácido clorídrico. O cloro liquefeito segue para o vaso de cloro liquefeito (ver Figura 6).

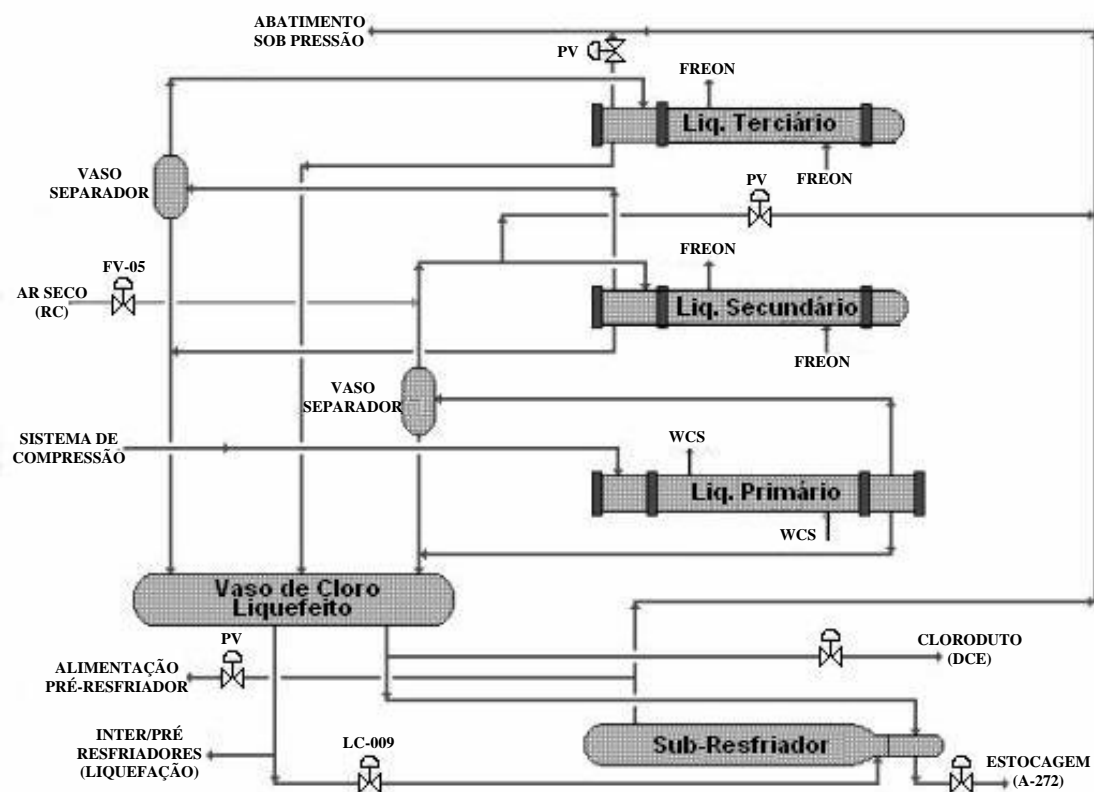
O sub-resfriamento de cloro que é enviado para a estocagem é feito em um trocador de calor do tipo reboiler, construído em aço carbono normalizado, com tubos tipo em U com capacidade térmica de 304.320 kcal/h.

O cloro líquido a ser resfriado passa pelos tubos, onde essa temperatura abaixa de 10,6°C para -28,9°C e 7,0 kgf/cm<sup>2</sup>, com o seu fluxo controlado pela LV225.500.2 instalada na linha de que os leva ao vaso FLASH (272.1247.018) localizado na área 272<sup>5</sup>, onde ocorre a vaporização flash do cloro com a redução de pressão de 7,0 kgf/cm<sup>2</sup> para a pressão atmosférica, pois a saída de gás do vaso é interligado com a linha de sucção do compressor e sua pressão é controlada através da PV.225.501

Com a queda de pressão brusca do cloro de 7,0 kgf/cm<sup>2</sup> para a pressão atmosférica, sua temperatura que anteriormente era de -28,9°C cai para -36°C, com isso parte do cloro líquido é vaporizado e enviado para a entrada do Pré-Resfriador. O líquido por sua vez é enviado para o sistema de estocagem criogênica A-272. O líquido usado como refrigerante no sub-resfriador, também é cloro líquido proveniente do tanque de cloro liquefeito, cuja vazão é controlada através da LV-225.502 e a pressão do casco é controlada através da PV225.500, instalada na linha que interliga o casco do sub-resfriador com a sucção do compressor, antes do pré-resfriador.

---

<sup>5</sup> Área 272 – Denominação da parte do processo onde se promove a estocagem do cloro.



**Figura 6 - Sistema de liquefação e sub-resfriamento do cloro.**

### 2.1.5 Abatimento do cloro

A fim de evitar emissão de cloro para atmosfera todos os pontos possíveis de fuga do produto estão canalizados para área para área de abatimento de cloro. Define-se abatimento de cloro como sendo a reação deste produto com soda cáustica com a finalidade de exaurir todo cloro da corrente gasosa.

Usando soda caustica para absorver o cloro, o abatimento é dividido em dois sistemas:

- 1- Abatimento a pressão atmosférica.
- 2- Abatimento sobre pressão.

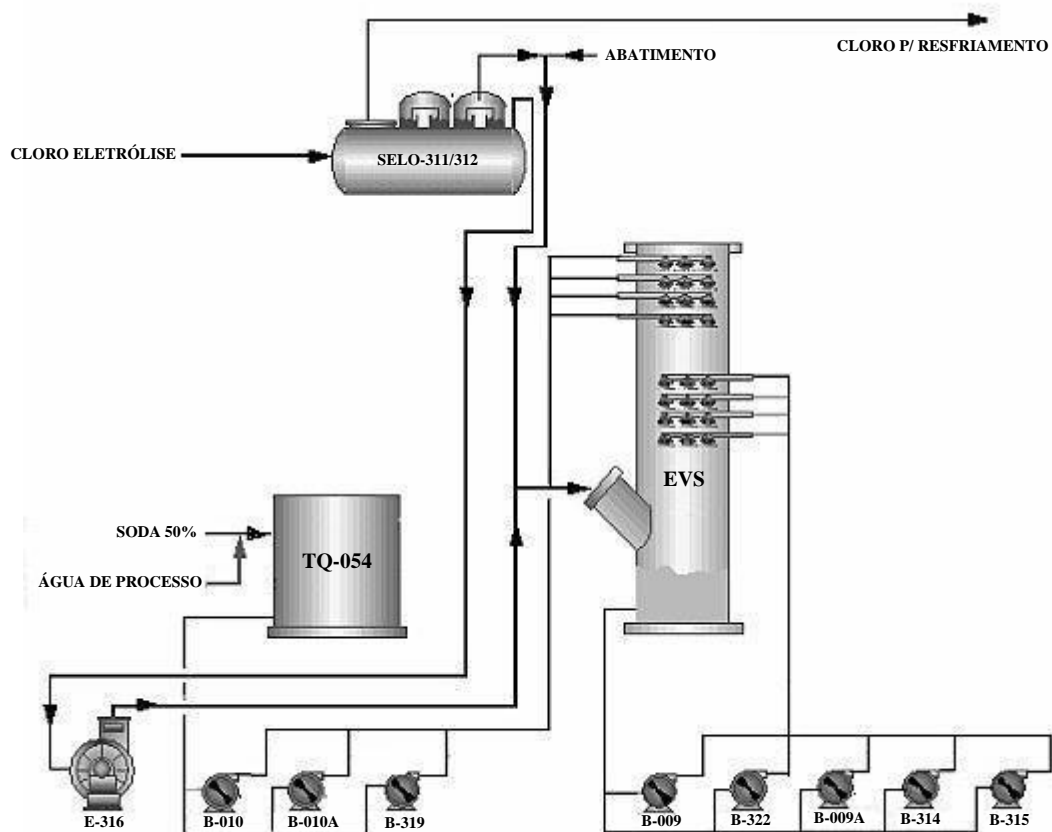
#### 2.1.5.1 Sistema de abatimento do cloro à pressão atmosférica

Quando o gás a ser abatido não tem pressão suficiente para borbulhar nos tanques de absorção é enviado para uma torre de PRFV onde entra em contato direto com circulação de

solução de soda. O cloro reage com a soda e os gases não absorvidos saem para atmosfera pela parte superior da torre. Isto só ocorre quando acontecer alguma anormalidade no processo, pois para isto existem os selos de cloro, cuja finalidade é proteger os diafragmas das células de pressões excessivas, ou seja, pressão positiva acima de 1 polegada de coluna de água rompe-se a coluna de líquidos nos selos e o cloro flui para a coluna onde é abatido com soda circulante. Os selos também protegem os diafragmas das células por vácuo acima de 4 polegadas de coluna de água, ou seja, rompe-se a coluna de líquido nos selos, fazendo com que o compressor aspire ar da atmosfera entrando pelo topo da EVS<sup>6</sup>. A coluna de abatimento poderá receber gás cloro, quando nas partidas da unidade, ou seja, da linha de descarga do 1º e 2º estágio do compressor ou do exaustor cuja finalidade é acelerar a remoção dos inertes, forçando com isto uma melhora na pureza do gás, aspirado pelo compressor. A coluna também recebe gás dos seguintes pontos: descarga de gases do tanque efluente ácido, descarga do exaustor do tanque de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50 %, descarga de gases dos tanques de abatimento de cloro sob pressão e dos exaustores da área 272 proveniente do tanque de recolhimento de cloro líquido. Esquemáticamente o sistema descrito pode ser observado na Figura 7 abaixo

---

<sup>6</sup> EVS – Emergency Vessel Scrubber – vaso de absorção de cloro em caso de emergência.



**Figura 7 - Sistema de abatimento do cloro a pressão atmosférica**

### 2.1.5.2 Abatimento do cloro sob pressão

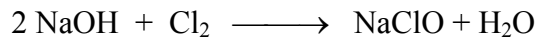
Os incondensáveis da liquefação terciária, contendo traços de cloro são borbuhados em solução de Na OH contida nos chamados tanques de abatimento de cloro cujo sistema é mostrado na Figura 8 abaixo.

Nesse processo o cloro reage com soda caustica até completo consumo do cloro, saindo os inertes para a atmosfera através do topo dos tanques.

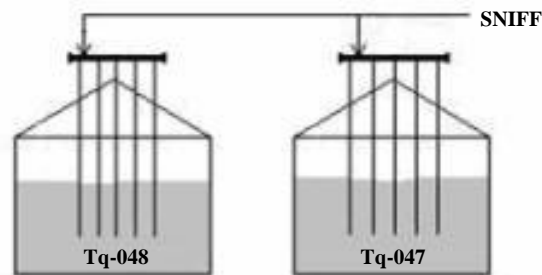
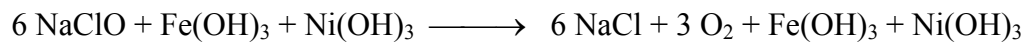
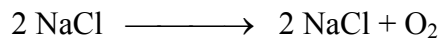
Os tanques de abatimento também recebem correntes gasosas contendo cloro de outras fontes, tais como: incondensáveis da liquefação primária, das carretas de cloro, e dos tanques de estocagem de cloro.



O abatimento do cloro visa evitar a poluição do meio-ambiente com os gases clorados não condensáveis, ocorrendo a reação:



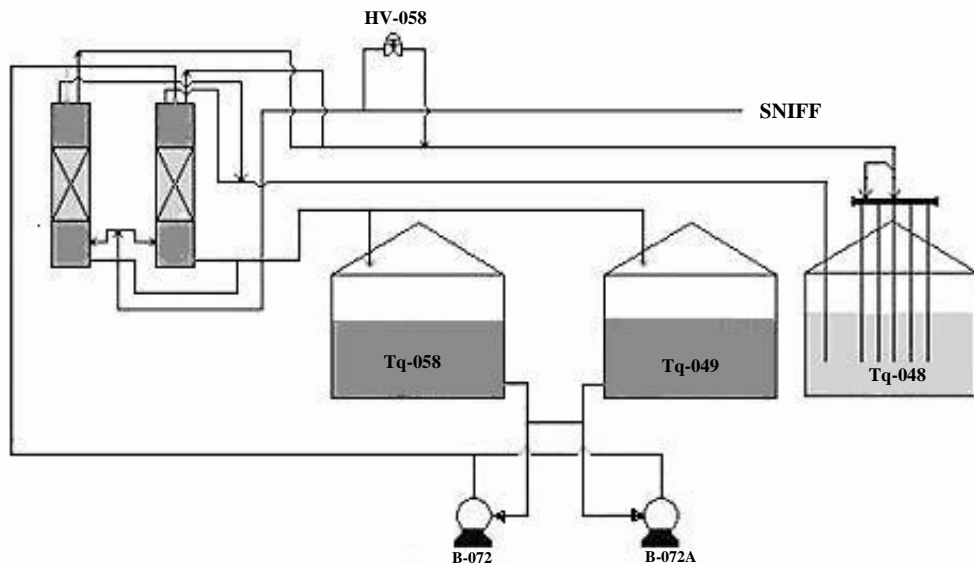
O hipoclorito de sódio gerado não pode ser descartado para efluente pois é nocivo ao meio-ambiente, logo sua parcela que não puder ser aproveitada e comercializada deve ser decomposta com uso de catalisadores  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{NiCl}_3$  segundo a reação abaixo:



**Figura 8 - Sistema de abatimento do cloro sob pressão.**

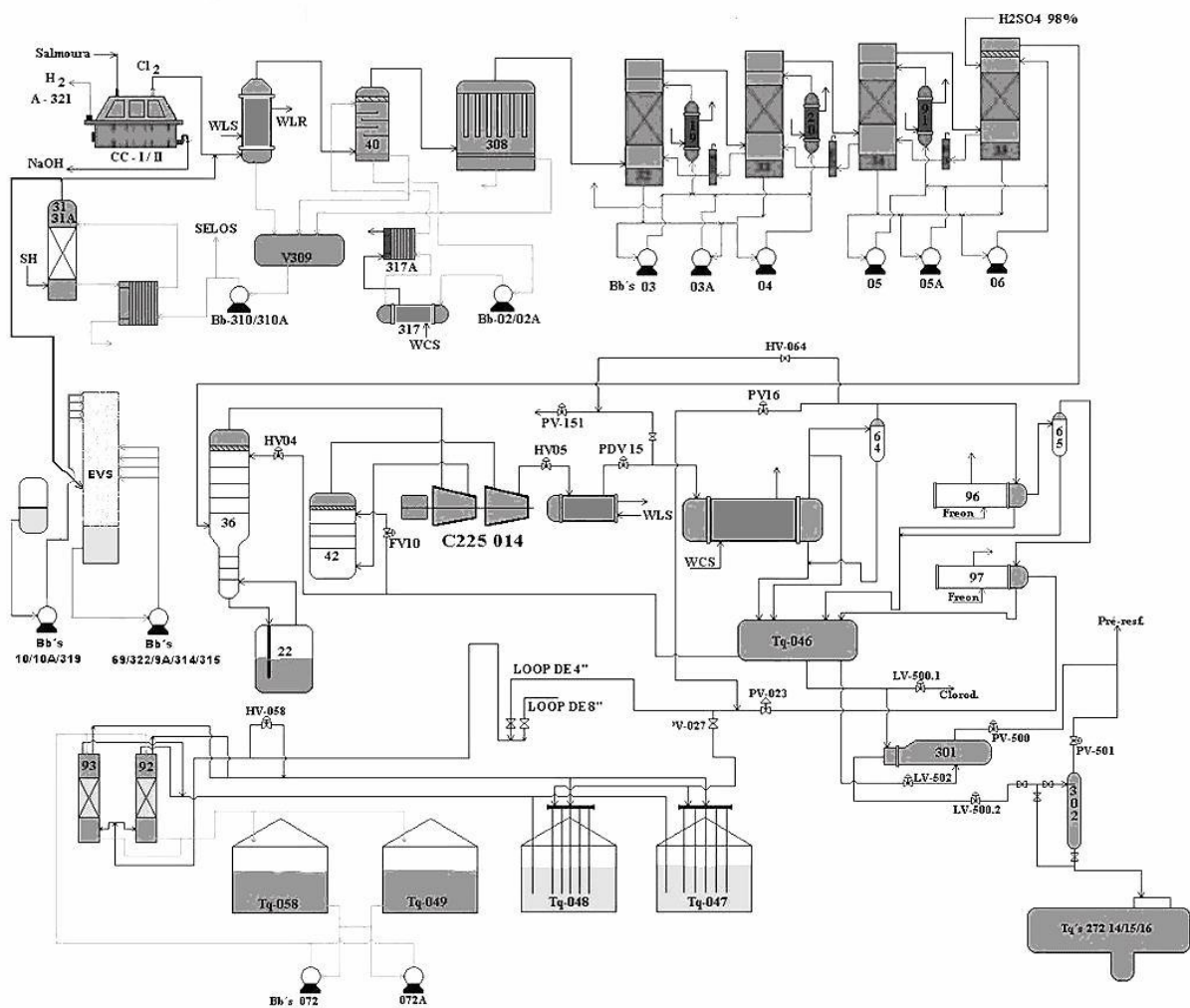
### 2.1.6 Produção do hipoclorito de sódio

Conforme apresentado na Figura 9, os gases efluentes da liquefação são enviados para uma torre onde em contra corrente o cloro é absorvido por circulação de solução de soda caustica até uma concentração de 10 g/l de  $\text{NaOH}$  e 125 a 135 g/l de  $\text{Cl}_2$  na solução. Este processo se diferencia do sistema de abatimento por ter a temperatura controlada, ou seja, a solução bombeada passa por um trocador, onde é resfriada, antes de retornar para a coluna para novo processo de absorção do cloro, esta solução é resfriada com água gelada.



**Figura 9 - Sistema de produção do hipoclorito de sódio.**

Abaixo se indica o fluxograma global do processo de produção de cloro conforme se encontra instalado na unidade industrial da unidade de cloro/soda da BRASKEM S.A situada em Maceió, onde todo esse trabalho foi desenvolvido.



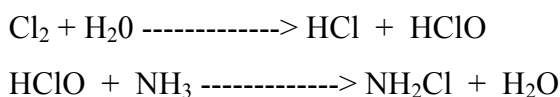
**Figura 10 - Sistema de processamento do cloro.**

## **2.2 DESCRIÇÃO DA OPERAÇÃO DO REFERVEDOR DE TETRACLORETO DE CARBONO.**

Antes de explicitar em detalhe a operação do refervedor de tetracloreto de carbono, vale salientar que a influência de traços de impureza é freqüentemente mencionada como uma das causas mais provável de acidentes na indústria química. Em condições de processo onde existe potencial para reações de decomposições rápidas e exotérmicas, a contaminação de espécies químicas com traços de impurezas pode levar à acidentes graves. Exemplos típicos envolvendo essa situação envolvem processos com compostos orgânicos nitrogenados e estocagem de monômeros reativos, e algumas reações químicas inorgânicas (Gustin, 2002).

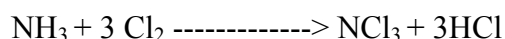
Em outras situações, mesmo não envolvendo a manipulação de compostos nitrogenados, a matéria prima apresenta impurezas que tornam complexo o processo, em função da necessidade de remoção ou degradação dessas impurezas. Na produção e processamento do cloro (Cl<sub>2</sub>) encontram-se algumas situações onde esse risco é eminente (Dokter, 1985).

A presença da amônia (NH<sub>4</sub>) na salmoura extraída do salgema, matéria prima para o processo de eletrólise do cloreto de sódio, exige entre outros, um tratamento cujo objetivo é sua eliminação através do processo de cloração, de acordo com as reações abaixo:



A injeção de uma corrente de cloro gasoso ou hipoclorito de sódio na corrente principal de salmoura aquecida e ainda alcalina a ser eletrolisada, proporciona a formação da monocloroamina que é volátil e, portanto se desprende do meio líquido nos ressaturadores de salmoura.

A amônia deve ser eliminada antes da eletrólise, pois nas células eletrolíticas ela sofrerá uma cloração em meio ácido formando a tricloroamina (NCl<sub>3</sub>), que é um composto extremamente instável e explosivo em determinadas condições. Apesar da baixa concentração de amônia presente na salmoura, na ordem de 30 mg/l, sua eliminação não é completa, de forma, que a salmoura eletrolisada ainda contém um residual na ordem de 3 mg/l, o que proporciona a formação da NCl<sub>3</sub> através da reação química abaixo (Monografia da Planta da Salmoura, 1995):



O produto formado dentro da célula eletrolítica é arrastado com a corrente de cloro gasoso e devido seu elevado ponto de ebulição, esse constituinte torna-se um contaminante perigoso do cloro líquido produzido. Cloro líquido contendo mais que 0,5 mg/l de tricloroamina é considerado inseguro, pois evaporação posterior do líquido em vasos fechados irá concentrar a tricloroamina formando meio explosivo, tendo-se inclusive registros de

explosões em plantas de Cloro/Soda devido a altas concentrações de  $\text{NCl}_3$  (Vogler, 1963). O poder explosivo da tricloroamina é comparável ao do Acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), possuindo uma alta instabilidade sob certas concentrações e condições.

A total eliminação da amônia na salmoura a ser eletrolisada, não é atualmente possível, e assim a formação da tricloroamina impõe à necessidade de se proceder a decomposição controlada dessa substância gerada no eletrolisador. Dentre os vários métodos para se proceder, a eliminação dessa impureza, a decomposição térmica é amplamente empregada nas indústrias de Cloro/Soda (Guest 76/75, 2001), principalmente pela simplicidade e custo da instalação e conforme reação química abaixo:



O refeedor de tetracloreto de carbono tem a finalidade de promover a reação química de degradação térmica da tricloroamina, cuja concentração, deve ser mantida abaixo do limite de segurança que é de 10.000 ppm. O controle da reação é realizado mantendo-se a temperatura de operação do refeedor entre os 55 e 60 graus centígrados, condição essa que proporciona a manutenção da concentração de tricloroamina entre 400 e 600ppm.

A corrente de cloro líquido, que alimenta o refeedor é oriunda do pré-resfriador de cloro, e consiste do excesso desta corrente adicionada ao pré-resfriador, para o resfriamento da corrente do cloro gás produzido oriundo das torres de secagem de cloro.

A injeção de cloro líquido no pré-resfriador é realizada objetivando o controle da temperatura de descarga do primeiro estágio do compressor de cloro. Uma fração dessa corrente é adicionada em excesso, para remover a tricloroamina presente na corrente gasosa, e transportá-la para o refeedor. Assim a tricloroamina é solubilizada no cloro líquido e a mistura formada desce para a seção inferior do pré-resfriador.

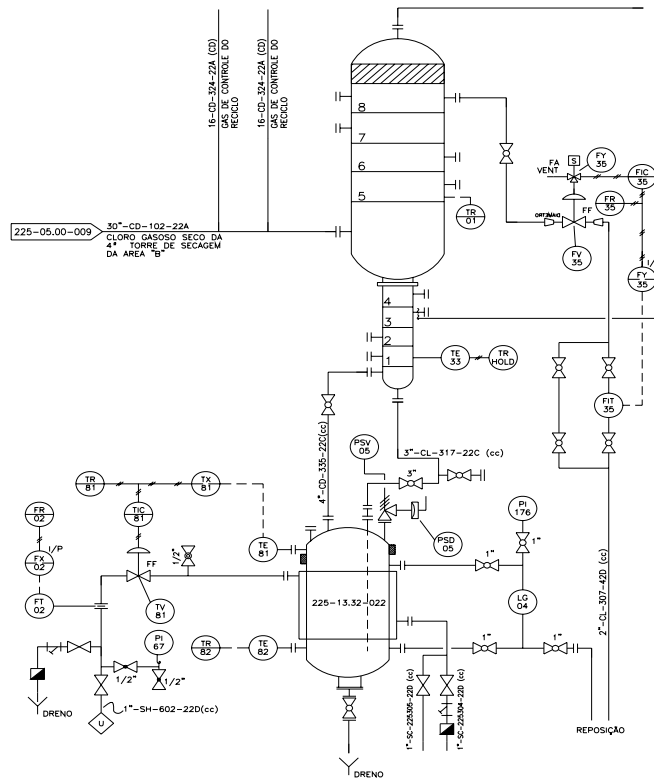
Na parte inferior do pré-resfriador, que opera a uma temperatura de  $-20^\circ\text{C}$ , a corrente líquida entra em contato com a fase gasosa a  $60^\circ\text{C}$  oriunda do refeedor, composta por vapores de tetracloreto de carbono, cloro gasoso e os produtos da reação de decomposição da tricloroamina. Nessa seção do pré-resfriador o tetracloreto de carbono se condensa

vaporizando o cloro líquido e ao mesmo tempo ocorre a transferência da tricloroamina para o refulvedor que retorna para o pré-resfriador com parte do cloro não vaporizado

A temperatura do refulvedor é mantida entre 55 e 60°C através da injeção de vapor na camisa do refulvedor de tetracloreto de carbono como será descrito a seguir. O calor introduzido no sistema promove a reação de degradação térmica da tricloroamina ao mesmo tempo em que promove a vaporização da massa reagente vaporizando o conteúdo do vaso cuja corrente vaporizada sobe para a parte inferior do pré-resfriador de cloro.

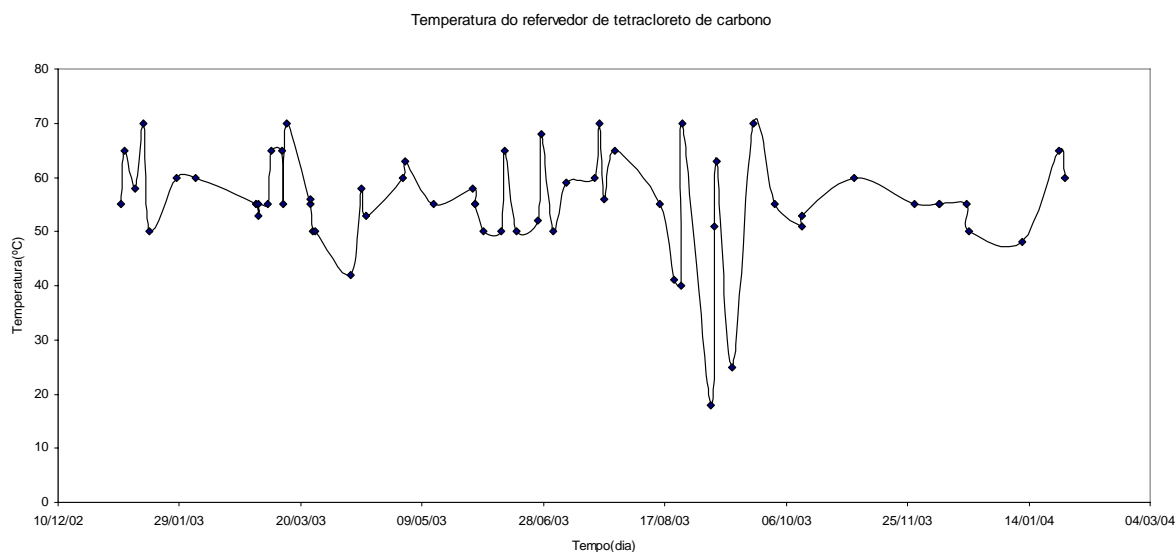
### **2.3 DESCRIÇÃO DA MALHA DE CONTROLE E RESTRIÇÕES DO SISTEMA.**

O controle da temperatura de operação do refulvedor de tetracloreto de carbono é realizado pela injeção de vapor na camisa do refulvedor cujo fluxo de vapor é controlado por uma malha de controle do tipo feedback. A temperatura no topo do refulvedor é medida através do TE 225081 cujo sinal é enviado ao controlador de temperatura TIC225081 que compara o valor com o ponto de ajuste desejado e o erro gerado é transformado num sinal que modula a vazão de vapor através da válvula de vapor, TV22581, de acordo com a Figura 11 abaixo:



**Figura 11 - Diagrama esquemático da malha de controle do refervedor.**

A observação do comportamento do refervedor demonstra que existe uma grande variabilidade na temperatura de operação do sistema. Restrições de operação do compressor de cloro que exige uma temperatura de sucção constante. Esse fato impossibilita que o operador mantenha uma vazão constante de cloro líquido para o pré-resfriador e, desta forma, essa corrente provoca variação na temperatura do refervedor de tetracloreto de carbono, decorrente da variação da vazão de cloro líquido para o pré-resfriador, de acordo com o gráfico mostrado na Figura 12 abaixo.

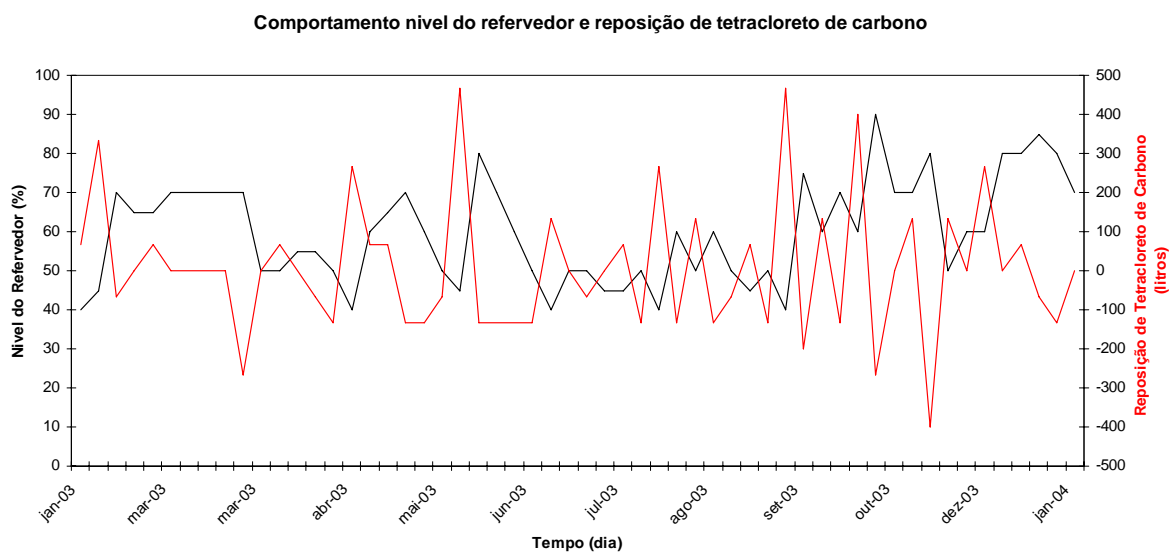


**Figura 12 - Temperatura do refeedor de tetracloreto de carbono-dados de planta.**

Em função da variação de temperatura acima explicada, observa-se que o nível de tetracloreto de carbono no refeedor apresenta uma queda gradativa devido a perdas por arraste, observada no topo do pré-resfriador.

A perda de solvente ocorre por arraste no topo do pré-resfriador devido a grande variabilidade na vazão de cloro para esse equipamento que permite valores de temperatura superior a 70°C. Acredita-se que em vazão menores de cloro líquido não é possível a formação do nível de líquido nas bandejas do pré-resfriador e assim o solvente é perdido pelo topo do pré-resfriador. Este fato é confirmado pela presença do tetracloreto de carbono na corrente de cloro produzida.





**Figura 13 - Comportamento do nível do refervedor de  $\text{CCl}_4$  e reposição de solvente.**

Assegura-se o nível mínimo operacional através da reposição periódica do solvente. No gráfico acima, apresentado na Figura 13, se observa a tendência de aumento no nível de líquido, devido à reposição periódica realizada manualmente.

O gráfico acima foi gerado a partir de valores de planta, registrados em planilha de leitura preenchida pelos operadores de processo. Valores de reposição inferiores a zero indicam quantos litros houve de perda entre uma leitura e outra enquanto valores de reposição superiores a zero indicam quantos litros de solvente foram repostos no refervedor.

As tabelas 1 e 2 abaixo, demonstram as várias reposições de tetracloreto de carbono e os níveis em porcentagem de volume útil de operação do refervedor respectivamente, realizadas ao longo do ano de 2003.

**Tabela 1 – Reposição de tetracloreto de carbono no refervedor durante o ano de 2003.**

<b>Data</b>	<b>Reposição(litros)</b>
28-jan-03	66,5
4-fev-03	332,5
2-mar-03	66,5
24-mar-03	66,5
14-abr-03	266
16-abr-03	66,5
30-abr-03	66,5
30-mai-03	465,5
7-jul-03	66,5
21-jul-03	266
27-jul-03	133
23-ago-03	66,5
5-set-03	465,5
7-set-03	133
22-set-03	399
12-out-03	133
27-nov-03	133
8-dez-03	266
20-dez-03	66,5

**Tabela 2 – Reposição de tetracloreto de carbono no refervedor durante o ano de 2003.**

<b>DATA</b>	<b>NIVEL REFERVEDOR (%)</b>
16-jan-03	50
28-jan-03	40
4-fev-03	45
1-mar-03	70
2-mar-03	65
2-mar-03	65
6-mar-03	70
7-mar-03	70
12-mar-03	70
12-mar-03	70
14-mar-03	70
24-mar-03	50
24-mar-03	50
25-mar-03	55
26-mar-03	55
9-abr-03	50
14-abr-03	40
16-abr-03	60
30-abr-03	65
2-mai-03	70
13-mai-03	60
30-mai-03	50
30-mai-03	45
31-mai-03	80
3-jun-03	70
10-jun-03	60
12-jun-03	50
17-jun-03	40
25-jun-03	50
27-jun-03	50
2-jul-03	45
7-jul-03	45
19-jul-03	50
21-jul-03	40
23-jul-03	60
27-jul-03	50
15-ago-03	60
21-ago-03	50
23-ago-03	45
24-ago-03	50
5-set-03	40
6-set-03	75
7-set-03	60
13-set-03	70
22-set-03	60
1-out-03	90
12-out-03	70
12-out-03	70
2-nov-03	80
27-nov-03	50

## 2.4 OBJETIVOS DO SISTEMA DE CONTROLE.

Baseado nos requisitos de processo (seção 2.1) e na operação atual da planta (Seção 3.2), um sistema de controle deve ter os seguintes objetivos:

- Assegurar a degradação da tricloroamina limitando seu valor máximo em 1.000ppm, através da manutenção da temperatura de operação do refulvedor entre 55°C e 60°C;
- Minimizar a perda de tetracloroeto de carbono por arraste, ocasionado pela operação do refulvedor em temperaturas elevadas e próximas ao ponto de ebulição do tetracloroeto de carbono; e.
- Reduzir a variabilidade da temperatura de operação do refulvedor promovendo assim maior estabilidade do sistema de compressão de cloro.

Nesse trabalho será priorizada uma estratégia de controle que seja simples e de fácil implementação na planta. Ainda se buscado no presente trabalho uma estratégia que atenda o objetivo de redução da variabilidade da temperatura de operação do refulvedor de tetracloroeto de carbono.

De acordo com a operação atual da planta, a vazão de cloro líquido para o pré-resfriador não é uma variável a ser utilizada para controlar a temperatura do refulvedor. Essa afirmação deve-se ao fato de que essa corrente é manualmente manipulada para controlar a temperatura de descarga do compressor de cloro. Esse distúrbio, ao refulvedor, é mantido dentro de um intervalo de operação que atende as restrições de operação do compressor de cloro e, cuja intensidade deve ser considerada na estratégia de controle da temperatura do refulvedor.

Outro aspecto relevante na operação da planta refere-se a corrente de alimentação do pré-resfriador de cloro que consiste no somatório da recirculação do compressor de cloro, gás da descarga do sub-resfriador de cloro e a corrente referente a produção da planta. Essa corrente principal tem a característica de permanecer com pouca variabilidade durante a maior parte do processo, razão pela qual não interfere significativamente na temperatura do refulvedor. Assim preliminarmente identifica-se que a temperatura do refulvedor deva ser

controlada através da corrente de vapor para a camisa do refeedor, tendo como distúrbio, a injeção de cloro líquido para o pré-resfriador de cloro.

## CAPÍTULO 3. MODELAGEM DO PROCESSO.

Este capítulo se inicia com a explicitação da cinética da degradação da tricloroamina e, tem o objetivo de consubstanciar a obtenção do modelo do processo simplificado no estado estacionário, o modelo dinâmico. Ainda nesse capítulo se faz a adequação do modelo dinâmico aos propósitos do trabalho, através da obtenção de um modelo empírico obtido através de teste de planta. Considerações e justificativas sobre as simplificações utilizadas na obtenção do modelo serão explicitadas ao longo capítulo.

### 3.1 CINÉTICA DA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DE TRICLOAMINA.

A amônia não eliminada no tratamento de salmoura irá reagir em meio ácido, no interior da célula eletrolítica, formando a tricloroamina ( $\text{NCl}_3$ ) que é um composto extremamente instável e de caráter explosivo, sob determinadas condições de temperatura e concentração.

O produto indesejado formado dentro da célula eletrolítica ( $\text{NCl}_3$ ), é arrastado com a corrente de cloro gasoso e, devido seu elevado ponto de ebulição, esse constituinte torna-se um contaminantes perigoso no cloro líquido manipulado no interior do pré-resfriador de cloro. Assim há a necessidade de se proceder à decomposição controlada da dessa substância que é arrastada para o refulvedor de tetracloreto de carbono. A decomposição térmica é opção adotada nesse processo segundo a reação química abaixo:



Para cálculo da conversão da  $\text{NCl}_3$  em cloro e nitrogênio, no refulvedor de tetracloreto de carbono, é necessário o conhecimento da cinética da reação de degradação. Na literatura consultada, vários artigos trazem a cinética de degradação da  $\text{NCl}_3$ . Entretanto, a maioria deles trata da degradação em meio aquoso ou da própria formação da espécie (Rubtsov, 1998; Mattice, 1980; Leung and Valentine, 1994; Wrona, 1994, Rubtsov, 2001, Kumar et al, 1987). Apenas nos relatórios do Chlorine Institute (Vogler, 1963) e do Euro Chlor (Gerrat, 2001), encontrou-se a cinética da degradação da  $\text{NCl}_3$  em presença de  $\text{CCl}_4$ . De acordo com essas publicações, a degradação é de 1ª ordem e a taxa da reação é expressa pela seguinte equação:

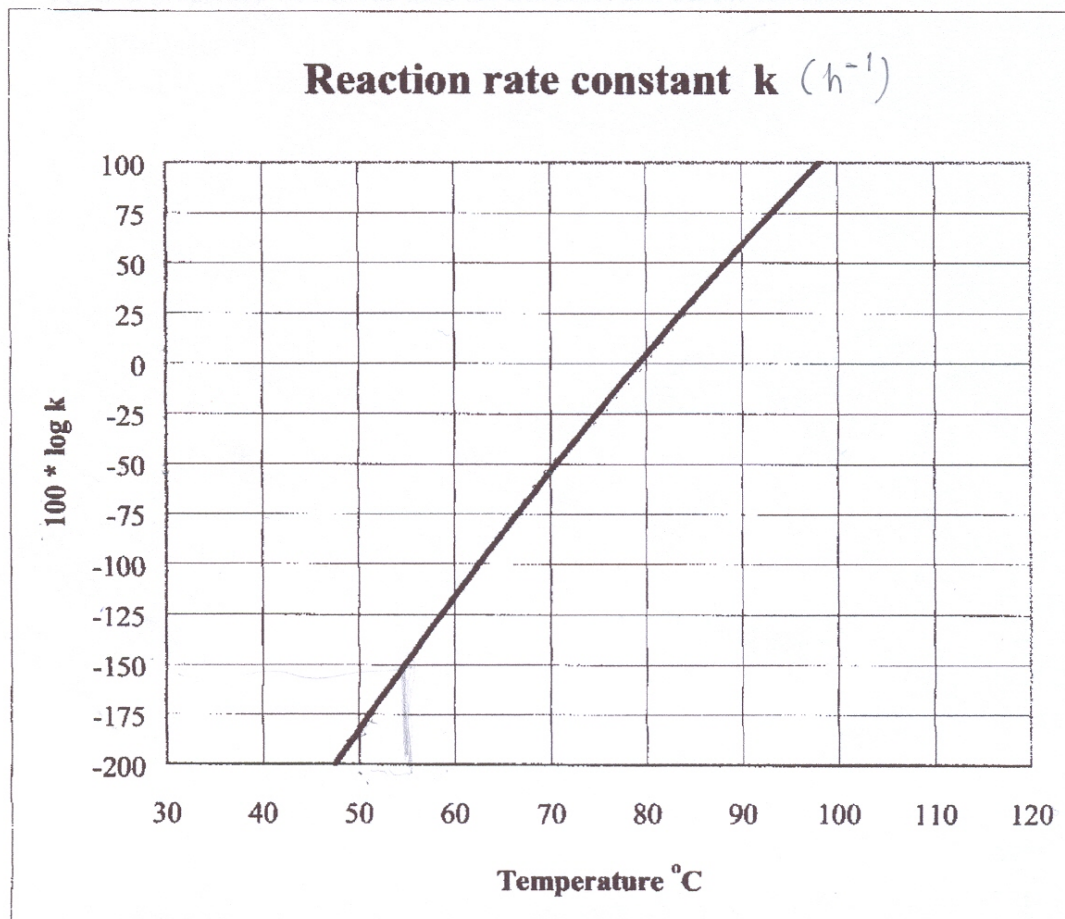
$$r = -Kx$$

Onde  $x$  é fração mássica de  $\text{NCl}_3$ .

Os valores da constante de velocidade como função da temperatura, estão disponibilizados no relatório Euro Chlor (2001)<sup>7</sup> são apresentados na Figura 14 abaixo, qual a constante pré-exponencial e energia de ativação foram obtidas.

$$E_a = 1.347 * 10^5 \text{ KJ/Kmol}$$

$$K_0 = 9.5 * 10^{19} \text{ 1/h}$$



**Figura 14 - Constante de velocidade de reação ( $\text{h}^{-1}$ ) para decomposição da  $\text{NCl}_3$  em função da temperatura.**

<sup>7</sup> Euro Chlor (2001) – Instituição que reúne produtores de cloro da Europa.

### 3.2 MODELO NO ESTADO ESTACIONÁRIO.

Apesar de frequentemente utilizado na indústria, o projeto no estado estacionário e o controle dinâmico de sistemas acoplados reator e coluna, são pouco compreendidos e tem sido pouco estudados na literatura, muito embora separadamente haja vasta literatura (Chiang K. e W.L. Luyben 1995).

A dinâmica de sistemas convencional e integrado reator / coluna com reciclo, tem sido estudada por alguns pesquisadores ( Gilliland et al., 1964; Verykios e Luyben, 1978; Kapoor et al., 1986).

A simulação no estado estacionário foi desenvolvida utilizando-se o simulador comercial Aspen Plus<sup>TM</sup> versão 11.1 e partindo-se das condições atuais de projeto e operação da planta industrial da BRASKEM UCS-AL<sup>1</sup>.

No estado estacionário, o sistema foi implementado usando o simulador Aspen Plus<sup>TM</sup> e os resultados obtidos foram usados como valor inicial para as simulações dinâmicas, as quais foram realizadas com auxílio do simulador Aspen Dynamics<sup>TM</sup>.

Do ponto de vista de Operações Unitárias, o sistema pode ser classificado como uma destilação reativa, onde a reação ocorre no refeedor da coluna e não há retirada do produto de base. Porém, cada equipamento foi implementado separadamente; o pré-resfriador de cloro foi modelado e simulado como uma coluna de absorção com pratos e a equação de estado de Peng-Robinson foi usada para representar a Termodinâmica do processo: equilíbrio entre as fases (ELV) e propriedades. Os dados de projeto dessa coluna são: 08 estágios (1<sup>o</sup> ao 4<sup>o</sup> estágio com 1.0 m de diâmetro; 5<sup>o</sup> ao 8<sup>o</sup> estágio com 0.5 m de diâmetro) e eficiência de Murphee igual a 70 %. O refeedor de CCl<sub>4</sub> foi simulado como um reator do tipo CSTR, com as seguintes características: diâmetro de 1.4 m e altura de 2.0 m.

Para a modelagem do refeedor de tetracloreto de carbono no Aspen Plus<sup>TM</sup>, a implementação da cinética de reação foi realizada utilizando-se a equação de Arrhenius:

$$K = K_0 e^{-\frac{Ea}{RT}}$$



Onde  $K_0$  é a constante pré-exponencial,  $Ea$  a energia de ativação da reação,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura do meio reacional e  $K$  é a constante de velocidade de reação.

O relatório do Euro Chlor (2001) também disponibiliza os dados da constante  $K$  em função de  $T$ , os quais foram usados para determinação de  $K_0$  e  $Ea$ . Após a linearização da equação de Arrhenius e usando Ajuste Polinomial, encontraram-se os seguintes valores para  $Ea$  e  $K_0$ ,  $1.347E05$  J/mol e  $5.8E19$  h<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para a modelagem do pré-resfriador de cloro, foram utilizadas as expressões que descrevem o modelo matemático para uma coluna de absorção, que formam um conjunto de equações básicas: balanços de massa (M), as relações de equilíbrio (E), o somatório das frações molares (S) e balanços de energia (H). Estas equações são referenciadas como equações **MESH**. Com base na Figura 15 abaixo, as equações de balanço são:

Balanço de massa para o componente  $i$  no prato  $j$  ( $M \rightarrow C$  equações por estágios)

$$M_{i,j} = L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + F_j \cdot z_{i,j} - (L_j + U_j) x_{i,j} - (V_j + W_j) y_{i,j} = 0$$

Relações de equilíbrio ( $E \rightarrow C$  equações por estágio)

$$E_{i,j} = y_{i,j} - k_{i,j} \cdot x_{i,j} = 0$$

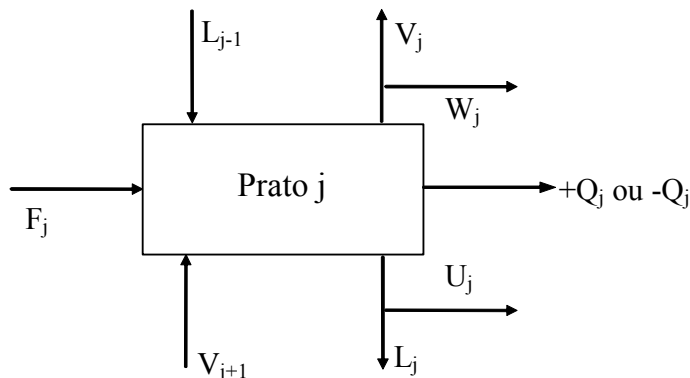
Somatório das frações ( $S \rightarrow 1$  equação por estágio)

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1.0 = 0$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1.0 = 0$$

Balço de energia no prato  $j$  ( $H \rightarrow 1$  equação por estágio)

$$H_j = L_{j-1} \cdot H_{L,j-1} + V_{j+1} \cdot H_{V,j+1} + F_j \cdot z_{i,j} - (L_j + U_j) \cdot H_{L,j} - (V_j + W_j) \cdot H_{V,j} = 0$$



**Figura 15 - Esquema de um prato utilizado na modelagem matemática do pré-resfriador de cloro.**

Usando o simulador comercial Aspen Plus™ montou-se o fluxograma do processo, incluindo a coluna de absorção, o reator, as correntes e as válvulas. Os dados de vazão e composição das correntes de  $\text{Cl}_2$  gás e  $\text{Cl}_2$  líquido foram aqueles que são usados na planta. A princípio, a vazão do vapor que alimenta a jaqueta do reator foi fixada igual àquela que é usada na planta. Entretanto, a simulação estacionária apresentou grande dificuldade para convergir e a convergência somente foi alcançada quando a vazão de vapor para a jaqueta do reator foi reduzida; o resultado é que a temperatura do reator ficou bem abaixo do valor observado na planta. Optou-se por usar esse resultado como valor inicial para a simulação dinâmica.

Os problemas de convergência da simulação estacionária podem ser explicados sob dois aspectos. O primeiro, pela forte interação entre a coluna e o reator, pois se tem um problema com reciclo. O segundo aspecto, talvez o mais importante, seja a perda de solvente ( $\text{CCl}_4$ ) pelo topo do pré-resfriador. A perda de solvente é diretamente proporcional ao valor da temperatura do reator, ou seja, para a temperatura de operação da planta existe uma perda de solvente que resulta no não fechamento do balanço de massa do sistema. Em resumo, se há perda contínua de solvente, o sistema jamais alcançará estado estacionário. Provavelmente,

por essa razão, a convergência somente foi alcançada para valores de temperatura do reator muito baixa o que significava ausência de perda de solvente.

Os resultados obtidos para o estado estacionário usando o Aspen Plus™ foram exportados para o simulador Aspen Dynamics™, onde todas as malhas de controle foram retiradas. As condições observadas na planta foram alcançadas através da manipulação da válvula da vazão de vapor para a jaqueta do reator. O nível de líquido no reator foi corrigido através da manipulação das válvulas presentes nas correntes 7 e 11 da Figura 1.

Após manipulação das válvulas deixou-se que o processo avançasse no tempo (integração das equações diferenciais dependentes do tempo). Quando a temperatura do reator atingiu o valor observado na planta, a concentração de  $\text{NCl}_3$  no meio reagente era de 160 ppm. Na planta, esse valor apresenta valor médio igual a 150 ppm.

Para a elaboração do modelo no estado estacionário como indicado na Figura 15, foram assumidas para a fase líquida, as equações NRTL e a equação de estado de Redlich-Kwong com as leis de Henry, as quais estão abaixo indicadas, para estimativa das propriedades termodinâmicas da fase vapor.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left( \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left( \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right]$$

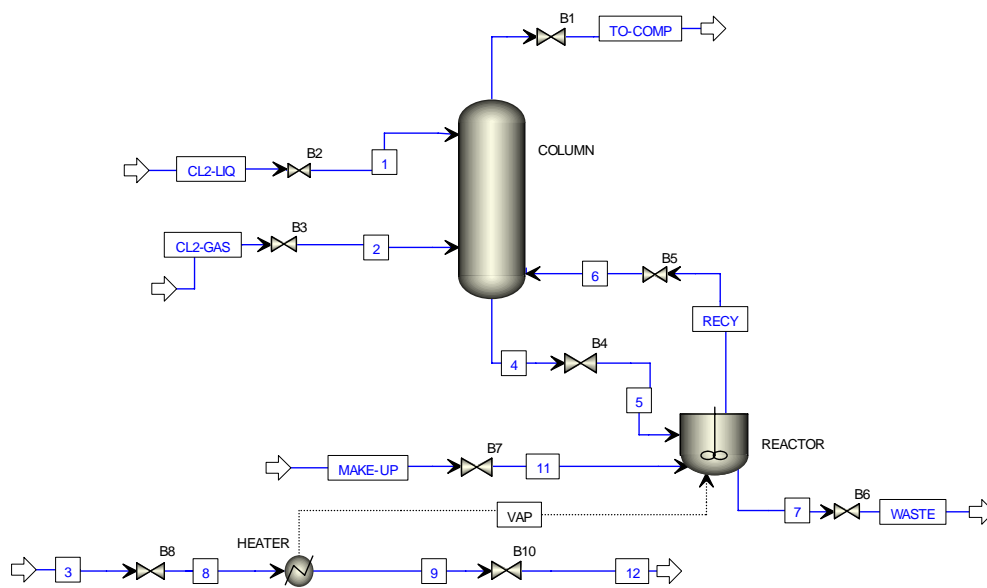
$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

Ainda em relação à ferramenta de simulação, Aspen Plus<sup>TM</sup> versão 11.1, foi adotado o método de Broyden para a solução do balanço de massa e assumido a opção “constant duty” para o refeedor de tetracloreto de carbono e pré-resfriador de cloro. Na Figura 16 abaixo, indica-se o fluxograma gerado no Aspen Plus<sup>TM</sup> versão 11.1 no qual os dados do estado estacionário foram gerados.



**Figura 16 – Fluxograma do processo gerado no Aspen Plus<sup>TM</sup> versão 11.1.**

Os dados do estado estacionário estão abaixo indicados na tabela 3 e foram obtidos assumindo como entradas, os valores atuais da operação da planta.

**Tabela 3 – Dados do estado estacionário obtidos do modelo Aspen Plus™.**

Corrente	CL2-GAS	CL2-LIQ	TO-COMP	4	RECY	3	12
Destino	B3	B2		B4	B5	B8	
Origem			B1	COLUNA	REATOR		B10
Fase	VAPOR	LIQUIDO	VAPOR	LIQUIDO	VAPOR	VAPOR	MIXED
Fluxo mássico (Kg/hr)							
CL <sub>2</sub>	40000	6300	46251,15	1007,632	958,7868	0	0
H <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0
NCL <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0
CCL <sub>4</sub>	0	0	0,000898	0,79287	0,793764	0	0
ÁGUA	0	0	0	0	0	130	130
Fração Mássica							
CL <sub>2</sub>	1	1	1	0,999214	0,999173	0	0
H <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0
NCL <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0
CCL <sub>4</sub>	0	0	1,94E-08	0,000786	0,000827	0	0
ÁGUA	0	0	0	0	0	1	1
Fluxo Total (kmol/hr)	564,1319	88,85078	652,2938	14,2161	13,52722	7,216097	7,216097
Fluxo Total (kg/hr)	40000	6300	46251,16	1008,425	959,5805	130	130
Fluxo Total ( cum/hr)	11153,25	4,365995	14650,53	0,647561	190,6096	62,03413	2,1445
Temperatura (°C)	30	10	-34,7283	-32,5549	-23,8508	144	131,6803
Pressão (kgf/sqcm)	1,3	8	0,9	1,1	1,5	4,114058	2,891351
Fração de Vapor	1	0	1	0	1	1	0,0233572
Fração de Líquido	0	1	0	1	0	0	0,9766427
Enthalpia (kcal/mol)	0,040647	-4,54945	-0,47667	-5,33043	-0,40016	-56,7916	-66,04081
Enthalpia (kcal/kg)	0,573257	-64,1622	-6,7226	-75,1448	-5,64112	-3152,41	-3665,822
Enthalpia (MMBtu/hr)	0,090995	-1,60408	-1,23386	-0,30071	-0,02148	-1,62627	-1,89113
Entropia (J/kmol-K)	-1343,56	-80616,4	-6316,79	-92315,3	-9125,95	-44450,7	-137160
Entropia (J/kg-K)	-18,9486	-1136,96	-89,0875	-1301,4	-128,649	-2467,39	-7613,459
Densidade (kmol/cum)	0,05058	20,35064	0,044524	21,95331	0,070968	0,116325	3,364932
Densidade (lb/cuft)	0,223892	90,08169	0,197083	97,21707	0,314279	0,130825	3,784395
Peso molecular médio(MW)	70,9054	70,9054	70,9054	70,93546	70,93703	18,01528	18,01528
Volume líquido 60°F cum/hr	30,21366	4,758652	34,93542	0,761607	0,724713	0,130251	0,1302505

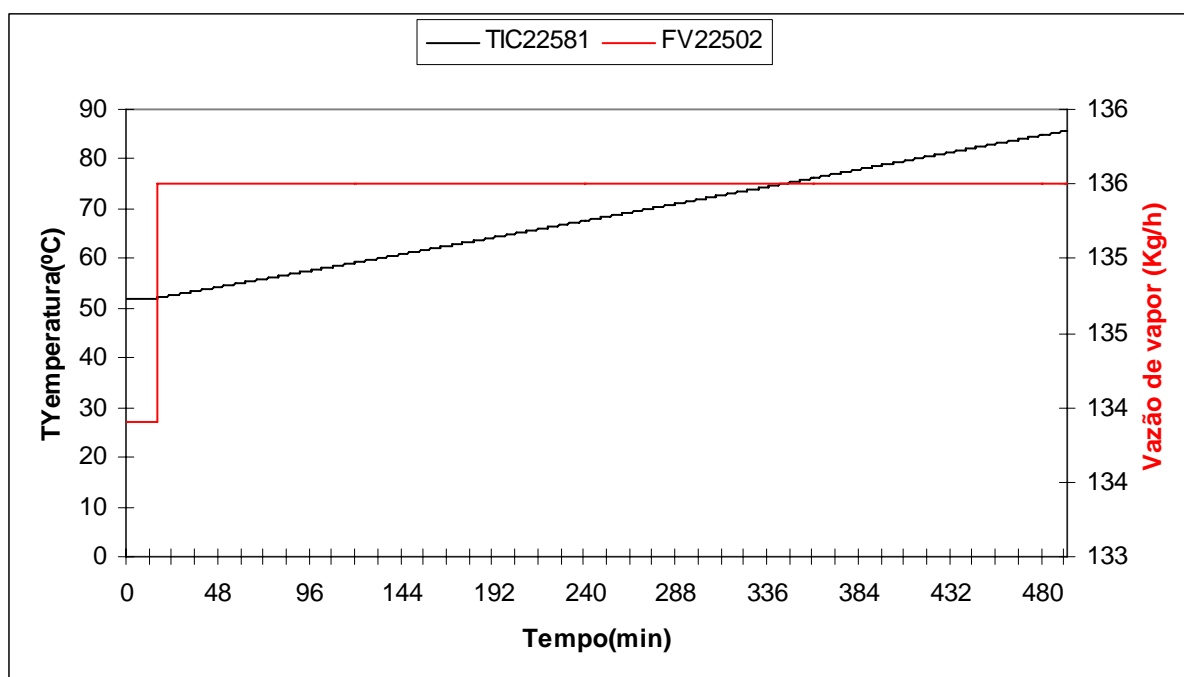


O comportamento dinâmico da temperatura do refeedor de tetracloreto de carbono foi avaliado considerando perturbação em degrau na vazão de vapor para a camisa do refeedor e do cloro líquido para o pré-resfriador de cloro.

O Modelo dinâmico, gerado no simulador comercial Aspen Dynamics™, conforme explicitado acima na Figura 17, foi utilizado para aplicação de perturbações em degrau visando a obtenção das funções de transferência.

A obtenção do modelo dinâmico foi realizada pela exportação, para o Aspen Dynamics™, do modelo produzido no estado estacionário através do simulador Aspen Plus™ versão 11.1

Abaixo indica-se na Figura 18 uma perturbação em degrau em malha aberta de 2,9Kg/h aplicada na vazão de vapor para o refeedor duas horas após o estado estacionário estabelecido, ao mesmo tempo em que observa-se o comportamento da temperatura do refeedor de tetracloreto de carbono.



**Figura 18 - Temperatura do refeedor para um degrau de 2,9Kg/h na vazão de vapor.**

Sistemas integradores ou capacitivos são freqüentes em processos que apresentam reciclo, observa-se que o sistema não atinge um estado estacionário, característica de um

sistema integrador. Observa-se também que a curva apresenta um coeficiente de correlação e 99,31% em relação à equação de uma reta.

Na Figura 19 abaixo, indica-se uma perturbação em degrau em malha aberta, aplicada na vazão de cloro líquido para o refervedor, ao mesmo tempo em que observa-se o comportamento da temperatura do refervedor de tetracloreto de carbono.

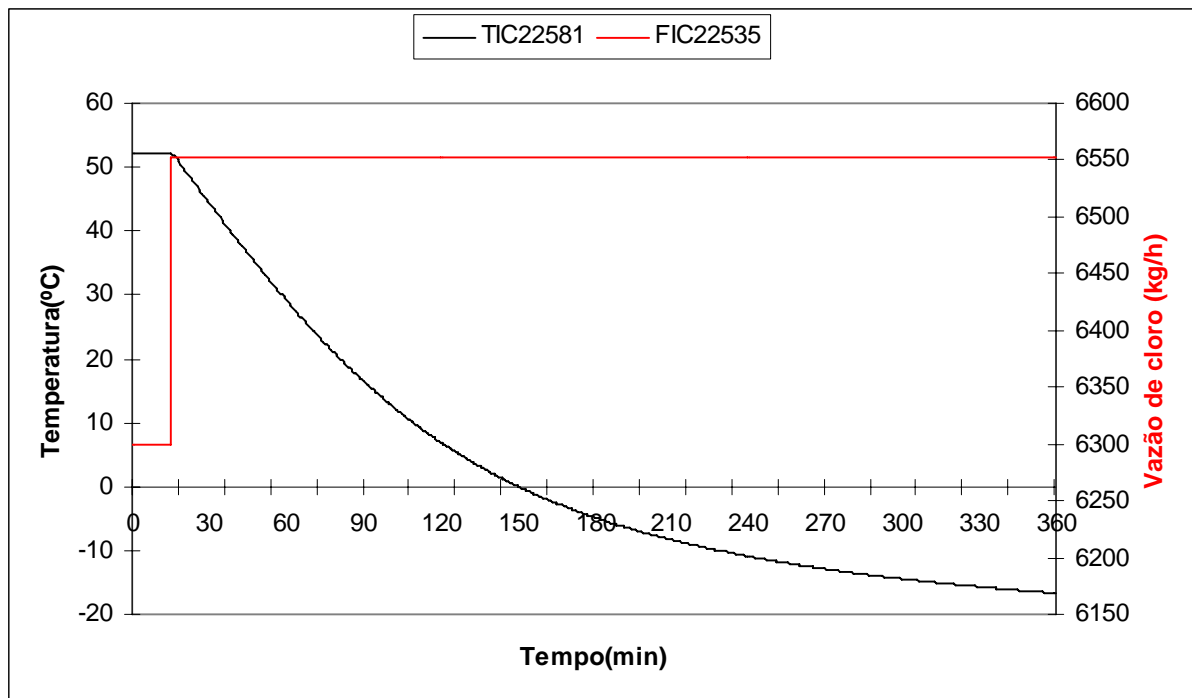


Figura 19 - Temperatura do refervedor para um degrau de 252Kg/h na vazão de cloro .

### 3.4 MODELO DINÂMICO EMPÍRICO

Modelos dinâmicos empíricos são normalmente utilizados, para identificação de sistemas com comportamento desconhecidos e/ou de difícil modelagem matemática. Utiliza-se ainda, para análise de desempenho de sistemas de controle. No presente trabalho, a modelagem dinâmica empírica, será utilizada para validação do modelo teórico, baseada na simulação realizada no simulador comercial Aspen Dynamics<sup>TM</sup>.

Para desenvolver o modelo dinâmico empírico, teste de planta foi realizado permitindo-se dessa forma, gerar informações que pudessem ser comparadas com os dados



obtidos no modelo dinâmico teórico, proposto no simulador comercial Aspen Dynamics<sup>TM</sup> e, assim, gerar as informações necessárias à validação do modelo teórico.

Existem diversos métodos para a determinação de modelos empíricos estacionários e dinâmicos, entre eles pode-se citar: regressão linear, regressão não linear, aproximação gráfica, etc.. No presente trabalho utilizou-se o método da aproximação gráfica, através da perturbação em degrau.

As respostas de um processo a uma perturbação em degrau na alimentação ou curva de reação do processo, estão colocadas em gráficos, obtidos a partir dos dados gerados no teste de planta abaixo descrito:

### **3.4.1 Procedimento para realização do teste**

#### **3.4.1.1 Premissas**

- a) Para evitar desperdício de tempo das pessoas, somente iniciou-se o teste quando a planta estava operando em condições de normalidade;
- b) Toda instrumentação foi corretamente calibrada e testada;
- c) O manuseio do cronômetro foi checado pela pessoa que registrou o tempo de coleta de amostra;
- d) A pressão de vapor para o refeedor foi mantida constante durante todo o teste.

#### **3.4.1.2 Procedimento de teste**

a) Foi estabelecida uma abertura para as válvulas de vapor (TV-22581) e cloro líquido para o pré-resfriador (FV-22535), na posição manual que manteve a temperatura do refeedor e entre 45 - 50°C;

b) A ação acima necessitou que as demais variáveis de processo envolvendo o sistema de compressão, fossem também mantidas constantes. Assim, a pressão de liquefação, carga da planta, temperatura de descarga dos dois estágios de compressão permaneceram invariáveis durante o teste;

c) Como referência, sugeriu-se que a pressão da liquefação fosse mantida em 7,3 Kgf/cm<sup>2</sup> e a temperatura de descarga do primeiro estágio do compressor de cloro, fosse mantida em 112 °C, que são os valores de estado estacionário do sistema de compressão que contém o subsistema em estudo.

d) Iniciou-se a coleta de dados apenas quando a planta estava operando em regime estacionário.

e) O teste foi iniciado registrando-se quatro tomadas dos dados durante vinte minutos, sem que nenhuma perturbação ou variação fosse observada no processo;

f) É importante ressaltar que as quatro leituras das variáveis de processo foram iguais. Para o sucesso do teste, essa etapa foi rigorosamente seguida;

g) Prosseguiu-se com o teste, promovendo uma perturbação no sistema pelo incremento de 10% no percentual de abertura da TV-22581, a qual encontrava-se com 65% de abertura;

h) Continuou-se com a coleta de dados de temperatura do refeedor de tetracloreto de carbono em intervalo de dois minutos;

i) Não se observou a tendência de estabilização da temperatura e, definiu-se o prosseguimento do teste;

j) Retornou-se a abertura do TV-22581 para o valor inicial do teste; o sistema retornou para a condição registrada nas quatro primeiras leituras;

Promoveu-se nova perturbação no sistema, desta vez, reduzindo a abertura da FIC-22504 em 3% deixando-a em 17%;

k) Prosseguiu-se com a coleta de dados de temperatura do refeedor de tetracloreto de carbono, também a intervalos de dois minutos até o novo estado estacionário ser atingido;

l) Identificou-se também que inexistia estado estacionário conforme já assinalado anteriormente.

m) Concluiu-se o teste e colocou-se a planta em condições normais de operação.

As principais condições operacionais da planta antes das perturbações são apresentadas na Tabela 3, na qual se indicam apenas os últimos valores do estado estacionário antes de se iniciar os distúrbios.

A abertura da válvula FV-22502, de 65 para 75 %, representou um aumento de 5.8 % na vazão de vapor para o refeedor, enquanto a abertura da válvula FIC-22504, de 14 para 17 %, representou um aumento de 21.5 % na vazão de cloro líquido para o pré-resfriador. A escolha das válvulas citadas teve como base, um julgamento de engenharia previamente realizado por ocasião do projeto da planta.

O comportamento da temperatura do refeedor de tetracloreto de carbono frente ao distúrbio de 2,9Kg/h em malha aberta, provocado na vazão de vapor no teste de planta, é a seguir apresentada na Figura 20:

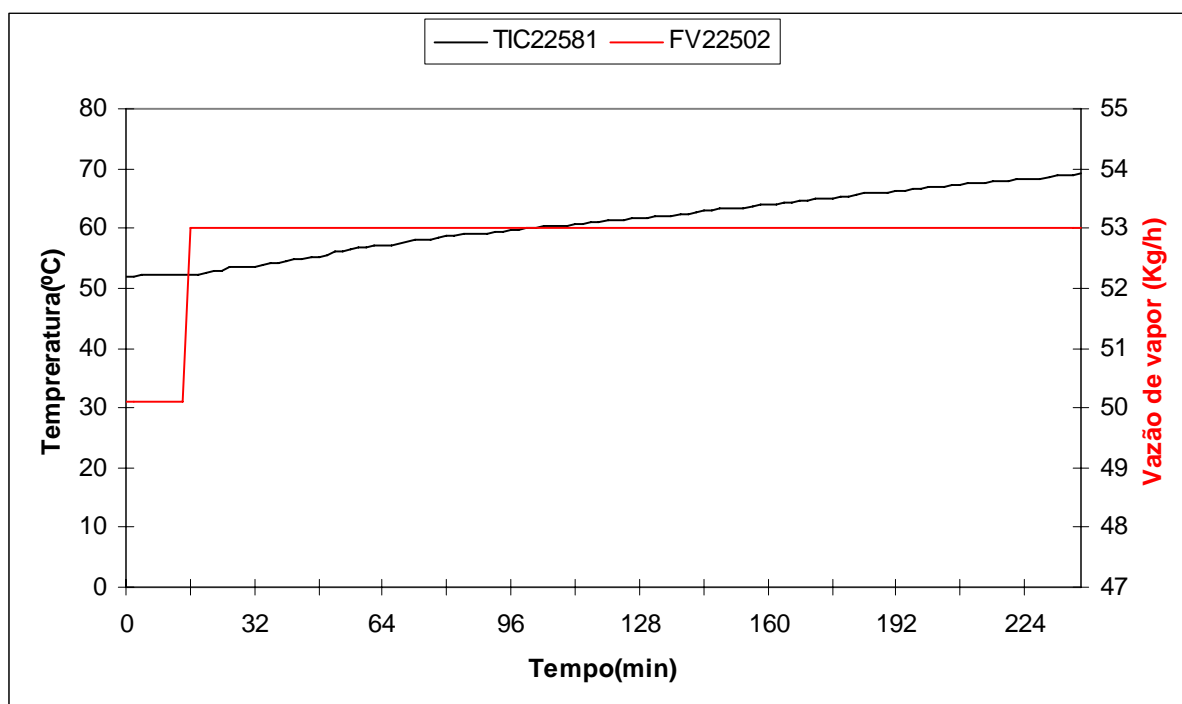
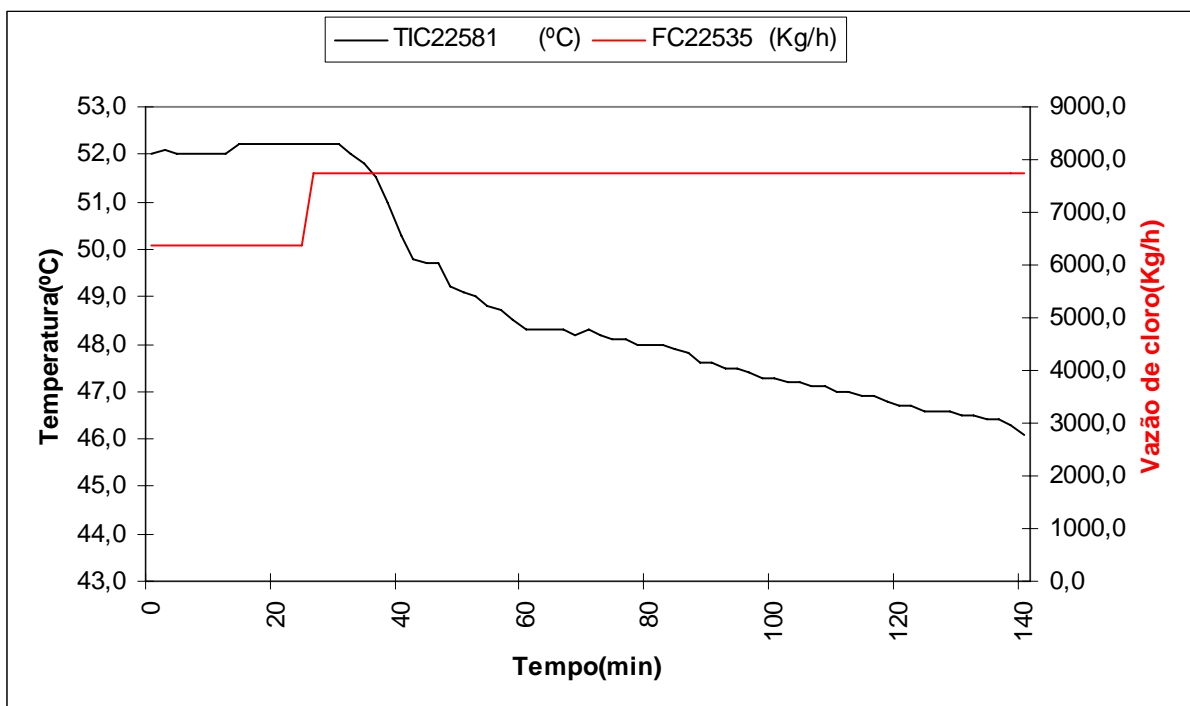


Figura 20 - Temperatura do refeedor para um degrau de 2,9Kg/h na vazão de vapor.

Observa-se que o comportamento da curva, uma reta, é similar ao resultado obtido na simulação equivalente utilizando-se o modelo desenvolvido no Aspen Dynamics™ com um coeficiente de correlação de 99,28%.

A seguir, apresenta-se na Figura 21 o resultado do teste de planta frente a um distúrbio positivo em malha aberta de 1.363,2 Kg/h na vazão de cloro líquido para o refervedor de tetracloreto de carbono:



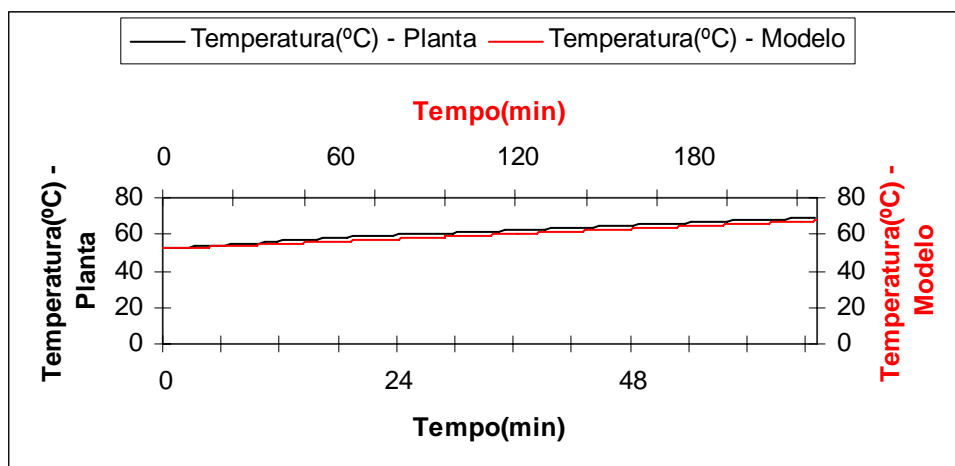
**Figura 21 - Temperatura do refervedor para um degrau de 1363,2Kg/h na vazão de cloro.**

Observa-se que o comportamento da curva, é similar ao resultado obtido na simulação equivalente utilizando-se o modelo desenvolvido no Aspen Dynamics™ e aproxima-se de um comportamento semelhante a uma função de transferência de primeira ordem.

Salienta-se que a discrepância observada nas curvas referentes a curva teórica e aquela obtida no teste de planta, pode ser explicada devido ao fato do modelo não considerar alguns fatores que influenciam a realidade, tais como ruídos, variabilidade e tempo morto que sempre os sistemas reais apresentam.

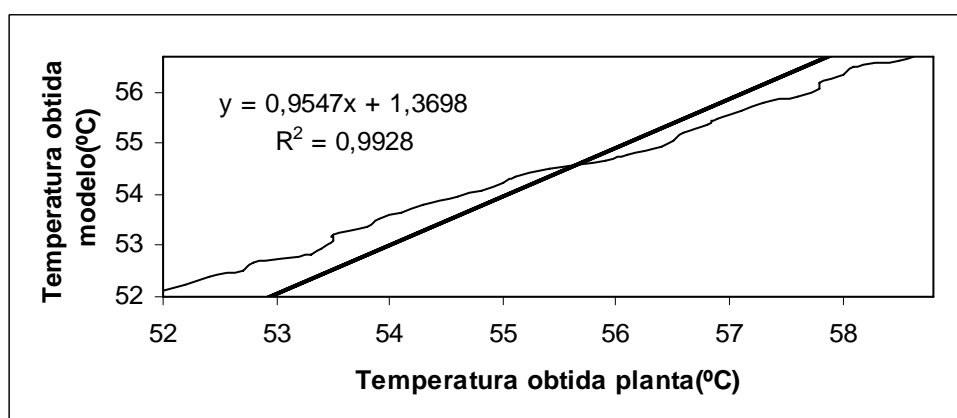
### 3.5 VALIDAÇÃO DO MODELO.

A análise dos dados de planta, e os apresentados no modelo, mostram uma concordância bastante elevada, conforme o gráfico apresentado na Figura 22 abaixo no qual a temperatura obtida através do modelo e através do teste de planta são apresentadas quando da aplicação de um degrau na vazão de vapor.



**Figura 22 - Temperaturas do refeedor obtidas através do modelo e teste de planta.**

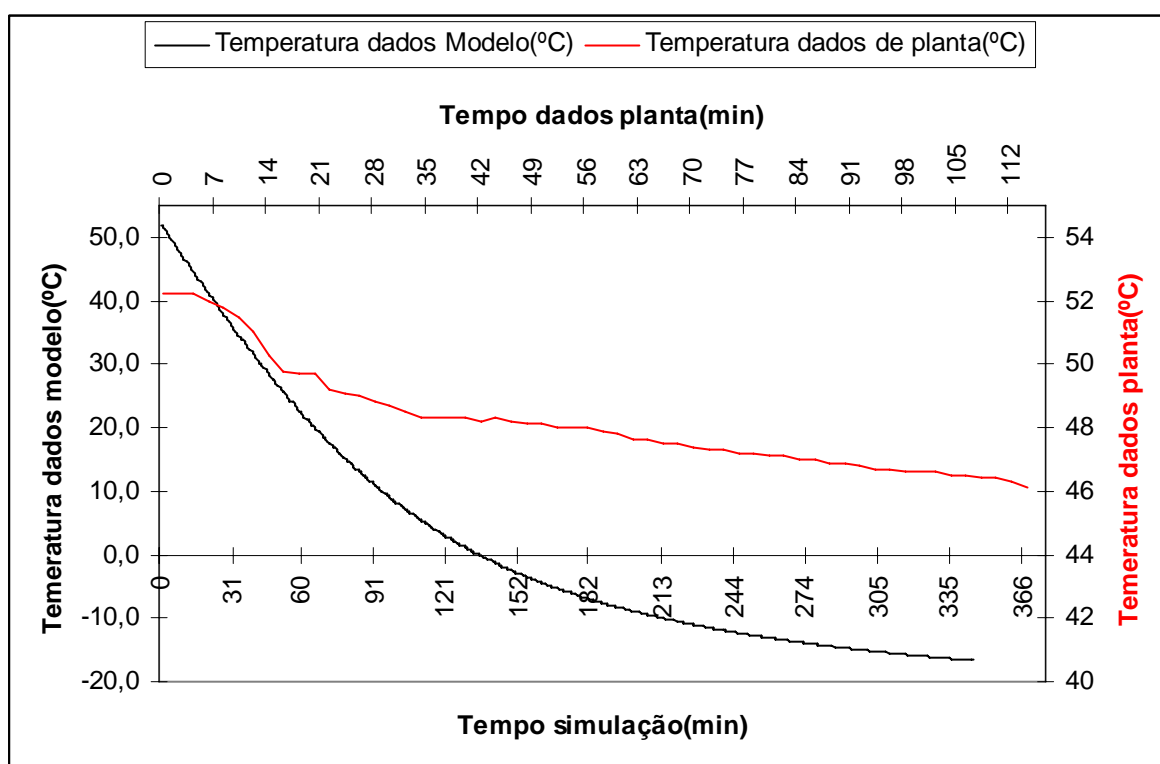
O gráfico abaixo, mostrado na Figura 23 mostra o comportamento da temperatura obtida através do modelo contra a temperatura obtida através do teste planta para o mesmo distúrbio provocado na vazão de vapor, de 2,9Kh/h.



**Figura 23 – Temperatura obtida pelo modelo contra os valores de planta.**

Observa-se na Figura 23 acima que a linearidade entre as duas variáveis posta em gráfico, com um coeficiente de correlação de 99,28% , indica que o modelo representa de forma adequada o processo. Nota-se que a inclinação da curva é de 43,5 graus e não o valor de 45. Atribui-se essa pequena divergência, pelo fato do modelo não considerar ruídos e tempos mortos, presentes nos dados de planta. Se o teste prosseguisse, a temperatura atingiria o ponto de ebulição do  $\text{CCl}_4$  na pressão de operação do reator o que provocaria o completo esvaziamento do reator.

A seguir, comparação análoga entre o modelo e o teste de planta será feita para o distúrbio provocado na vazão de cloro líquido para o refervedor. Observa-se na Figura 24 abaixo, o comportamento da temperatura do refervedor, obtida pelo modelo e pelo teste de planta, quando um distúrbio de 252Kg/h foi aplicado no modelo e 1363,2Kg/h aplicado no teste de planta.



**Figura 24 – Comparação das respostas da temperatura para simulação e teste de planta.**

Considerando que os valores obtidos no teste de planta estão sujeitos a influências não consideradas no modelo, tais como ruído, tempo morto e eventuais erros de leituras e

calibração, se pode concluir que o modelo representa o processo para os fins que se propõe esse trabalho.

Pode-se observar que a causa principal da oscilação no valor da temperatura do reator é a manipulação da vazão de vapor para atender as exigências do compressor de cloro. Observa-se também que o modelo desenvolvido pode ser utilizado para prever as diversas condições operacionais encontradas na planta.

## **CAPÍTULOS 4 – VARIÁVEIS MANIPULADAS E CONTROLADAS.**

A seleção da variável manipulada e variável controlada são apresentadas neste capítulo, iniciando-se pelo estudo de controlabilidade, através da revisão bibliográfica das estruturas de controle mais frequentemente encontradas em sistemas acoplados reator/coluna.

Em seguida, os objetivos do sistema de controle são reafirmados, seguidos da obtenção das funções de transferências do processo bem como, uma proposta para a estratégia de controle.

### **4.1 ESTUDO DE CONTROLABILIDADE**

Uma vez estabelecidos os objetivos de controle na seção 2.4, A principal variável a ser controlada é a temperatura de operação do reator de tetracloreto de carbono. A análise de controlabilidade deve ser iniciada pelo julgamento de engenharia (Luyben, 1990). Neste trabalho, o julgamento de engenharia foi pautado principalmente no conhecimento e experiência que se tem da planta, que se encontra em operação há 28 anos.

#### **4.1.1 Julgamento de Engenharia**

A análise de controlabilidade deve ser iniciada pelo julgamento de engenharia (Luyben, 1990). O julgamento de engenharia toma por base o entendimento, o conhecimento e a experiência existente sobre o sistema em estudo ou outros sistemas similares

A análise do fluxograma do processo indicado na Figura 25 sugere as seguintes opções, indicadas na Tabela 4 para definição das variáveis manipuladas e controladas:



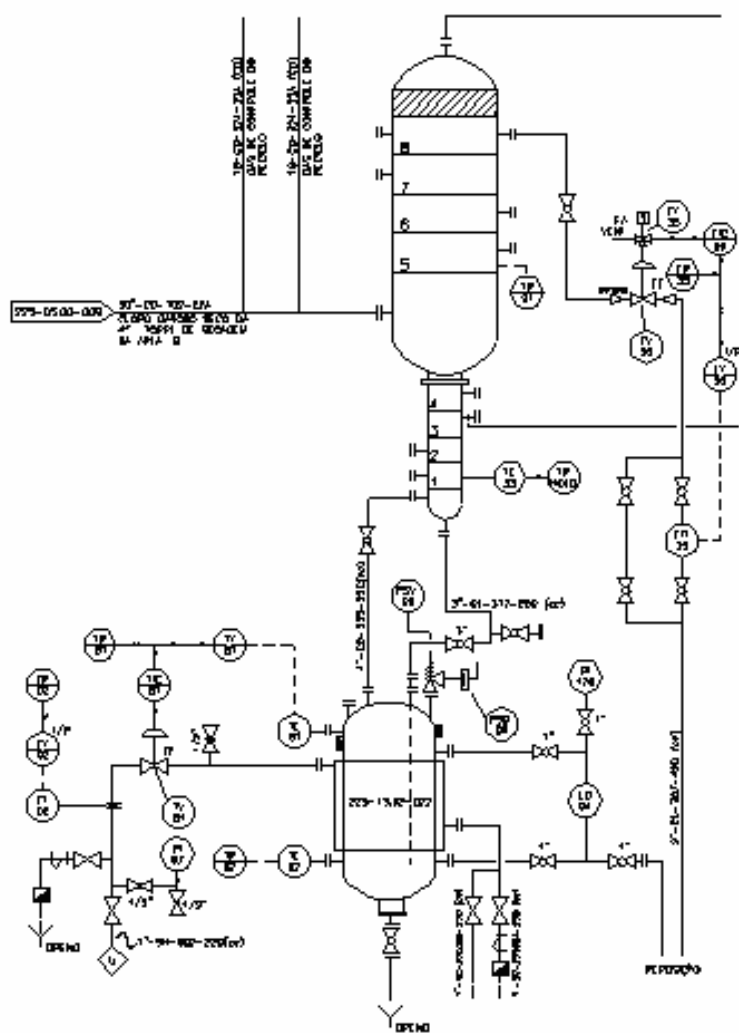


Figura 25 – Fluxograma de processo do sistema acoplado reator/coluna.

**Tabela 4 – Alternativas de emparelhamento das variáveis controlada e manipulada.**

Variáveis Controladas (CV)	Variáveis manipuladas (MV)
Nível do refeedor	Vazão de cloro líquido para a coluna
Pressão do refeedor	Vazão de vapor para o refeedor
Pressão da coluna	Vazão de cloro gás para a coluna
Temperatura do refeedor	Vazão de cloro gasoso do reciclo do compressor
Concentração de $\text{NCl}_3$ no refeedor	Vazão de cloro gasoso do subresfriador de cloro

Em projeto de CSTR<sup>8</sup> normalmente a temperatura de reação é uma variável controlada, isso se faz, através da manipulação do fluido de aquecimento ou resfriamento utilizado na camisa do reator. Alternativamente se pode controlar a temperatura de reação através da manipulação da vazão de alimentação do(s) reagente(s).

Para projetos de colunas de absorção são inúmeras as alternativas opções de seleção de variáveis a controlar e manipular. Para sistemas acoplados reator/coluna, Price e Georgakis (1993), propuseram setenta possíveis estruturas de controle.

O julgamento de engenharia no sistema em estudo indica que a concentração de tricloroamina, não pode ser uma variável controlada, já que não é possível medi-la através de analisador e, o tempo de análise laboratorial é superior a seis horas. Segundo Luyben (1992), em algumas colunas onde mudanças bruscas na pressão são pouco prováveis, a pressão é deixada flutuar de forma a ser a menor possível e reduzir o consumo energético, ou seja, nessas colunas não há controle de pressão. No caso do sistema em estudo, a pressão da coluna é indiretamente mantida, através de uma estrutura de controle do reciclo de cloro gasoso para a coluna com o objetivo de manter constante a pressão de sucção do compressor de cloro. Assim tanto a pressão da coluna quanto o reciclo de gases não são adequados para seleção de variáveis controladas ou manipuladas.

---

<sup>8</sup> CSTR – continuous stirred-tank reactor.

Ainda em relação a seleção das variáveis controladas, observa-se que a pressão do refervedor é automaticamente definida pela pressão de operação da coluna de absorção, já que o fluxo de líquido que alimenta o refervedor é realizado por gravidade, e assim, a pressão de refervedor não pode ser controlada.

O nível do refervedor é mantido manualmente através de reposição periódica de tetracloreto de carbono com a finalidade de garantir a diluição da tricloroamina, evitando-se assim risco de explosão da planta por elevada concentração da mesma no interior do equipamento. Assim não se pode selecionar essa variável como variável controlada. A partir da tabela 4, observa-se que, conforme se verifica na planta, sugere-se a seleção da temperatura do refervedor de tetracloreto de carbono como variável controlada.

Em relação a seleção das variáveis manipuladas, considerando que a continuidade operacional da planta é da ordem de 99% com o percentual de utilização da carga máxima, próxima a 100%, a vazão de cloro gás oriunda da secagem do cloro que alimenta o pré-resfriador é constante e portanto não adequada para ser selecionada como variável manipulada. Semelhantemente a corrente de reciclo gasoso citado no parágrafo acima, a corrente de cloro gasoso que sai do sub-resfriador de cloro para o pré-resfriador é mantido aproximadamente constante e tem sua vazão atrelada ao controle de pressão do sub-resfriador de cloro.

A vazão de cloro líquido para o pré-resfriador de cloro é controlada por uma malha que tem a finalidade manter a temperatura de descarga do primeiro estágio do compressor de cloro e por isso não pode ser selecionada como variável manipulada aos propósitos do objetivo de controle aqui estabelecidos. Entretanto observa-se que essa corrente é a principal responsável pelos distúrbios de temperatura observados no refervedor de tetracloreto de carbono.

Uma alternativa para a seleção das variáveis controladas no sistema em estudo, pode ser a temperatura de operação do refervedor de tetracloreto de carbono.

#### **4.1.2 Definição das Variáveis Controlada e Manipulada**

Baseado no estudo de controlabilidade fortemente consubstanciado pelo julgamento de engenharia, sugere-se um sistema SISO<sup>9</sup> tendo como variável controlada a temperatura do refeedor e como variável manipulada a vazão de vapor para a camisa do refeedor.

#### **4.2 ESPECIFICAÇÃO DOS OBJETIVOS DE CONTROLE**

Na seção 2.4 os objetivos do sistema de controle foram definidos preliminarmente. Com o conhecimento das restrições impostas pelo sistema em estudo as características desejadas na estratégia de controle ficam assim consolidadas:

- Reduzir a variabilidade da temperatura de operação do refeedor de tetracloreto de carbono através da manipulação da vazão de vapor
- Uma vez atendida a condição acima será assegurada a degradação da tricloroamina de forma a manter sua concentração no refeedor dentro de um limite superior seguro (inferior a 3.000ppm).
- Ainda como consequência do primeiro objetivo citado acima se tem como consequência a redução de perdas de solvente por arraste no topo do pré-resfriador.

#### **4.3 OBTENÇÃO DAS FUNÇÕES DE TRANSFERÊNCIA.**

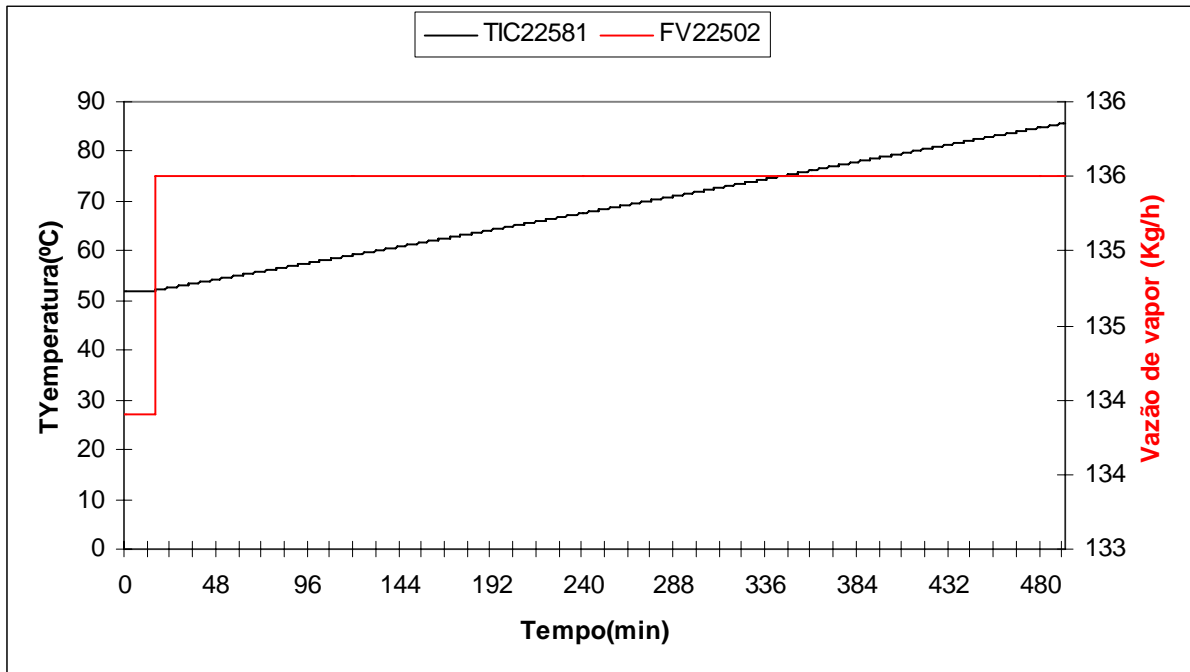
Utilizando-se a modelagem dinâmica no simulador comercial Aspen Dynamics, as funções de transferência, foram obtidas pelo método gráfico a partir de perturbações em malha aberta nas correntes de vapor para o refeedor e cloro líquido para o pré-resfriador de cloro.

##### **4.3.1. Obtenção da função de transferência entre a temperatura do refeedor e o distúrbio na vazão de vapor.**

---

<sup>9</sup> SISO – Single Input Single Output (Uma entrada e uma saída).

O gráfico abaixo mostrado na Figura 26 indica o comportamento da temperatura do refeedor, quando submetida a um degrau na vazão de vapor para o refeedor:



**Figura 26 – Aplicação de um degrau de 1,6Kg/h na vazão de vapor.**

A observação do gráfico indicado na Figura 26 na qual a temperatura não atinge um estado estacionário, frente a um distúrbio na vazão de vapor indica um comportamento integrador. Um processo integrador pode ser entendido como um processo de primeira ordem, mas que não possui auto-regulação. Pode-se ainda identificá-lo como um processo que não apresenta resistências, mas apenas capacitância. A capacitância está relacionada com a capacidade do processo em acumular matéria ou energia e é definida como a variação da quantidade de material ou energia necessária para fazer uma variação unitária na variável do processo.

Em um processo integrador a saída não atinge um valor final e por isso a idéia de ganho estático não se aplica. O comportamento da temperatura do refeedor segue uma rampa ascendente para uma perturbação na vazão de vapor porque o sistema acoplado, refeedor / pré-resfriador de cloro, contendo reciclo normalmente apresenta essa

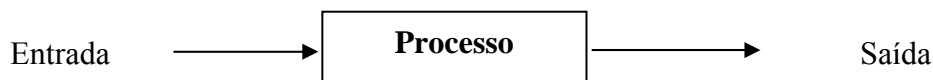
característica integradora (Process Model Simulation and Control for Chemical Engineers-William Luyben ).

Em um processo integrador a saída do processo não atinge um estado estacionário e por isso a idéia de ganho no estado estacionário não se aplica.

Como a saída do processo não atinge naturalmente um estado estacionário, a idéia de constante de tempo também não se aplica neste caso.

Para processos integradores a relação matemática entre algumas variáveis de saída e variáveis de entrada, é governada por integrais e possui, no domínio de Laplace, um termo  $1/s$ . Esses processos são algumas vezes chamados de processos não auto-reguláveis no sentido de que se um degrau é aplicado na variável de entrada, a variável de saída não atingirá um novo estado estacionário (Y. Akkun e J. Downs 1990). Nesses processos o usual ganho no estado estacionário não é definido (Seborg et al, 1989)

Esquemáticamente o sistema pode ser expresso como abaixo na Figura 27:



**Figura 27 – Diagrama de bloco esquemático entra entrada e saída do processo vapor.**

Uma perturbação em degrau de amplitude  $M_1$  é uma variação instantânea descrita matematicamente por:

$$u_1(t) = \begin{cases} 0 & \text{para } t \leq 0 \\ M_1 & \text{para } t > 0 \end{cases}$$

Como o aspecto observado na perturbação de entrada mostrada na Figura 26 representa um processo integrador, a modelagem pode ser assumida como abaixo:

$$a_1 \frac{dT(t)}{dt} = b_1 u_1(t)$$

Definindo  $K_{p1} = b_1 / a_1$  a equação acima pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dT(t)}{dt} = K_{1p} u_1(t)$$

onde  $K_{p1}$  é denominado ganho proporcional ou estático do processo. Sendo a transformada de Laplace da função degrau dada, Eq 4.1.3.1 dada por:

$$U_1(s) = \frac{M_1}{s}$$

A transformada de Laplace da equação acima será então escrita como:

$$T(s) = \frac{K_{1p}}{s} \cdot \frac{M_1}{s}$$

Calculando a transformada inversa de Laplace será obtida a seguinte expressão no domínio do tempo:

$$T(t) = M_1 \cdot K_{1p} \cdot t$$

Conforme se observa na Figura 4.3.1 a inclinação da reta será igual ao produto  $M_1 \cdot K_{1p}$ , assim:

$$\tan \theta_1 = M_1 \cdot K_{1p} = 0,0708^\circ C / \text{min}$$

De onde se encontra o valor para o ganho estático  $K_{p1}$

$$K_{1p} = \frac{0,0708}{0,048} \quad K_{1p} = 1,475^\circ C / Kg \quad \text{com} \quad M_1 = 0,048 Kg / \text{min}$$

Assim a função de transferência que relaciona o distúrbio na vazão de vapor com a temperatura do refervedor será:

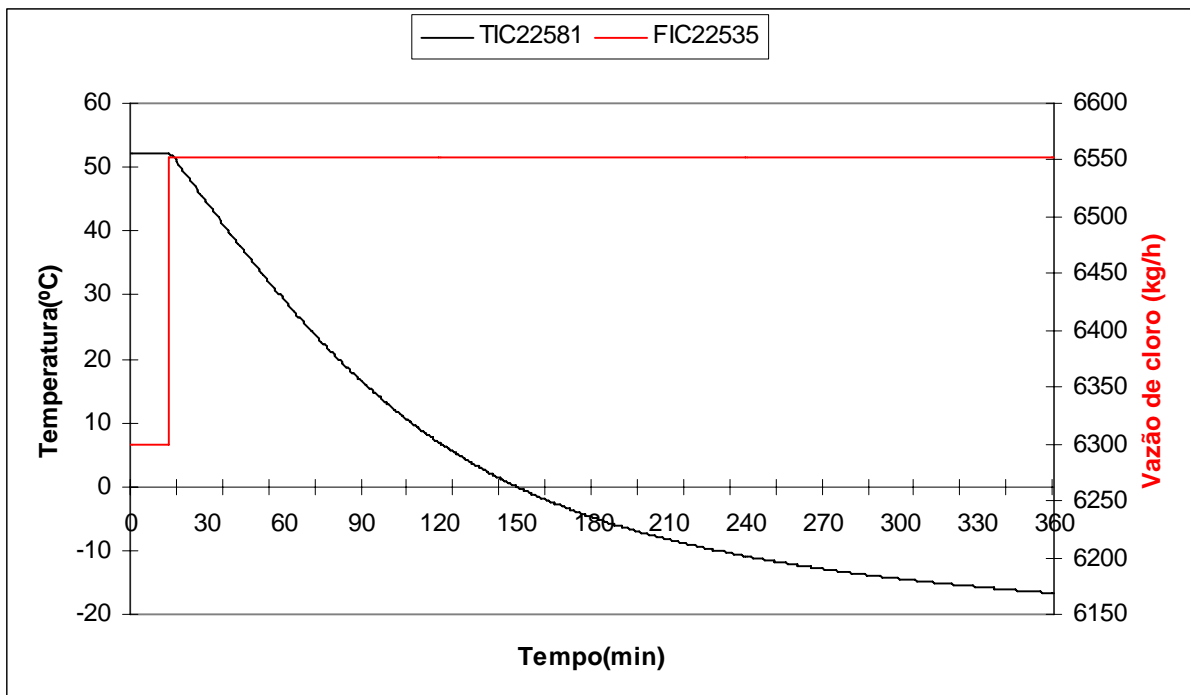
$$\frac{T(S)}{Q_1(s)} = \frac{K_{1p}}{s}$$

$$G_p(s) = \frac{T(S)}{Q_1(s)} = \frac{K_{1p}}{s}$$

$$G_p(s) = \frac{1,475}{s}$$

#### 4.3.2 Obtenção da função de transferência entre a temperatura do refeedor e o distúrbio na vazão de cloro líquido.

O gráfico abaixo indicado na Figura 28 apresenta o comportamento da temperatura do refeedor quando submetido a um degrau na vazão de cloro líquido para o pré-resfriador:



**Figura 28 – Aplicação de um degrau de 4,2Kg/min na vazão de vapor.**

A análise do gráfico acima, indica que a temperatura se comporta segundo uma função de transferência de primeira ordem sem tempo morto frente a um distúrbio na vazão de cloro líquido.

Esquemáticamente se pode representar o processo como indicado na Figura 29:



**Figura 29 – Diagrama de bloco esquemático para entrada e saída cloro.**



No domínio de Laplace pode-se modelar o sistema como:

Para uma entrada de magnitude  $M_2$   $Q_2(s) = M_2/s$  e assim

$$T(s) = \frac{K_2 * M_2}{s(\tau \cdot s + 1)} \quad \text{com} \quad M_2=4,2\text{Kg/min}$$

Aplicando a transformada inversa de Laplace retorna-se ao domínio do tempo com a seguinte expressão para a relação entre a temperatura e o tempo:

$$T(t) = K_2 \cdot M_2 \cdot (1 - e^{-t/\tau})$$

A determinação dos parâmetros da função de transferência foi obtida pelo método gráfico com os seguintes resultados:

$$\tau_2 = 99,4^\circ \text{C} \quad \text{e} \quad K_2 = -3,2^\circ \text{C} \cdot \text{min}/ \text{Kg}$$

Assim a função de transferência que relaciona o distúrbio provocado na vazão de cloro com a temperatura do refeedor será da forma:

$$\frac{T(s)}{Q_2(s)} = \frac{K_2}{\tau_2 \cdot s + 1}$$

$$\frac{T(s)}{Q_2(s)} = G_L(s)$$

$$G_L(s) = \frac{-3,2}{99,4 \cdot s + 1}$$

As funções de transferência para o processo e o distúrbio podem ser assim resumidas:

**Tabela 5 – Funções de transferência para o processo e distúrbio.**

DOMÍNIO DE LAPLACE	DOMÍNIO DO TEMPO
$G_p(s) = \frac{1,475}{s}$	$T(t) = 52,2 + 0,0708 \cdot t$
$G_L(s) = \frac{-3,2}{99,4 \cdot s + 1}$	$T(t) = 52,2 - 3,44 \cdot (1 - e^{-t/99,4})$

### 4.3.3 Obtenção das funções de transferência dos componentes da malha de controle

Sensor e transmissor de temperatura do refeedor

$$Km_1 = \frac{(1 - 0,2)}{(70 - (-30))} = 0,008 \text{Kg} / \text{cm}^2 / ^\circ \text{C} \quad Km_1 = 0,008 \text{Kg} / \text{cm}^2 / ^\circ \text{C}$$

Ajuste do controlador da vazão de vapor

$$Km_2 = \frac{(1 - 0,2)}{(70 - (-30))} = 0,008 \text{Kg} / \text{cm}^2 / ^\circ \text{C} \quad Km_2 = 0,008 \text{Kg} / \text{cm}^2 / ^\circ \text{C}$$

Posicionador da válvula de vapor

$$Kipv = \frac{(2,46 - 0)}{(1 - 0,2)} = 3,075 \text{Kg} / \text{cm}^2 / \text{Kg} / \text{cm}^2 \quad Kipv = 3,075$$

Função de transferência da válvula de vapor

$$K_{vV} = \frac{(2,5 - 0) \text{Kg} / \text{min}}{(1 - 0,2) \text{Kg} / \text{cm}^2} = 3,125 \text{cm}^2 / \text{min} \quad \tau_v = 0,08 \text{min}$$

$$G_v = \frac{3,125}{0,08 \cdot s + 1}$$

Função de transferência da válvula de cloro líquido.

$$K_{vC} = \frac{(250 - 0) \text{Kg} / \text{min}}{(1 - 0,2) \text{Kg} / \text{cm}^2} = 312,5 \text{cm}^2 / \text{min}$$

$$G_{vC}(s) = \frac{312,5}{0,12 \cdot s + 1}$$

Posicionador da válvula de cloro líquido

$$K_{IPC} = \frac{(2,46 - 0)}{(1 - 0,2)} = 3,075 \text{Kg} / \text{cm}^2 / \text{Kg} / \text{cm}^2 \quad K_{IPC} = 3,075$$

Controlador manual da válvula de cloro líquido

$$K_{HV} = \frac{(1 - 0,2)}{(100 - 0)} = 0,008 \text{Kg} / \text{cm}^2 / \% \quad K_{HV} = 0,008 \text{Kg} / \text{cm}^2 / \%$$

**Tabela 6 – Funções de transferência e ganhos do processo.**

DESCRIÇÃO DAS FUNÇÕES	FUNÇÕES DE TRANSFERÊNCIA
Processo	$G_P(s) = \frac{1,475}{s}$
Distúrbio	$G_L(s) = \frac{-3,2}{99,4s + 1}$
Sensor e transmissor de temperatura do refeedor	$K_{m1} = 0,008 \text{Kg} / \text{cm}^2 / ^\circ \text{C}$
Ajuste do controlador da vazão de vapor	$K_{m2} = 0,008 \text{Kg} / \text{cm}^2 / ^\circ \text{C}$
Posicionador da válvula de vapor	$K_{ipv} = 3,075$
Função de transferência da válvula de vapor	$G_{VV} = \frac{3,125}{0,08 \cdot s + 1}$
Função de transferência da válvula de cloro líquido	$G_{VC}(s) = \frac{312,5}{0,12 \cdot s + 1}$
Posicionador da válvula de cloro líquido	$K_{IPC} = 3,075$
Controlador manual válvula de cloro	$K_{HV} = 0,008 \text{Kg} / \text{cm}^2 / \%$

#### 4.4 PROPOSTA DE ESTRATÉGIA DE CONTROLE.

Uma vez estabelecidas as funções de transferência envolvendo a variável manipulada, controlada e o distúrbio, propõe-se na Figura 30 o diagrama de blocos abaixo indicado e elaborado no Simulink<sup>TM</sup>, o qual será utilizado para a sintonia do controlador PID<sup>10</sup> inserido na malha de controle.

<sup>10</sup> PID – Controlador Proporcional –Integral –Derivativo.

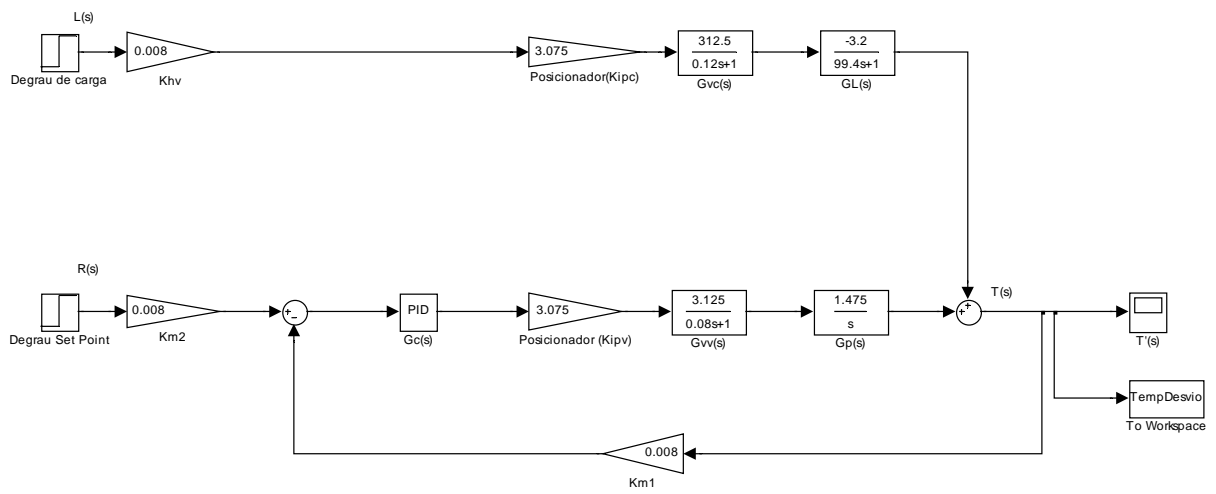


Figura 30 – Diagrama de bloco no ambiente Simulink<sup>TM</sup> para o sistema de controle.

## CAPÍTULO 5 - SIMULAÇÃO EM MALHA FECHADA.

Neste capítulo explicitasse uma análise de estabilidade em malha fechada, seguida do projeto do controlador PID por três diferentes métodos de sintonia, baseados na resposta transiente. Os resultados obtidos no Simulink<sup>TM</sup> para o problema servo e regulatório são obtidos e, preliminarmente avaliados.

### 5.1 Análise de estabilidade em malha fechada

Como ponto de partida para análise de estabilidade e, considerado o diagrama de bloco apresentado na Figura 30, a álgebra de bloco permite escrever a função de transferência em malha fechada para o problema servo:

$$\frac{T(s)}{R(s)} = \frac{G_p(s) \cdot G_{VV}(s) \cdot K_{IPV} \cdot G_C(s) \cdot K_m}{1 + G_p(s) \cdot G_{VV}(s) \cdot K_{IPV} \cdot G_C(s) \cdot K_m} \quad \text{Com } K_{m1} = K_{m2} = K_m$$

Semelhantemente se pode escrever a função de transferência em malha fechada para o problema regulatório:

$$\frac{T(s)}{L(s)} = \frac{G_L(s) \cdot G_{VC}(s) \cdot K_{IPC} \cdot K_{HV}}{1 + G_p(s) \cdot G_{VV}(s) \cdot K_{IPV} \cdot G_C(s) \cdot K_m}$$

Definindo:

$$G_{OL}(s) = G_p(s) \cdot G_{VV}(s) \cdot K_{IPV} \cdot G_C(s) \cdot K_m \quad \text{e}$$

$$G_L(s) = G_L(s) \cdot G_{VC}(s) \cdot K_{IPC} \cdot K_{HV} \quad \text{obtem-se as seguintes expressões:}$$

Problema Servo:

$$\frac{T(s)}{R(s)} = \frac{G_{OL}(s)}{1 + G_{OL}(s)}$$

Problema Regulatório:

$$\frac{T(s)}{L(s)} = \frac{G_L(s)}{1 + G_{OL}(s)}$$

Pode-se ainda escrever para o caso de mudança de ajuste de ponto de referência simultâneo a um distúrbio de processo a seguinte expressão geral:

$$T(s) = \frac{G_{OL}(s)}{1 + G_{OL}(s)} \cdot R(s) + \frac{G_L(s)}{1 + G_{OL}(s)} \cdot L(s)$$

A obtenção da equação característica foi obtida considerando-se o problema servo e o fato de que o segundo membro de sua equação é de na realidade uma relação de polinômios em “s”<sup>11</sup> além de uma função racional a qual pode ser fatorada em pólos-zeros, como:

$$\frac{T(s)}{R(s)} = K' \cdot \frac{(s - z_1) \cdot (s - z_2) \cdot \dots \cdot (s - z_m)}{(s - p_1) \cdot (s - p_2) \cdot \dots \cdot (s - p_n)} \quad \text{Sendo } K' \text{ uma constante para fornecer o ganho no}$$

estado estacionário.

Para que o sistema seja fisicamente realizável deve-se ter  $n > m$ . Comparando-se as duas últimas equações, verifica-se que os pólos são também raízes da seguinte equação:

$$1 + G_{OL}(s) = 0 \quad \text{que é a equação característica do sistema em malha fechada.}$$

Assumindo-se um distúrbio unitário no ponto de referência a equação para o problema servo se torna:

$$T(s) = K' \cdot \frac{1}{s} \cdot \frac{(s - z_1) \cdot (s - z_2) \cdot \dots \cdot (s - z_m)}{(s - p_1) \cdot (s - p_2) \cdot \dots \cdot (s - p_n)} \quad \text{Assumindo distintos pólos a equação pode ser}$$

escrita da seguinte forma:

$$T(s) = \frac{A_0}{s} + \frac{A_1}{(s - p_1)} + \frac{A_2}{(s - p_2)} + \dots + \frac{A_n}{(s - p_n)} \quad \text{Aplicando a transformada inversa de}$$

Laplace tem-se:

$$T(t) = A_0 + A_1 \cdot e^{p_1 \cdot t} + A_2 \cdot e^{p_2 \cdot t} + \dots + A_n \cdot e^{p_n \cdot t}$$

---

<sup>11</sup> s – Variável no domínio de Laplace

Pelo critério geral de estabilidade o sistema será estável se e somente se todas as raízes da equação característica forem reais e negativas e/ou se tiverem raízes complexas com a parte real também negativa, do contrário o sistema será instável.

Assumindo um controlador PID com ação proporcional apenas e, desenvolvendo a equação característica do sistema em malha fechada, pode-se expressá-la, de acordo com as equações contidas na tabela 6 da seguinte forma:

$$1 + G_p(s) \cdot G_{VV}(s) \cdot K_{IPV} \cdot G_C(s) \cdot K_m = 0 \text{ ou ainda}$$

$$1 + \frac{1,476}{s} \cdot \frac{3,125}{0,08 \cdot s + 1} \cdot 3,075 \cdot K_C \cdot 0,08 = 0$$

Resolvendo-se a equação acima e de acordo com o critério geral de estabilidade, conclui-se que para que o sistema seja estável o parâmetro  $K_C$  deve ser positivo.

## 5.2 Sintonia do controlador pelo Método de Síntese Direta.

A função do controlador feedback a ser projetado nesse trabalho é assegurar que a resposta em malha fechada tenha uma dinâmica que atenda as especificações dos objetivos de controle, mencionados no item 4.2. A sintonia do controlador através desse método apresenta restrições para sistemas que são instáveis em malha aberta, portanto se avaliam os resultados aqui obtidos com as restrições impostas pelo método. Outro aspecto relevante é que esse método de sintonia sempre gera controlador PI, PD ou PID para modelos de processos comumente encontrados.

Considerando o Problema Servo conforme explicitado no item 5.1, a seguinte função de transferência em malha fechada para mudança de ponto de referência pode ser escrita:

$$\frac{T(s)}{R(s)} = \frac{G_p(s) \cdot G_{VV}(s) \cdot K_{IPV} \cdot G_C(s) \cdot K_m}{1 + G_p(s) \cdot G_{VV}(s) \cdot K_{IPV} \cdot G_C(s) \cdot K_m}$$

Adotando o procedimento prático de projeto de controladores inerente a esse método e, portanto assumindo que:

$$G(s) = G_p(s) \cdot G_{VV}(s) \cdot K_{IPV} \cdot K_m \quad \text{ou ainda:}$$

$$G(s) = \frac{K}{s \cdot (\tau \cdot s + 1)} \quad \text{com } K_C = 0,113 \quad \text{e} \quad \tau = 0,008 \text{ min}$$

$$G(s) = \frac{0,113}{s \cdot (0,008 \cdot s + 1)} \quad \text{a equação para o problema servo se reduz a:}$$

$$\frac{T(s)}{R(s)} = \frac{G_C(s) \cdot G(s)}{1 + G_C(s) \cdot G(s)} \quad \text{rearranjando a equação, obtem-se uma expressão para o}$$

controlador, como se segue:

$$G_C(s) = \frac{1}{G(s)} \cdot \left( \frac{T(s)/R(s)}{1 - T(s)/R(s)} \right) \quad \text{segundo a metodologia de sintonia adotada pelo método, para}$$

processos sem tempo morto, o modelo de primeira ordem para a função de transferência em malha fechada  $T(s)/R(s)$  é uma escolha razoável.

$$\frac{T(s)}{R(s)} = \frac{1}{\tau_c \cdot s + 1}$$

Observa-se que como o ganho no estado estacionário é unitário, não ocorrerá offset<sup>12</sup> para mudanças de ponto de referência. O projeto para o controlador feedback conduzirá a seguinte expressão:

$$G_C(s) = \frac{\tau \cdot s + 1}{K \cdot \tau_c} \quad \text{pode-se observar que esta equação equivale a forma padrão de um}$$

controlador PD, escrito como:

$$G_C(s) = \frac{1}{K \cdot \tau_c} \cdot (1 + \tau \cdot s) \quad \text{de onde se conclui que os parâmetros do controlador serão:}$$

$$K_C = \frac{1}{K \cdot \tau_c} \quad \tau_D = \tau$$

---

<sup>12</sup> Offset – Desvio em relação a um valor de referência.



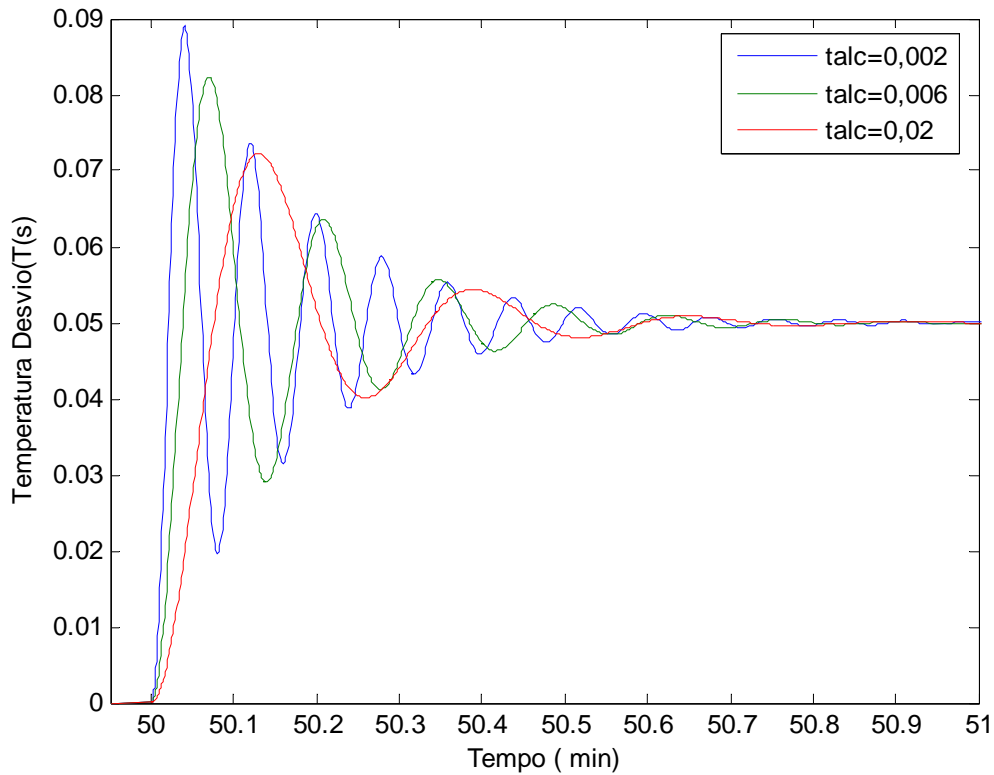
O parâmetro de projeto  $\tau_C$  fornece um conveniente parâmetro para a sintonia do controlador, que pode ser usado para tornar o controlador mais agressivo (pequeno  $\tau_C$ ) ou menos agressivo (grande  $\tau_C$ ). Como estimativa inicial, será assumido  $\tau_C$  com um quarto de  $\tau$ .

A Tabela 7 abaixo, apresenta algumas alternativas para os valores numéricos dos parâmetros do controlador PD:

**Tabela 7 – Valores dos parâmetros para sintonia do controlador - síntese direta.**

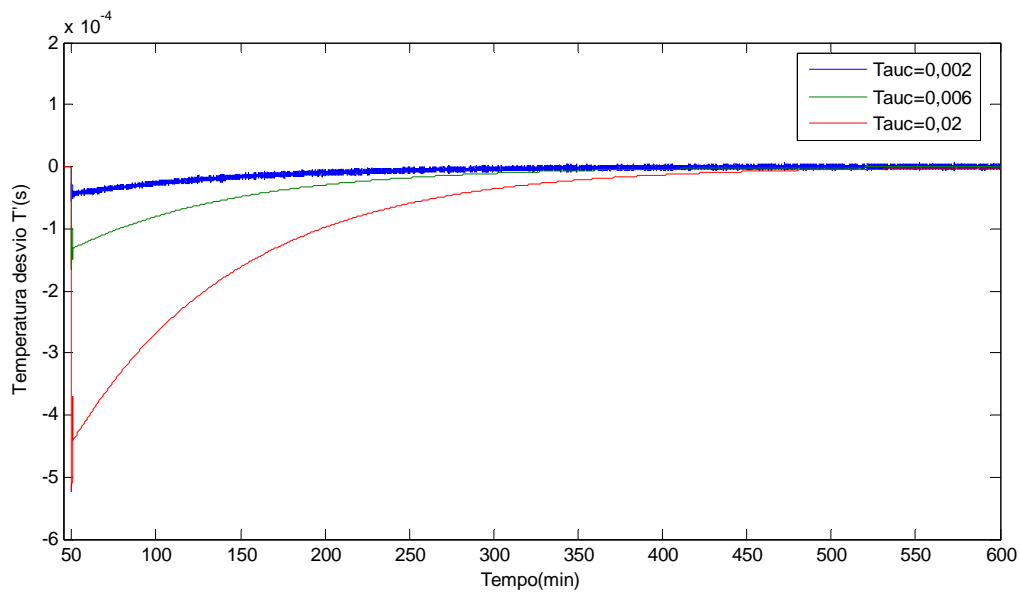
Parâmetros	$\tau_C = 0,002$	$\tau_C = 0,006$	$\tau_C = 0,02$
$K_C$	4.425	1.475	442
$\tau_I$	0	0	0
$\tau_D$	0,008	0,008	0,008

A avaliação das respostas obtidas pelo método da síntese direta para o problema servo, indicado na Figura 31, mostra que a opção de parâmetros que utiliza  $\tau_C = 0,02$  ( $K_C = 442$  e  $\tau_D = 0.008$ ), se adequou melhor aos objetivos de controle do sistema em estudo.



**Figura 31 – Controle servo para 3 sintonias do controlador pelo método da síntese direta.**

A avaliação das respostas obtidas pelo método da síntese direta para o problema regulatório, indicado na Figura 32 abaixo, mostra-se que a opção de parâmetros que utiliza  $\tau_c = 0,002$  ( $K_c = 4,425$  e  $\tau_D = 0,008$ ), se adequou melhor aos objetivos de controle do sistema em estudo pelo fato de apresentar menor overshoot.



**Figura 32 - Problema regulatório para sintonias do controlador por síntese direta.**

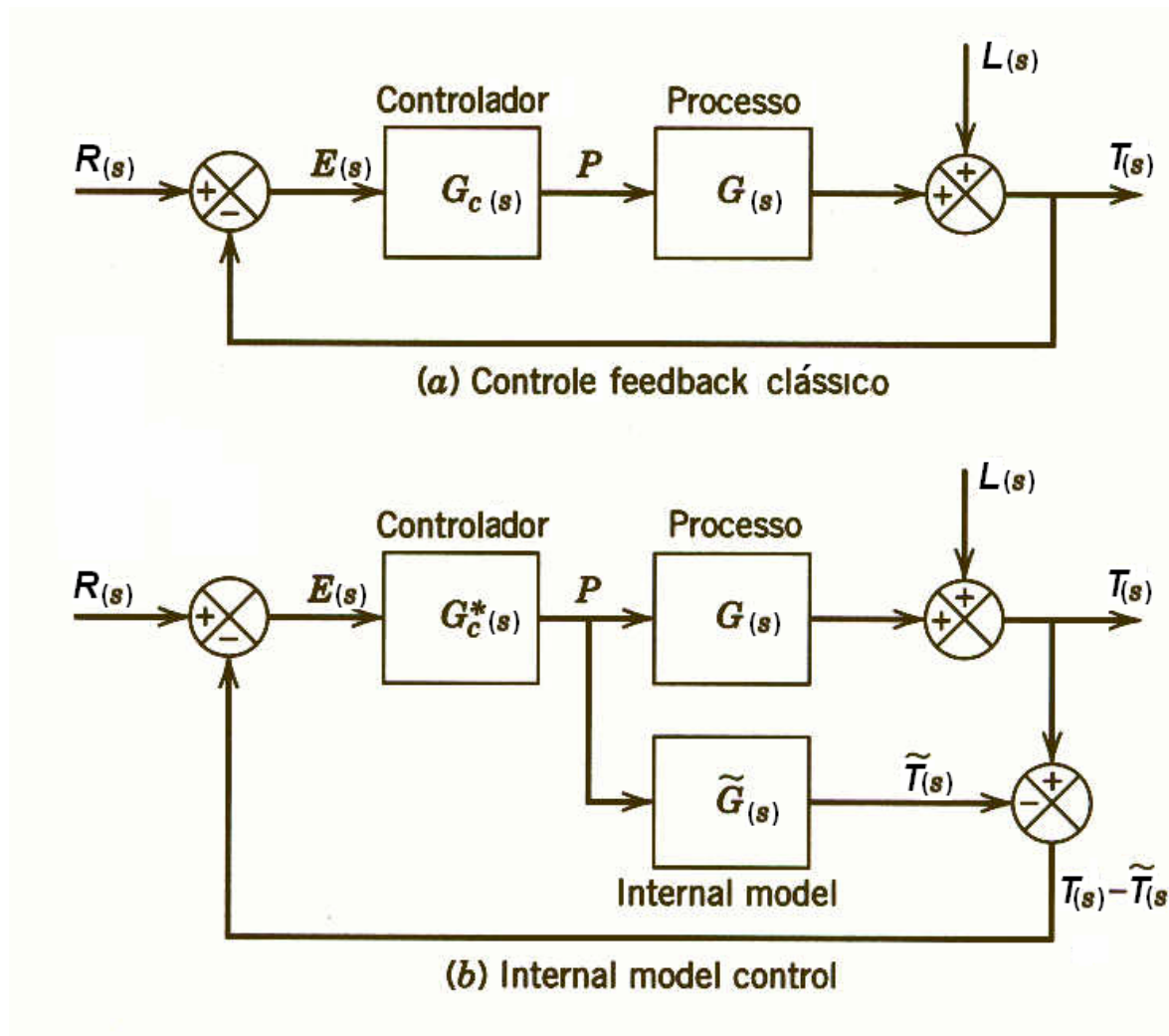
### 5.3 Sintonia do controlador pelo Método IMC<sup>13</sup>.

Uma outra técnica de projeto de controladores, baseada em modelo, é conhecida como Internal Model Control (IMC) e foi desenvolvida por Morari e co-autores (Garcia and Morari, 1982; Rivera et al., 1986). O método IMC, semelhantemente ao anterior, é baseado em um modelo validado do processo e conduz a expressões analíticas para os parâmetros do controlador.

Os dois métodos de projeto de controladores tendem a produzir o mesmo resultado se os parâmetros de projeto são especificados de maneira consistente.

O método IMC é baseado no diagrama de bloco simplificado, mostrado na Figura 33 abaixo:

<sup>13</sup> IMC – Internal Model Control



**Figura 33 – diagrama de bloco simplificado para feedback convencional e IMC.**

A resposta do modelo é subtraída da resposta real e a diferença  $T(s) - \tilde{T}(s)$  é usada como entrada para o controlador IMC. Normalmente  $T(s) \neq \tilde{T}(s)$  devido a erro do modelo e a presença de distúrbios assim o diagrama de bloco para o controle feedback convencional e o IMC estão comparados na Figura 33 acima.

A álgebra de blocos permite afirmar que os diagramas são idênticos se os controladores satisfizerem a relação abaixo:

$$G_c(s) = \frac{G_c^*(s)}{1 - G_c^*(s) \cdot \tilde{G}(s)}$$

Dessa forma um controlador IMC é equivalente a um controlador

feedback convencional e vice-versa.

Usando a álgebra de blocos, se pode escrever a seguinte relação em malha fechada para o controlador IMC:

$$T(s) = \frac{G_C^*(s) \cdot G(s)}{1 + G_C^*(s) \cdot (G(s) - \tilde{G}(s))} \cdot R(s) + \frac{1 - G_C^*(s) \cdot \tilde{G}(s)}{1 + G_C^*(s) \cdot (G(s) - \tilde{G}(s))} \cdot L(s)$$

Assumindo que o modelo esteja validado, pode-se reescrever a equação acima como conforme abaixo:

$$T(s) = G_C^*(s) \cdot G(s) \cdot R(s) + (1 - G_C^*(s) \cdot G(s)) \cdot L(s)$$

Como primeira etapa do projeto do controlador IMC, o modelo pode ser aproximado do modelo do processo e fatorado da seguinte forma:

$G(s) = \tilde{G}_+(s) \cdot \tilde{G}_-(s)$  com  $\tilde{G}_+(s)$  contendo tempo morto e os zeros existentes no plano direito e ainda especificado com ganho unitário no estado estacionário.

O controlador IMC é então especificado como:

$$G_C^*(s) = \frac{1}{\tilde{G}_-(s)} \cdot f \quad \text{onde } f \text{ é um low pass filter com ganho unitário que assumirá a seguinte}$$

forma:

$$f = \frac{1}{(\tau_C \cdot s + 1)^r} \quad \text{com} \quad r=1 \text{ e } \tau_C \text{ a constante de tempo em malha}$$

fechada para a saída do processo.

As considerações acima irão assegurar que o sistema será estável e fisicamente realizável, inclusive pelo fato do sistema ser estável em malha aberta.

A seleção de  $\tau_C$  é uma importante decisão no sucesso do projeto do controlador IMC. Algumas recomendações são apresentadas a seguir. Em geral um aumento em  $\tau_C$  produzirá um controlador mais conservativo pelo fato de  $K_C$  diminuir com o aumento de  $\tau_C$ .

a)  $\tau_c > 0,1\tau$  (Rivera et al., 1986)

b)  $\tau > \tau_c$  (Chien and Fruehauf, 1990)

A Tabela 8 abaixo , de acordo formulada por Rivera, D. E., M. Morari, e S. Skogestad, Internal Model Control, 4. PID controller Design, Ind. Eng. Process Design Dev. 25,252 (1986). Fornece as expressões para a determinação dos parâmetros do controlador. Especificamente nesse trabalho, será usado o caso “F”.

Tabela 8 – Expressões dos parâmetros para sintonia do controlador - síntese direta.

Caso	Modelo	$K_c K$	$\tau_I$	$\tau_D$
A	$\frac{K}{\tau s + 1}$	$\frac{\tau}{\tau_c}$	$\tau$	—
B	$\frac{K}{(\tau_1 s + 1)(\tau_2 s + 1)}$	$\frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_c}$	$\tau_1 + \tau_2$	$\frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_1 + \tau_2}$
C	$\frac{K}{\tau^2 s^2 + 2\zeta \tau s + 1}$	$\frac{2\zeta \tau}{\tau_c}$	$2\zeta \tau$	$\frac{\tau}{2\zeta}$
D	$\frac{K(-\beta s + 1)}{\tau^2 s^2 + 2\zeta \tau s + 1}, \beta > 0$	$\frac{2\zeta \tau}{\tau_c + \beta}$	$2\zeta \tau$	$\frac{\tau}{2\zeta}$
E	$\frac{K}{s}$	$\frac{2}{\tau_c}$	$2\tau_c$	—
F	$\frac{K}{s(\tau s + 1)}$	$\frac{2\tau_c + \tau}{\tau_c^2}$	$2\tau_c + \tau$	$\frac{2\tau_c \tau}{2\tau_c + \tau}$
G	$\frac{K e^{-\theta s}}{\tau s + 1}$	$\frac{\tau}{\tau_c + \theta}$	$\tau$	—
H	$\frac{K e^{-\theta s}}{\tau s + 1}$	$\frac{\tau + \frac{\theta}{2}}{\tau_c + \frac{\theta}{2}}$	$\tau + \frac{\theta}{2}$	$\frac{\tau \theta}{2\tau + \theta}$

Conclui-se então que os parâmetros do controlador serão expressos como:

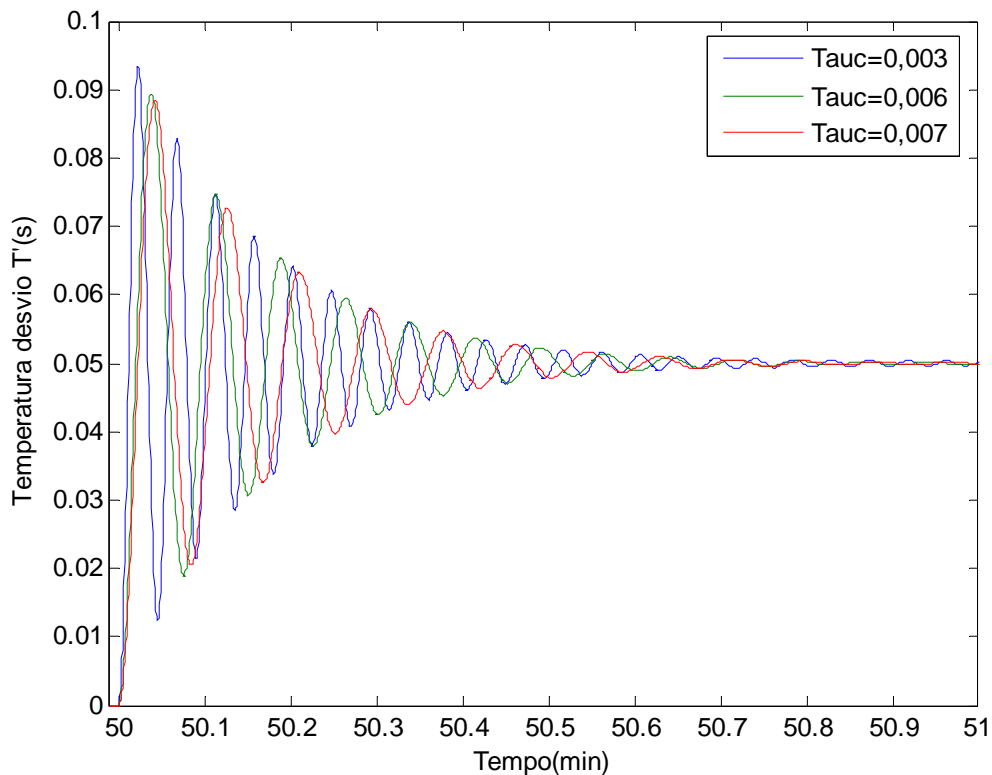
$$K_C = \frac{2 \cdot \tau_c \cdot \tau}{K \cdot \tau_c^2} \quad \tau_I = 2 \cdot \tau_c + \tau \quad \tau_D = \frac{2 \cdot \tau_c \cdot \tau}{2 \cdot \tau_c + \tau}$$

A Tabela 9 abaixo, apresenta algumas alternativas para os valores numéricos dos parâmetros do controlador PID utilizando-se o método IMC:

**Tabela 9 – Valores dos parâmetros para sintonia do controlador IMC.**

	$\tau_c = 0,003$	$\tau_c = 0,006$	$\tau_c = 0,007$
$K_C$	13.770	4.916	3.973
$\tau_I$	0,014	0,02	0,02
$\tau_D$	0,003	0,005	0,005

A avaliação das respostas obtidas pelo método IMC para o problema servo, indicado na Figura 34, mostra que a opção de parâmetros que utiliza  $\tau_c = 0,007$  ( $K_C = 3973$ ,  $\tau_I = 0,02$  e  $\tau_D = 0.005$ ), se adequou melhor aos objetivos de controle do sistema em estudo por apresentar menor overshoot.

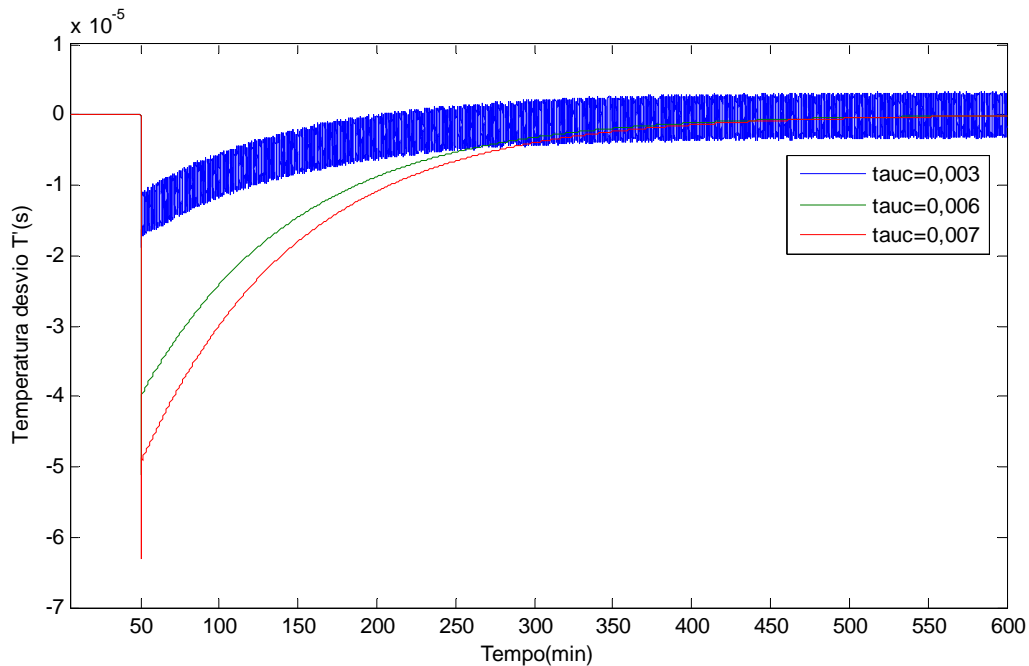


**Figura 34 – Controle problema servo para sintonia do controlador pelo método IMC.**

A avaliação das respostas obtidas pelo método IMC para o problema regulatório, indicado na Figura 35 abaixo, mostra que a opção de parâmetros que utiliza



$\tau_C = 0,003$  ( $K_C = 13.770$ ,  $\tau_I = 0,014$  e  $\tau_D = 0.005$ ), se adequou melhor aos objetivos de controle do sistema em estudo por apresentar menor overshoot.



**Figura 35 – Controle problema regulatório para sintonia do controlador por IMC.**

#### 5.4 Sintonia do Controlador pelo Método do Ciclo Contínuo.

Nesta seção será adotado o método proposto por Ziegler e Nichols (Ziegler.J. G., and N. B. Nichols, Optimum Settings for Automatic Controllers, Trans. ASME 64,759 (1942)), o qual é baseado no procedimento de tentativa e erro, também referido como Método do Último Ganho.

Algumas restrições são impostas à aplicação desse método, por exemplo, não é recomendada sua aplicação para processos que sejam instáveis em malha aberta já que são instáveis para qualquer valor assumido para  $K_c$ . Pelo mesmo motivo não se aplica esse método aos processos integradores.

O procedimento adotado para a sintonia do controlador está abaixo explicitado:

Passo 1. Após o processo atingir o estado estacionário (ou próximo dele), eliminar a ação integral e derivativa do controlador assumindo o valor nulo para o tempo derivative e o máximo valor possível para o tempo integral.

Passo 2. Ajustar  $K_c$  para um pequeno valor (por exemplo, 0.5) e colocar o controlador em modo automático.

Passo 3. Introduzir um pequeno incremento no ponto de referência de modo que a variável controlada apresenta um desvio em relação ao valor observado no estado estacionário. Gradualmente o valor de  $K_c$  deve ser aumentado por pequenos incrementos até que o ciclo contínuo seja atingido. O termo ciclo contínuo é definido como uma oscilação sustentada com amplitude constante. O valor numérico de  $K_c$  que produz o ciclo contínuo (para ação proporcional apenas) é chamado último ganho,  $K_{cu}$ . O período correspondente a oscilação sustentada e chamado de último período,  $P_u$ .

Passo 4. Calcular os parâmetros do controlador PID usando as relações de sintonia de Ziegler-Nichols (Z-N) mostradas na Tabela 9 abaixo.

Passo 5. Avaliar os parâmetros do controlador Z-N introduzindo pequenas alterações no ponto de referência e observar a adequação da resposta em malha fechada. Se necessário, fazer sintonia fina. .

**Tabela 9 – Expressões para o ajuste de controlador pelo no método do ciclo contínuo.**

Parâmetros do controlador baseados no Método do Ciclo Contínuo.			
Ziegler – Nichols	$K_C$	$\tau_I$	$\tau_D$
P	$0.55K_{CU}$	-	-
PI	$0.45K_{CU}$	$P_U / 1.2$	-
PID	$0.6K_{CU}$	$P_U / 2$	$P_U / 8$
Tyresus – Luyben †	$K_C$	$\tau_I$	$\tau_D$
PI	$0.31K_{CU}$	$2.2P_U$	-
PID	$0.45K_{CU}$	$2.2P_U$	$P_U / 6.3$
† Luyben and Luybem (1997).			

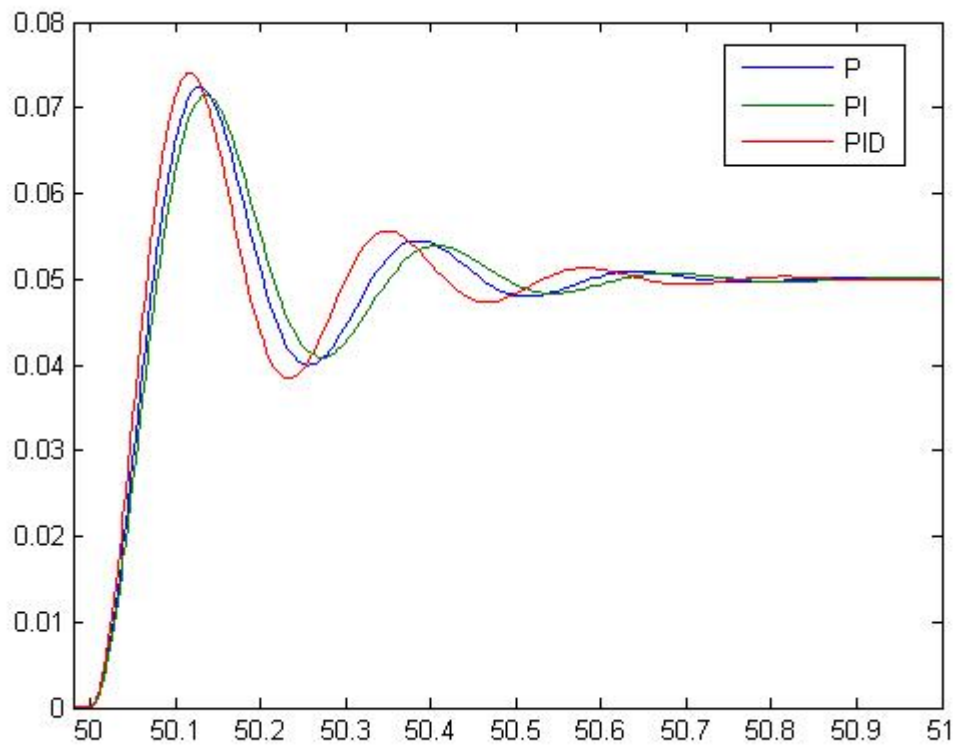
A aplicação do método proporcionou os seguintes resultados, demonstrados na Tabela 10 abaixo:

$$K_{CU} = 900 \quad P_U = 0,16$$

**Tabela 10 – Parâmetros do controlador pelo método do ciclo contínuo.**

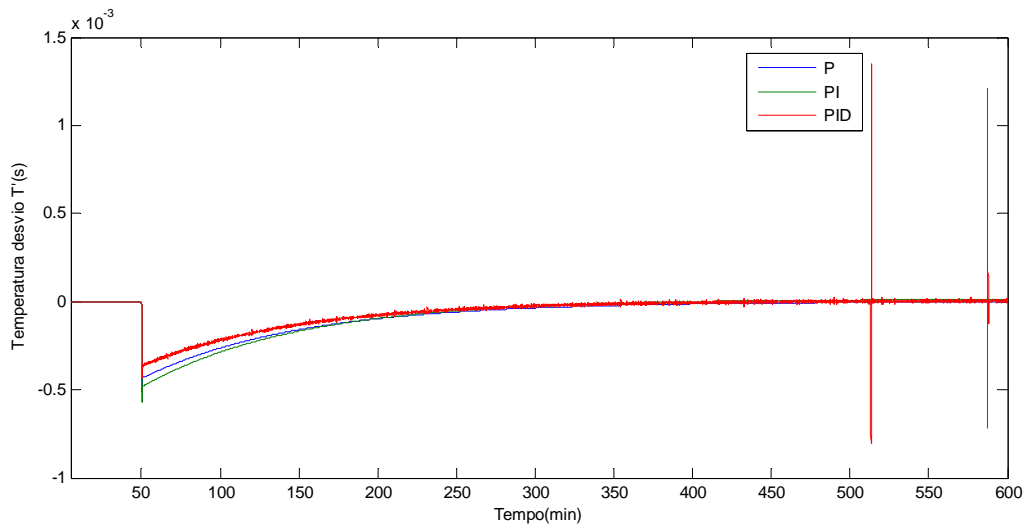
Z -N	$K_C$	$\tau_I$	$\tau_D$
P	450	-	-
PI	405	0,13	-
PID	540	0,08	0,02

A avaliação das respostas obtidas pelo método do Ciclo Contínuo para o problema servo, indicado na Figura 36 abaixo, mostra que a opção de parâmetros que utiliza o controlador Proporcional-Integral ( $K_C = 405$  e  $\tau_I = 0,13$ ), se adequou melhor aos objetivos de controle do sistema em estudo por apresentar menor overshoot.



**Figura 36 – Controle servo para 3 sintonias do controlador pelo método Ciclo Contínuo.**

A avaliação das respostas obtidas pelo método do Ciclo Contínuo para o problema regulatório, indicado na Figura 37 abaixo, mostra que a opção de parâmetros que utiliza o controlador Proporcional ( $K_C = 450$ ), se adequou melhor aos objetivos de controle do sistema em estudo por apresentar menor overshoot.



**Figura 37 – Controle regulatório para sintonias do controlador por Ciclo Contínuo.**

A Tabela 11 abaixo mostra um resumo dos parâmetros do controlador para os vários métodos utilizados no projeto do controlador.

**Tabela 11 – Parâmetros do controlador obtidos por vários métodos de sintonia.**

Método	Algoritmo	$\tau_c = 0,002$			$\tau_c = 0,006$			$\tau_c = 0,02$		
		$K_C$	$\tau_I$	$\tau_D$	$K_C$	$\tau_I$	$\tau_D$	$K_C$	$\tau_I$	$\tau_D$
Síntese Direta	PD	4.425	0	0,008	1.475	0	0,008	442	0	0,008
		$\tau_c = 0,003$			$\tau_c = 0,006$			$\tau_c = 0,007$		
		$K_C$	$\tau_I$	$\tau_D$	$K_C$	$\tau_I$	$\tau_D$	$K_C$	$\tau_I$	$\tau_D$
IMC	PID	13.770	0,014	0,003	4.916	0,02	0,005	3.973	0,02	0,005
		$K_{CU} = 900$					$P_U = 0,16$			
Ciclo Contínuo		$K_C$	$\tau_I$	$\tau_D$						
	P	450	-	-						
	PI	405	0,13							
	PID	540	0,08	0,02						

## CAPÍTULO 6 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.

Uma grade de simulações realizada para o problema servo e regulatório, é apresentada neste capítulo, no qual se busca avaliar a adequação das respostas ao objetivo da estratégia de controle proposta. As restrições impostas pela operação da planta, são consideradas na definição da melhor estratégia a ser implementada na unidade industrial.

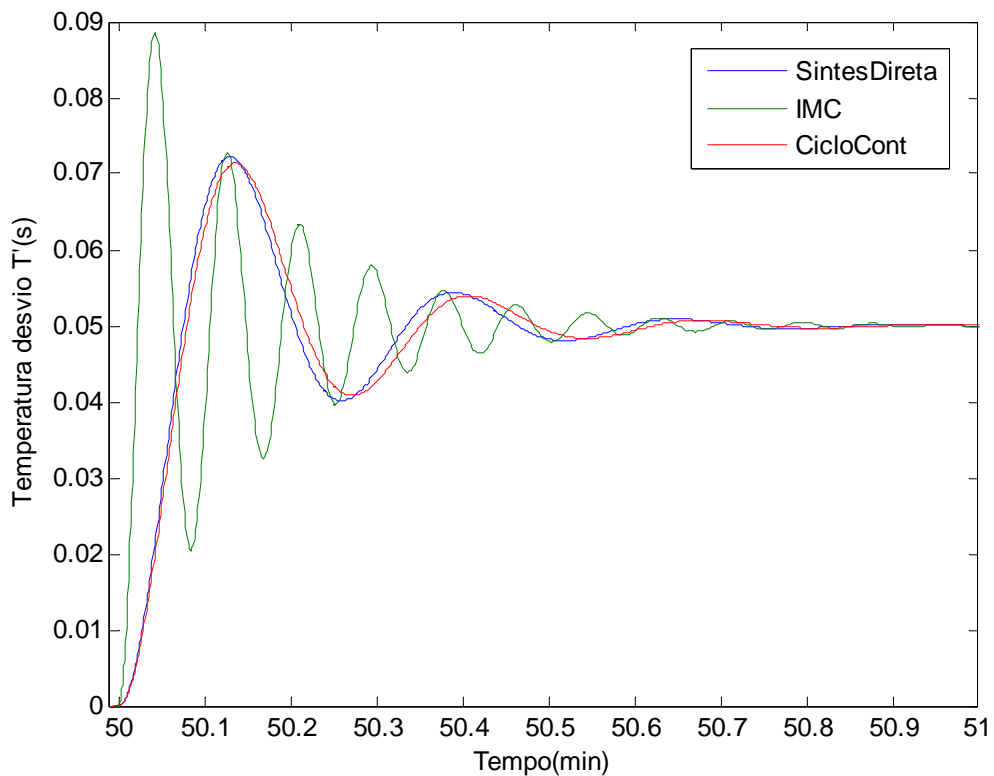
### 6.1 Simulações dinâmicas.

A análise dos objetivos do sistema de controle, explicitado na seção 2.4, indica que temperaturas elevadas ou grandes overshoots devem ser evitados. Assim a robustez do controlador torna-se mais relevante do que a alta performance. Analisando os resultados obtidos para os parâmetros do controlador, apresentados no capítulo anterior para o problema servo, conclui-se que os melhores resultados obtidos são os apresentados na Tabela 12 abaixo mostrada abaixo.

**Tabela 12 – Valores dos melhores parâmetros do controlador pelos três vários métodos.**

Método	Algoritmo	Kc	$\tau_I$	$\tau_D$
Síntese Direta	PD	442	0	0,008
IMC	PID	3973	0,02	0,005
Ciclo Contínuo	PI	405	0,13	-

A seguir serão apresentados e comparados os resultados da seleção indicada na tabela 12 acima para o problema servo.



**Figura 38 – resposta em malha fechada para os melhores parâmetros vários métodos.**

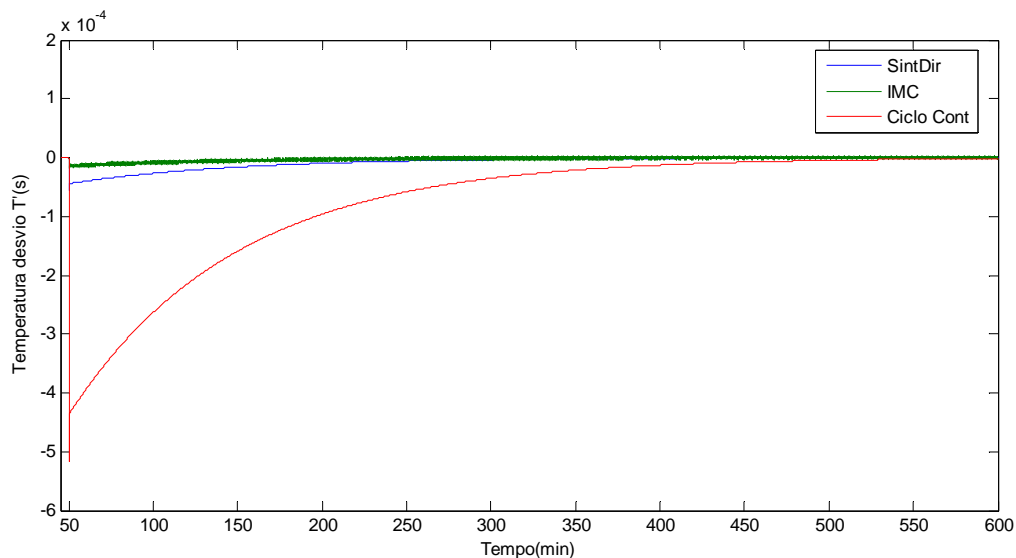
A análise dos resultados apresentados na Figura 38 acima, indica que os resultados apresentados pelo método do Ciclo Contínuo para o problema servo, apresentam maior aderência aos objetivos de controle. Assim o controlador PI obtido pelo Método do Ciclo Contínuo mostra ser mais adequado para implantação no modelo proposto para o refeedor.

Da análise dos resultados gráficos obtidos para os parâmetros do controlador apresentados no capítulo anterior para o problema regulatório, conclui-se que os melhores resultados obtidos são os apresentados na Tabela 13 abaixo mostrada abaixo.

**Tabela 13 – Valores dos melhores parâmetros do controlador pelos três métodos.**

Método	Algoritmo	Kc	$\tau_I$	$\tau_D$
Síntese Direta	PD	4.425	0	0,008
IMC	PID	13.770	0,014	0,005
Método do Ciclo Contínuo	P	450	-	-

Na Figura 39 abaixo serão apresentados e comparados os resultados da seleção indicada na Tabela 13 acima para o problema regulatório.

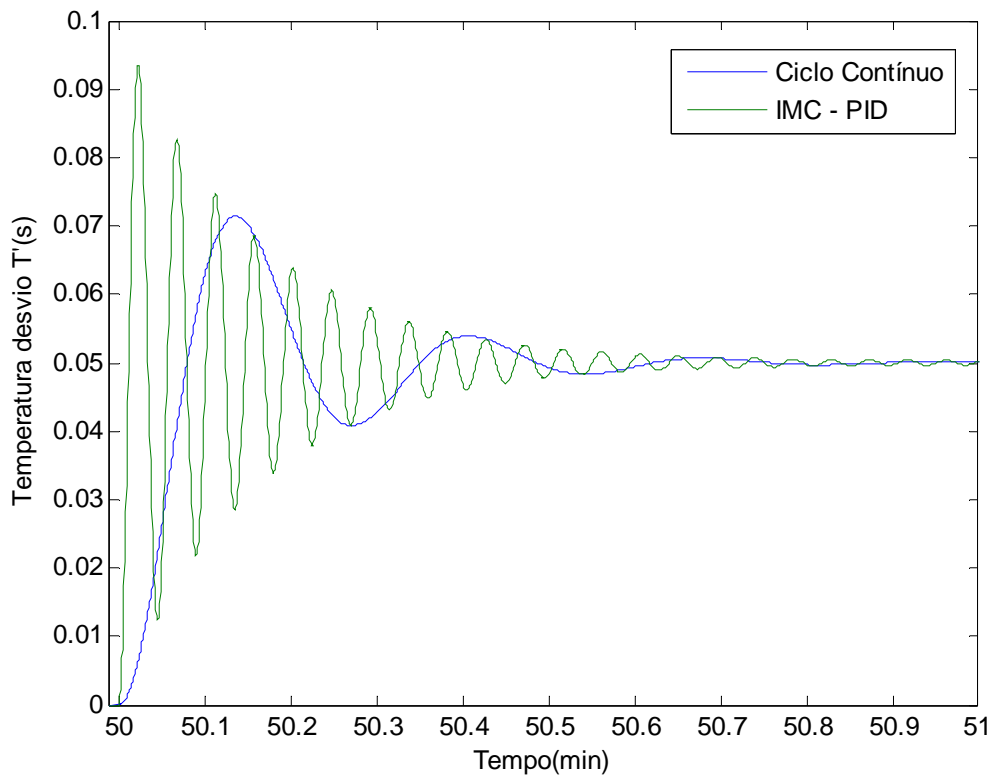


**Figura 39 – Resposta dinâmica para o problema regulatório por vários métodos.**

A análise dos resultados demonstra que o controlador IMC para o problema regulatório apresenta menor overshoot e, portanto tem melhor desempenho para o atendimento aos objetivos de controle estabelecidos nesse trabalho.

Nesse ponto será comparado o melhor resultado para o problema servo e o melhor resultado para o problema regulatório com os objetivos de controle. A Figura 40 abaixo mostra o comportamento da resposta dinâmica para cada opção selecionada para o problema servo.

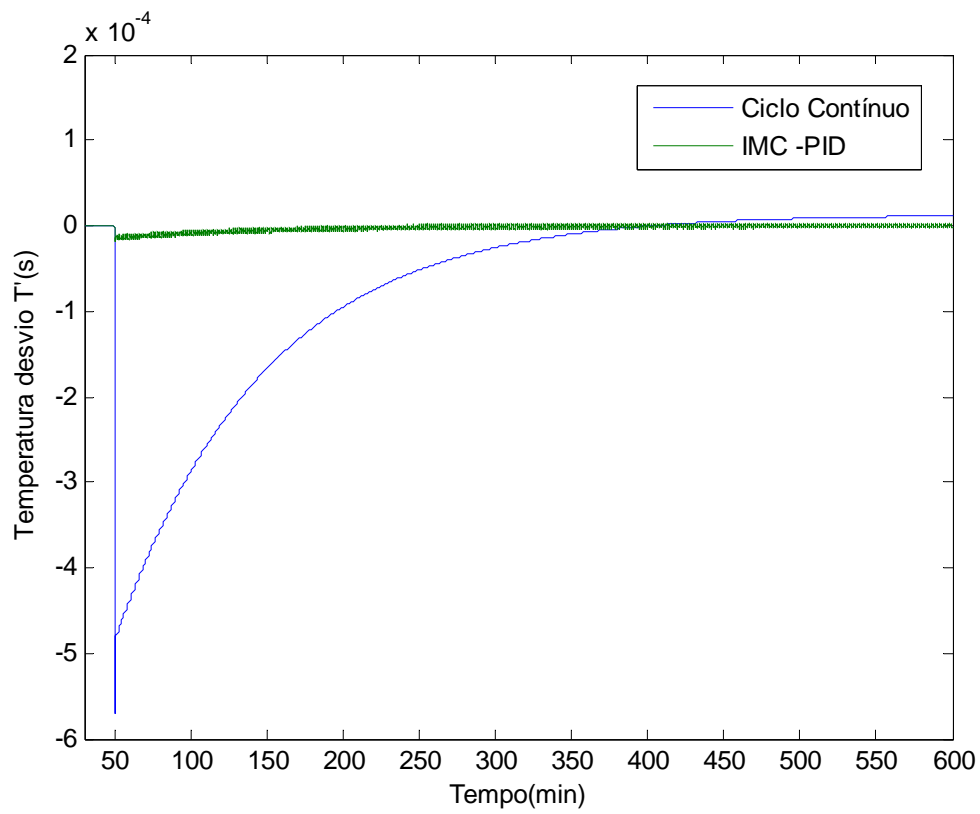




**Figura 40 – Resposta dinâmica para as opções selecionadas – problema servo.**

Observa-se que a resposta obtida pelo método do ciclo contínuo, para o problema servo, apresenta-se mais adequada aos objetivos de controle estabelecidos na seção 2.4.

Em relação ao problema regulatório, será comparado o melhor resultado para o problema servo e o melhor resultado para o problema regulatório, nas análises acima, com os objetivos de controle. A Figura 41 abaixo mostra o comportamento da resposta dinâmica para cada melhor opção selecionada para o problema regulatório.



**Figura 41–Resposta dinâmica para as melhores opções - problema regulatório.**

Observa-se que a resposta obtida pelo método IMC apresenta-se mais adequada aos objetivos de controle estabelecidos na seção 2.4.

## **CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES.**

Este capítulo trata das conclusões obtidas através das simulações apresentadas no capítulo anterior. Inicialmente, os resultados de cada simulação são tabelados indicando-se o resultado obtido em cada simulação. Em uma segunda etapa, os objetivos do sistema de controle são confrontados com os resultados obtidos. Finalmente, em uma terceira etapa, é proposta uma das alternativas para implantação da melhor estratégia de controle.

A Tabela 14 apresenta de forma resumida, o resultado final das principais estratégias de controle testadas.

**Tabela 14 – Grade com resultados das estratégias de controle testadas.**

		RECURSO UTILIZADO	RESULTADO	
Problema Servo	Síntese Direta	P		
		PD	•	Satisfatório $\tau_c = 0,02$
		PID		
	IMC	P		
		PI		
		PID	•	Satisfatório $\tau_c = 0,007$
	Ciclo Contínuo	P	•	Insatisfatório
		PI	•	Satisfatório
		PID	•	Insatisfatório
Problema Regulatório	Síntese Direta	P		
		PD	•	Satisfatório $\tau_c = 0,002$
		PID		
	IMC	P		
		PI		
		PID	•	Satisfatório $\tau_c = 0,003$
	Ciclo Contínuo	P	•	Satisfatório
		PI	•	Insatisfatório
		PID	•	Insatisfatório

Considerando-se as especificações dos objetivos de controle, explicitados na seção 4.2 e, avaliando os resultados obtidos pelos vários métodos, pode-se concluir que os parâmetros do controlador utilizados para o problema regulatório no método IMC apresenta-se como a melhor opção para a sintonia inicial do controlador.

A utilização da opção acima é uma aproximação inicial para implantação dos parâmetros do controlador na planta. Sugere-se que após a implantação da estratégia de controle selecionada na unidade industrial, deve-se buscar melhor desempenho do sistema através das técnicas de sintonia de campo, inclusive a técnica pelo método das tentativas e erros.

## **CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.**

As sugestões para trabalhos futuros são apresentadas segundo dois aspectos. O primeiro refere-se à implementação na planta, da estratégia de controle proposta nesse trabalho e a seguir uma avaliação dos resultados a partir dos dados de planta.

O segundo aspecto refere-se ao desenvolvimento de um estudo dinâmico considerando a bifurcação da corrente de cloro líquido: uma derivação para o pré-resfriador de cloro e outra corrente, direcionada para o refeedor de  $\text{CCl}_4$ , como forma de facilitar o controle de temperatura do refeedor de  $\text{CCl}_4$ . A partir dessa configuração alternativa, fazer estudo de controlabilidade e implementar mudanças na planta, sugeridas pelo resultado obtido no estudo.

Outra sugestão refere-se ao teste de todas as opções de sintonia do controlador que se mostraram satisfatório, já que discrepâncias entre o modelo assumido e o real podem resultar em diferentes resultados entre a simulação e o resultado real de planta.

Considerando a possibilidade de melhorias no processo de eliminação da amônia, existente na salmoura, pode-se estudar a opção de eliminação do refeedor de tetracloreto de carbono, já que é possível a presença de tricloroamina em baixas concentrações na corrente de cloro líquido produzido na planta.

Finalmente, segure-se que seja desenvolvido um estudo, incluindo todo sistema de compressão de cloro, que modo que seja possível considerar todas as variáveis de processo que influem na operação dos equipamentos, objeto desse trabalho.

## CAPÍTULO 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

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

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

**Dokter, T.**, Fire and Explosion Hazards of Chlorine-Containing, Journal of Hazardous Materials, Elsevier Science Publishers B.V., 1985.

**Euro Chlor**, Maximum Levels of Nitrogen Trichloride in Liquid Chlorine, Euro Chlor Publications, 2001.

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

**Rubtsov, N. M.**, Kinetic Mechanism and Chemical Oscillations in the Branching Chain Decomposition of Nitrogen Trichloride, Mendeleev Communications Electronic Version, 1998.

**Mattice, J. S.**, Current Status of Models in Determining Optimum Chlorination Practices, Environmental International, 1980.

**Leung, S. W. and Valentine, R. L.**, An Unidentified Chloramine Decomposition Product – II a Proposed Formation Mechanism, War. Res., 1994.

**Wrona, P. K.**, Electrode Processes of Chloramines in Aqueous Solutions, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998.

**Kumar, K, Shinness, R. W. and Margerum, D. W.**, Kinetics and Mechanisms of the Base Decomposition of Nitrogen Trichloride in Aqueous, Inorg. Chem., 1987.

**Gilliland E.R., Gould L.A. and Boyle T.J.**, Dynamics effects of material recycle, 1964.

**Verykios X. and Luyben W. L.**, Steady-state sensitivity and dynamics of a reactor/distillation column system with recycle (1978).

**Kapoor, N.; McAvoy, T.J.; Marlin, T.E.** Effect of Recycle Structure on Distillation Tower Time Constant (1986).

**Tavares Neto, J. I., Brito, K. D., Vasconcelos, L. G. S., Alves, J. J. N., Fossy, M. F. and Brito, R. P.**, Thermal Degradation of Nitrogen Trichloride in Electrolytic Production of Chlorine, ENPROMER 2005, Rio de Janeiro, Brazil, 2005.

**Y. Akkun, J. Downs.**, A general method to calculate input-output gains and the relative gains array for integrating processes.

**Seborg, D.A.**, Process dynamics and control 1989

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)