



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Análise Preliminar Através da Modelagem Matemática do Processo de Carregamento de 1,3-Butadieno em Carretas Tanque

Autor: Matheus Campos Oliveira

Orientador: Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Porto Alegre, setembro de 2023

Autor: Matheus Campos Oliveira

Análise Preliminar Através da Modelagem Matemática do Processo de Carregamento de 1,3-Butadieno em Carretas Tanque

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Orientador: Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler, UFRGS

Msc. Ricardo França Rodrigues, UFRGS

Porto Alegre, setembro de 2023

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar inicialmente minha sincera gratidão à minha família, meu pai Carlos, minha mãe Miriam e minha irmã Duda, cujo apoio incondicional e incentivo constante foram a força motriz por trás não só da conclusão deste trabalho, mas de todo meu curso na Engenharia Química.

À Nathália, minha namorada, agradeço por ser meu refúgio de alegria e parceria em meio às altas demandas acadêmicas todos esses anos, do início ao fim do curso.

Aos amigos que, ao dividirem as dificuldades e promoverem momentos de alegria, tornaram mais leve e possível essa jornada na Escola de Engenharia. Assim como diversos professores do departamento, que engradeceram meu conhecimento, me preparando de forma completa para os desafios futuros da profissão.

Mais especificamente para este estudo, ao professor Jorge Trierweiler, e aos doutorandos Leonardo Mandler e Ricardo Rodrigues, cujas orientações foram indispensáveis para o andamento e boa finalização do trabalho.

Por fim, ao meu orientador, Pedro Rafael Fernandes, devo uma dívida de gratidão pela instrução e direcionamentos, que enriqueceram enormemente este estudo e me conduziram para o fechamento do curso de Engenharia Química na UFRGS.

RESUMO

O 1,3-Butadieno (C_4H_6 , $CH_2 = CH - CH = CH_2$) tem grande importância econômica para indústrias petroquímicas devido a sua ampla gama de aplicações na produção de borrachas sintéticas. Visando o processo de carregamento de carretas com este produto tão movimentado diariamente, este trabalho propõe o estudo do comportamento do 1,3-Butadieno e a sua presença na linha de fase vapor retirada do tanque e direcionada ao queimador. A partir de modelagens matemáticas fundamentadas nos conhecimentos de dinâmica de fluídos e transferência de massa, e com auxílio da linguagem de programação Python para resolução dos sistemas construídos, foi possível estabelecer que para o sistema de uma grande indústria petroquímica da região sul do Brasil, há 77,13 kg de 1,3-Butadieno queimado por carreta carregada. Considerando uma média de 36 carregamentos por mês, isso representa a combustão não devida de mais de 33 ton deste gás em um ano, ou seja, mais de 100 ton de CO_2 /ano. Diferentes ajustes de temperatura de operação, tempo de bombeamento, vazão de entrada e pressão de sistema foram avaliados e resultaram que quanto menor a pressão, menor a temperatura e maior a vazão, menor será a emissão de CO e CO_2 . Importante ressaltar que qualquer variação nos valores dos coeficientes e parâmetros do sistema de equações pode impactar diretamente os resultados apresentados. Assim, reconhecemos que a validade das conclusões depende da precisão das estimativas e da fidedignidade das suposições adotadas. Desta forma, sendo um primeiro passo para uma compreensão mais abrangente do processo de carregamento de 1,3-Butadieno em carretas tanque.

Palavras-chave: 1,3-Butadieno, Modelagem, Melhoria, Carregamento

ABSTRACT

1,3-Butadiene (C_4H_6 , $CH_2 = CH - CH = CH_2$) has great economic importance for petrochemical industries due to its wide range of applications in the production of synthetic rubbers. Aiming at the process of loading trucks with such busy product, this work proposed the study of 1,3-Butadiene's behavior and its presence in the steam phase removal line from the tank that is directed to the burner. Based on mathematical modeling from fluid dynamics and mass transfer's knowledge, and with the help of Python programming language for solving constructed systems, it was possible to establish that for the system of a large petrochemical industry in the southern region of Brazil, there are 77,13 kg of 1,3-Butadiene burned per trailer loaded. Considering an average of 36 loadings per month, this represents the non-due combustion of more than 33 tons of this gas in one year, or even more than 100 tons of CO_2 /year. Different settings of operating temperature, pumping time, inlet flow and system pressure were evaluated and resulted that the lower the pressure and temperature, and the bigger the inlet flow, the lower the CO and CO_2 emissions will be. Thus, we recognize that the validity of the conclusions depends on the accuracy of the estimates and the reliability of the assumptions adopted. In this way, it is a first step towards a more comprehensive understanding of the 1,3-Butadiene loading process in tank trailers.

Keywords: *1,3-Butadiene, Modeling, Improvement, Loading*

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Fórmula estrutural do 1,3-Butadieno..... | 11 |
| Figura 2: Fluxograma resumido do processo de extração do 1,3-Butadieno. | 13 |
| Figura 3: Isotermas PV dadas por uma equação cúbica de estado para T acima e abaixo da temperatura crítica (T_c). A curva mais escura sobreposta mostra a região de saturação dos volumes de vapor e líquido. | 15 |
| Figura 4: Esquema geral do processo de condicionamento de carretas. | 19 |
| Figura 5: Esquema geral do processo de carregamento de butadieno. | 20 |
| Figura 6: Projeto exemplo com medidas de tanque de carregamento de gases em carreta .. | 21 |
| Figura 7: Esquema de vaso de carreta com variáveis do processo. | 24 |
| Figura 8: Quantidade em mols de N_2 na Fase Vapor da Carreta..... | 32 |
| Figura 9: Quantidade em mols de 1,3-Butadieno na Fase Vapor da Carreta..... | 33 |
| Figura 10: Concentrações em mol/ m^3 na linha de flare..... | 33 |
| Figura 11: Frações molares da Fase Vapor..... | 34 |
| Figura 12: Volume da Fase Líquida da Carreta..... | 34 |
| Figura 13: Pressão Interna da Carreta..... | 35 |
| Figura 14: Pressão Inicial x Quantidade de 1,3-Butadieno Perdida. | 36 |
| Figura 15: Temperatura de Operação x Quantidade de 1,3-Butadieno Perdida. | 37 |
| Figura 16: Vazão de Entrada x Tempo de Bomba x Quantidade de 1,3-Butadieno Carregada e Perdida..... | 38 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Comparação entre volatilidades relativas. | 12 |
| Tabela 2: Parâmetros para algumas EOS cúbicas. | 16 |
| Tabela 3: Bibliotecas utilizadas e suas aplicabilidades. | 28 |
| Tabela 4: Dados do Processo Declarados. | 28 |
| Tabela 5: Propriedades do Butadieno. | 29 |
| Tabela 6: Constantes e Parâmetros. | 29 |
| Tabela 7: Valores Vetor Condições Iniciais. | 30 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C Graus Celsius

kg Kilograma

m Metro

C4 Hidrocarbonetos que contém 4 átomos de Carbono em suas moléculas

NMP N-metil-2-pirrolidona

DMF Dimetilformamida

EOS Equações de estado

V Volume

P Pressão

T Temperatura

R Constante dos Gases Ideais

a Constante empírica atrativa da equação de van der Waals

b Constante empírica volumétrica da equação de van der Waals

z Coeficiente de compressibilidade

Atr Termo que representa as interações atrativas nas EOS cúbicas

K Graus Kelvin

J Joule

h Hora

Bd 1,3-Butadieno

FV Fase Vapor

FL Fase Líquida

IT Instrução de Trabalho

EDO Equações Diferenciais Ordinárias

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Introdução | 10 |
| 1.1 | Motivação | 10 |
| 1.2 | Objetivos | 10 |
| 2 | Revisão Bibliográfica | 11 |
| 2.1 | 1,3-Butadieno | 11 |
| 2.1.1 | Propriedades e Características Físico-químicas | 11 |
| 2.1.2 | 1,3-Butadieno na Indústria Petroquímica | 11 |
| 2.2 | Equações de Estado e Modelos Termodinâmicos | 13 |
| 2.2.1 | Modelo de Gás Ideal e Equação de Estado do tipo Virial | 13 |
| 2.2.2 | Equações Cúbicas | 14 |
| 2.2.3 | Equações Cúbicas Modificadas | 15 |
| 2.2.4 | Modelos sobre propriedades em excesso | 17 |
| 2.3 | Equação de Antoine | 17 |
| 2.4 | Simulação e Melhoria | 18 |
| 3 | Estudo de Caso | 19 |
| 3.1 | Esquema Geral | 19 |
| 3.2 | Condicionamento de Gases em Carretas Tanque | 21 |
| 3.2.1 | Início do Condicionamento | 21 |
| 3.2.2 | Término do Condicionamento | 22 |
| 3.2.3 | Amostragem de Atmosfera | 22 |
| 3.3 | Carregamento de Gás em Carreta Tanque | 22 |
| 3.3.1 | Início do Carregamento | 22 |
| 3.3.2 | Fim do Carregamento | 22 |
| 4 | Materiais e Métodos | 24 |
| 4.1 | Modelo Matemático de Um Componente | 24 |
| 4.2 | Modelo Matemático de Dois Componentes | 25 |
| 4.3 | Modelo em Python | 28 |
| 5 | Simulações e Resultados | 32 |
| 5.1 | Simulação Inicial – Valores Calculados x de Processo | 32 |
| 5.1.1 | Calibração de Parâmetros e Coeficientes | 32 |
| 5.2 | Melhorias de Processo | 35 |
| 5.2.1 | Ajuste de Pressão Inicial (P0) | 35 |
| 5.2.2 | Ajuste de Temperatura de Operação (T) | 36 |
| 5.2.3 | Ajuste de Vazão de Entrada (F) e Tempo de Bomba (tb) | 38 |
| 6 | Conclusões e Trabalhos Futuros | 39 |

| | | |
|-----|--|----|
| 6.1 | Considerações Finais e Sugestões de melhoria | 39 |
| 6.2 | Trabalhos Futuros | 40 |
| | REFERÊNCIAS | 41 |
| | ANEXO A | 43 |
| | ANEXO B | 44 |

1 Introdução

1.1 Motivação

As indústrias químicas e, mais especificamente as petroquímicas, são conhecidas por estarem continuamente buscando otimizar seus resultados por meio do aperfeiçoamento das atuais condições operacionais. Por se tratar de processos e equipamentos que não obtiveram grandes alterações nos últimos 40 anos, o estudo de otimização de processos está cada vez mais relevante nesse meio, visando a redução de custos, aumento da produtividade e segurança, bem como, a adequação às novas exigências socioambientais atreladas a esses processos.

Em muitos aspectos, os avanços das tecnologias e a digitalização dos processos, principalmente, com o surgimento e aprimoramento de softwares de simulação e controle, têm contribuído de forma muito expressiva para esses avanços, facilitando a análise crítica e, eventualmente, até mesmo sugerindo novos parâmetros e condições operacionais.

Dentro desse âmbito da indústria química, o processo logístico de carregamento, armazenamento e transporte de produtos acabados não apresenta o mesmo tipo de atenção a perdas e melhorias quando se comparada aos processos produtivos, apesar de também cumprir papel fundamental para o sistema de produção e venda. Com essa preterição de estudos mais aprofundados dessa parte do processo, ainda há muito espaço para melhora dele, seja ela operacional, ambiental, de custo ou de eficiência.

1.2 Objetivos

Com essa oportunidade identificada, o presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento do principal gás de carregamento em carretas de uma indústria petroquímica da região sul do Brasil. Esse gás, o 1,3-Butadieno, é carregado no estado líquido, porém, por circunstâncias de processo a serem estudadas nesse trabalho, acaba se vaporizando e sendo retirado do tanque da carreta por uma linha que o direciona o a fase vapor para um queimador.

Dessa forma, temos produto recém acabado sendo direcionado à queima. Este trabalho de conclusão de curso tem como finalidade quantificar essa taxa mássica de 1,3-Butadieno que está sendo direcionada ao flare. Com este valor identificado será possível estabelecer os impactos materiais, financeiros e principalmente ambientais dessa queima, bem como propor ações alternativas de processo como forma de mitigação e eventual eliminação deste problema.

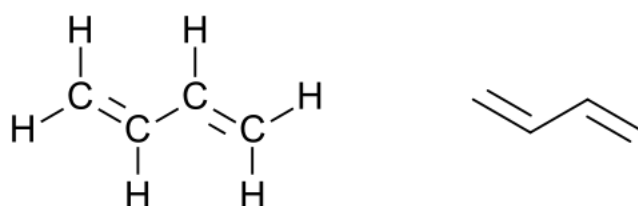
2 Revisão Bibliográfica

2.1 1,3-Butadieno

2.1.1 Propriedades e Características Físico-químicas

O 1,3-Butadieno é um composto orgânico de fórmula C_4H_6 , ou ainda conforme Figura 1 que a temperatura ambiente é um gás incolor, mas que pode facilmente ser pressurizado e condensado em um líquido. Possui odor levemente aromático e semelhante à gasolina, e além de ser não-corrosivo, possui ponto de ebulição de $-4,41\text{ }^\circ\text{C}$ à pressão atmosférica e densidade do líquido $0,65\text{ g/cm}^3$ a -6°C (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2023).

Figura 1: Fórmula estrutural do 1,3-Butadieno.



Ainda é importante salientar que este é um gás extremamente inflamável, misturando-se bem com o ar, e rapidamente formando misturas explosivas. Por isso, para um manuseio seguro é permitido apenas o uso de ferramentas antifalantes. O uso de equipamentos elétricos/mecânicos é possível apenas quando aterrados, bem como o vaso contendor e o receptor do produto durante transferências. Por fim, é recomendado que se mantenha os vasos afastados do calor, faíscas, chamas abertas e superfícies quentes (BRASKEM SA, 2021).

2.1.2 1,3-Butadieno na Indústria Petroquímica

O Butadieno é uma matéria-prima comumente utilizada na indústria petroquímica, tendo seu uso aumentado com o crescimento do mercado petroquímico nas últimas décadas. O mercado global prevê um crescimento da demanda por aplicações de Butadieno, especialmente para materiais de borracha. O mercado de borracha sintética foi de US\$ 19,1 bilhões em 2021 e deve chegar a US\$ 23,2 bilhões em três anos (BUBSHAIT, 2016).

O butadieno é usado principalmente como um co-monômero para produção de borracha de estireno-butadieno (SBS). A separação do 1,3-Butadieno de um corte de C4 via destilação convencional não é possível, devido à formação de vários azeótropos e pontos de ebulição muito próximos da maioria dos componentes, apresentado pela Tabela 1.

Na Tabela 1 também é avaliado a diferença entre as volatilidades relativas de cada azeótropo com relação ao 1,3-butadieno, sem e com a aplicação do solvente N-Metilpirrolidona (NMP). A aplicação deste solvente visa aumentar a diferença entre as volatilidades e facilitar o processo de separação do 1,3-butadieno. (JALALI; SAFFARI, 2006)

Tabela 1: Comparação entre volatilidades relativas.

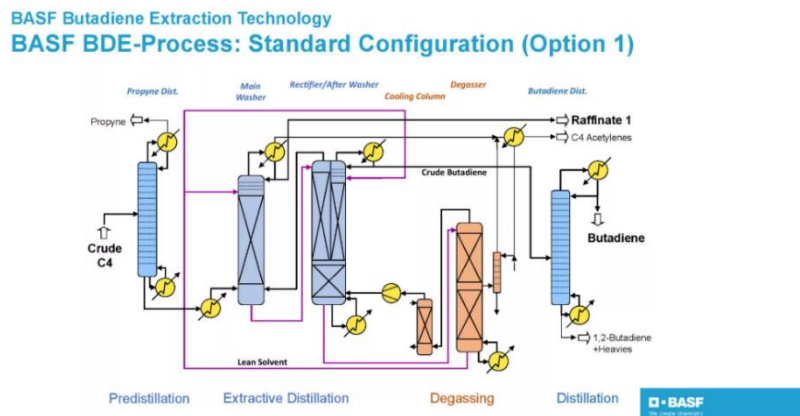
| Volatilidade Relativa | Sem Solvente | NMP |
|------------------------------|---------------------|------------|
| n-Butano | 1,17 | 3,66 |
| Buteno-1 | 1,08 | 2,38 |
| Trans-2-Buteno | 1,23 | 1,9 |
| Cis-2-Buteno | 1,37 | 1,63 |
| Butadieno-1,3 | 1,00 | 1,00 |
| Butadieno-1,2 | 1,79 | 0,74 |
| Metilacetileno | 2,16 | 0,81 |
| Etilacetileno | 1,62 | 0,42 |
| Vinilacetileno | 1,44 | 0,23 |

Fonte: PERRONE; SILVA FILHO, 2013.

O processo alternativo para separação de 1,3-Butadieno do C4, proveniente do processo produtivo de eteno, é a destilação extrativa. A destilação extrativa utiliza solvente para modificar a volatilidade relativa dos componentes presentes na corrente C4 e, assim, possibilitar sua separação.

Para esse processo é possível fazer uso de diferentes solventes, sendo a dimetilformamida (DMF), o mais comum entre eles (MANTINGH; KISS, 2021). Este processo é dividido em quatro etapas principais:

1. Primeira seção de destilação extrativa;
2. Segunda seção de destilação extrativa;
3. Seção de fracionamento;
4. Seção de purificação do solvente.

Figura 2: Fluxograma resumido do processo de extração do 1,3-Butadieno.

Fonte: BASF, 2023.

Esta técnica de separação, conforme a Figura 2, é amplamente utilizada em indústrias químicas e petroquímicas em diferentes processos para separação de componentes azeotrópicos, que tenham ebulição próxima e de baixa volatilidade relativa de mistura.

2.2 Equações de Estado e Modelos Termodinâmicos

2.2.1 Modelo de Gás Ideal e Equação de Estado do tipo Virial

O modelo de gás ideal, ou equação de Clapeyron, pode ser considerado quando os efeitos da interação molecular dele podem ser desprezados. Isto é, é possível a consideração desse efeito quando as moléculas são separadas a uma distância suficientemente grande ao ponto da interação entre elas ser desprezada. Isso ocorre também, por exemplo, em pressões muito baixas, onde a concentração de moléculas por unidade de volume é muito baixa. Para esse modelo, a equação de estado é uma função de P (pressão), V (volume), T (temperatura) e n (número de mols). Sendo a seguinte equação a que relaciona essas variáveis:

$$PV = nRT \quad (2.1)$$

A fim de relacionar essas variáveis de forma simples em uma equação, é usada a constante universal dos gases ideais (R). Com essa equação é possível calcular uma variável colocando-a em função de outras duas.

Além disso é possível considerar a Equação de Clapeyron (2.1)

uma versão com aproximação de primeira ordem do fator de compressibilidade (z), em série de potências da equação abaixo, visto que para gases ideais, o z tem valor igual a 1.

$$PV = nRTz \quad (2.2)$$

Por sua vez, a Equação (2.2) é uma primeira aproximação para a pressão de um gás real, no qual z representa uma quantificação do desvio da idealidade. Além de z , outros termos

podem ser adicionados conforme a distância da idealidade. Uma forma alternativa de escrever o resultado do produto PV é uma série de potências, conforme equação:

$$PV = nRT[1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \dots] \quad (2.3)$$

Uma versão alternativa da Equação (2.4), pode ser escrita da seguinte forma:

$$PV = nRT\left[1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots\right] \quad (2.4)$$

Tanto a Equação (2.3), quanto a Equação (2.4), podem ser chamadas de Equações do tipo Virial, sendo os coeficientes B', C', D, ... e B, C, D, ... os coeficientes de Virial, podendo serem determinados experimentalmente.

2.2.2 Equações Cúbicas

Uma dificuldade que pode ser observada no uso das equações do tipo Virial é a determinação dos coeficientes. Esse impasse faz com que esse tipo de equação tenha seu uso muito restrito, apesar de apresentar um formato que possibilita a sua aplicação na modelagem matemática entre as relações de propriedades de estado em uma ampla faixa de temperatura e pressão.

Em 1873, Van der Waals, observando essas limitações, escreveu a equação de estado de van der Waals. Sendo um grande avanço na modelagem do comportamento de fluidos, essa foi a primeira equação a prever a existência simultânea de uma fase líquida e uma fase vapor.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.5)$$

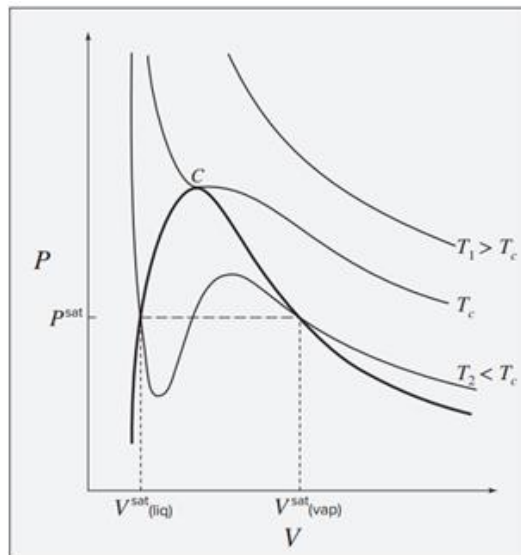
Na equação apresentada, *a* e *b* são as constantes características de cada substância. Além disso, o primeiro termo da equação (RT/(v-b)) representa a contribuição repulsiva entre as moléculas, enquanto o segundo termo representa as interações atrativas delas. (WEI; SADUS, 2000).

A partir do modelo de Van der Waals foi possível gerar um grupo de equações de estado, que são chamadas de equações cúbicas. Reescrevendo-a, pode-se perceber a dependência cúbica do volume nesse modelo.

$$Pv^3 - Pbv^2 + (a - RT)v - ab = 0 \quad (2.6)$$

Na Equação (2.6) para um dado valor de T e P e dos parâmetros a e b, existem três raízes para o volume, sendo apenas uma a que representa o valor físico. Além disso, determinado os valores de a e b para um determinado fluido, é possível calcular a pressão como uma função do volume para vários diferentes valores de temperatura. A Figura 3 é um diagrama PV esquemático mostrando três dessas isotermas.

Figura 3: Isotermas PV dadas por uma equação cúbica de estado para T acima e abaixo da temperatura crítica (T_c). A curva mais escura sobreposta mostra a região de saturação dos volumes de vapor e líquido.



Fonte: SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2018

2.2.3 Equações Cúbicas Modificadas

Apesar da Equação de Van der Waals prever qualitativamente a existência simultânea de fases, a partir dela não é possível prever essa mesma existência simultânea do ponto de vista quantitativo. A obtenção de previsões precisas é exclusivamente para a fase vapor e, mesmo assim, somente aplicável para uma pequena quantidade de substâncias, como é o caso de hidrocarbonetos leves.

Devido a essa limitação, muitos estudos foram desenvolvidos visando melhorar as previsões do modelo de Van der Waals para as relações P-V-T. Entre estes, os mais conhecidos e aplicados são o modelo de Soave-Redlich-Kwong (SRK), desenvolvido em 1972 com base no modelo de Redlich-Kwong (RK), e o modelo Peng-Robinson (PR), de 1976. (WEI; SADUS, 2000).

Para essas propostas, os autores melhoraram substancialmente a previsão de propriedades de gases, vapores e, em alguns casos, da fase líquida, realizando modificações no termo atrativo da Equação de Van der Waals.

Para ambos os modelos mencionados, o parâmetro b pode ser determinado diretamente a partir das propriedades críticas da substância. Já para o parâmetro a , que também é uma função das propriedades críticas da substância, diferentemente, é uma função da temperatura e do fator acêntrico da substância. O fator acêntrico, por sua vez, é a diferença na pressão de vapor de uma substância e a pressão de vapor do Argônio medidas quando suas temperaturas reduzidas são iguais a 0,7.

No modelo de Peng-Robinson (PR), por exemplo, a equação de estado é dada por:

$$PV = \frac{RT}{V-b} - \frac{aa(T)}{V(V-b) + b(V-b)} \quad (2.7)$$

Sendo as seguintes relações dos parâmetros da equação:

$$a = 0,47524 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (2.8)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.9)$$

$$\alpha(T) = [1 + k(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2.10)$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (2.11)$$

Para o modelo de PR, as propriedades dos componentes são compostas pela pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c), fator acêntrico (ω) e massa molecular (MM) (PENG; ROBINSON, 1976).

Da mesma forma, para ambos os modelos descritos, as três raízes características da equação seguem a mesma relação, usando o mesmo termo “repulsivo” da equação de Van der Waals, conforme a seguinte equação:

$$P = \frac{RT}{V-b} - Atr \quad (2.12)$$

O segundo termo da igualdade de P (Atr) representa as interações atrativas, e tem seus termos determinados empiricamente. A Tabela 2 mostra de forma reduzida os modelos discutidos neste capítulo e seus valores de Atr correspondentes.

Tabela 2: Parâmetros para algumas EOS cúbicas.

| <i>Equação</i> | <i>Ano</i> | <i>Atr</i> |
|----------------------------|------------|--------------------------------------|
| <i>Van der Waals</i> | 1873 | $\frac{a}{v^2}$ |
| <i>Redlich-Kwong</i> | 1949 | $\frac{a/\sqrt{T}}{v(v+b)}$ |
| <i>Soave-Redlich-Kwong</i> | 1972 | $\frac{a\alpha(T)}{v(v+b)}$ |
| <i>Peng-Robinson</i> | 1976 | $\frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$ |

Fonte: KORETSKY, 2007.

2.2.4 Modelos sobre propriedades em excesso

Mesmo com esses avanços, ainda havia a necessidade de prever com maior precisão as propriedades de misturas líquidas. Motivado por essas limitações, estudos foram desenvolvidos para criação de modelos baseados no conceito de propriedades em excesso, que por sua vez se fundamentam na diferença entre a propriedade de uma mistura real com relação a uma mistura ideal, ambas sob as mesmas condições.

Os modelos resultantes desses estudos tendem a atingir bons resultados quando empregados para predição do comportamento de misturas, representando bem principalmente a fase líquida, por esta não levar em conta a pressão. Já para a modelagem da fase gasosa, as equações cúbicas seguem sendo as mais recomendadas (JUNIOR, 2008).

Dentro dos modelos baseados em propriedades em excesso mais comuns, temos: NRTL, UNIFAC e UNIQUAC (PARANHOS, 2008). A título de exemplificação, abaixo é apresentada a equação para o modelo de Wilson em termos de energia livre de Gibbs em excesso para misturas binárias.

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \quad (2.13)$$

Para essa equação o Λ é um parâmetro empírico e x representa a fração molar de cada componente da mistura, e os sub-índices 1 e 2 representam cada componente.

2.3 Equação de Antoine

As determinações precisas de características termodinâmicas dos fluidos, tais como pressão e densidade de vapor, desempenham um papel fundamental na correta representação dos comportamentos físico-químicos dos compostos. Dentro desse contexto, temos que a pressão de vapor constitui parte importante para estudos do comportamento de transferência de massa por trocas de fases de substâncias químicas.

A estimativa inadequada da pressão de vapor pode levar a resultados imprecisos e decisões incorretas em projetos e operações industriais, destacando a importância crítica de sua determinação precisa na modelagem e simulação de sistemas termodinâmicos (GHASEMI, 2019). Assim, uma das formas para o cálculo da pressão de vapor, em função da temperatura, é a equação de Antoine.

Em 1888, Louis Charles Antoine propôs o cálculo da pressão de vapor com base na temperatura absoluta. Antoine realizou uma modificação simples na equação de Clausius-Clapeyron, que se aplica para uma ampla faixa de temperaturas, resultando na seguinte equação:

$$\log P = A - \frac{B}{C+T} \quad (2.14)$$

Onde T representa a temperatura absoluta em Kelvin, P representa a pressão de vapor em bar e A , B e C são parâmetros constantes específicos e diferentes para cada substância. Sendo assim, esta é uma função semiempírica obtida através de correlações empíricas com resultados de ensaios experimentais.

Essa equação é uma entre as várias equações existentes que relacionam a pressão de vapor saturado com a temperatura. Ela descreve o comportamento de sistemas em que a pressão exercida pela fase vapor de uma substância, em um recipiente fechado, está em equilíbrio termodinâmico com o líquido gerador (RODGERS, 1978).

Por fim, a Equação de Antoine é notável por sua simplicidade e alta precisão, sendo possível estimar seus parâmetros utilizando o método de máxima verossimilhança, com base em dados experimentais previamente publicados na literatura científica.

2.4 Simulação e Melhoria

Produtos e procedimentos estão se tornando cada vez mais complexos neste contexto, a adoção de softwares e linguagens computacionais tem um componente fundamental para a realização desses estudos. Para esse trabalho, a modelagem computacional possibilita a representação detalhada do comportamento do butadieno durante o processo de carregamento considerando diversos fatores como temperatura, pressão e fluxo do produto.

Além disso, por meio da simulação, será possível analisar diferentes cenários, avaliar o impacto de variações nas condições operacionais e desenvolver estratégias de melhoria e otimização, contribuindo para a previsão de cenários críticos e a tomada de decisões embasadas em dados concretos.

O Python é uma linguagem de programação altamente relevante no contexto da simulação dos mais diferentes tipos de processo. Sua flexibilidade e as diversas bibliotecas disponíveis, como NumPy, SciPy e Matplotlib, possibilitam a modelagem precisa e a análise visual dos dados simulados. Além disso, a capacidade de implementar algoritmos de otimização com o auxílio de bibliotecas como a SciPy e Pyomo contribui para a busca de condições operacionais ideais, visando segurança, eficiência e economia dos processos modelados. Com uma comunidade ativa e recursos acessíveis, Python se destaca como uma ferramenta valiosa para aprimorar o gerenciamento e a tomada de decisões no setor industrial.

3 Estudo de Caso

Nesse capítulo será abordado o estudo de caso realizado com os responsáveis industriais do processo de carregamento de 1,3- Butadieno liquefeito em uma carreta tanque dentro de uma indústria petroquímica.

O processo é dividido em duas etapas principais: o condicionamento e o carregamento da carreta, podendo ser de apenas uma etapa, caso o tanque já tenha sido devidamente condicionado antes mesmo de se direcionar à empresa estudada em questão.

Inicialmente, na seção 3.1 será apresentado o esquema geral dos equipamentos envolvidos em ambas as etapas para contextualização. Já nas seções 3.2 e 3.3 serão apresentadas de forma mais detalhada o passo a passo do processo, explicando como cada um desses equipamentos são manuseados pelos operadores durante cada uma das etapas de condicionamento e carregamento de 1,3-butadieno na indústria em questão.

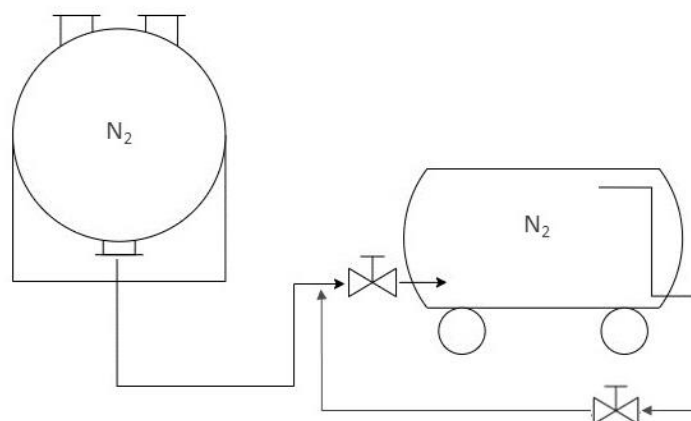
3.1 Esquema Geral

Para o esquema geral da etapa de condicionamento, nós temos 2 principais equipamentos conforme a Figura 4:

- Mangotes de Conexão
- Vaso da Carreta

Essa etapa tem como objetivo assegurar que a atmosfera dentro da carreta esteja preparada para receber o produto na etapa seguinte. Caso não esteja, há o risco de contaminação do produto a ser carregado, e por isso da sua importância neste processo.

Figura 4: Esquema geral do processo de condicionamento de carretas.



Fonte: De autoria própria.

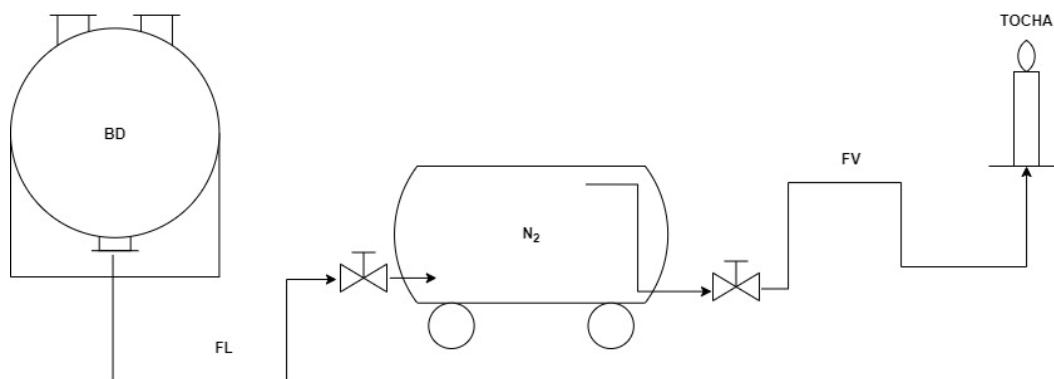
É possível perceber que, conforme o sequenciamento de abertura e fechamento das válvulas globo apresentadas no esquema da Figura 4, pode-se operar uma recirculação de N_2 gasoso dentro do vaso do veículo.

No que diz respeito ao esquema geral do processo de carregamento propriamente dito, este consta com três principais equipamentos conforme a Figura 5:

- Mangotes de Conexão
- Vaso da Carreta
- Tocha Úmida (Flare)

Onde BD, FL e FV, representam respectivamente 1,3-Butadieno, fase líquida (produto) e fase vapor.

Figura 5: Esquema geral do processo de carregamento de butadieno.

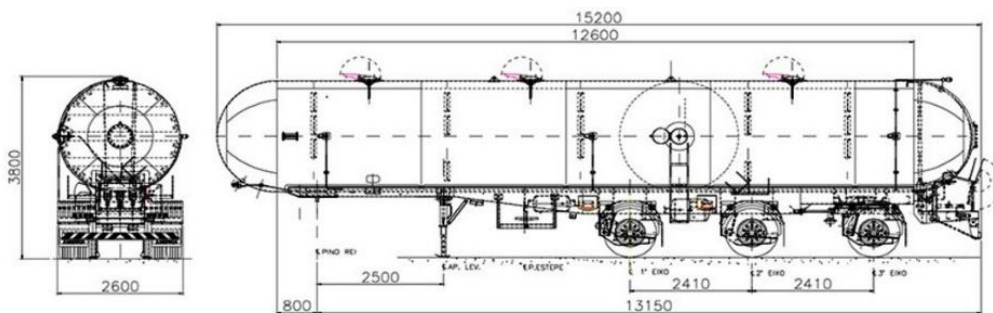


Fonte: De autoria própria.

O 1,3-Butadieno, que é armazenado em tanques esferas de aço-carbono para gases liquefeitos, é direcionado por tubulações de 2,5" de diâmetro até a ilha de carregamento, local no qual é feita a conexão dos mangotes no vaso do veículo. O vaso do veículo possui dois bocais principais, o de fase líquida e o de fase gasosa, conforme apresentado no esquema geral.

Na ilha, o mangote de 2,5" é conectado ao bocal de fase líquida da carreta que, controlada por uma válvula globo, leva o produto a parte inferior do interior do tanque. Próxima a entrada da fase líquida, há o bocal da fase vapor que, por uma tubulação de 1,5", é responsável por retirar o gás de dentro da carreta pela parte superior e levá-lo a queima na tocha úmida.

A Figura 6 apresenta as principais dimensões de um exemplo de carreta tanque utilizada na indústria estudada. Vale ressaltar que o processo de carregamento de uma carreta por completo leva aproximadamente 90 minutos.

Figura 6: Projeto exemplo com medidas de tanque de carregamento de gases em carreta

Fonte: AméricaGLP, 2023.

3.2 Condicionamento de Gases em Carretas Tanque

3.2.1 Início do Condicionamento

Conforme colocado na seção anterior, antes do carregamento, os operadores da empresa estudada devem conferir o produto a ser carregado e o último produto carregado na carreta. Essa etapa de conferência evita a contaminação das carretas e dos produtos a serem carregados. Dependendo da combinação de produtos ou se a carreta não estiver devidamente condicionada, deve-se iniciar o processo de condicionamento e amostragem da carreta.

Assim, como todo processo de carregamento e descarregamento de produtos perigosos, inicialmente é fundamental a conexão do cabo terra à carreta pelo operador, a fim de evitar acidentes.

Após o aterramento, é conectado o mangote da fase líquida (FL) e da fase vapor (FV) no tanque, ambos sendo presos com as correntes de segurança. Com isso, é possível fechar os drenos das linhas da FL e FV da carreta e acionar o sistema hidráulico do veículo, para assim abrir as válvulas de fundo das linhas da FL e FV a serem usadas.

É feito um teste de estanqueidade e então abre-se ambas as válvulas da carreta de forma manual. Com isso, é possível alinhar o sistema de recirculação de N_2 na ilha de condicionamento da seguinte forma:

- Abre-se $\frac{1}{4}$ da válvula de pressurização do gás inerte, já estando aberta a válvula manual FV da carreta.
- Alinham-se então as duas válvulas manuais em $\frac{3}{4}$, a válvula referente a linha de FV e a válvula manual FL da carreta, assim mantendo uma recirculação de N_2 no vaso.

Após a montagem do sistema, é recomendado manter a recirculação de gás inerte no vaso da carreta por 4 horas, sempre monitorando no software PI para que a pressão fique entre 1 Kgf/cm^2 e 3 Kgf/cm^2 durante todo processo.

3.2.2 *Término do Condicionamento*

Ao final do condicionamento a carreta deverá ficar entre 1 Kgf/cm² e 3 Kgf/cm² de pressão. Caso esteja dentro desse range, é possível fechar os bloqueios de fundo, despressurizar o sistema hidráulico, despressurizar mangotes de FL e FV para um vaso de coleta e, após abrir os drenos das linhas da carreta, realizar teste de segurança de energia zero.

3.2.3 *Amostragem de Atmosfera*

Para assegurar que a etapa de condicionamento foi bem-sucedida é necessário que seja feito uma análise da atmosfera dentro do vaso. Para isso, é conectado um amostrador na linha de fase gasosa da carreta e coletado um balão, que por sua vez é etiquetado e enviado ao laboratório da unidade. Antes de coletar qualquer amostra, é necessário recircular ou purgar o produto da linha de amostragem o suficiente para assegurar que a amostra obtida seja representativa.

Após resultado do laudo no sistema do laboratório, o operador confere se existe algum item fora de especificação do acordado no Plano de Análises de Aromáticos. Havendo alguma divergência, como por exemplo, se a concentração de oxigênio for maior que 150 ppm, deve-se repetir o procedimento de recirculação com N₂ por mais 1 hora e amostrar o balão novamente. Caso a condição seja atendida, a carreta está pronta para o processo de carregamento.

3.3 Carregamento de Gás em Carreta Tanque

3.3.1 *Início do Carregamento*

Na sequência do processo de condicionamento, os operadores são orientados a inicialmente despressurizar os trechos de linhas entre os bocais de carga da carreta e dos mangotes, sempre para o sistema de tocha, evitando liberações para a atmosfera, e assim, diminuindo os riscos de contaminações ambientais.

Feito isso, é realizado a leitura de um cartão eletrônico, que contém a informação da quantidade a ser carregada para a carreta, em um leitor que fica na ilha de carregamento de gases. Então a carreta está pronta para conectar os braços de carga e o mangote de fase vapor. Esse processo é feito conectando o braço de carga (FL) e mangote fase vapor (FV) na carreta e prendendo-os com as correntes de segurança nas presilhas do mangote.

Quando assegurada a conexão, é possível abrir as válvulas do braço de carga (FL) e da fase vapor (FV) na carreta para que possa confirmar a quantidade indicada no painel eletrônico e iniciar o carregamento. Importante salientar que o braço de fase vapor somente terá a sua válvula globo on/off acionada automaticamente apenas quando a pressão dentro do vaso ultrapassar 2 Kgf/cm².

3.3.2 *Fim do Carregamento*

O final do carregamento se dará quando for constatada a quantidade programada no leitor eletrônico da ilha (TED). Quando finalizado, o operador é orientado a bloquear a válvula do

braço de carga (FL) para a carreta e fechar os bloqueios de fundo da carreta, para poder despressurizar o sistema hidráulico.

Feita a despressurização e testes de energia zero, o operador está liberado para desconectar os mangotes, retirar as correntes das presilhas e tamponar as tomadas de FL e FV da carreta.

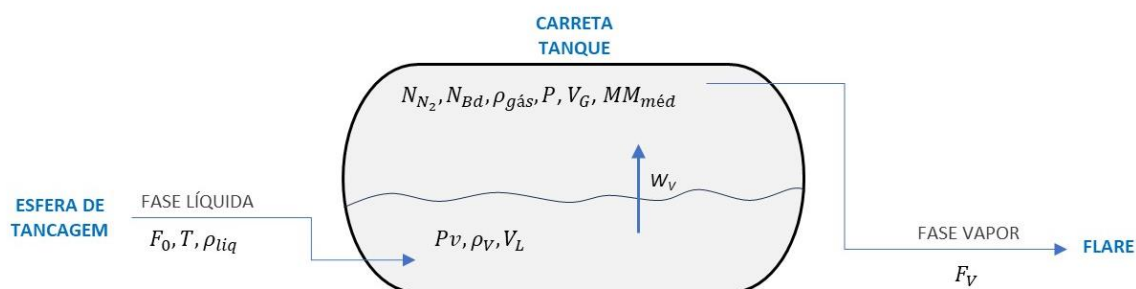
Após esse processo ele ainda é orientado a preencher um formulário de acompanhamento de carga, que fica junto à casa do operador da ilha, com os dados do processo. Por fim, o término da carga é indicado à casa de controle, para que seja informado ao motorista para dirigir-se ao caminhão e retirá-lo.

4 Materiais e Métodos

Nesse capítulo serão abordados os dois modelos matemáticos que foram construídos sequencialmente visando calcular a quantidade de 1,3-butadieno levada pela linha de fase vapor ao flare, sendo esses o que considera 1 e 2 componentes. Ambos partem da mesma base matemática, descrito na seção 4.1, diferenciando-se pela alteração de algumas equações que serão detalhadas na seção 4.2.

Na Figura 7 é apresentado o diagrama da carreta tanque com enfoque nas variáveis de processo que serão consideradas no modelo a ser detalhado neste capítulo.

Figura 7: Esquema de vaso de carreta com variáveis do processo.



Fonte: De autoria própria

Além disso, o **ANEXO A** desse trabalho funciona como apoio no entendimento dos modelos abaixo reunindo todas as variáveis calculadas, bem como os símbolos que as representam no equacionamento matemático apresentado.

4.1 Modelo Matemático de Um Componente

Inicialmente o modelo matemático construído foi apenas considerando a presença do 1,3-Butadieno, para fins de simplificação. Importante salientar que esse, que modelo usou como referência o estudo de caso para entendimento do processo, foi construído do zero com o objetivo de determinar a taxa de vaporização, w_v (mols/s), fazendo algumas considerações de simplificação:

- Perdas térmicas desprezíveis;
- Mistura perfeita em ambas as fases;
- Líquido incompressível (ρ constante);
- Taxa de vaporização do butadieno dada por $w_v = KG(P_v - P)$, onde KG é o coeficiente global de transferência de massa e P é a pressão dentro do tanque;
- $P^{sat} = \exp\left(\frac{A}{T} + B\right)$;
- Vapor comporta-se como gás ideal;
- Quantidade de nitrogênio dissolvido na fase líquida negligenciável.

- Vazão constante de alimentação.

Na fase líquida podemos considerar as seguintes equações como balanço de massa global (4.1) e equilíbrio líquido-vapor (4.2):

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho_f F - w_v = \rho \frac{dV}{dt} \quad (4.1)$$

$$P^{sat} = \exp\left(\frac{A}{T} + B\right) \quad (4.2)$$

Já para a fase vapor temos os seguintes balanços de massa global (4.3) e equação de estado (4.4):

$$\frac{d(\rho_v V_v)}{dt} = w_v - \rho_v F_v \quad (4.3)$$

$$\rho_v = \frac{\bar{M} P_v}{RT_v} \quad (4.4)$$

Com este equacionamento estabelecido, o problema-chave agora é encontrar uma expressão simples e razoável para a taxa de vaporização, w_v . Aqui consideraremos que o butadieno líquido vaporiza porque, em alguma temperatura (e composição, se mais de um componente estiver presente), ele exerce uma pressão de vapor P_v maior que a pressão P , na fase de vapor acima dela. Dessa forma, a força motriz é o seguinte diferencial de pressão:

$$W_v = K_G (P_v - P) \quad (4.5)$$

Onde K_G , é o pseudocoefficiente de transferência de massa, conseqüentemente em equilíbrio termodinâmico, $P = P_v$. Se assumirmos que o líquido e o vapor estão em equilíbrio, estamos dizendo que K_G é muito grande. Quando as equações são resolvidas em um software de simulação, vários valores de K_G podem ser usados se para testar os efeitos das condições de não equilíbrio (LUYBEN, 1989).

Dessa forma, em resumo, ficamos com 6 equações, sendo elas: (4.1), (4.2), (4.3), (4.4), e (4.5), também contabilizando as de determinação do F . E 6 variáveis a serem determinadas, sendo elas T (Temperatura de operação), P (Pressão do tanque), F (Vazão de entrada), V_l (Volume da fase líquida), V_v (Volume da fase gasosa), e w_v (Taxa de transferência de massa). E ainda podemos acrescentar mais uma equação de representação da restrição física do sistema:

$$V_l + V_v = V_T \quad (4.6)$$

4.2 Modelo Matemático de Dois Componentes

Como no caso real do carregamento, temos inicialmente dentro do tanque uma atmosfera de nitrogênio, que também exerce pressão sobre o 1,3-Butadieno que está sendo carregado, o modelo de um componente foi considerado muito simples para o representá-lo e atingir valores coerentes, visto que se aplica apenas a processos de um componente.

Tendo essa questão em vista, esse novo modelo matemático criado teve como principal objetivo incorporar o comportamento do N_2 no tanque, e a sua participação na pressão total da fase vapor (P). Para tal consideração, usa-se a equação de estado do gás ideal:

$$P = \frac{(N_{N_2} + N_{Bd})RT}{V_g} \quad (4.7)$$

Além da equação (4.7), para que fosse possível avaliar as composições da fase vapor em mols/m³ e a fração molar do 1,3-Butadieno na fase vapor (y_{Bd}), também foi necessário uso das seguintes equações:

$$[Bd] = \frac{N_{Bd}}{V_g} \quad (4.8)$$

$$[N_2] = \frac{N_{N_2}}{V_g} \quad (4.9)$$

$$y_{Bd} = \frac{N_{Bd}}{(N_{N_2} + N_{Bd})} ; y_{Bd} + y_{N_2} = 1 \quad (4.10)$$

As concentrações são calculadas dividindo a quantidade de 1,3-Butadieno (Bd), ou de nitrogênio (N_2) pelo volume de gás (V_g) no tanque.

Com a fração molar (y_{Bd}) determinada, é possível calcular a pressão parcial do 1,3-Butadieno na fase vapor (P_{Bd}) em Pa, multiplicando a pressão do tanque (P) pela fração molar:

$$P_{Bd} = P * y_{Bd} \quad (4.11)$$

Já para a determinação da taxa de vaporização de 1,3-Butadieno (W_v), é necessário que seja determinado a pressão de vapor dele em função da temperatura do sistema. Esse valor pode ser representado com o uso da equação de Antoine:

$$P_v = 10^{A - \frac{B}{(T+C)}} \quad (4.12)$$

Por fim, com P_v e P_{Bd} determinados, a taxa de transferência de massa de butadieno da fase líquida para a gasosa é calculada através de:

$$W_v = K_G (P_v - P_{Bd}) \quad (4.13)$$

onde K_G é o pseudocoefficiente de transferência de massa (LUYBEN, 1989), com o objetivo de, por meio de testes computacionais e empíricos para sua determinação, facilitar a representação matemática desse fenômeno.

Não apenas a equação da taxa de vaporização (4.13), outra equação também possui um coeficiente a ser determinado. O c da válvula da linha do queimador será determinado com testes computacionais, visto que não há registro por parte da empresa em questão desse valor para bomba de retirada do vaso.

Para determinarmos esse fluxo é utilizada uma equação clássica para cálculos de fluxo de válvula de controle (DIAS, 2012). Realizamos a radiciação da diferença entre a pressão de dentro (P) e fora (Patm) do sistema, sendo essa diferença dividida pela densidade da mistura da fase vapor (ρ_{gas}). Esse valor é então multiplicado por este coeficiente de descarga (c), conforme a equação:

$$F_V = c \sqrt{\frac{P - P_{atm}}{\rho_{gas}}} \quad (4.14)$$

Para o cálculo da densidade da mistura da fase vapor (ρ_{gas}), temos que este varia com a pressão e composição:

$$\rho_{gas} = \frac{MM_{méd}P}{RT} = [y_{Bd} * MM_{Bd} + (1 - y_{Bd}) * MM_{N_2}] * \frac{P}{RT} \quad (4.15)$$

Onde $MM_{méd}$ é a massa molar média da fase vapor.

Para avaliação dinâmica de todos esses fatores é feito o acompanhamento da variação da quantidade de N_2 ($\frac{dN_{N_2}}{dt}$) e 1,3-Butadieno ($\frac{dN_{Bd}}{dt}$) no vapor, bem como o volume do produto liquefeito dentro do tanque ($\frac{dVl}{dt}$), visto que são essas três quantidades que controlarão as demais variáveis apresentadas até o momento. Com isso, tem-se as seguintes equações diferenciais que correspondem aos balanços de massa de nitrogênio e butadieno na fase vapor e ao balanço de massa na fase líquida:

$$\frac{dN_{N_2}}{dt} = - F_V * [N_2] \quad (4.16)$$

$$\frac{dN_{Bd}}{dt} = \frac{Wv}{MM_{Bd}} - F_V * [Bd] \quad (4.17)$$

$$\frac{dVl}{dt} = F - \left(\frac{Wv}{\rho}\right) \quad (4.18)$$

Dessa forma, multiplicando a vazão da linha de saída (F_V) pela concentração de 1,3-Butadieno no vapor ($[Bd]$), nós temos a vazão de total de 1,3-Butadieno na linha de saída em mols/s:

$$F_{V_{Bd}} = F_V * [Bd] \quad (4.19)$$

E por fim, chegamos ao objetivo do modelo, integrando no tempo a equação da vazão de 1,3-Butadieno na linha de saída ($F_{V_{Bd}}$) em mols/s. Com isso chegamos a quantidade total em mols de 1,3-Butadieno que foi direcionada ao flare pela linha de fase vapor (Qt_{bd}):

$$Qt_{bd} = \int_0^{tb} F_V * [Bd] dt \quad (4.20)$$

Onde tb é o tempo de bombeamento total da linha de entrada, representando o tempo total do processo de carregamento.

4.3 Modelo em Python

A transcrição dos modelos matemáticos foi realizada no ambiente de desenvolvimento integrado multiplataforma para programação científica na linguagem Python, Spyder. Além desse ambiente ser gratuito, de código aberto e de fácil instalação, ainda conta com bibliotecas de uso científico como Numpy, Matplotlib e Scipy, que serão utilizadas nesse trabalho.

Abaixo discutiremos sobre os principais módulos acrescentados ao modelo. Para a conferência do sistema de simulação completo desenvolvido, o código pode ser encontrado no **ANEXO B** deste trabalho.

A Tabela 3 reúne as bibliotecas que foram utilizadas nesta modelagem e suas respectivas aplicações.

Tabela 3: Bibliotecas utilizadas e suas aplicabilidades.

| Biblioteca | Aplicação |
|-------------------|--|
| Numpy | Coleção de funções matemáticas de alto nível para operação de vetores e matrizes |
| Matplotlib | Extensão da biblioteca Numpy, para criação de gráficos e visualizações de dados em geral |
| Scipy | Extensão da biblioteca Numpy, com rotinas bem eficientes para integração numérica e otimização |

Os dados do processo, conforme Tabela 4, foram retirados da folha de dados e da Instrução de Trabalho (IT) do processo de carregamento. As propriedades do butadieno que serão utilizadas no modelo foram obtidas na base de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST), conforme a Tabela 5.

Tabela 4: Dados do Processo Declarados.

| Nome | Símbolo | Valor | Unidade | Origem |
|-------------------------|-----------|----------------|---------------------------|------------------------------|
| Vazão de Entrada | F | 66 | m³/h | Folha de Dados |
| Temperatura de Operação | T | - 5 a 5 | °C | Folha de Dados |
| Pressão Inicial | P0 | 1 a 3 | kgf/cm² | Instrução de Trabalho |
| Volume Total | VT | 30 | m³ | Instrução de Trabalho |

| | | | | |
|----------------|-----------|-------------|----------|------------------------------|
| Tempo de Bomba | tb | $\cong 1,5$ | h | Instrução de Trabalho |
|----------------|-----------|-------------|----------|------------------------------|

Fonte: Folha de Dados de Processo e Instrução de Trabalho.

Tabela 5: Propriedades do Butadieno.

| Nome | Símbolo | Valor | Unidade | Origem |
|---------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------------|
| Massa Molar | MM | 58,12 | g/mol | NIST |
| Densidade da Fase Líquida | ρ | 0,64 | kg/dm³ | Folha de Dados |
| Coeficiente de Antoine A | A | 7.00613 | bar | HEISIG, 1933 |
| Coeficiente de Antoine B | B | 999.04 | bar.K | HEISIG, 1933 |
| Coeficiente de Antoine C | C | -27.2839 | K | HEISIG, 1933 |

Fonte: NIST, Folha de Dados e HEISIG, 1933.

Por fim, antes do início dos cálculos, também são declaradas algumas constantes a serem utilizadas, conforme a Tabela 6. Destacando o caso dos coeficientes de transferência de massa e de descarga, que não têm valores fixos, mas que serão testados com valores em diferentes ordens de grandeza.

Tabela 6: Constantes e Parâmetros.

| Nome | Símbolo | Valor | Unidade | Origem |
|--|----------------------|------------------|---|-------------|
| Constante dos Gases Ideais | R | 8,3144598 | (m³.Pa)/(mol.K) | NIST |
| Pressão Atmosférica | Patm | 101.325 | Pa | NIST |
| Pseudo Coeficiente de Transferência de Massa | K_G | Estimar | kg/Pa.s | - |
| Coeficiente de Descarga | c | Estimar | m³/(Pa^{1/2}.s) | - |

Fonte: NIST.

Realizada a declaração dos dados de processos, propriedades do butadieno, constantes e parâmetros a serem determinados, faz-se a seguir a transcrição do equacionamento para linguagem Python. O equacionamento nesta linguagem de programação é realizado inteiro dentro de uma função criada, chamada SistemaCarreta.

Fazer todas as equações dentro da função SistemaCarreta tem vantagens em termos de organização, modularidade e reusabilidade do código. Colocando todas as equações apresentadas para o modelo matemático do sistema dentro da função, é possível criar uma unidade lógica e autocontida. Isso torna mais fácil entender, depurar e modificar o código para trabalhos futuros, visto que todas as partes relacionadas estão agrupadas.

Para além disso, colocando as equações dentro da função SistemaCarreta, permitiu que se definam argumentos específicos que a função requer, tornando mais claro quais são as entradas necessárias para executar os cálculos. Esses argumentos específicos foram classificados como condições iniciais, e tem os mesmos componentes do vetor resultado (y) do sistema, sendo eles:

- N_{N_2}
- N_{Bd}
- Vl

Para o caso do vetor condições iniciais (y_0), esses parâmetros assumem os valores da Tabela 7 para dar início no sistema:

Tabela 7: Valores Vetor Condições Iniciais.

| Índice Vetor | Parâmetro | Valor | Unidade |
|--------------|-----------|----------------------------|----------------|
| $y[0]$ | N_{N_2} | $\frac{(P_0 * VT)}{R * T}$ | mols |
| $y[1]$ | N_{Bd} | 0 | mols |
| $y[2]$ | Vl | 0 | m ³ |

Com todo sistema e condições iniciais determinadas, podemos executar o código presente no arquivo ativo no editor. Com isso, o que ocorre é uma simulação das mudanças nas quantidades de substâncias e volumes no sistema descrito pelas equações presentes na função SistemaCarreta. O código calcula como as concentrações de N_2 e 1,3-Butadieno na fase vapor, bem como o volume da fase líquida, evoluem ao longo do tempo determinado com base nas condições iniciais e nas equações fornecidas.

O método de integração utilizado para resolver as equações diferenciais ordinárias (EDOs) neste código é especificado como 'LSODA', que é um dos métodos disponíveis no módulo `scipy.integrate.solve_ivp`.

O 'LSODA' (Livermore Solver for Ordinary Differential Equations with Automatic Method Switching) é um solver numérico eficiente para EDOs que pode alternar automaticamente entre diferentes métodos de integração, rígidos e não rígidos (LOCH, 2016), o que facilita por não exigir a determinação da classe de EDO's do modelo previamente.

A técnica do LSODA utiliza informações que estão disponíveis ao final de cada etapa da integração para a tomada de decisão entre os dois tipos de métodos (rígido de não rígido). Caso um problema mude de caráter no intervalo de integração avaliado, o solucionador muda automaticamente para a classe de métodos mais eficiente para aquela parte do problema. E segue assim para cada intervalo de tempo até o final do período proposto. Resultados de testes em diferentes sistemas indicam que muitos problemas podem ser resolvidos de forma mais eficiente com este esquema do que com uma única classe de métodos (PETZOLD, 1983).

No caso, o código foi iterado considerando a variável t por um tempo de 1,5 horas ou 5400s, conforme estabelecido no tempo de bomba do processo. Após a finalização da execução, é possível extrair os resultados finais de cada variável e plotar a evolução das variáveis de interesse ao longo do tempo.

5 Simulações e Resultados

5.1 Simulação Inicial – Valores Calculados x de Processo

5.1.1 Calibração de Parâmetros e Coeficientes

Após finalizada a modelagem, foi possível dar início às simulações. Em um primeiro momento, testes foram realizados para que os coeficientes que adotam valores arbitrários fossem calibrados. Esses testes foram realizados com uso de tentativa e erro. Após cada tentativa era avaliada algumas faixas de parâmetro de processo de valores conhecidos do processo e comparados com os calculados. Os parâmetros eram os seguintes:

- Pressão interna entre 0,5 e 5 kgf/cm² durante todo processo
- Volume da fase líquida final entre 25 e 30 m³
- Vazão da F_V menor que 40 m³/h durante todo carregamento

Feita a realização de simulações com diferentes combinações de valores e atingindo os limites estabelecidos, foi possível chegar em valores nos seguintes resultados:

- Pseudo Coeficiente de Transferência de Massa (K_G) = 0,00038 kg/Pa*s
- Coeficiente de Descarga (c) = 0,00015 m³/(Pa^{1/2}*s)

Dessa forma, os primeiros resultados foram obtidos das simulações realizadas ao longo de um período de 1,5 horas com os valores iniciais apresentados até agora no capítulo anterior. Como esses dados foram em grande parte obtidos do próprio processo, com esse teste foi possível avaliar a verossimilhança do modelo.

A análise das concentrações de N₂ e 1,3-Butadieno na fase vapor, conforme Figura 8 e Figura 9 respectivamente, revelou 2 momentos distintos no comportamento de ambos ao longo do tempo. Na fase vapor é possível observar que em um primeiro momento, o N₂, que inicialmente é puro na fase gasosa, é retirado aos poucos no decorrer do processo pela linha de FV. Além disso, a rápida entrada do 1,3-Butadieno, contribui para que, em um primeiro momento, a sua quantidade na fase vapor aumente e que depois, devido a limitação de volume no tanque, comece a cair.

Figura 8: Quantidade em mols de N₂ na Fase Vapor da Carreta.

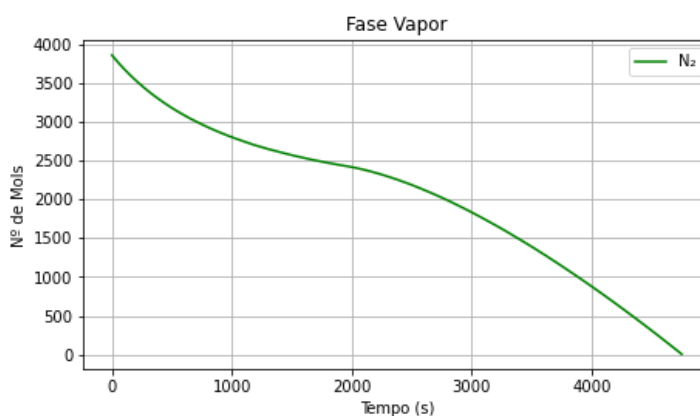
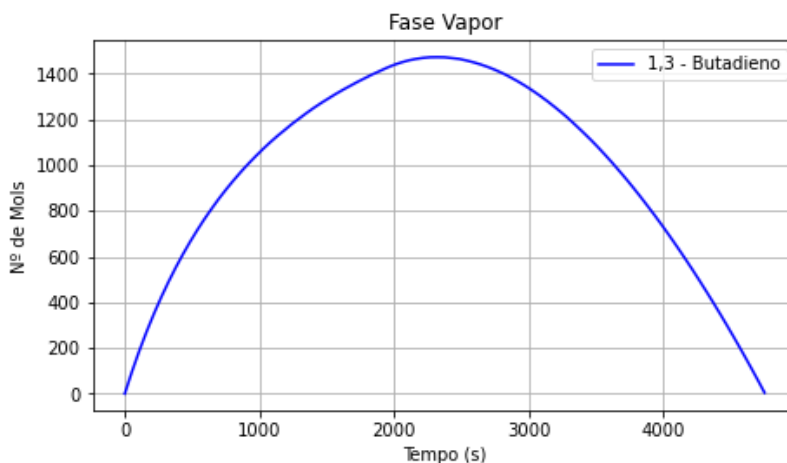
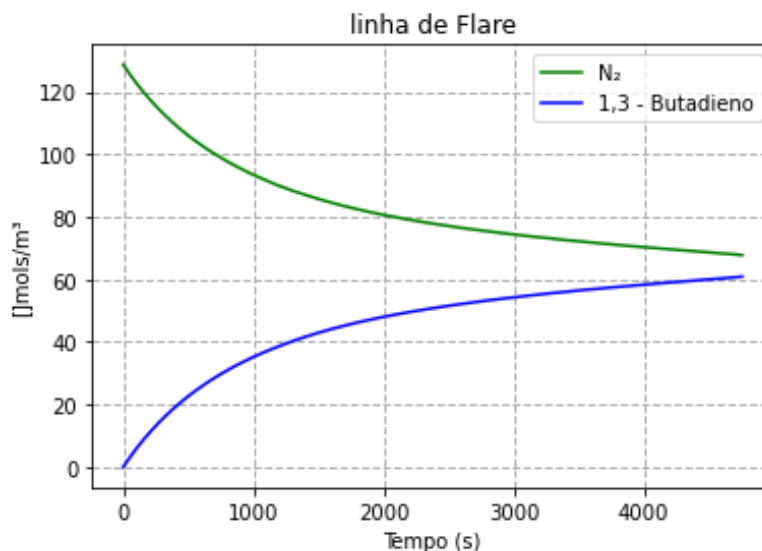


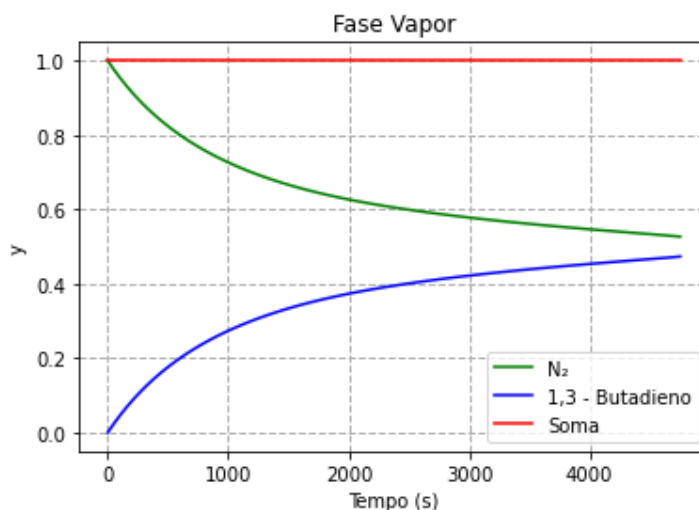
Figura 9: Quantidade em mols de 1,3-Butadieno na Fase Vapor da Carreta.

Já a linha do flare, que representa a taxa de liberação de gases, apresentou variações significativas ao longo do tempo. Para o N_2 percebe-se que na linha de saída também é refletido a concentração da fase vapor e por isso da sua redução até o momento final do carregamento. Já o BD, com um comportamento praticamente espelhado ao N_2 , no início do carregamento, tem uma taxa de aumento da sua concentração maior, que a a partir de 50 minutos começa a estabilizar em torno de 60 mols/m^3 . É possível concluir pela Figura 10 também, que apenas no início do carregamento que a linha retira N_2 em grande quantidade, após aproximadamente 66 minutos a concentração de 1,3-Butadieno começa a ficar similar à de nitrogênio na linha de saída.

Figura 10: Concentrações em mol/m^3 na linha de flare.

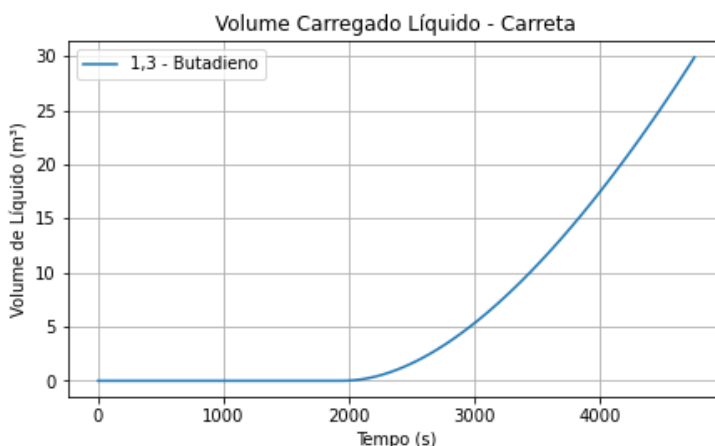
Também foram observadas as frações molares da fase vapor, para o 1,3-Butadieno e para o N_2 para assegurarmos a consistência dos valores. Como a soma de ambos se manteve em 1 durante toda simulação, conforme a Figura 11, está de acordo com o esperado de uma representação real.

Figura 11: Frações molares da Fase Vapor.



Por fim, as variações no volume da fase líquida foram observadas através da Figura 12 para assegurar de que a quantidade final de 1,3-Butadieno liquefeito era coerente com a real observada e medida na indústria petroquímica em questão. Neste caso, dadas as condições iniciais iguais às de processo, foi atingido o valor adequado de 30,00 m³ ao final do carregamento.

Figura 12: Volume da Fase Líquida da Carreta.

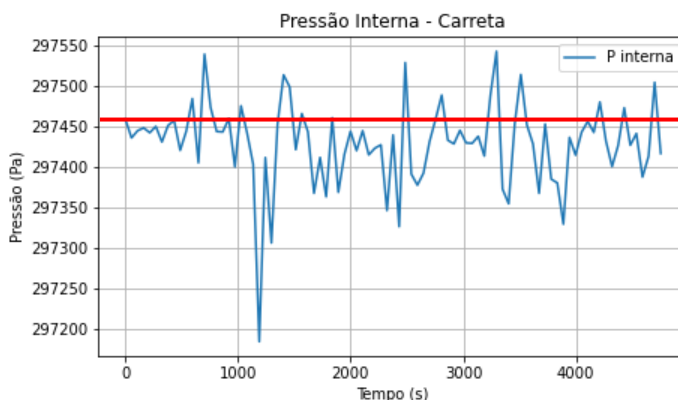


Além disso, também foi graficado a variação da pressão interna do tanque ao longo do carregamento (Figura 13), permanecendo dentro do estabelecido na folha de dados. Esse acompanhamento será fundamental para avaliarmos a coerência dos resultados a partir das modificações dos parâmetros iniciais na seção 5.2.

Devido à condicionante para acionamento da linha de flare de pressão interna manométrica maior que 2 kgf/cm², ou 297.458 Pa absoluta, demonstrada em vermelho na Figura 11, o perfil da pressão se torna oscilante. Ou seja, em um primeiro momento onde a pressão é maior que 2 kgf/cm², a linha do flare é aberta, retirando a fase vapor da carreta e conseqüentemente reduzindo a pressão interna do tanque. Uma vez que essa pressão fique

inferior a linha de corte de 2kgf/cm^2 , a válvula globo on/off de controle da linha de saída é fechada, porém não a de entrada. Dessa forma, a transferência de massa segue ocorrendo dentro do tanque, aumentando assim a sua pressão interna até atingir os 2kgf/cm^2 novamente.

Figura 13: Pressão Interna da Carreta.



Com todas as variáveis atingindo valores considerados coerentes, quando comparadas com as de processo, como V_i , tempo para finalização de carregamento e pressão final do tanque (Figura 13), foi possível considerar que o modelo estava representando de forma adequada os comportamentos dos diferentes componentes e parâmetros do sistema.

Dessa forma a quantidade final de 1,3-butadieno queimada (Q_{tBd}) atingiu o valor de 1.327,10 mols ou 77,13 kg, ao final do carregamento de 1,5 h, representando cerca de 0,12% da quantidade total carregada.

5.2 Melhorias de Processo

Com a quantidade de 1,3-Butadieno perdida (Q_{tBd}) por vaporização e posterior queima no *flare* devidamente determinada, foram realizados diferentes testes de avaliação de impacto de parâmetros de entrada no sistema. Os valores iniciais de fatores como P_0 , T , F e t_b foram modificados e seus respectivos impactos na quantidade de produto queimado examinados.

Além disso, para todas essas alterações algumas premissas foram determinadas, como:

- Ajuste de apenas um parâmetro por rodada;
- Atingimento do volume mínimo de carregamento estipulado (25m^3);
- Tempo máximo de operação próximo ao estabelecido atualmente.

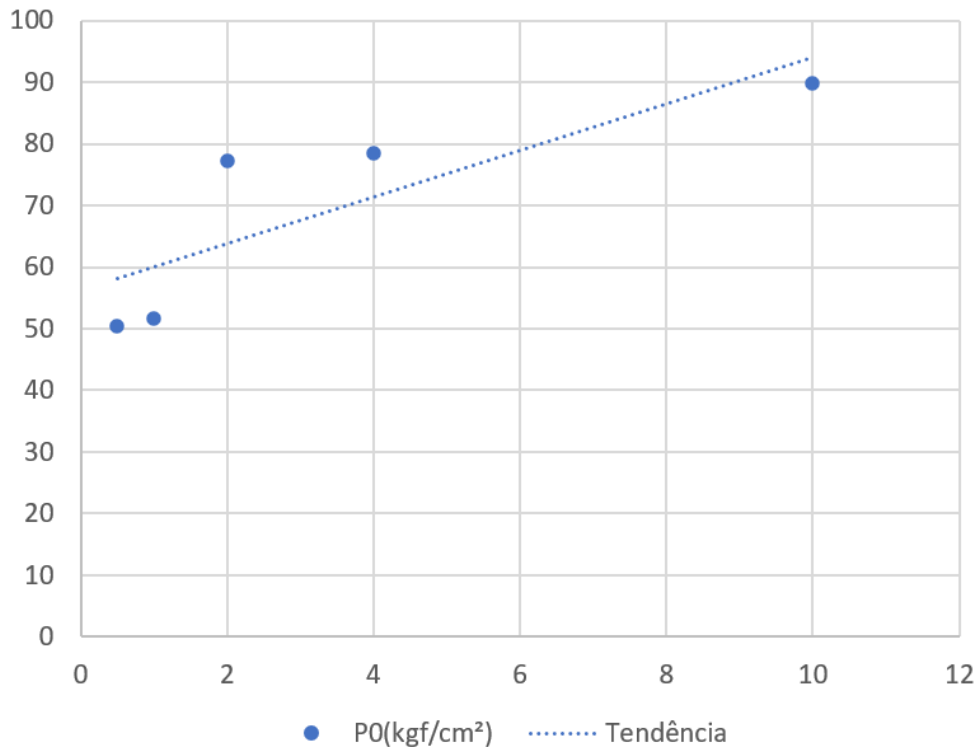
Dessa forma, podemos avaliar os impactos de forma distinta e ter uma visão mais clara dos parâmetros mais preponderantes para a nossa função objetivo.

5.2.1 Ajuste de Pressão Inicial (P_0)

A pressão inicial (P_0) do tanque apenas com N_2 , que no sistema real assume valor de 2kgf/cm^2 ou 196.133,0 Pa, foi alterada para uma gama de diferentes valores conforme a

Figura 14. A Figura 14 também mostra o valor final de 1,3-Butadieno perdido (Q_{tBd}) para cada caso de pressão manométrica inicial.

Figura 14: Pressão Inicial x Quantidade de 1,3-Butadieno Perdida.



| | | | | | |
|--|-------|-------|--------------|-------|--------------|
| P_0 (kgf/cm²) | 0,50 | 1,00 | 2,00 | 4,00 | 10,00 |
| Perdido (kg) | 50,32 | 51,68 | 77,13 | 78,52 | 89,80 |

A partir desses dados é possível concluir que quanto menor a pressão interna inicial do tanque, menor será essa perda. Importante salientar que com a diminuição da pressão inicial (P_0), temos 2 impactos diretos nos parâmetros do modelo:

- Aumento da taxa de transferência de massa
- Diminuição na vazão da linha de vapor

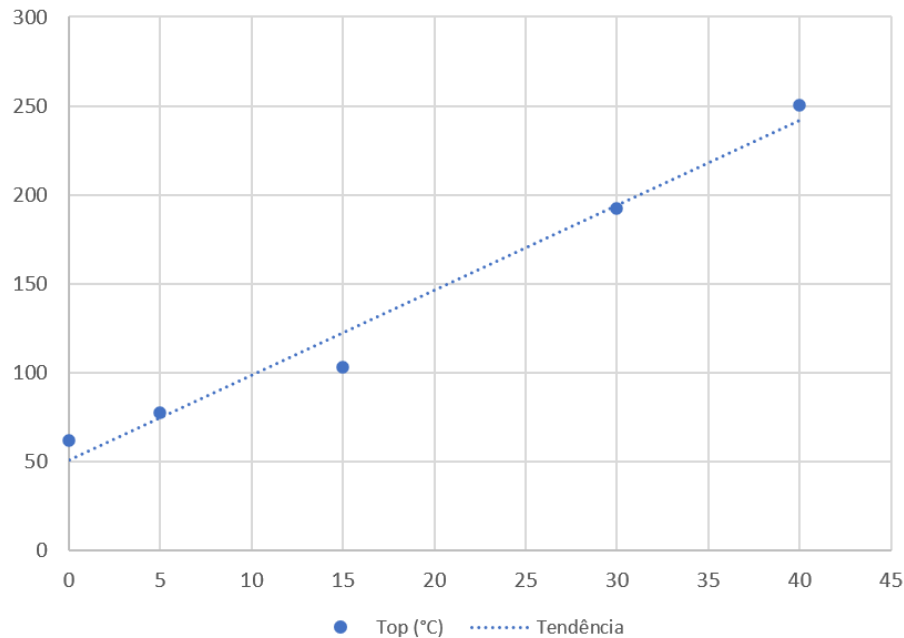
Importante salientar que a Figura 14 apresenta a quantidade de butadieno perdida (Q_{tBd}), que considera ambos os fatores, e não apenas a tendência de transferência para o vapor. Pelos resultados, podemos concluir que a parcela de diminuição na vazão da linha de fase vapor impacta mais na quantidade de butadieno queimado e por isso da sua redução, com a redução da pressão inicial.

5.2.2 Ajuste de Temperatura de Operação (T)

Já para o caso da temperatura de operação (T), que nesta modelagem foi considerada como constante para fins de simplificação, também teve seu impacto avaliado no

comportamento de Qt_{Bd} . Na simulação do processo atual, é utilizada a temperatura de 5 °C, e além dessa foram avaliadas outras 4 temperaturas conforme a Figura 15.

Figura 15: Temperatura de Operação x Quantidade de 1,3-Butadieno Perdida.



| T_{op} (°C) | 0 | 5 | 15 | 30 | 40 |
|---------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Perdido (kg) | 61,89 | 77,13 | 102,72 | 192,40 | 250,46 |

A temperatura de operação considerada é a de armazenagem do 1,3-Butadieno liquefeito nas esferas de tancagem da indústria. Com isso em vista, a não ser que fossem acrescentados trocadores de calor na linha de carregamento, podemos concluir que se trata de um parâmetro no qual não há grande possibilidade de fácil alteração no processo atual.

Com os resultados observados e avaliando a variação de Qt_{Bd} , fica nítido que, quanto maior a temperatura de operação, maior a taxa de perda de 1,3-Butadieno. Importante salientar, que assim como a pressão, o aumento a temperatura também tem 2 impactos diretos nos cálculos do modelo:

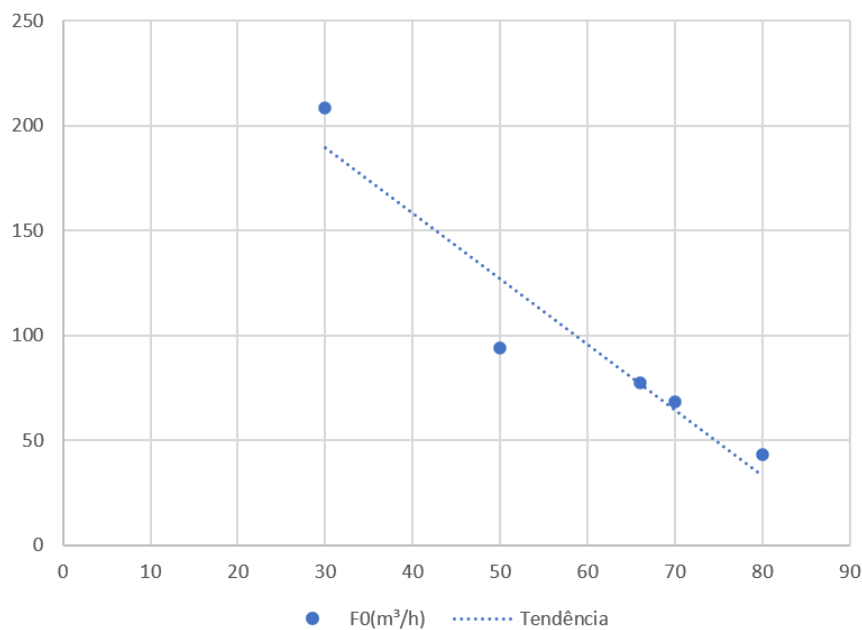
- Aumento da pressão da fase vapor
- Diminuição da densidade da mistura do gás

Porém, para esse caso, o fator de aumento da pressão da fase vapor acaba sendo mais preponderante, visto que quanto maior essa pressão, maior será a vazão da linha de saída e por mais tempo ela ficará aberta, resultando em uma maior quantidade de 1,3-Butadieno perdida.

5.2.3 Ajuste de Vazão de Entrada (F) e Tempo de Bomba (tb)

Com relação a Vazão de Entrada (F), da mesma forma, foram realizados diferentes testes de avaliação de impacto na quantidade de produto saindo pela linha de fase vapor, além da vazão de 66 m³/s atual. Importante salientar que para que fosse assegurado que a quantidade carregada se mantivesse aproximadamente a mesma, foi alterada juntamente com a vazão de entrada, o tempo de abertura da linha de entrada, também chamada de tempo de bomba. Os dados foram compilados e apresentados conforme a Figura 16:.

Figura 16: Vazão de Entrada x Tempo de Bomba x Quantidade de 1,3-Butadieno Carregada e Perdida.



| | | | | | |
|--|--------|-------|--------------|-------|-------|
| F₀ (m³/h) | 30 | 50 | 66 | 70 | 80 |
| tb (h) | 3,3 | 2 | 1,5 | 1,42 | 1,25 |
| Perdido (kg) | 208,26 | 93,67 | 77,13 | 68,29 | 42,89 |

Para a escolha de dados de F, foram consultados os responsáveis pelo processo de carregamento para assegurarmos de que nenhum valor que não fosse minimamente razoável, fosse utilizado (±50%).

Com essa análise é notável que existe uma correlação entre a vazão de entrada, tempo de duração do processo e a quantidade de 1,3-butadieno perdida. Temos que, considerando uma mesma quantidade final carregada, quanto mais rápido for o carregamento, menor a quantidade perdida se dará. Esse resultado pode ser explicado por o 1,3-butadieno ficar menos tempo disponível para sua retirada, considerando que a sua taxa de transferência de massa, da fase líquida para a gasosa, se permanecerá a mesma.

6 Conclusões e Trabalhos Futuros

6.1 Considerações Finais e Sugestões de melhoria

Com base no modelo desenvolvido neste trabalho, considerando que apenas nessa indústria, cerca de 7 carretas são carregadas diariamente com 1,3-Butadieno, é realizada a combustão de cerca de 77,13 kg desse gás a cada carregamento, chegamos ao valor aproximado de 101 ton de CO₂ emitidos anualmente devido apenas à perda desse produto acabado para a linha de vapor, isso considerando a combustão completa do processo de queima do 1,3-Butadieno.

É importante ressaltar que os coeficientes e parâmetros foram estimados com base em dados disponíveis na literatura e em simulações realizadas neste estudo, refletindo as condições específicas do processo investigado. Portanto, qualquer variação nos valores desses coeficientes pode impactar diretamente os resultados apresentados. Assim, reconhecemos que a validade das conclusões depende da precisão dessas estimativas e da fidedignidade das suposições adotadas.

Recomenda-se que futuras pesquisas busquem refinamentos nos modelos utilizados, incluindo a obtenção de dados experimentais mais precisos para os coeficientes em questão, a fim de aprimorar ainda mais as conclusões aqui apresentadas e contribuir para uma compreensão mais abrangente do processo de carregamento de 1,3-Butadieno em carretas tanque.

De qualquer forma, tendo como comprovada a existência dessa queima, esses valores revelam um alto impacto de saúde, segurança e meio ambiente (SSMA) em um processo que atualmente não é visto como poluente ou nocivo aos operadores.

A fuligem de butadieno (BSDE) e os efeitos da exposição a essa fuligem em seres humanos já foram estudadas (CATALLO, 2001) e análises químicas revelaram a presença de agentes cancerígenos/mutagênicos conhecidos em quantidades elevadas, além de espécies oxidantes altamente reativas. A combinação desses achados, com a citotoxicidade moderada e genotoxicidade em células-alvo ao longo do trato respiratório, quando expostas a BSDE é altamente perigosa.

Como forma de mitigação desses danos, podemos separar as ações em 2 campos: o de redução da combustão de 1,3-Butadieno e o de proteção/remediação da linha de flare.

Para a redução da quantidade de produto acabado que é vaporizado e direcionada a linha do flare deve-se seguir o que foi apresentado no capítulo 5.2 como resultado, ou seja:

- Redução da faixa de pressão inicial aceitável para 0,5 a 1,5 kgf/cm²;
- Redução da temperatura de entrada do 1,3-Butadieno;
- Aumento de 14 m³/h na vazão de entrada, e conseqüente redução para 1,25 h do tempo de bombeamento.

Considerando estes ajustes, podemos destacar em relação à facilidade de aplicação, o de redução da faixa de pressão inicial (P_0) aceitável para 0,5 a 1,5 kgf/cm², visto que esse se trata de um valor determinado na etapa de condicionamento. No que diz respeito à redução de temperatura, seria necessário o investimento na instalação de trocadores de calor na linha que liga a esfera de armazenamento do 1,3-Butadieno e a ilha de carregamento de gases. Além disso, que para fins de simplificação nos cálculos a temperatura de 5°C ter sido considerada, mesmo que a faixa aceitável para esse produto seja entre -5°C e 5°C. E por fim, sobre a vazão de entrada e tempo de bombeamento, caso de fato seja seguro do ponto de vista operacional e de SSMA o aumento da vazão de bomba para 80 m³/h, também se torna de fácil aplicação em campo sem grandes impactos logísticos.

Já com relação a mitigação ao 1,3-Butadieno que já foi vaporizado, esse gás deve ser combinado com vapor e/ou ar e queimados no sistema de combustão adequado para produzir apenas vapor de água e dióxido de carbono. Por fim, também disponibilizar os corretos EPI's para o manuseio deste tipo de gás como um respirador/suprimento de ar contravapor orgânico aprovado, bem como óculos de segurança com proteção lateral e luvas de proteção de PVC.

6.2 Trabalhos Futuros

Um próximo passo importante na melhoria deste modelo, conforme apresentado, seria acrescentar o comportamento dinâmico da temperatura de operação. Com o perfil de temperatura ao longo do tempo determinado, seria possível avaliar o real impacto da temperatura interna momentânea do tanque na taxa de transferência de massa da fase líquida para a fase vapor.

Além dessa sugestão para melhor ajuste com a realidade e conseqüentemente melhoria do modelo, foram elencadas outras sugestões de estudos futuros:

- Acrescentar os comportamentos termodinâmicos de ambos os componentes, N₂ e 1,3-Butadieno, visando deixar o código, e conseqüentemente os resultados, ainda mais verossímeis;
- Realizar testes em campo com condições atuais, comparando resultados de amostragens dos valores de concentração na vazão de saída;
- Testar a operação com melhorias de parâmetros apresentadas e comparar resultados (Real x Calculado);
- Realizar estudos de aplicação de metodologias para otimização da quantidade de 1,3-Butadieno (minimização da função objetivo), sempre levando em consideração as restrições físicas e químicas do processo.

REFERÊNCIAS

AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. **Butadiene Product Stewardship Guidance Manual 2023**. Olefins Panel. 2023.

BRASKEM SA. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos do 1,3-Butadieno**. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/cms/europe/ModuloProduto/DownloadSds?idSds=pToFsoGI Rok=>>>. 2021.

BUBSHAIT, A. K. Butadiene Rubber in the Petrochemical Industry. **International Annals of Science**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 22–26, 2021. DOI: 10.21467/ias.11.1.22-26. Disponível em: <https://journals.aijr.org/index.php/ias/article/view/4725>. Acesso em: 4 jul. 2023.

JALALI, F; SAFFARI, R. **Simulation and optimization in 1,3-butadiene process from C4-cut using genetic algorithm**. In W. Marquardt & C. Pantelides (Eds.), 16th European Symposium on Computer Aided Process Engineering and 9th International Symposium on Process Systems Engineering (pp. 901-906). Elsevier B.V., 2006.

PERRONE, O. V.; SILVA FILHO, A. P. **Processos Petroquímicos**. 1st ed. São Paulo: Synergia, 2013.

MANTINGH, J; KISS, A. A. Enhanced process for energy efficient extraction of 1,3-butadiene from a crude C4 cut. **Chemical Engineering Research and Design**, 129, 132-143. 2021.

GHASEMI, AHK, MIR, M, EBRAHIM, M, NANVAKENARI, S, MOVAGHARNEJAD, K. **Predicting the coefficients of Antoine Equation using the artificial neural network**. *Int J Eng* 2019;32:1353–7, 2019

RODGERS, R. C.; HILL, G. E. **Equations for vapour pressure versus temperature: derivation and use of the Antoine equation on a hand-held programmable calculator**. *British Journal of Anaesthesia*, v. 50, n. 5, p. 415-424, 1978.

BASF. **BASF Butadiene Extraction Technology**. Disponível em: <<https://www.basf.com/cn/en/products/chemicals/Intermediates/solutions/butadiene%02extraction.html>>. Acesso em: 04 jul. 2023.

WEI Y.S., & SADUS R.J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. **Aiche Journal**, 46, 169-196. 2000.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; SWIHART, M. T. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 8th ed. McGraw-Hill Education, 2017.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para engenharia química**. LTC, 2007.

DIAS, C. A. **Técnicas Avançadas de Instrumentação e Controle de Processos Industriais: Ênfase em Petróleo e Gás.** 2012

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. **A new two-constant equation of state.** *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15:59–64, 1976.

JUNIOR, N. S., **Desenvolvimento de Ferramenta de Cálculo Termodinâmico Usando o Modelo PC-SAFT, 127P.**, Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

PARANHOS, J. F. **Método Dos Modelos Termodinâmicos Simplificados (MMTS): Uma Abordagem Eficiente Para Descrever O Equilíbrio Líquido-Vapor.** 2014.

ÅKESSON, J.; ÅRZÉN K.-E.; GÄFVERT M.; BERGDAHL T.; TUMMESCHEIT H., **Modeling and optimization with Optimica and JModelica.org—Languages and tools for solving large-scale dynamic optimization problems.** Volume 34, Issue 11, 1737-1749. 2010.

W.L. LUYBEN, **Process Modeling, Simulation, and control for Chemical Engineers**, 2nd ed. 35 ed., McGraw-Hill publishing company, 1989.

G.B HEISIG, **Action of Radon on Some Unsaturated Hydrocarbons. III. Vinylacetylene and Butadiene**, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 6, 2304-2311, 1933.

CATALLO WJ, KENNEDY CH, HENK W, BARKER SA, GRACE SC, PENN A. **Combustion products of 1,3-butadiene are cytotoxic and genotoxic to human bronchial epithelial cells.** *Environ Health Perspect.* 2001 Sep;109(9):965-71. 2001.

IEA. **Tracking Flaring Emissions.** Disponível em: <https://www.iea.org/energy-system/fossil-fuels/gas-flaring> Acesso em 11 ago 2023.

LOCH G. G., **Sistemas Rígidos Associados a Cadeias de Decaimento Radioativo.** Instituto de Matemática e Estatística da Universidade de São Paulo. 2016

PETZOLD L. R. **Automatic Selection of Methods for Solving Stiff and Nonstiff Systems of Ordinary Differential Equations.** *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 4, 136–148. 1983.

ANEXO A

| Símbolo | Descrição | Unidade |
|-----------------|--|--------------------|
| Pv | Pressão de Vapor | Pa |
| c_N2 | Concentração de N ₂ na fase Vapor | mol/m ³ |
| c_BD | Concentração de 1,3-Butadieno na fase Vapor | mol/m ³ |
| P | Pressão da fase vapor no tanque | Pa |
| y_bd | Fração de Butadieno na fase vapor | - |
| Pbd | Pressão Parcial do Butadieno no Vapor | Pa |
| MMmed | Massa molar média do vapor | kg/mol |
| pgas | Densidade da Mistura de Gases | kg/m ³ |
| Fv | Vazão da linha Flare | m ³ /s |
| Wv | Transferência de massa | m ³ /s |
| dN_N2dt | Varição de mols de N ₂ no Vapor | mols/s |
| dN_BDdt | Varição de mols de 1,3-Butadieno no Vapor | mols/s |
| dVldt | Varição de volume da fase líquida | m ³ /s |
| F_mol_Bd | Total de Butadieno Carregado | mols |
| F_kg_Bd | Total de Butadieno Carregado | kg |
| QtBd_mol | Total de Butadieno Queimado | mols |
| QtBd_kg | Total de Butadieno Queimado | kg |

ANEXO B

Código Final:

```

1.  ### TCC Matheus Campos Oliveira - Modelagem e Melhoria do Processo de Carregamento de 1,3-
Butadieno em Carretas Tanque
2.  import matplotlib.pyplot as plt
3.  from scipy.integrate import solve_ivp
4.  import numpy as np
5.  import math
6.  import scipy.optimize as op
7.
8.  ### PROPRIEDADES, CONSTANTES E DADOS DE PROCESSO
9.  # Propriedades Butadieno
10. MM = 0.05812 # Massa molar do butadieno (kg/mol) - NIST
11. pliq = 0.64 * 1000.0 # Densidade da fase líquida (kg/m³) (1 kg/dm³ = 1000 kg/m³) - Folha de Dados
12. pgasBD = 1.3094 # Densidade de Butadieno gasoso (kg/m³) - Folha de Dados
13. Cp = 78.81 # Capacidade térmica (kJ/kg.K) - NIST
14. #hf = -2522.10 # Entalpia do butadieno liquefeito (kJ/mol) - NIST
15. #hl = -2540.40 # Entalpia do butadieno vaporizado (kJ/mol) -I NST
16. #h = 90.50 # Entalpia do Butadieno de Entrada (kJ/mol) - NIST
17. A = 7.00613 # Coef. Eq de Antoine - Dortmund DataBank
18. B = 999.04 # Coef.Eq de Antoine - Dortmund DataBank
19. C = -27.2839 # Coef.Eq de Antoine - Dortmund DataBank
20.
21. # Constantes
22. R = 8.314 # Constante dos gases ideias (J/(mol.K)) - NIST
23. Patm = 101325 # Pressao Atmosférica (Pa) - NIST
24. Pmax = 5 * Patm # Pressão máxima na carreta (Pa) - Folha de Dados
25. MM_N2 = 0.0280134 # Massa molar do nitrogenio (kg/mol) - NIST
26. Kg = 0.00038 # Pseudo Coeficiente de Transferência de Massa (kg/Pa*s) - Arbitrário
27. c = 0.00015 # Coeficiente de Descarga (m^(5/2)*s^(1/2)) - Arbitrário
28.
29. # Dados do processo
30. Q = 0.0 # Transferência de Calor - Consideracao
31. T = 5 + 273.15 # Temperatura de entrada de Butadieno (K) (0°C = 273.15 K) - Folha de Dados
32. P0 = (2 * 98066.5) + Patm # Pressao inical do Tanque (Pa) (1 kgf/cm² = 98066,5 Pa) - Instrucao de
Trabalho
33. VT = 30 # Volume total (m3) - Instrucao de Trabalho
34. Pmin = (2 * 98066.5) + Patm # Pressao mínima do Tanque para acionamento da linha fase vapor (Pa)
(1 kgf/cm² = 98066,5 Pa) - Instrucao de Trabalho
35.
36. # Vetor de condições iniciais
37. N_N20 = (P0 * VT)/(R * T) # Quantidade inical de N2 no tanque (mols)
38. N_BD0 = 0.0 # Quantidade inical de Butadieno no tanque (mols)
39. V10 = 0.0 # Volume inicial do Butadieno no tanque (m³)
40. y0 = [N_N20, N_BD0, V10]
41.
42. #Definindo o solver
43. solver = "LSODA"
44. step = 101
45.
46. ### FUNÇÃO PRINCIPAL
47. def SistemaCarreta2(t, y, ut, uk, N):
48.
49.     # Verificando valor da entrada
50.     if len(np.shape(uk)) == 1:
51.         uk = np.transpose(np.reshape(uk,(2,N)))
52.         ind = t>=ut
53.         res = [i for i, val in enumerate(ind) if val]
54.         if res[-1]<np.shape(ut)[0]-1:
55.             F = uk[res[-1],0]
56.             a = uk[res[-1],1]
57.         else:
58.             F = uk[-1,0]
59.             a = uk[-1,1]
60.
61.         N_N2, N_BD, V1 = y # Vetor Resultado
62.
63.     # Relações algébricas

```

```

64.     Pv = 133.322 * (10 ** (A - (B/(T+C)))) # Equilibrio Liquido-Vapor (Pa) (1 mmHg = 133,322 Pa)
65.
66.     # Fase Vapor
67.     c_N2 = N_N2 / (VT - V1) # Conc de N2 na fase Vapor (mol/m³)
68.     c_BD = N_BD/(VT - V1) # Conc de Bd na fase Vapor (mol/m³)
69.     P = (N_N2 + N_BD)* R * T / (VT - V1) # Pressao da fase vapor (Pa)
70.
71.     y_bd = N_BD / (N_N2 + N_BD) # Fração de Butadieno na fase vapor (-)
72.     Pbd = y_bd * P # Pressão Parcial do Butadieno no Vapor (Pa)
73.
74.     MMmed = (y_bd * MM) + ((1 - y_bd) * MM_N2) # Massa molar média do vapor (kg/mol)
75.     pgas = (MMmed * P) / (R * T) # Densidade da Mistura de Gases (kg/m³)
76.
77.     if P < Pmin:
78.         Fv = 0
79.     else:
80.         Fv = a * c * max(np.abs((P - Patm) / pgasBD)**(1./2.),0) # Vazão da linha Flare (m³/s)
81.
82.     # Transferencia de Massa
83.     Wv = max(Kg * (Pv - Pbd) / rho_liq, 0) # Transferencia de massa (m³/s)
84.
85.     # Fase gás
86.     dN_N2dt = - Fv * c_N2 # Variacao de mols de N2 no Vapor (mols/s)
87.     dN_BDdt = ((Wv * pgasBD) / MM) - (Fv * c_BD) # Variacao de mols de Bd no Vapor (mols/s)
88.
89.     # Fase líquida
90.     dVldt = max((F - Wv),0) # Variação de volume da fase líquida (m³/s)
91.
92.     return [dN_N2dt, dN_BDdt, dVldt]
93.
94. ### SIMULAÇÃO E TEMPO
95. # Simulação
96. F0 = 66.0 * 0.0002778 # Vazão de entrada (m³/s) (1 m³/h = 0.0002778 m³/s) - Folha de Dados
97. N = 5 # Número de estágios
98.
99. # Discretização do eixo de tempo
100. tb = 1.5 * 3600 # Tempo de Bomba (s) (1 h = 3600 s) - Folha de Dados
101. tt = np.linspace(0,tb,step)
102. Fk = F0*np.ones((N,1)) # Valor inicial para F
103. ak = 1*np.ones((N,1)) # Valor inicial para a
104. Uk = np.concatenate((Fk,ak),axis=1)
105. uk = np.reshape(np.transpose(Uk),(2*N,))
106. ut = np.linspace(0,tb,N+1)
107. x0 = [N_N20, N_BD0, V10]
108.
109. sol = solve_ivp(SistemaCarreta2, [tt[0],tt[-1]], x0, t_eval = tt, args=(ut, uk, N), method =
solver)
110.
111. ### EXTRAÇÃO DE RESULTADOS
112. P = np.zeros_like(sol.t)
113. Fv = np.zeros_like(sol.t)
114. F_BD = np.zeros_like(sol.t)
115. F_N2 = np.zeros_like(sol.t)
116. c_BD = np.zeros_like(sol.t)
117. c_N2 = np.zeros_like(sol.t)
118. y_bd = np.zeros_like(sol.t)
119. y_N2 = np.zeros_like(sol.t)
120. y_tot = np.zeros_like(sol.t)
121. MMmed = np.zeros_like(sol.t)
122. pgas = np.zeros_like(sol.t)
123. VG = np.zeros_like(sol.t)
124.
125. for i in range(0, len(sol.t)):
126.
127.     # Verificando valor da entrada
128.     if len(np.shape(uk)) == 1:
129.         uk = np.transpose(np.reshape(uk,(2,N)))
130.     ind = sol.t[i]>=ut
131.     res = [i for i, val in enumerate(ind) if val]
132.     if res[-1]<np.shape(ut)[0]-1:
133.         F = uk[res[-1],0]

```

```

134.     a = uk[res[-1],1]
135.     else:
136.         F = uk[-1,0]
137.         a = uk[-1,1]
138.
139.     # Fase Vapor
140.     c_N2[i] = sol.y[0,i] / (VT - sol.y[2,i]) # Conc de N2 na fase Vapor (mol/m³)
141.     c_BD[i] = sol.y[1,i] / (VT - sol.y[2,i]) # Conc de Bd na fase Vapor (mol/m³)
142.
143.     P[i] = (sol.y[0,i] + sol.y[1,i])* R * T / (VT - sol.y[2,i]) # Pressao da fase vapor (Pa)
144.
145.     y_bd[i] = sol.y[1,i] / (sol.y[0,i] + sol.y[1,i]) # Fração de Butadieno na fase vapor
146.     y_N2[i] = sol.y[0,i] / (sol.y[0,i] + sol.y[1,i]) # Fração de Butadieno na fase vapor
147.     y_tot[i] = y_N2[i] + y_bd[i]
148.
149.     Pbd = y_bd * P[i] # Pressão Parcial do Butadieno no Vapor (Pa)
150.
151.     VG = VT - sol.y[2,i]
152.
153.     MMmed[i] = (y_bd[i] * MM) + (y_N2[i] * MM_N2) # Massa Molar média da fase vapor (mols)
154.     pgas[i] = (MMmed[i] * P[i]) / (R * T) # Densidade da Mistura de Gases (kg/m³)
155.
156.     #NOVA IMPLEMENTAÇÃO
157.     if P[i] < Pmin:
158.         Fv[i] = 0
159.     else:
160.         Fv[i] = a * c * np.max((np.abs(P[i] - Patm)/pgas[i])** (1./2.),0) # Vazão da linha Flare
(m³/s)
161.
162.         F_BD[i] = c_BD[i] * Fv[i] # Vazão de BD na linha Flare (mol/s)
163.         F_N2[i] = c_N2[i] * Fv[i] # Vazão de N2 na linha Flare (mol/s)
164.
165.     %% IMPRESSÃO DE RESULTADOS
166.     Fmol_Bd = F0 * pliq * tb / MM # Total de Butadieno Carregado (mols)
167.     Fkg_Bd = Fmol_Bd * MM # Total de Butadieno Carregado (kg)
168.     Fvmol_Bd = np.trapz(F_BD,sol.t) # Total de Butadieno Queimado (mols)
169.     Fvkg_Bd = Fvmol_Bd * MM # Total de Butadieno Queimado (kg)
170.
171.     TaxaPerdida = (Fvmol_Bd / Fmol_Bd) * 100
172.     TaxaPerdida2 = (Fvkg_Bd / Fkg_Bd) * 100
173.
174.     print('P0 = ', (P0-Patm)/98066.5, 'kgf/cm²')
175.     print('T = ', T - 273.15, '°C')
176.     print('F = ', F0/0.0002778, 'm³/h')
177.     print('Kg = ', Kg)
178.     print('C = ', c)
179.     print ('Butadieno Carregado = %.2f mols' %Fmol_Bd, 'ou %.2f kg' %Fkg_Bd)
180.     print ('Butadieno Queimado = %.2f mols' %Fvmol_Bd, 'ou %.2f kg' %Fvkg_Bd)
181.     print ('% de BD Queimada = ',TaxaPerdida,'%')
182.
183.     %% GRÁFICOS
184.     # Gráfico Fracao Molar Combinado
185.     plt.plot(sol.t, y_N2, color='green', label='N₂')
186.     plt.plot(sol.t, y_bd, color='blue', label='1,3 - Butadieno')
187.     plt.plot(sol.t, y_tot, color='red', label='Soma')
188.     plt.title("Fase Vapor")
189.     plt.ylabel("y")
190.     plt.legend()
191.     plt.xlabel("Tempo (s)")
192.     plt.grid(linestyle='--', linewidth=1)
193.
194.     # Gráfico [] Combinado
195.     # plt.plot(sol.t, c_N2, color='green', label='N₂')
196.     # plt.plot(sol.t, c_BD, color='blue', label='1,3 - Butadieno')
197.     # plt.title("linha de Flare")
198.     # plt.ylabel("[ ]mols/m³")
199.     # plt.legend()
200.     # plt.xlabel("Tempo (s)")
201.     # plt.grid(linestyle='--', linewidth=1)
202.
203.     # Impressão de Gráficos 2x2

```



```
204. fig1, axs = plt.subplots(2, 2, figsize=(13, 8))
205.
206. # Gráfico Nº de Mols BD Fase Vapor
207. axs[0, 0].plot(sol.t, sol.y[1], color='blue', label='1,3 - Butadieno')
208. axs[0, 0].set_title('Fase Vapor')
209. axs[0, 0].grid(True)
210. axs[0, 0].set_ylabel('Nº de Mols')
211.
212. # Gráfico Nº de Mols N2 Fase Vapor
213. axs[0, 1].plot(sol.t, sol.y[0], color='green', label='N₂')
214. axs[0, 1].set_title('Fase Vapor')
215. axs[0, 1].grid(True)
216. axs[0, 1].set_ylabel('Nº de Mols')
217.
218. # Gráfico Vazão de BD na linha de saída
219. axs[1, 0].plot(sol.t, F_BD, color='blue', label='1,3 - Butadieno')
220. axs[1, 0].set_title('Vazão na linha de Saída')
221. axs[1, 0].grid(True)
222. axs[1, 0].set_ylabel('Vazão (mol/s)')
223.
224. # Gráfico Vazão de N2 na linha de saída
225. axs[1, 1].plot(sol.t, F_N2, color='green', label='N₂')
226. axs[1, 1].set_title('Vazão na linha de Saída')
227. axs[1, 1].grid(True)
228. axs[1, 1].set_ylabel('Vazão (mol/s)')
229.
230. # Título do Gráfico
231. fig1.suptitle('Gráficos Resultado 1')
232.
233. # Adicionando Legendas e Eixo X
234. for row in axs:
235.     for ax in row:
236.         ax.set_xlabel('Tempo (s)')
237.         ax.legend()
238.
239. plt.tight_layout()
240. plt.show()
241.
242. # Impressão de Gráficos 2x2
243. fig2, axs = plt.subplots(2, 2, figsize=(13, 8))
244.
245. # Gráfico Pressão Interna
246. axs[0, 0].plot(sol.t, P, label='P interna')
247. axs[0, 0].set_title('Pressão Interna - Carreta')
248. axs[0, 0].grid(True)
249. axs[0, 0].set_ylabel('Pressão (Pa)')
250.
251. # Gráfico de BD Líquido no Tanque
252. axs[0, 1].plot(sol.t, sol.y[2], label='1,3 - Butadieno')
253. axs[0, 1].set_title('Volume Carregado Líquido - Carreta')
254. axs[0, 1].grid(True)
255. axs[0, 1].set_ylabel('Volume de Líquido (m³)')
256.
257. # Gráfico Vazão da linha de Flare
258. axs[1, 0].plot(sol.t, Fv, label='Fv')
259. axs[1, 0].set_title('Vazão na linha de Saída')
260. axs[1, 0].grid(True)
261. axs[1, 0].set_ylabel('Vazão (m³/s)')
262.
263. # Gráfico Pressão da Fase Vapor de BD
264. axs[1, 1].plot(sol.t, Pbd, color='blue', label='1,3-Butadieno')
265. axs[1, 1].set_title('Pressão da Fase Vapor de BD')
266. axs[1, 1].grid(True)
267. axs[1, 1].set_ylabel('Pressão (Pa)')
268.
269. # Título do Gráfico
270. fig2.suptitle('Gráficos Resultado 2')
271.
272. # Adicionando Legendas e Eixo X
273. for row in axs:
274.     for ax in row:
```

```
275.         ax.set_xlabel('Tempo (s)')
276.         ax.legend()
277.
278. plt.tight_layout()
279. plt.show()
280.
```