

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Simulação da Produção de Paraxileno

Diana Machado

Dezembro de 2009

Orientador: Professora Doutora Florinda Martins

Agradecimentos

À Professora Doutora Florinda Martins, orientadora desta dissertação, agradeço todo o empenho, compreensão e disponibilidade ao longo da realização deste trabalho.

Agradeço à GALP, nas pessoas dos Eng.º Fernando Lopes e Eng.º Carlos Mouta Reis, respectivamente orientador e co-orientador, por terem disponibilizado todos os dados referentes ao processo de produção e pela orientação e disponibilidade cedida.

Agradeço ao DEQ – Departamento de Engenharia Química do ISEP, especialmente ao Laboratório de Informática, por disponibilizar a ferramenta computacional utilizada neste trabalho.

Agradeço a todas as pessoas que possibilitaram um desenvolvimento no meu conhecimento ao longo da minha formação académica no ISEP.

Resumo

O trabalho tem como objectivo a simulação e verificação do funcionamento de 3 colunas de destilação, a T-0303, a T-0306 e a T-0307, integrantes do processo de produção de p-xileno, baseado nos dados relativos ao ano de 2008, existente na refinaria da Galp no Porto.

A abordagem consistiu em utilizar o AspenPlus quer para a simulação quer para a optimização, sendo esta última complementada com um planeamento experimental e optimização no Minitab15.

O critério de optimização foi estabelecido a partir de uma análise ao processo actual, na qual se averiguou que se poderia, no limite: produzir mais $15,30\text{ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ de p-xileno no conjunto de colunas T-0306 e T-0307; remover mais $1,36\text{ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ de dessorvente na coluna T-0303 e diminuir a energia necessária para o processo.

Da optimização à coluna T-0303, obteve-se uma melhoria de remoção de $0,34\text{ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ de dessorvente, e uma diminuição na energia necessária para $333,24\cdot 10^6\text{kWh}$ por ano. Para obter esta optimização houve necessidade de ultrapassar em $109,852\text{kW}$ a potência da bomba P0306A/S e alterou-se a razão de refluxo na base para 46,1.

A optimização conjunta das colunas T-0306 e T-0307 apenas possibilita uma melhoria de p-xileno de $3,4\text{ton}\cdot\text{ano}^{-1}$.

De uma optimização individual da coluna T-0307, mantendo a coluna T-0306 nas condições actuais, obteve-se uma melhoria na produção de p-xileno de $14,62\text{ton}\cdot\text{ano}^{-1}$. Neste ensaio as potências do condensador E-0314, do reebulidor E-0306 e da bomba P0314A/S excedem, as actuais em, respectivamente, $35,71\text{kW}$, $35,74\text{kW}$ e $0,12\text{kW}$.

Enquanto para a situação actual o custo de p-xileno equivale a $722,17\text{€}\cdot\text{ton}^{-1}$, para a optimização simultânea da coluna T-0303 e T-0307, é de $723,39\text{€}\cdot\text{ton}^{-1}$ e para a optimização de apenas da coluna T-0307 é de $722,81\text{€}\cdot\text{ton}^{-1}$. Perante um preço de venda actual de p-xileno de $749,10\text{€}\cdot\text{ton}^{-1}$ todas as situações são favoráveis.

Em suma, é possível uma optimização processual mas o custo por tonelada de p-xileno fica superior ao actual.

Palavras-chave: *p-xileno, Simulação, Optimização, AspenPlus, Planeamento experimental*

Abstract

The objective of this paper is the simulation and verification of the performance of 3 distillation columns T-0303, T-0306 and T-0307 of a p-xylene production process, based upon 2008 data of Galp's refinery of Porto.

The AspenPlus application was used on its simulation as well as on its optimisation being this last one complemented with experimental design and optimisation using Minitab15 application.

An optimisation criterion was established after an analysis of the present process which gave as maximum limits an extra production of $15,30\text{ton}\cdot\text{year}^{-1}$ of p-xylene, considering both columns T-0306 and T-0307, an extra removal of $1,36\text{ton}\cdot\text{year}^{-1}$ of desorbent and reduction of energy for the process.

From the optimisation of column T-0303 an extra desorbent removal of $0,34\text{ton}\cdot\text{year}^{-1}$ was attained as well as an energy reduction to $333,24\times 10^6\text{kWh}\cdot\text{year}^{-1}$. To attain this optimisation it was necessary to increase the power of pump P0306A/S in $109,852\text{kW}$ and to move the base reflux to the value of 46,1.

The joint optimisation of columns T-0306 and T-0307 resulted in just an increase of $3,4\text{ton}\cdot\text{year}^{-1}$ of p-xylene production.

From an individual optimisation of column T-0307, keeping T-0306 conditions, an increase of $14,62\text{ton}/\text{year}$ production of p-xylene was attained. To attain this optimisation it was necessary to increase the power of condenser E-0314, reboiler E-0306 and pump P0314A/S in, respectively, $35,71\text{kW}$, $35,74\text{kW}$ and $0,12\text{kW}$.

The cost of present p-xylene production is $722,17\text{€}\cdot\text{ton}^{-1}$, for a joint optimisation of columns T-0306 and T-0307 is $723,39\text{€}\cdot\text{ton}^{-1}$ and for an optimisation of just column T-0307 is $722,81\text{€}\cdot\text{ton}^{-1}$. Considering present p-xylene sale price of $749,10\text{€}\cdot\text{ton}^{-1}$, all situations are acceptable, although present situation is the best.

In conclusion, it is possible to optimise the process but cost of p-xylene stays over the present one.

Key words: *p-xylene, Simulation, Optimization, AspenPlus, Experimental design*

Índice

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Mercado do p-xileno	2
1.2 Processo de Produção de Paraxileno	3
1.3 Simulação de processos químicos	10
1.4 Optimização de um processo industrial	14
1.5 Planeamento experimental	21
Capítulo 2 - Simulação do processo de produção de paraxileno	24
2.1 Informação sobre o processo	24
2.2 Selecção do equipamento	32
2.3 Aspectos básicos do simulador	38
2.4 Simulação do Processo	38
Capítulo 3 - Análise do processo	51
3.1 Melhoria processual	51
3.2 Graus de liberdade	52
3.3 Variáveis	53
3.4 Estudo de variáveis de optimização	59
Capítulo 4 - Optimização do processo	82
4.1 Optimização da coluna T-0303	82
4.2 Optimização do conjunto T-0306 e T-0307	91
4.3 Optimização da coluna T-0307	111
Capítulo 5 - Alterações processuais e Custos de produção	118
5.1 Alterações processuais	118
5.2 Custos de produção	119
5.3 Conclusões	120
Capítulo 6 - Conclusões finais e Recomendações	121
Referências bibliográficas	123
Anexos	127

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Isómeros do Xileno: a) ortoxileno; b) paraxileno; c) metaxileno; d) etilbenzeno. ...1	1
Figura 1.2 – Reacção de oxidação do p-xileno, para produção de ácido tereftálico (Moraes <i>et al</i> , 2004).2	2
Figura 1.3 – Produtos obtidos através do p-xileno (Minceva, 2004).2	2
Figura 1.4 – Esquema representativo da separação de paraxileno por cristalização, num processo de duas fases, denominado de Arco (Chauvel <i>et al</i> , 1989).4	4
Figura 1.5 – Esquema representativo da separação de paraxileno por adsorção, do processo Parex (UOP LLC, 2006b).5	5
Figura 1.6 – Isomerização do xileno. Reacção de equilíbrio dos isómeros de xileno, na presença de um ácido, no sentido de se maximizar o p-xileno.6	6
Figura 1.7 – Isomerização do etilbenzeno, na presença de um ácido, de um metal, e hidrogénio, no sentido de se produzir um produto do benzeno.6	6
Figura 1.8– Esquema representativo da isomerização de xileno, do processo Isomar. (UOP LLC, 2006a).7	7
Figura 1.9 – Esquema representativo da produção de paraxileno na Refinaria Galp, no Porto. Legenda: T- 0471 – Coluna de separação de xilenos (Splitter de xilenos); A – Unidade de adsorção, Parex (T-0301 e T-0302); T-0306 – Coluna de remoção do dessorvente do extracto; T-0307 – Coluna de acabamento; T-0303 – Coluna de remoção do dessorvente do refinado; B – Unidade de isomerização, Isomar (R-0401).9	9
Figura 1.10 – Programação típica de um simulador (Sinnot <i>et al</i> , 2005).11	11
Figura 1.11 – Interface do AspenPlus, versão 2006.13	13
Figura 2.1 – Diagrama do processo de destilação da coluna T-0303, com as condições do ano de 2008 na refinaria da Galp, no Porto.28	28
Figura 2.2 – Diagrama do processo de destilação da coluna T-0306, com as condições do ano de 2008 na refinaria da Galp, no Porto.29	29
Figura 2.3 - Diagrama do processo de destilação da coluna T-0307, com as condições do ano de 2008 na refinaria da Galp, no Porto.31	31
Figura 2.4 – Flowsheet da etapa 1 simulada no AspenPlus.42	42
Figura 2.5 – Flowsheet da etapa 2 simulada no AspenPlus.44	44
Figura 2.6 – Flowsheet da etapa 3 simulada no AspenPlus.47	47
Figura 3.1 – Influência da T_{F3} sobre a remoção de dessorvente na coluna T-030360	60
Figura 3.2 – Influência da T_{F3} sobre a energia necessária na coluna T-030361	61
Figura 3.3 – Influência da %W3 sobre a remoção de dessorvente na coluna T-0303.....62	62
Figura 3.4 – Influência da %W3 sobre a energia necessária na coluna T-0303.....62	62
Figura 3.5 – Influência da T_{COND3} sobre a remoção de dessorvente na coluna T-030363	63
Figura 3.6 – Influência da T_{COND3} sobre a energia necessária na coluna T-030363	63
Figura 3.7 – Influência da Q_{H301} sobre a remoção de dessorvente na coluna T-0303.....64	64
Figura 3.8 – Influência da Q_{H301} sobre a energia necessária na coluna T-030365	65
Figura 3.9 – Influência da T_{F6} sobre a produção de p-xileno.....66	66
Figura 3.10 – Influência da T_{F6} sobre a pureza de p-xileno.....67	67
Figura 3.11 – Influência da %W6 sobre a produção de p-xileno67	67
Figura 3.12 – Influência da %W6 sobre a pureza de p-xileno68	68
Figura 3.13 – Influência da %DEST6 sobre a produção de p-xileno69	69
Figura 3.14 – Influência da %DEST6 sobre a pureza de p-xileno69	69
Figura 3.15– Influência da T_{COND6} sobre a produção de p-xileno.70	70
Figura 3.16 – Influência da T_{COND6} sobre a pureza de p-xileno.70	70
Figura 3.17 – Influência da Q_{H302} sobre a produção de p-xileno.71	71
Figura 3.18 – Influência da Q_{H302} sobre a pureza de p-xileno.71	71
Figura 3.19 – Influência da T_{F7} sobre a produção de p-xileno.....72	72
Figura 3.20 – Influência da T_{F7} sobre a pureza de p-xileno.....72	72
Figura 3.21 – Influência da %W7 sobre a produção de p-xileno.73	73
Figura 3.22 – Influência da %W7 sobre a pureza de p-xileno.73	73
Figura 3.23 – Influência da %LIQFRIO sobre a produção de p-xileno.74	74

Figura 3.24 – Influência da %LIQFRIO sobre a pureza de p-xileno.	75
Figura 3.25 – Influência da $T_{S, E306}$ sobre a produção de p-xileno.	75
Figura 3.26 – Influência da $T_{S, E306}$ sobre a pureza de p-xileno.	76
Figura 3.27 – Influência da %vaporizado _{E306} sobre a produção de p-xileno.	76
Figura 3.28 – Influência da %vaporizado _{E306} sobre a pureza de p-xileno.	77
Figura 3.29 – Influência da ΔT_{E307} sobre a produção de p-xileno.	78
Figura 3.30 – Influência da ΔT_{E307} sobre a pureza de p-xileno.	78
Figura 3.31 – Influência da T_{COND7} sobre a produção de p-xileno.	79
Figura 3.32 – Influência da T_{COND7} sobre a pureza de p-xileno.	79
Figura 3.33 – Influência da %TOLUENQ sobre a produção de p-xileno.	80
Figura 3.34 – Influência da %TOLUENQ sobre a pureza de p-xileno.	80
Figura 4.1 – Gráfico normal dos efeitos para R', para o plano 1.	85
Figura 4.2 – Gráficos das interações sobre R', para o plano 1.	85
Figura 4.3 – Gráfico normal dos efeitos para R', para o plano 2.	88
Figura 4.4 – Gráfico das interações sobre R', para o plano 2.	88
Figura 4.5 – Gráfico normal dos efeitos para R'', para o plano 2.	89
Figura 4.6 – Gráfico das interações sobre R'', para o plano 2.	89
Figura 4.7 – Gráfico normal dos efeitos para R1, para o caso 2, hipótese 1.	98
Figura 4.8 – Gráficos das interações sobre R1, para o caso 2, hipótese 1.	99
Figura 4.9 – Gráfico normal dos efeitos para R2, para o caso 2, hipótese 1.	99
Figura 4.10 – Gráficos das interações sobre R2, para o caso 2, hipótese 1.	100
Figura 4.11 – Gráfico normal dos efeitos para R1, para o caso 2, hipótese 2.	102
Figura 4.12 – Gráficos das interações sobre R1, para o caso 2, hipótese 2.	103
Figura 4.13 – Gráfico normal dos efeitos para R2, para o caso 2, hipótese 2.	103
Figura 4.14 – Gráficos das interações sobre R2, para o caso 2, hipótese 2.	104
Figura 4.15 – Gráfico normal dos efeitos para R1, para o caso 2, hipótese 3.	107
Figura 4.16 – Gráficos das interações sobre R1, para o caso 2, hipótese 3.	107
Figura 4.17 – Gráfico normal dos efeitos para R2, para o caso 2, hipótese 3.	108
Figura 4.18 – Gráficos das interações sobre R2, para o caso 2, hipótese 3.	108
Figura 4.19 – Gráfico normal dos efeitos para R1, para a otimização da T-0307.	113
Figura 4.20 – Gráficos das interações sobre R1, para a otimização da T-0307.	113
Figura 4.21 – Gráfico normal dos efeitos para R2, para a otimização da T-0307.	114
Figura 4.22 – Gráficos das interações sobre R2, para a otimização da T-0307.	114

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Valores do ponto de ebulição, dos isómeros do xileno (base de dados AspenPlus 2006).	1
Tabela 1.2 – Dados para processos de isomerização de xilenos e para sistemas que operam na presença de metais nobres ^(*)	7
Tabela 1.3 – Excerto retirado do BREF relativo aos processos envolvidos na produção de paraxileno.	8
Tabela 1.4 – Comparação dos resultados obtidos de recuperação, pureza de p-xileno e tempo de CPU, aplicando para optimização do Parex o MOL, o OCFE e o gPROMS [*]	19
Tabela 1.5 – Variação do número de ensaios perante um dado número de factores para os planos factorial completo e factorial fraccionado do tipo 2^{k-p} (Montgomery, 2001)	22
Tabela 1.6 – Sinais da primeira linha da matriz do plano Plackett Burman, para 7, 11, 15 e 19 variáveis (Montgomery, 2001)	23
Tabela 2.1 – Calores associados a E-0312 e H-0301.	26
Tabela 2.2 – Dados das composições mássicas das correntes de entrada e de saída da coluna T-0303.	27
Tabela 2.3 – Calores associados a E-0313 e H-0302.	27
Tabela 2.4 – Dados das composições mássicas das correntes de entrada e de saída da coluna T-0306.	30
Tabela 2.5 – Calores associados a E-0314, E-0306 e E-0307.	30
Tabela 2.6 – Valores do caudal de entrada nos permutadores E-0306 e E-0307.	32
Tabela 2.7 – Dados das composições mássicas das correntes de entrada e de saída da coluna T-0307.	32
Tabela 2.8 – Calor cedido dos aquecedores/arrefecedores, existentes nos processos de destilação da coluna T-0303, T-0306 e T-0307.	32
Tabela 2.9 – Parâmetros introduzidos, e seus valores, nos equipamentos da coluna T-0303 no AspenPlus.	36
Tabela 2.10 – Parâmetros introduzidos, e seus valores, nos equipamentos da coluna T-0306 no AspenPlus.	37
Tabela 2.11 – Parâmetros introduzidos, e seus valores, nos equipamentos da coluna T-0307 no AspenPlus.	37
Tabela 2.12 – Condições para a simulação do processo, no AspenPlus.	38
Tabela 2.13 – Parâmetros da coluna T-0303, o valor actual e obtido na simulação de cada um dos factores e ainda o desvio relativo, em percentagem, do valor real.	41
Tabela 2.14 – Desvio relativo do valor desejado dos parâmetros da coluna T-0306, o valor actual e o obtido na simulação	43
Tabela 2.15 – Desvio relativo do valor desejado dos parâmetros da coluna T-0307, o valor actual e o obtido na simulação	45
Tabela 2.16 – Custos anuais das utilidades para a coluna T-0303, T-0306 e T-0307, de acordo com a simulação actual.	48
Tabela 2.17 – Produção, preço unitário e vendas anuais para cada produto obtido na unidade 0300 e 0400.	49
Tabela 3.1 – Graus de liberdade de cada sistema inerente à destilação na coluna T-0303	52
Tabela 3.2 – Graus de liberdade de cada sistema inerente à destilação na coluna T-0306	52
Tabela 3.3 – Graus de liberdade de cada sistema inerente à destilação na coluna T-0307	53
Tabela 3.4 – Variáveis do processo da destilação na coluna T-0303	54
Tabela 3.5 – Variáveis do processo da destilação na coluna T-0306	54
Tabela 3.6 – Variáveis do processo da destilação na coluna T-0307	55
Tabela 3.7 – Variáveis fixas do processo de destilação na coluna T-0303.	56
Tabela 3.8 – Variáveis fixas do processo de destilação da coluna T-0306.	56
Tabela 3.9 – Variáveis fixas do processo de destilação das colunas T-0307	57
Tabela 3.10 – Variáveis de optimização no simulador no processo da destilação na coluna T-0303	57

Tabela 3.11 – Variáveis de otimização no simulador no processo da destilação na coluna T-0306	57
Tabela 3.12 – Variáveis de otimização no simulador no processo da destilação na coluna T-0307	58
Tabela 3.13 – Variáveis de otimização da coluna de destilação T-0307, como primeira estimativa	58
Tabela 4.1 – Excerto da matriz do plano de Plackett-Burman de 8 ensaios, com 7 factores em ordem às respostas R' e R''.	83
Tabela 4.2 – Valores de t_{obtido} para os factores avaliados no plano de crivagem, para as respostas R' e R''	84
Tabela 4.3 – Valor dos parâmetros a utilizar no ensaio 1A, de acordo com o Minitab15, e os resultados da remoção de dessorvente recorrendo ao Minitab15 e ao AspenPlus.	86
Tabela 4.4 – Resultados do ensaio 1B, nomeadamente os valores dos parâmetros otimizados e a remoção diária de dessorvente recorrendo, numa optimização no AspenPlus.	86
Tabela 4.5 – Resultados do ensaio 1C, nomeadamente os valores dos parâmetros otimizados e a remoção diária de dessorvente recorrendo, numa optimização no AspenPlus.	87
Tabela 4.6 – Valor dos parâmetros a utilizar no ensaio 2A, de acordo com o Minitab15, e os resultados da remoção de dessorvente e de energia necessária recorrendo ao Minitab15 e ao AspenPlus.	90
Tabela 4.7 – Excerto da matriz do plano de Plackett-Burman de 16 ensaios, com 13 factores em ordem às respostas R1, R2 e R3	93
Tabela 4.8 – Valores de t_{obtido} para os factores avaliados no plano de crivagem, para as respostas R1, R2 e R3	94
Tabela 4.9 – Produção de p-xileno optimizada e a melhoria anual de p-xileno para o caso 1	95
Tabela 4.10 – Valores óptimos das variáveis $T_{F6}, T_{COND6}, \%DEST6, \%W6, Q_{H302}, \%W7, \%1LIQFRIO, T_{S, E306}, \Delta T_{E307}$, para o caso 1.	95
Tabela 4.11 – Novos níveis da $\%DEST6$ e de $T_{S, E306}$, para caso 2, hipótese 1.	97
Tabela 4.12 – Valores de t_{obtido} para os factores avaliados no plano de crivagem do caso 2, hipótese 1, para as respostas R1 e R2	97
Tabela 4.13 – Valores obtidos da remoção de dessorvente, da carga de p-xileno à T-0307, da pureza e produção de p-xileno anuais, do ensaio no AspenPlus com a $\%DEST6$ equivalente a 0,21543	98
Tabela 4.14 – Novos níveis da $\%DEST6$, de $T_{S, E306}$ e da $\%W7$ para o caso 2, hipótese 2	101
Tabela 4.15 – Valores de t_{obtido} para os factores avaliados no plano de crivagem do caso 2, hipótese 2, para as respostas R1 e R2	101
Tabela 4.16 – Produção de p-xileno optimizada e a melhoria anual de p-xileno para o caso 2, hipótese 2	104
Tabela 4.17 – Valores óptimos das variáveis $T_{F6}, T_{COND6}, \%DEST6, \%W7$, e $T_{S, E306}$, para o caso 2, hipótese 2	105
Tabela 4.18 – Valores de t_{obtido} para os factores avaliados no plano de crivagem do caso 2, hipótese 3, para as respostas R1 e R2	106
Tabela 4.19– Produção de p-xileno optimizada e a melhoria anual de p-xileno, respectivas ao ensaio A, para o caso 2, hipótese 3	109
Tabela 4.20 – Valores óptimos das variáveis $T_{COND6}, \%DEST6, \%W6, \%W7$ e $T_{S, E306}$, respectivos ao ensaio A, para o caso 2, hipótese 3	109
Tabela 4.21– Produção de p-xileno optimizada e a melhoria anual de p-xileno, respectivas ao ensaio B, para o caso 2, hipótese 3	109
Tabela 4.22 – Valores óptimos das variáveis $T_{F6}, T_{COND6}, \%DEST6, \%W6, \%W7$ e $T_{S, E306}$, respectivos ao ensaio B, para a hipótese 3	110
Tabela 4.23 – Valores de melhoria anual de p-xileno para todas as hipóteses testadas para otimizar o conjunto das colunas T-0306 e T-0307	110
Tabela 4.24 – Valores de t_{obtido} para os factores avaliados no plano de crivagem da coluna T-0307, para as respostas R1 e R2	112

Tabela 4.25 – Resultados da otimização da coluna T-0307, auxiliada pelo Minitab15.	115
Tabela 4.26 – Resultados da simulação da coluna T-0307, pelo AspenPlus, com os valores dos factores da Tabela 4.25	115
Tabela 4.27 – Resultados da otimização da coluna T-0307, variando os 5 factores no AspenPlus	116
Tabela 4.28 – Resultados da otimização da coluna T-0307, variando os 5 factores no AspenPlus, pelo método do gradiente reduzido	117
Tabela 5.1 – Custos dos equipamentos para o projecto 2 e 3	119
Tabela 5.2 – Custo de tonelada de p-xileno, para os três projectos, no momento inicial.	119
Tabela 5.3 – Volume de produção e custo de produção de p-xileno, para os três projectos, no ano 2.	120

Nomenclatura

Símbolo	Definição	Unidade
Árabe		
α	Nível de probabilidade	[1]
m_{PROD3}	Caudal mássico do produto de base da T-0303	kg.h ⁻¹
$m_{REFINADO}$	Caudal mássico do refinado	kg.h ⁻¹
$m_{EXTRACTO}$	Caudal mássico do extracto	kg.h ⁻¹
%W3; %DEST6; %W6; %W7; %1LIQFRIO; %TOLUENQ	Fracção de corrente W3, DEST6, W6, W7, 1LIQFRIO e TOLUENQ	[1]
%Vaporizado _{E306}	Fracção vaporizada do fluido no permutador E-0306	[1]
Consumo _{MP}	Consumo das matérias-primas	kg
Custo _{actual}	Custo actual, reportado ao ano actual	€
Custo _{MP}	Custo matérias-primas	€
Custo _{original}	Custo original, reportado ao ano original	€
Custo unitário _{compra, MP}	Custo unitário das matérias-primas	€
Desvio _{relativo}	Desvio entre o valor desejado e o obtido relativamente ao desejado	%
E_f	Efeito do factor fictício	[1]
E_i	Efeito do factor x_i	[1]
n_+	Número de sinais positivos numa coluna	---
N_{eq}	Número de equações	[1]
n_f	Número de factores fictícios	[1]
N_{F3}, N_{F6}, N_{F7}	Andar de entrada da corrente de alimentação da coluna T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente	[1]
N_L	Número de graus de liberdade	[1]
$N_{pratos, 3}, N_{pratos, 6}, N_{pratos, 7}$	Número de pratos ou andares das colunas T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente	[1]
N_{PROD3}	Prato de saída da corrente PROD3	[1]
N_{var}	Número de variáveis	[1]
$P_{base3}, P_{base6}, P_{base7}$	Pressão na base da coluna T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente	bar
$P_{COND3}, P_{COND6}, P_{COND7}$	Pressão de saída do condensador da coluna T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente	bar
P_i	Pressão da corrente i	bar
$P_{topo3}, P_{topo6}, P_{topo7}$	Pressão no topo da coluna T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente	bar
$Q_{E312}, Q_{E313}, Q_{E314}$	Calor cedido pelo condensador da coluna T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente	kcal.h ⁻¹

Símbolo	Definição	Unidade
Árabe		
Q _j	Calor trocado no processo, para o equipamento j	kcal.h ⁻¹
R.R _{base3} , R.R _{base6} , R.R _{base7}	Razão de refluxo para a base da coluna T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente	[1]
R.R _{topo6} , R.R _{topo7}	Razão de refluxo para o topo da coluna T-0306 e T-0307, respectivamente	[1]
R'	Remoção de dessorvente	ton.dia ⁻¹
R'', R ₃	Energia necessária para o processo de destilação na coluna T-0303 e no conjunto de colunas T-0306 e T-0307, respectivamente	kWh
R ₁	Produção de p-xileno	ton.dia ⁻¹
R ₂	Pureza de p-xileno	%
r _i	Resposta do factor x _i	[1]
T _{Base3} , T _{Base6} , T _{Base7}	Temperatura na base da coluna T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente	°C
t _{calculado} , t _{obtido}	t de student calculado e obtido, respectivamente	[1]
T _{COND3} , T _{COND6} , T _{COND7}	Temperatura de saída do condensador da coluna T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente	°C
T _{F3} , T _{F6} , T _{F7}	Temperatura da corrente de alimentação da coluna de destilação T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente	°C
T _i	Temperatura da corrente i	°C
T _S , E ₃₀₆	Temperatura de saída do permutador E-0306	°C
T _{V3} , T _{V6} , T _{V7}	Temperatura no topo da coluna T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente	°C
V _ε	Variância do erro experimental	[1]
X _{PX,REFINADO} , X _{PX,EXTRACTO} , X _{PX,DEST6} , X _{PX,WF7}	Fracção mássica de p-xileno na corrente REFINADO, EXTRACTO, DEST6 e WF7	%
X _{OX,REFINADO} , X _{OX,EXTRACTO} , X _{OX,DEST6}	Fracção mássica de o-xileno na corrente REFINADO, EXTRACTO e DEST6	%
X _{MX,REFINADO} , X _{MX,EXTRACTO} , X _{MX,DEST6}	Fracção mássica de m-xileno na corrente REFINADO, EXTRACTO e DEST6	%
X _{EB,REFINADO} , X _{EB,EXTRACTO} , X _{EB,DEST6}	Fracção mássica de etilbenzeno na corrente REFINADO, EXTRACTO e DEST6	%
X _{P-DEB,REFINADO} , X _{P-DEB,EXTRACTO} , X _{P-DEB,DEST6}	Fracção mássica de p-dietilbenzeno na corrente REFINADO, EXTRACTO e DEST6	%
X _{C9+ARO,REFINADO} , X _{C9+ARO,EXTRACTO} , X _{C9+ARO,DEST6}	Fracção mássica de C9+Aromáticos na corrente REFINADO, EXTRACTO e DEST6	%
X _{BENZ,REFINADO} , X _{BENZ,EXTRACTO} , X _{BENZ,DEST6}	Fracção mássica de benzeno na corrente REFINADO, EXTRACTO e DEST6	%

Símbolo	Definição	Unidade
Árabe		
X N.ARO,REFINADO, X N.ARO,EXTRACTO, X N.ARO,DEST6	Fracção mássica de não Aromáticos na corrente REFINADO, EXTRACTO e DEST6	%
X TOL,REFINADO, X TOL,EXTRACTO, X TOL,DEST6, X TOL,TOLUENQ	Fracção mássica de tolueno na corrente REFINADO, EXTRACTO, DEST6 e WF7	%
x_i	Factor codificado	[1]
Grego		
ΔP	Queda de pressão de uma coluna de destilação	bar
ΔT	Queda de temperatura de uma coluna de destilação	°C
ΔT_{E307}	Diferença de temperaturas de saída entre o fluido quente e frio no permutador E-0307	°C

[1] Adimensional, símbolo sem unidades

Objectivos e Organização da Tese

O objectivo deste trabalho é a simulação e optimização de parte integrante do processo de produção de p-xileno, nomeadamente os processos de destilação nas colunas T-0303, T-0306 e T-0307. Estes objectivos são auxiliados por um simulador de processos químicos, o Aspen, para a simulação do processo em questão e da optimização, nomeadamente, a maximização de produção de p-xileno.

No âmbito dos objectivos propostos, o presente relatório é constituído por seis capítulos.

O Capítulo 1 abrange, de uma forma geral, os conceitos fundamentais sobre o processo de produção de p-xileno, simulação e optimização de processos químicos. Também descreve os tipos de simulador, bem como o tipo de optimização, incluindo a descrição do Aspen e da metodologia de optimização.

No Capítulo 2 a simulação do processo estudado é descrita, tendo em conta as informações do processo e suas premissas para o simulador utilizado. O equipamento seleccionado, bem como os motivos de selecção foram expostos e por fim os resultados obtidos são comparados com os actuais (2008). Os custos de produção da situação actual de produção de p-xileno perante a simulação efectuada são descritos neste capítulo.

No Capítulo 3 é efectuada uma análise ao processo, discriminando o critério de optimização, os graus de liberdade, as variáveis de optimização e sua gama de trabalho, para a coluna T-0303 e para o conjunto de colunas T-0306 e T-0307.

No Capítulo 4 descreve-se o planeamento experimental aplicado às variáveis de optimização e as soluções obtidas pela optimização do processo com o AspenPlus e com o Minitab15, finalizando-se com uma conclusão sobre os resultados.

No capítulo 5 apresenta-se a análise das alterações processuais derivadas da optimização, e uma comparação do custo de produção actual com os dos projectos.

Por fim, no Capítulo 6 as conclusões finais, bem como recomendações para futuros trabalhos são apresentadas.

Capítulo 1 - Introdução

Os xilenos são hidrocarbonetos aromáticos, conhecidos como dimetilbenzenos, compostos por oito átomos de carbono, C_8 , com fórmula molecular C_8H_{10} e utilizam-se em larga escala como solventes industriais ou intermediários para vários derivados (Akpolat e Gunduz, 2005; Minceva e Rodrigues).

Na classe dos xilenos, existem essencialmente quatro tipos de isómeros, o etilbenzeno, o p-xileno, o o-xileno e o m-xileno (Dickneider). Estes possuem a mesma cadeia molecular mas enquanto o p-xileno, o o-xileno e o m-xileno possuem dois grupos metilo, e diferem apenas na posição de um dos radicais (metilo), o etilbenzeno possui um radical diferente, o etilo. Na Figura 1.1, constata-se que o radical do etilbenzeno é o etilo e que nos restantes isómeros o radical metilo difere na sua posição, o que cria compostos de isomeria plana de posição.

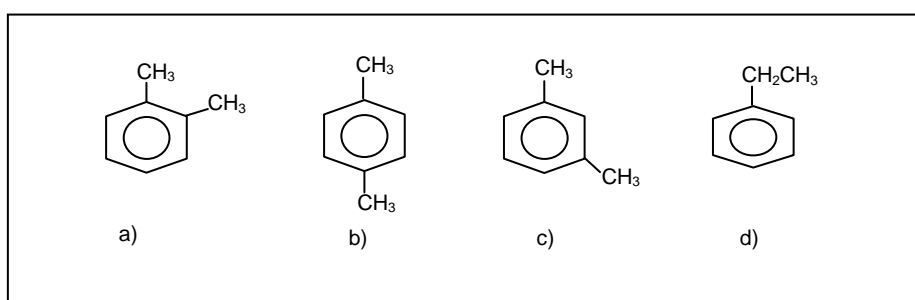


Figura 1.1 – Isómeros do Xileno: a) ortoxileno; b) paraxileno; c) metaxileno; d) etilbenzeno.

Para alcançar o nível de produção de xilenos, de acordo com a procura mundial, sendo cerca de 80% relativa ao p-xileno, a separação dos isómeros é imperativa (Dyk, 2005).

A dificuldade de separação de um dado isómero de xileno, dos restantes, por meios convencionais, é acentuada pelas baixas eficiências, devido à proximidade dos pontos de ebulição. Actualmente aplicam-se métodos de separação que permitem uma boa extracção a custos médios.

Na Tabela 1.1, constam os pontos de ebulição dos isómeros do xileno, e, constata-se que os isómeros *meta* e *para* possuem temperaturas de ebulição muito próximas, não permitindo assim uma separação efectiva por meios convencionais.

Tabela 1.1 – Valores do ponto de ebulição, dos isómeros do xileno (base de dados AspenPlus 2006).

Propriedade	Xilenos			
	Ortoxileno	Metaxileno	Etilbenzeno	Paraxileno
Ponto de ebulição (°C)	144,43	139,12	136,20	138,36

De um modo geral as aplicações industriais dos xilenos são de importância relevante. Enquanto o o-xileno representa o reagente para a produção de anidrido ftálico, o m-xileno é empregue na produção de plásticos, na preservação de madeira, entre outros. O etilbenzeno é vulgarmente utilizado como solvente no fabrico de tintas e é a principal matéria-prima na produção de estireno. Quanto ao p-xileno, se for sujeito a uma oxidação, forma ácido tereftálico (utilizado como matéria-prima para produção de embalagens plásticas) sendo utilizado para fabrico de fibras têxteis sintéticas (Ketta, 1993; Witicoff, Reuben e Plotkin, 2004).

Perante o particular interesse em melhorar a produção de p-xileno, uma breve descrição ao mercado deste isómero é realizada posteriormente.

1.1 Mercado do p-xileno

O p-xileno é o isómero com uma maior procura de produção, sendo cerca de 98% respectiva à produção de ácido tereftálico (PTA) ou dimetiltereftalato (DMT). A restante fracção representativa, uma pequena parte, é utilizada como solvente e para produção de diparaxileno e herbicidas (Dados ICIS.com, 2009).

Analisando a maior aplicação do p-xileno, verifica-se que este promove a produção de ácido tereftálico quando oxidado em meio de ácido acético sob o efeito de um catalisador Co, Mn e Br, a altas temperaturas, de acordo com a reacção presente na Figura 1.2 (Moraes *et al*, 2004).

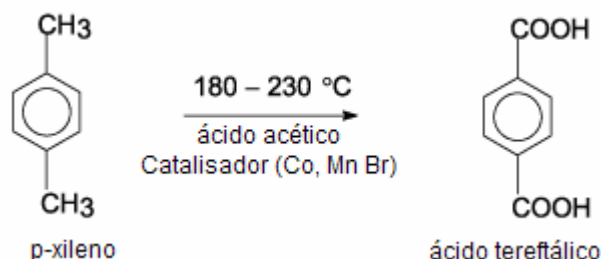


Figura 1.2 – Reacção de oxidação do p-xileno, para produção de ácido tereftálico (Moraes *et al*, 2004).

O ácido tereftálico permite a produção de polietileno, fibras e filmes de poliéster, bem como fibras de poliamida. De uma forma geral, os produtos originados pela oxidação do p-xileno, na presença de um catalisador podem ser identificados na Figura 1.3. O principal produto é o PTA, que basicamente é utilizado na produção de poliéster, nomeadamente as fibras de poliéster, o PET e filmes de poliéster (Minceva, 2004).

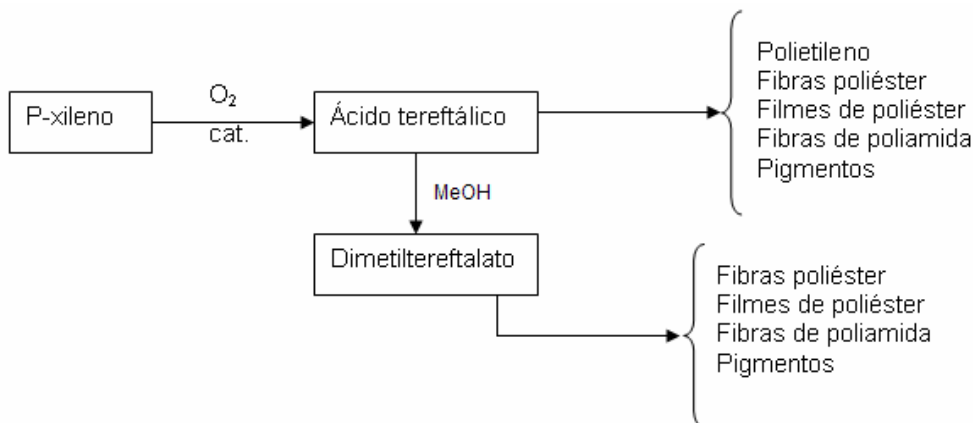


Figura 1.3 – Produtos obtidos através do p-xileno (Minceva, 2004)

O mercado de p-xileno cresceu pelo acréscimo no consumo de PTA para produção de poliéster. Enquanto que na Ásia, o principal motivo de crescimento da procura do poliéster são as fibras usadas em têxteis, no norte da América e na Europa, constata-se um forte crescimento no consumo das resinas polietilenotereftalato (PET) para produção de garrafas de refrigerantes e água mineral.

Apesar da procura global de poliéster crescer cerca de 6-8% por ano, esta foi afectada pelo enfraquecimento económico, assim como as resinas PET foram influenciadas pelo maior consumo de água não engarrafada.

Um dos desafios inerentes à indústria de PTA é a crescente capacidade causada pelo aumento de produção que está a ser implementada na China e noutros locais. Estas expansões irão afectar o balanço global de oferta/procura, pois até 2009 o aumento da

capacidade de PTA será acentuado, e possivelmente excedente à necessidade actual (Dados ICIS.com, 2009).

Posteriormente o seu método produtivo é exposto, para uma melhor compreensão dos processos químicos envolvidos.

1.2 Processo de Produção de Paraxileno

De uma forma geral, o reformado, originado pelo tratamento da nafta, é separado em três conjuntos de aromáticos, os C_6/C_7 , C_8 e C_{9-10} , que também contêm não aromáticos, para serem a alimentação de uma posterior fábrica de aromáticos existente na refinaria em questão.

Os aromáticos C_6/C_7 produzem benzeno puro e tolueno, os C_8 são utilizados para a produção de p-xileno e os C_{9-10} , misturam-se com o tolueno e originam, após a reacção de transalquilação (reacção de transferência de grupos alquilo), uma mistura de xilenos (para reciclar para a separação do paraxileno) e benzeno (para a purificação na unidade de destilação) (IPPC,2003).

Partindo dos aromáticos C_8 , xilenos, e tendo em conta os próximos pontos de ebulição dos isómeros que inviabilizam a destilação, a separação dos mesmos é realizada por adsorção ou cristalização. No caso da separação se realizar por adsorção, geralmente esta encontra-se acoplada a um processo de isomerização, no sentido de converter os restantes isómeros em p-xileno adicional.

Além dos processos anteriores, a destilação também tem funcionalidade na produção de paraxileno pois permite separar parte do ortoxileno dos restantes isómeros, remover o dessorvente caso se utilize a adsorção e purificar o p-xileno removendo o tolueno existente.

Seguidamente apresenta-se uma breve descrição sobre os processos existentes em 1.2.1, as melhores técnicas disponíveis de acordo com a Comissão Europeia em 1.2.2 e no capítulo 1.2.3 o método produtivo implantado na refinaria da Galp no Porto.

1.2.1 Processos existentes

Na produção de paraxileno tanto se pode optar pela adsorção selectiva ou cristalização como método de separação do p-xilenos dos restantes isómeros do xileno. Posteriormente a técnica processual de ambos os métodos é descrita.

Quanto a um dos métodos de separação de p-xileno, a cristalização, este não é tão vulgarmente utilizado como a adsorção, pois é considerado menos vantajoso.

Uma das vantagens da adsorção face à cristalização é a alta taxa de recuperação de paraxileno, que sendo combinada com a isomerização permite a redução da capacidade de tratamento em cerca de 40% para uma produção idêntica de p-xileno.

A técnica para a separação de p-xileno por cristalização consiste no arrefecimento da alimentação a uma temperatura ligeiramente superior à do ponto eutético (temperatura na qual ocorre mudança de fase), sendo os cristais formados separados por filtração ou centrifugação. De referir que a alimentação mencionada é uma mistura de C_8 proveniente de um Splitter de xilenos.

Seguidamente promove-se um aquecimento para a fusão dos cristais e um novo arrefecimento a uma temperatura intermédia entre a eutética inicial e a de alimentação efectiva, para uma purificação do p-xileno. O licor obtido no segundo cristalizador é reciclado para o primeiro passo da cristalização (Meyers, 1997; Meyers, 2004).

Por vezes para alcançar as especificações comerciais, como um mínimo de 99,5% de pureza, tratamentos auxiliares são necessários, o que acresce o custo final do produto.

A nível comercial, os primeiros métodos de separação de p-xileno por cristalização foram desenvolvidos pela Oronite (agora denominada de Chevron) e a Humble-Oil. Os

processos mais conhecidos são o de Chevron Phillips, que já não é comercializado, o Amoco, o Esso (também designado de Isofining) e Antar HRI (Hydrocarbon Research, Inc). O último modelo foi proposto por Krupp, Maruzen e ARCO (Atlantic Richfield Co.) e o processo denomina-se de Arco (Meyers, 1997; Meyers, 2004; Chauvet *et al*, 1989).

Estes processos são munidos ainda de destilação na etapa final, para a purificação do p-xileno, removendo qualquer tolueno presente.

Como exemplo de separação do paraxileno por cristalização apresenta-se na Figura 1.4 o processo relativo a Arco.

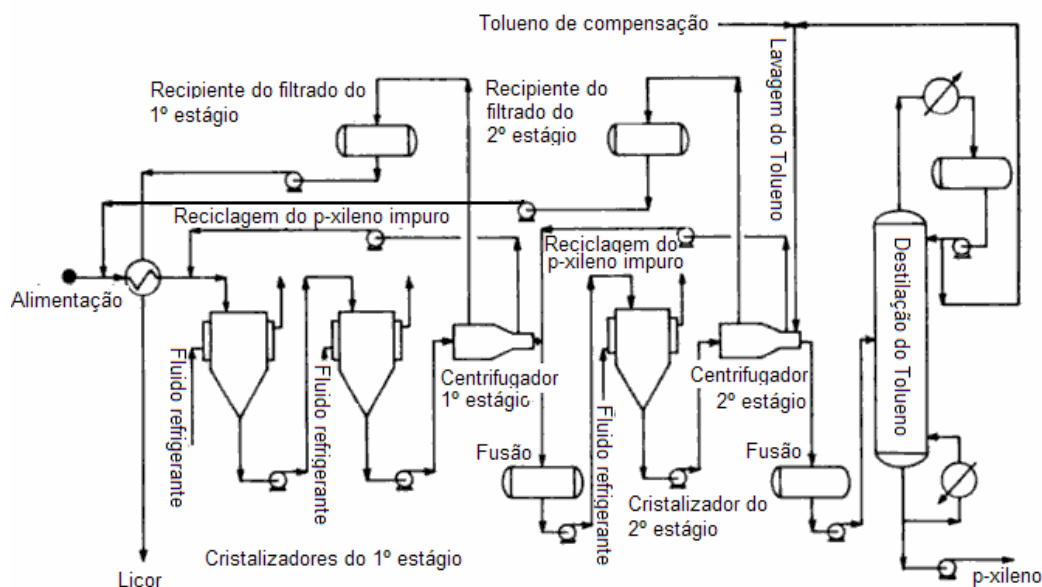


Figura 1.4 – Esquema representativo da separação de paraxileno por cristalização, num processo de duas fases, denominado de Arco (Chauvel *et al*, 1989).

O outro método de separação, a adsorção selectiva por peneiros moleculares, é actualmente preferida, em detrimento da cristalização, pelas indústrias químicas que pretendem separar o p-xileno.

Duas das principais tecnologias industriais que utilizam a adsorção e que se encontram disponíveis no mercado são o Parex da UOP (Universal Oil Products) e o Aromax da Toray (Toray Industries, Inc).

O processo industrializado pela UOP para recuperação de p-xileno é uma variante da tecnologia Sorbex (unidade de recuperação de metaxileno de uma mistura de xilenos), na qual ocorre a separação de um componente no meio de outros por adsorção selectiva num sólido (UOP LLC, 2006b). Este método utiliza um zéolito como adsorvente que é selectivo para o componente que se pretende remover, e, ao contrário da cromatografia convencional, o processo Parex opera de forma contínua, onde a alimentação, o dessorvente e as correntes de saída da unidade são trocadas ciclicamente de posição, num conjunto de colunas, sendo comumente denominado de leito móvel simulado.

Esta simulação da alimentação é auxiliada por uma válvula rotativa que introduz a mistura em diferentes pontos da coluna de adsorção (Meyers, 1997; Meyers, 2004; Gary e Handwerk, 2001; Chauvet *et al*, 1989).

Na Figura 1.5 o esquema do processo de adsorção Parex é apresentado. Tipicamente a unidade Parex tem uma coluna de 24 leitos adsorventes, porém devido a restrições na construção, a maior parte das unidades possui duas colunas de adsorção com 12 leitos cada uma.

De acordo com a UOP, no Parex o p-xileno é extraído preferencialmente com uma pureza de 99,9% e com cerca de 97% de recuperação por passagem (UOP LLC, 2006b).

Nesta operação contínua resultam duas correntes, uma rica em p-xileno, denominada de extracto e outra contendo os restantes aromáticos designando-se por refinado.

Uma bomba de recuperação na base da coluna remete o fluido ao topo, assegurando deste modo uma contracorrente líquida contínua. Devido às particularidades do processo da UOP, todas as operações envolvidas devem ser devidamente controladas e programadas. A condição de operação característica é a temperaturas inferiores a 180°C.(Chauvel *et al*, 1989 e UOP LLC, 2006b).

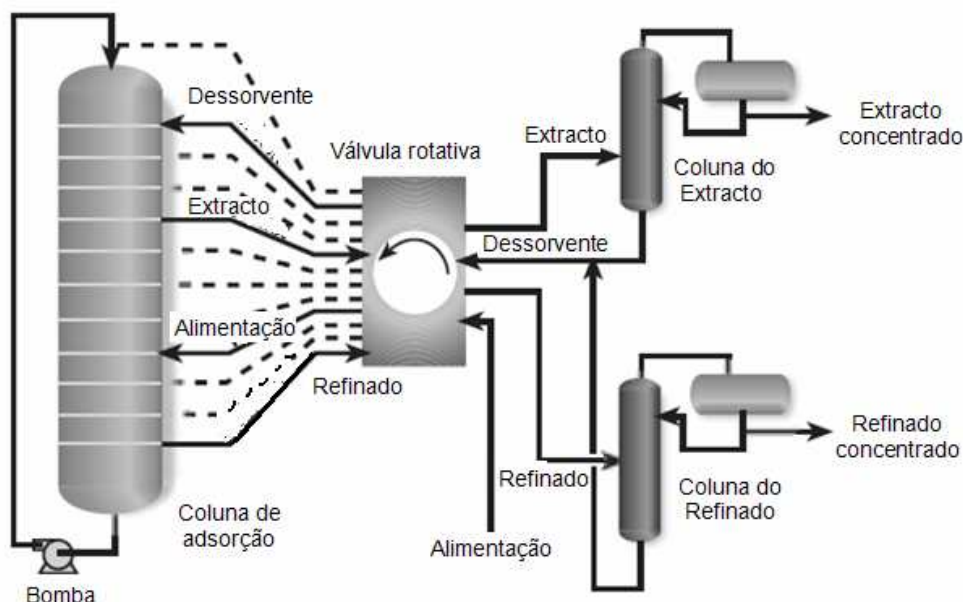


Figura 1.5 – Esquema representativo da separação de paraxileno por adsorção, do processo Parex (UOP LLC, 2006b).

Relativamente ao Aromax, este conduz a adsorção na fase líquida numa coluna horizontal com vários andares que se encontram totalmente isolados e preenchidos com zéolitos. Tal como no Parex, o dessorvente no refinado e no extracto recupera-se por destilação e de seguida é reciclado para a unidade de adsorção. Contudo este processo não permite extrair p-xileno de uma mistura isomerizada de xilenos (Weissermel *et al*, 2003).

Neste caso o caudal do sólido/líquido também é simulado em contracorrente, pelo controlo de válvulas, previamente programadas. Isto provoca a deslocação progressiva das várias zonas do fim de uma coluna para a outra, alcançando assim uma produção contínua.

No processo Aromax, tanto a carga como a descarga e regeneração do adsorvente pode ser efectuada em qualquer andar da coluna e, esta unidade possui uma vida total útil de aproximadamente 10 anos. Geralmente as condições de operação para este processo (Aromax) são a temperaturas inferiores a 200°C e a pressões menores que 2×10^6 Pa (pressão absoluta) (Chauvel *et al*, 1989).

Como referido anteriormente, a adsorção permite, em comparação com a cristalização, quando associada à isomerização, reduzir o tratamento necessário para uma dada quantidade de produzir de paraxileno.

A isomerização é uma reacção onde se restabelece o equilíbrio na distribuição dos isómeros do xileno, de uma mistura pobre em paraxileno, promovendo a formação de paraxileno em detrimento dos restantes isómeros, num reactor.

A corrente de saída do reactor é geralmente dirigida para um Splitter de xilenos, cujo produto de topo é a alimentação da unidade de adsorção, permitindo obter uma maior recuperação de p-xileno.

A isomerização é distinguida em dois tipos, sendo um relativo à isomerização do o-xileno e m-xileno e a outra à do etilbenzeno (EB), como se pode visualizar nas figuras 1.6 e 1.7, respectivamente.

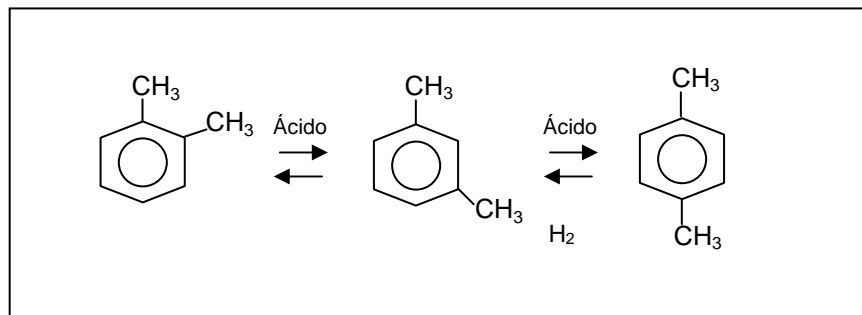


Figura 1.6 – Isomerização do xileno. Reacção de equilíbrio dos isómeros de xileno, na presença de um ácido, no sentido de se maximizar o p-xileno.

Enquanto que a isomerização do o-xileno e m-xileno, na presença de catalisador e hidrogénio gasoso, os converte numa mistura de xilenos, a reacção de desalquilação (remoção das cadeias laterais), transforma o etilbenzeno em benzeno.

As duas isomerizações dependem do tipo de catalisador empregado na reacção, e na figura posterior, como supramencionado, visualiza-se a transformação do etilbenzeno em benzeno e em etano na presença de um ácido, metal e hidrogénio.

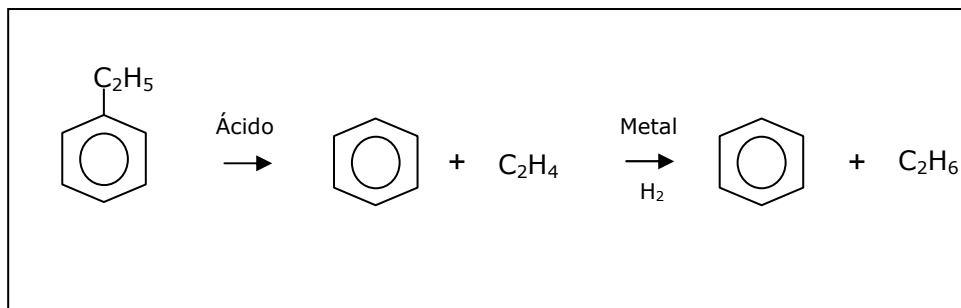


Figura 1.7 – Isomerização do etilbenzeno, na presença de um ácido, de um metal, e hidrogénio, no sentido de se produzir um produto do benzeno.

Geralmente, quando o objectivo principal é maximizar a produção de paraxileno, selecciona-se a primeira catálise referida, a de isomerização do xileno, presente na Figura 1.6.(Meyers, 1997; Gary e Handwerk, 2001).

Para um processo em fase líquida, a catálise pode ser promovida por zéolitos ou Friedel-Crafts (ácidos halogenados, halogéneos metálicos ou mistura de ambos, que permitem a alquilação do benzeno ou do tolueno). No entanto para processos em fase gasosa o tipo de catalisador divide-se em três variantes:

- Aluminossilicatos (zéolitos naturais), operando na ausência de hidrogénio;
- Metais nobres suportados, numa atmosfera de hidrogénio;
- Metais não nobres operando na presença de hidrogénio.

De acordo com a fase em causa e o catalisador seleccionado, as condições de operação variam relativamente à atmosfera, à temperatura e à pressão (Chauvet *et al*, 1989).

Os processos industriais mais comuns são:

- Isoforming da Esso Research and Engineering Company (Exxon);
- Isomar da UOP, exposto na Figura 1.8;
- Isolene I da Toray.

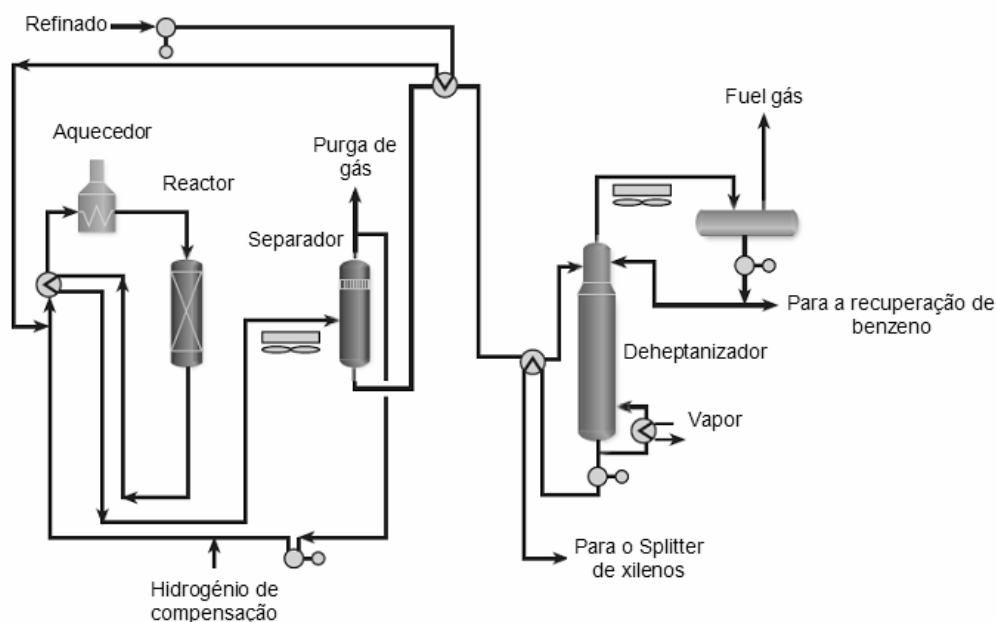


Figura 1.8– Esquema representativo da isomerização de xileno, do processo Isomar. (UOP LLC, 2006a).

Na Tabela 1.2 expõem-se dados referentes à capacidade de produção, pureza e afins, para diferentes processos de isomerização.

Tabela 1.2 – Dados para processos de isomerização de xilenos e para sistemas que operam na presença de metais nobres⁽¹⁾

Processo de isomerização	Octafining	Isomar	Isolene	---
Fabricante	ARCO	UOP	Toray	IFP
Técnica de separação de p-xileno associada	Cristalização	Parex	Aromax	Cristalização
Capacidade de produção de p-xileno (ton/ano)	100000	100000	100000	300000
Grau de reciclagem (razão entre o reciclado e a alimentação fresca)	2,75	3	3	7,7
Gás hidrogénio (ton)	0,07	0,11	0,18	0,02
Pureza de paraxileno (%(m/m))	99,5 ^{a)}	99,5 ^{b)}	99,5 ^{b)}	95 ^{b)}

⁽¹⁾ Adaptado de Chauvet *et al*, 1989,pg. 288; ^{a)} (McKetta e Weismantel, 1999); ^{b)} (Weissmermel *et al*, 2003)

Por análise da Tabela 1.2 constata-se que todos os processos (processo de adsorção juntamente com a isomerização), à excepção do IFP, produzem p-xileno puro a 99,5%. Apesar do IFP produzir p-xileno com menor pureza, tem uma maior capacidade de produção do que os restantes processos.

O fabricante IFP (Institut Français du Pétrole) não apresenta um processo de isomerização, pois através da cristalização alcança uma produção de paraxileno superior aos restantes, contudo a informação anterior data de 1989 e actualmente a IFP possui uma unidade de adsorção selectiva, designada de Eluxyl. Esta técnica muito semelhante ao processo do Parex difere na aplicação de espectroscopia para medição do perfil de concentração na coluna, ao invés de uma válvula rotativa. Neste caso a unidade Eluxyl é capaz de produzir paraxileno, apenas com um cristizador, paraxileno com 99,9% de pureza (PERP, 1997).

Além da adsorção e isomerização, o processo de produção de p-xileno também abrange a destilação, de forma a eliminar o dessorvente das correntes de saída do processo de adsorção, como referido outrora, e separar do p-xileno, com elevada pureza, qualquer tolueno existente na alimentação (Meyers, 1997; Meyers, 2004; Gary e Handwerk, 2001).

1.2.2 BREF – Best Available Techniques Reference Document –

O BREF(Best Available Techniques Reference) é um conjunto de documentos de referência com os BAT's (Best Available Technique), que fornece informações sobre um dado sector industrial, suas emissões usuais, níveis de consumo e algumas técnicas emergentes. O BREF é elaborado pelo *Bureau Europeu* IPPC(Integrated Pollution Prevention and Control) em Sevilha, no qual os BAT's são definidos. Os documentos referidos anteriormente são formalmente adoptados pela Comissão Europeia.

De seguida apresenta-se um excerto do BREF, na Tabela 1.3, para a indústria química, de 2003, para os processos que envolvem a produção do paraxileno, nomeadamente a isomerização, a cristalização e a adsorção (IPPC, 2003).

Tabela 1.3 – Excerto retirado do BREF relativo aos processos envolvidos na produção de paraxileno.

Processo	Objectivo do Processo	Condições do processo				Outras características
		Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Catalisador	Componente de reacção	
Isomerização						
Octafining	Aumentar a proporção de p-xileno	10-30	425-480	Pt/Zéolito	H ₂	Semelhante ao Isomar (UOP), Isoforming (Exxon) e Isarom (IFP)
MAHI (Móvil)	Separar o paraxileno de uma mistura de xilenos	Fase gasosa		Catálise ZSM-5		
Cristalização						
Amoco	Produção de paraxileno	Atmos.	-55 a -65	---	---	Cristalização de dois estágios
Adsorção						
Parex (UOP)	Separar o paraxileno de uma mistura de xilenos	Fase líquida	120-175	Peneiros moleculares num "leito móvel"		Recuperação de 97% de paraxileno

Fonte: IPPC, 2003, cap.8, pg. 203

Na Tabela 1.3 apresentam-se as condições de operação para as melhores técnicas disponíveis para a isomerização, cristalização e adsorção e os fabricantes das unidades.

Estas informações são de interesse para comparação a uma instalação já implantada ou para um eventual projecto de uma planta industrial que envolva as operações apresentadas.

1.2.3 Processo de produção de paraxileno – GALP –

Neste sub-capítulo será dado ênfase ao método processual adoptado na Galp da Refinaria do Porto, para a produção de paraxileno, processo que se situa na fábrica de aromáticos. Para um enquadramento da fábrica de aromáticos e sua relação com a produção de p-xileno, posteriormente sintetiza-se o processo.

Assim iniciando-se pela fábrica de combustíveis, sabe-se que é desta que provém o reformado, que servirá de alimentação à unidade 0100.

Desta unidade, U0100, resulta um corte de C_8 que é encaminhada para a unidade 0300, com o objectivo de produzir p-xileno de elevada pureza. Outra unidade inserida neste processo é a unidade 0400, que promove a produção de p-xileno através de uma reacção, pois o resultante desta, após remoção de o-xileno, retorna à unidade 0300. De salientar que a U0300 e U0400 possuem o Parex e o Isomar, respectivamente, como principais unidades.

A unidade U0300 e U0400 são as de maior interesse pois focalizam a produção de p-xileno, e como os processos de adsorção selectiva e isomerização já foram discutidos nos subcapítulos anteriores, apenas se realizará a descrição do processo da Galp, tendo em conta estas duas unidades.

De uma forma geral o processo é constituído por quatro colunas de destilação, e duas unidades processuais, o Parex e o Isomar, tal como esquematizado na Figura 1.9.

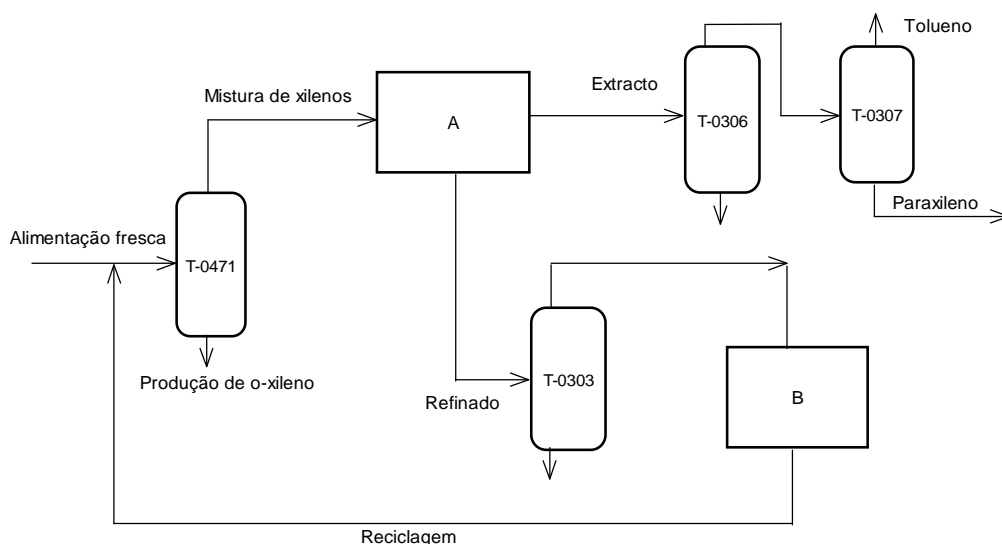


Figura 1.9 – Esquema representativo da produção de paraxileno na Refinaria Galp, no Porto. Legenda: T- 0471 – Coluna de separação de xilenos (Splitter de xilenos); A – Unidade de adsorção, Parex (T-0301 e T-0302); T-0306 – Coluna de remoção do dessorvente do extracto; T-0307 – Coluna de acabamento; T-0303 – Coluna de remoção do dessorvente do refinado; B – Unidade de isomerização, Isomar (R-0401).

Descrevendo o processo, com base no esquema da Figura 1.9, vem que a mistura de xilenos, proveniente do tratamento da nafta, que consiste em aromáticos de oito carbonos (C_8), é a alimentação fresca do splitter de xilenos (T-0471)¹. A base do splitter é separada posteriormente para a produção de o-xileno e o topo resultante (com uma fracção mássica de 17% em paraxileno) é enviada para a unidade processual de adsorção da UOP, Parex, para uma recuperação de 97% em paraxileno por passagem.

No Parex (A), o adsorvente e dessorvente utilizados são peneiros moleculares e o paradietilbenzeno, respectivamente. Esta unidade baseia-se em duas colunas de adsorção de 12 leitos cada, designadas de T-0301 e T-0302.

¹ Nomenclatura empregada na Galp, na refinaria do Porto, para designar os equipamentos. O T representa uma coluna, neste caso de destilação, e o número seguido da letra, 0471 define a localização do equipamento numa dada unidade.

Desta unidade resultam duas correntes de saída, o refinado pobre em paraxileno (em massa cerca de 0,86%), e o extracto rico (em massa sensivelmente 24%) do mesmo composto.

Ambas as correntes possuem dessorvente em excesso, resultante do processo de adsorção e por conseguinte a sua remoção deve ser efectuada para não prejudicar os processos posteriores. A remoção do p-dietilbenzeno efectua-se por destilação, onde o produto é obtido na base da coluna de destilação, e o dessorvente removido quer do extracto quer do refinado são misturados e reenviados, após purificação, para a coluna de adsorção pela válvula rotativa. De referir que para manter a qualidade do dessorvente a corrente anterior passa por um conjunto de colunas, T-0308 e T-0309, para a recuperação de dessorvente. Apesar de não se encontrarem inseridas na Figura 1.9, geralmente encontram-se acopladas ao Parex de modo a facilitar o reenvio de dessorvente aos leitos de adsorção.

A coluna T-0306 permite remover o dessorvente do extracto e reencaminhar o topo obtido, com cerca de 98,8% de paraxileno, para uma posterior coluna de purificação, designada de T-0307, com a função de remover qualquer tolueno existente e alcançar uma pureza de 99,6% em paraxileno.

Antes do refinado entrar no processo Isomar, é tratado na coluna de destilação T-0303, onde se remove o dessorvente pela base da coluna, e a alimentação do reactor é o produto de topo da mesma, que contém essencialmente m-xileno, o-xileno e etilbenzeno, sendo o paraxileno uma fracção mássica muito reduzida, cerca de 2%.

No reactor de isomerização (B), num meio catalítico em presença de hidrogénio, os xilenos (o-xileno e m-xileno) são convertidos em p-xileno originando uma mistura de isómeros aromáticos C_8 em equilíbrio. A corrente de saída do reactor, é adicionada à alimentação fresca do Splitter de xilenos.

O caso de estudo de processo de produção de p-xileno na refinaria Galp, no Porto, aplica o ciclo Parex-Isomar, da UOP.

1.3 Simulação de processos químicos

Actualmente, a compreensão de um processo industrial é cada vez mais relevante para o aumento da sua competitividade, pois permite o conhecimento necessário para posteriores implementações ou modificações em prol de uma melhoria ao dado processo.

Uma avaliação de um processo químico pode ser realizada quer por resolução ou por alteração, quer por modelagem ou simulação.

No âmbito da simulação geralmente utilizam-se simuladores de processo, que permitem alcançar resultados com o mínimo esforço adicional, pois são dotados de propriedades físicas e químicas de compostos, vários tipos de equipamento, entre outros, revelando-se um tema de interesse nas áreas científicas.

Mediante a crescente procura de meios computacionais capazes de formular um processo de uma dada unidade industrial, uma grande variedade de ferramentas de simulação é disponibilizada no comércio nos dias de hoje. Contudo o simulador de processos a adoptar num dado processo químico não é pré-definido, pois deve-se ter em conta os existentes no mercado e as suas características principais, isto é, um estudo preliminar do programa de simulação deve ser efectuada.

Tipicamente um programa de um simulador contém as etapas demonstradas na Figura 1.10.

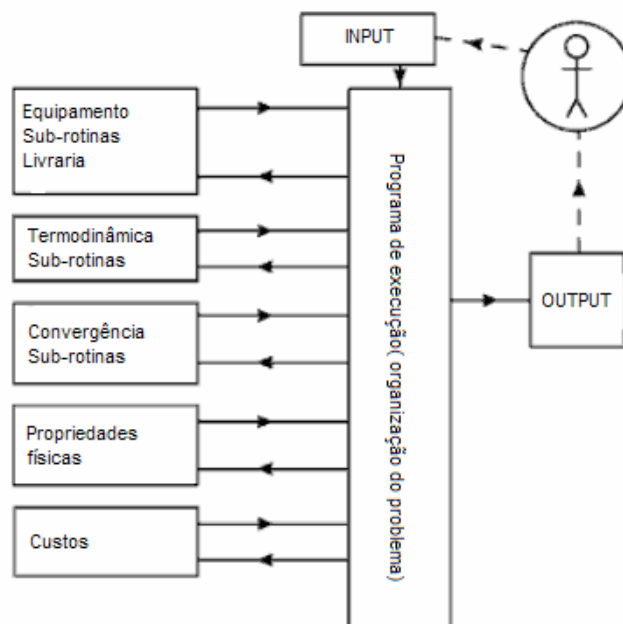


Figura 1.10 – Programação típica de um simulador (Sinnot *et al*, 2005).

O programa de execução controla e mantém a sequência do cálculo do fluxo e informação para e das sub-rotinas.

Um outro conceito reflecte as sub-rotinas dos equipamentos disponíveis (módulos), que após a simulação disponibiliza os dados de saída calculados através dos dados de entrada.

Quanto às propriedades termodinâmicas existem sub programas disponíveis para o cálculo.

As propriedades físicas podem ou não estar disponíveis, na forma adequada, no simulador. Aquando a sua ausência, a sua inserção pode ser morosa e perante a disponibilidade de propriedades físicas no programa um método de cálculo adequado às mesmas deve ser seleccionado.

A estimativa de custos de equipamentos e de operação permite ao utilizador a rápida comparação entre custos de operação de um flowsheet com outro (Sinnott *et al*, 2005).

Em suma a simulação permite prever o comportamento de um processo para determinadas condições, sendo o resultado a variável de saída para um dado conjunto de variáveis de entrada e parâmetros de caracterização (como por exemplo as propriedades de um composto químico). Contudo como qualquer ferramenta computacional, o possível elevado tempo dispendido aquando uma simulação mais complexa e a necessidade de verificar a viabilidade, são desvantagens associadas aos simuladores.

Na simulação existem dois modos de simulação, o sequencial modular e o de resolução por equações, posteriormente retratados. No entanto, apesar da posterior distinção entre estes dois modos, de referir que alguns simuladores não trabalham num modo exclusivo, como no caso do Aspen.

1.3.1 Tipos de simuladores

Os tipos de simulador diferem essencialmente no programa de resolução, existindo, como referido outrora, o sequencial modular e o de resolução por equações. Enquanto o sequencial modular configura a sequência do flowsheet, identifica o reciclo e controla os cálculos da unidade de operação o de resolução por equações configura o flowsheet e o conjunto de equações que o descrevem, resolvendo-as posteriormente.

Os simuladores de processos mais frequentemente utilizados a nível industrial são do tipo sequencial modular, destacando-se o ASPEN (Aspen Technology, Inc), o PROII (Simulation Sciences, Inc) e o ProSim (Software & Services in Process Technology). Nestes o utilizador tem acesso a um conjunto de informações designada por *library*, cujo conteúdo são vários equipamentos, que podem ser utilizados desde uma simulação simples a uma mais complexa.

As equações que descrevem cada unidade processual, denominada de módulo, são resolvidas módulo a módulo com um dado passo e, empregam-se técnicas de iteração para a resolução dos problemas inerentes ao ciclo de informação. Todo o processo é descrito com base num conjunto de equações e estas são resolvidas simultaneamente (Sinnot *et al*, 2005). Isto é, nestes simuladores existe uma interface que embora permita a simulação do processo sujeita-o às condições impostas pelo modelo implementado (Baudet *et al*).

Alguns deste simuladores possuem rotinas de optimização não linear para a resolução de problemas com variáveis contínuas (NLP), como no caso do ASPEN, que utiliza o método da programação quadrática sucessiva (SQP), onde a função objectivo é quadrática com restrições lineares.

Uma das desvantagens deste tipo de simulador é não facultar os modelos, o que impede a sua alteração, sendo a única forma de ultrapassar esta barreira a formulação integral do mesmo, o que promove um considerável esforço.

Além do referido anteriormente, a lenta convergência de processos complexos ou mesmo a optimização de um processo, fomentando um elevado tempo de resolução, também é uma desvantagem do tipo sequencial modular.

O outro tipo de simuladores permite que o utilizador trabalhe directamente com o modelo matemático possibilitando deste modo a adaptação a variadas situações (Verkatanathram, 2008). A título exemplificativo, os simuladores baseados em equações vulgarmente utilizados são o gPROMS (Process System Enterprise Limited) e o Aspen Dynamics (Aspen Technology, Inc) (PSE e AspenTech, 2008).

Este tipo de abordagem designa-se por resolução por equações e ao contrário do tipo sequencial modular providencia o modelo de todo o processo, onde todas as equações são resolvidas para as variáveis em questão. Geralmente o utilizador tem acesso ao conjunto de equações e de variáveis e, conseqüentemente existe a possibilidade de modificar os modelos existentes ou as especificações, além de novos modelos poderem ser adicionados. Uma outra vantagem sobre o tipo sequencial modular é a capacidade de simular em condições dinâmicas.

Além das vantagens anteriores na simulação utilizando a resolução por equações não existem problemas de convergência associadas ao recálculo, como na sequencial modular. Porém como as condições de uma corrente, como a temperatura ou pressão, não são fixas e o input de uma unidade não é determinada pelo output de uma prévia na sequência de cálculo, como no estado estacionário, verifica-se que a utilização da resolução por equações para simulações dinâmicas ocasiona um maior tempo de resolução do que a sequencial modular.

Dado a inserção do simulador AspenPlus na simulação e optimização abordadas neste relatório, a sua pormenorização é efectuada posteriormente.

1.3.2 Simulador Aspen

No presente caso, o simulador de processo utilizado foi o ASPEN, versão académica do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), disponibilizada pela AspenTech. O ASPEN possui vários módulos e o mais utilizado é o AspenPlus, e este possui diversas características, entre as quais:

- Base de dados robusta, incluindo propriedades químicas e físicas de diversos compostos;

- Elaboração eficiente de modelos de equipamentos/ unidades industriais de uma dado processo e estimativa preliminar de custos;
- Optimização de um processo;
- Análise de sensibilidade;
- Combinação de simulador sequencial modular e resolução por equações facilitando a integração de processos químicos;
- Permite uma ligação para a Microsoft Excel ou Visual Basic.

Além das particulares descritas anteriormente, o módulo AspenPlus possui diversas opções, desde destilação por partidas, Aspen Batch Distillation, métodos e especificações de polímeros e modelos de polimerização, presente no Aspen Polymers Plus® (Aspentech, 2008). Para a visualização da interface do dado simulador AspenPlus, apresenta-se a Figura 1.11.

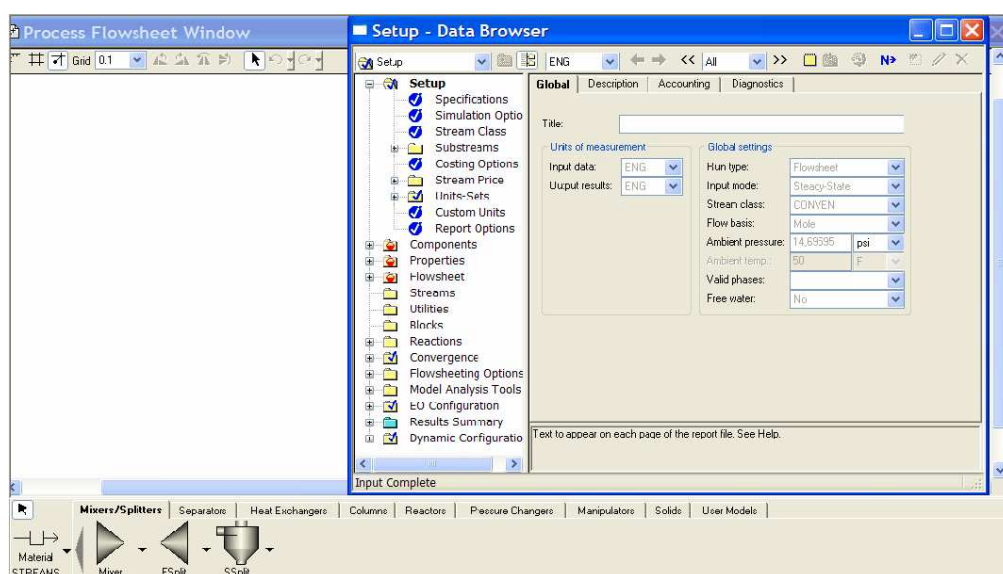


Figura 1.11 – Interface do AspenPlus, versão 2006.

Relativamente ao uso do software, Sadighi *et al*, testaram o simulador para um tratamento da nafta numa refinaria. Primeiramente identificaram os dados actuais da dada refinaria e de seguida introduziram os dados meramente necessários à simulação. Após o decorrer da simulação, compararam os resultados da mesma com os dados actuais e constataram que o AspenPlus tem boas capacidades para simular uma unidade de hidrotratamento à nafta e pode ser utilizado para uma avaliação da renovação da dada unidade de tratamento (Sadighi *et al*, 2009).

Stojić *et al* simularam a destilação atmosférica do crude no AspenPlus, com o objectivo de primeiramente obter resultados semelhantes ao processo actual, e seguidamente, variando o tipo de crude, verificar as modificações do processo. Verificaram que o AspenPlus permite simular uma unidade de destilação atmosférica de crude com sucesso, com os parâmetros de projecto para o tipo de óleo VELEBIT (Stojić *et al*, 2004).

Também a destilação do crude foi simulada no AspenPlus, por Haydary e Pavlík simulando para o efeito uma coluna de destilação atmosférica, com um pré-flash. Os resultados obtidos na simulação foram comparados com os dados actuais. Além de realizarem no estado estacionário, no AspenPlus, também testaram os resultados da simulação no AspenDynamics, testando posteriormente o efeito da alteração de algumas variáveis do processo. Aferiram a convergência das simulações no AspenPlus e no AspenDynamics para os dados reais, mas que apesar da convergência no AspenDynamics, dado o processo ser complexo, algumas dificuldades em termos de tempo de cálculo e sensibilidade nos valores inseridos foram detectadas (Haydary e Pavlík, 2009).

Mohaddecy *et al*, utilizaram o Hysys (programa integrante do Aspen), para reprodução da reforma catalítica da nafta e sua optimização, em termos de número de octanas, temperatura de entrada entre outros. Compararam os resultados da simulação com os dados reais e a simulação da reforma da nafta foi validada, prosseguindo com a optimização (Mohaddecy *et al*, 2008).

Face ao aumento da competição nas indústrias de refinaria, Shokri *et al*, testaram o tempo real de optimização (aproximação de uma melhoria económica e processual, ajustando ou evidenciando o conjunto de dados óptimos a serem alterados) de um processo da unidade, de modo a verificar se havia melhorias a nível económico e processual. Um dos exemplos das companhias que adoptam este método é a refinaria de Sannazzaro, em Itália, que utiliza a tecnologia providenciada pelo AspenTech Inc e obtém como benefício, dez cêntimos por barril, para uma produção total de 200000 barris por dia. Concluíram que a implementação da técnica do tempo real de optimização (RTO) era benéfica para uma melhoria do processo, e que já era empregue em diversas unidades industriais, como na de produção de etileno, na unidade de FCC (craqueamento catalítico em leito fluido), entre outras (Shokri *et al*, 2009).

Em suma, perante o referido anteriormente constata-se que o Aspen é uma ferramenta computacional capaz de simular um dado processo.

De seguida a optimização de um processo industrial será discutida, no capítulo 1.4.

1.4 Optimização de um processo industrial

A melhoria dos processos de produção, como constante preocupação de um Engenheiro Químico, permitiu o desenvolvimento de tecnologias, de modo a tornar o dado processo mais competitivo e o mais actual possível. Com efeito, o estudo de um processo fornece toda a informação sobre o mesmo e possibilita a análise de uma potencial optimização (Relvas *et al*, 2002).

De facto a optimização de um processo, fundamenta-se na sua melhoria, permitindo aumentar a competitividade da unidade industrial e alcançar a procura do dado produto, com menores gastos, quer energética quer economicamente.

O objectivo da optimização é a procura do óptimo que seja solução do sistema em causa, que poderá ser maximizar os proveitos o que implicará uma minimização dos custos de operação da unidade, maximizar rendimentos, reduzir a manutenção ou reduzir custos de laboração, entre outros critérios estabelecidos pela gestão industrial.

A primeira etapa numa optimização é a definição do objectivo principal, e esta pode ser efectuada no projecto de uma nova unidade ou sobre uma já existente.

Actualmente, com o desenvolvimento de novas tecnologias para optimização de um processo, o número de ferramentas associadas a métodos computacionais é vasto, e, estas por sua vez possuem um menor tempo associado ao cálculo inerente. As ferramentas computacionais permitem uma maior organização de informação, pois consistem em base de dados apropriadas para o desenvolvimento de um processo químico.

Contudo, apesar de se utilizar um método computacional, a formulação do problema continua a ser um dos pontos cruciais numa optimização.

De acordo com Edgar *et al*, deve-se primeiramente identificar a função objectivo, e de seguida o modelo de processo a fim de se definirem as condições associadas, como as restrições existentes (igualdade e desigualdade). A função objectivo a utilizar pode variar desde o valor actual líquido, lucro, consumo de energia à emissão de poluentes, por exemplo (Edgar *et al*, 2001).

Também Sinnott *et al* defendem que o primeiro passo numa requerida optimização é estabelecer um objectivo, tendo em conta que de um objectivo principal derivam diversos sub objectivos. Contudo assumem que a definição do objectivo e da função objectivo são duas etapas separadas, visto que a função objectivo pode ser um conjunto de equações ou

relação matemáticas que relacionam o objectivo com as variáveis manipuladas para optimização da função (Sinnott *et al*, 2005).

Após definir o objectivo da optimização a análise das variáveis independentes do processo deve ser minuciosa, garantindo a selecção das que poderão afectar, efectivamente, o objectivo.

Deste modo procura-se uma solução óptima (conjunto de variáveis do processo), que simultaneamente satisfaça as restrições do processo e que permita obter um valor óptimo para a função objectivo (Edgar *et al*, 2001).

Outros autores, revelam a mesma metodologia, em termos de etapas, diferenciando-se na extensão de cada passo numa optimização, sendo alguns mais superficiais do que outros. Por exemplo, segundo Seider *et al*, uma optimização de um processo químico é mais específica, isto é, considera que o estudo dos passos que compõem o processo em si, é apropriado para uma eventual optimização, pois permite o ajuste dos parâmetros *chave*, melhorando o desempenho.

Neste contexto a formulação, geral, para um dado problema requer a análise de certos pontos, entre os quais:

- Determinar o conjunto de n variáveis, N_{var} ;
- Seleccionar apropriadamente os parâmetros decisivos do conjunto anterior;
- Estabelecer a função objectivo;
- Designar as restrições, quer de igualdade quer de não igualdade;
- Admitir as gamas de trabalho para todas ou algumas das variáveis, do conjunto (Seider *et al*, 2004).

De um forma geral num dado projecto a otimizar existe um certo número de variáveis que o utilizador deve especificar para definir o problema e que devem ser manipuladas na procura da melhor solução. No âmbito de avaliar as variáveis que expressam a função objectivo, efectua-se uma análise aos graus de liberdade que permite verificar se o modelo de optimização é simples ou multivariável (Sinnott *et al*, 2005).

Geralmente existem três tipos de problemas, quando se resolvem equações, de um ponto de vista puramente matemático. O primeiro é relativo a um problema completamente especificado, isto é, quando o número de equações, N_{eq} , a resolver equivale ao número de variáveis, N_{var} . O problema neste caso reside nas várias soluções possíveis, o que se torna um desafio na maior parte dos casos para encontrar uma solução que satisfaça o óptimo. O segundo caso é usual nos processos experimentais e unidades processuais, onde N_{eq} excede o N_{var} , o que torna o problema sobre especificado. Este acontecimento pode ser por exemplo originado por valores de caudais medidos, que se encontram associados a erros de leitura, e podem não satisfazer as equações de balanço material. O outro caso prende-se a um problema que não se encontra totalmente especificado, ou seja, o número de equações é inferior ao das variáveis. Neste caso utiliza-se a optimização, onde a diferença entre o número de variáveis e de equações equivale ao número de variáveis de decisão, N_D . As variáveis de decisão são as que são iterativamente alteradas até atingir uma solução óptima para a função objectivo. (Seider *et al*, 2004).

No caso de um simulador do tipo sequencial modular, o número de graus de liberdade de um dado sistema equivale ao número de especificações cedido pelo utilizador.

Definido o número de graus de liberdade e conseqüentemente as variáveis que serão alteradas ou manipuladas para a procura do óptimo da função objectivo, o método de procura do óptimo mediante as restrições do problema é uma etapa delicada, e que geralmente se apoia numa ferramenta computacional.

Neste contexto, Seider *et al*, afirmam que a forma mais eficaz de melhorar uma dada função objectivo é por simulação repetida, ou seja, atribuem-se valores para as variáveis e completa-se a simulação e, seguidamente utilizando uma estratégia considerada

sistemática, ajustam-se as variáveis e repete-se a simulação. Note-se que este tipo de simulação repetida é realizada por um método estocástico, pois a atribuição de valores é de certa forma aleatória.

Para conhecer a função objectivo geralmente, antes de aplicar um método de optimização, efectua-se uma análise de sensibilidade nos simuladores de processos, onde de acordo com a gama e incremento de uma dada variável se verifica a sua influência sobre a resposta a analisar. Apesar da informação obtida numa análise de sensibilidade, esta consome muito tempo e pode gerar dados excessivos, de acordo com os parâmetros estabelecidos, como a gama e incremento da variável.

Uma estratégia alternativa, geralmente mais eficiente, é utilizar a optimização disponível no simulador, aquando a sua utilização, no sentido de ajustar determinadas variáveis. Todavia, no caso de vários ciclos iterativos, também esta alternativa pode ocupar tempo em demasia para convergir para o óptimo do problema, pois determina o óptimo para cada iteração realizada, tornando-se um processo extensivo. Note-se que um ciclo iterativo é um método de repetição, isto é executa um dado problema para um valor inicial e final de uma dada variável, guardando o resultado e, recomeça novamente o cálculo do problema, incrementando a variável, até ultrapassar o valor final outrora guardado. Este método tem como objectivo alcançar um valor final pretendido, alterando o valor inicial da variável.

Segundo Biegler *et al*, para flowsheets complexos, o método de ultrapassar estas ineficácias, é ocorrer apenas a um ciclo iterativo antes de qualquer ajuste às variáveis, sendo a estratégia referida como *infeasible path algorithms*. Previamente à implementação desta estratégia, a procura preliminar do óptimo alterando as variáveis a manipular, por vezes ao acaso, auxilia uma maior susceptibilidade ao processo (Biegler *et al*, 2002).

Como referido anteriormente, o objectivo de um problema pode ser minimizar os custos, no sentido de obter benefícios económicos. Neste caso, Douglas sugere que se identifique as variáveis que possam minimizar os custos e que garantam uma diminuição no custo do produto final.

Esta análise pondera os custos de operação, de manutenção do equipamento envolvido e de um possível investimento, que muitas vezes têm por base uma estimativa, por ausência de informação (Douglas, 1988). Uma forma de estimar o capital investido é determinar os custos directos e indirectos de um dado projecto, onde os directos compreendem o equipamento e sua instalação, a instrumentação e controle, as tubagens, os serviços auxiliares e edifícios. Os custos indirectos representam as despesas legais e de construção, as contingências e a engenharia e supervisão do processo produtivo. Geralmente, para o cálculo destes últimos custos, recorrem-se a factores, que representam uma percentagem dos custos directos.

Usualmente, a etapa inicial para o cálculo dos custos directos é a determinação do custo actual do equipamento envolvido (para um posterior cálculo do capital fixo de investimento, através de uma factor de custo), tendo em conta uma actualização anual e, este calcula-se a partir da expressão (1.1).

$$\text{Custo}_{\text{actual}} = \text{Custo}_{\text{original}} \times \frac{\text{Índice de custo}_{\text{actual}}}{\text{Índice de custo}_{\text{original}}} \quad (1.1)$$

Os índices de custo actual e original (Índice de custo_{actual} e Índice de custo_{original}) devem ser relativos ao ano de aquisição do equipamento e da actualidade, respectivamente e encontram-se disponíveis nas diversas edições das *Chemicals Engineering*.

O custo relativo às restantes parcelas dos custos directos, à excepção dos edificios, podem ser estimados e retirados do Peters *et al*, tendo em conta o equipamento e a referida actualização reportado ao ano actual do projecto (Peters *et al*, 2003).

Seguidamente à determinação do capital investido, os custos de funcionamento da instalação devem ser considerados, e também são divididos em duas classes, os custos fixos (manutenção, custos de laboratório, mão de obra da laboração, entre outros), que são independentes da produção, e os custos variáveis que já dependem da produção (matérias-

primas, materiais diversos, utilidades industriais, entre outros) (Coulson *et al*, 1989; Peters *et al*, 2003).

Quanto aos gastos relativos a uma dada matéria-prima, estes baseiam-se no consumo e custo unitário de compra da mesma, de acordo com a expressão (1.2).

$$\text{Custo}_{MP} = \text{Consumo}_{MP} \times \text{Custo unitário}_{\text{compra,MP}} \quad (1.2)$$

Normalmente para comparação entre o momento inicial e o final (após optimização), determina-se o custo de produção do produto final, pois este tem conta o gasto anual por unidade de produto. Este custo é calculado recorrendo à expressão (1.3).

$$\text{Custo produção de produto} = \frac{\text{Custo anual de produção}}{\text{Volume de produção anual}} \left[\frac{\text{€}}{\text{kg}} \right] \quad (1.3)$$

Além dos custos associados a um processo, como anteriormente referidos, é importante determinar as vendas do produto em causa, possibilitando uma posterior análise económica do projecto. As vendas do produto determinam-se através da expressão (1.4).

$$\text{Vendas} = \text{Preço de venda} \left[\frac{\text{€}}{\text{kg}} \right] \times \text{Quantidade de produto} [\text{kg}] \quad [\text{€}] \quad (1.4)$$

Após a determinação de todos os custos de uma unidade, deve-se efectuar uma análise de rentabilidade, no intuito de validar o óptimo e verificar se a unidade optimizada é rentável. Esta análise de rentabilidade não foi discutida neste relatório, mas para maior pormenorização consultar Peters *et al*, 2003.

Sendo assim, verifica-se que num sistema processual, diversas decisões devem ser efectuadas em prol de uma melhoria contínua. Nesta óptica, o equipamento em causa deve ser analisado mediante a sua configuração e dimensão e as condições operatórias, têm de ser decididas com base num processo modelo, já avaliado (Bernardo *et al*, 2001).

Relembrando, o processo em estudo é o de produção de p-xileno e que este contém três principais tipos de equipamentos, que se apoiam na destilação, na adsorção selectiva e na isomerização. Posteriormente a optimização para cada um dos processos é abordada nos subseqüentes sub-capítulos 1.4.1, 1.4.2 e 1.4.3, respectivamente.

1.4.1 Optimização de uma coluna de destilação

O processo de destilação baseia-se na separação de um líquido volátil de um não volátil ou, o mais frequente é a separação de dois ou mais componentes líquidos com diferentes volatilidades (Young, 1922). Devido à diferença de volatilidades ou pontos de ebulição, o vapor é rico nos compostos leves e o líquido rico nos componentes pesados. Geralmente uma parte de condensado retorna à coluna e é misturado com o vapor gerado na mesma, e designa-se por refluxo.

Diferentes estruturas, como pratos ou enchimentos são utilizados para promover um maior contacto entre a fase líquida e gasosa, para aumentar a transferência de massa. O processo de destilação pode ser contínuo, por partidas ou semi-contínuo, perante o mais vantajoso para a mistura a separar.

A destilação é a técnica de separação de misturas líquidas menos dispendiosa, de um modo geral. Contudo quando as volatilidades de dois componentes com próximos pontos de ebulição se aproximam de 1,1, nesse caso a destilação é custosa (Douglas, 1988 e Mujtaba, 2004).

Decerto que o equipamento envolvido numa destilação convencional será diferente de uma complexa, no entanto refere-se que a coluna de destilação, de pratos ou de enchimento, é geralmente equipada com um reebulidor e condensador. O tipo de coluna interna afecta apenas o contacto entre a fase gasosa e líquida, influenciando assim na transferência de massa, porém como esta característica não deve ser alterada, neste caso em particular, não se vai dar ênfase a este parâmetro (Tham, 1997).

De uma forma simplista, a análise recai sobre parâmetros que alterem a energia envolvida e aumentem a eficiência do produto pretendido, e não sobre o design da própria coluna.

Sendo assim, Nakaiwa *et al*, referem a importância de reduzir o consumo energético nas colunas de destilação, utilizando para o efeito a integração de energia. Deste modo, avaliam a coluna de destilação com integração de energia ideal, variando alguns parâmetros, entre os quais: a diferença de pressão entre a zona rectificante e as secções de stripping; o calor transferido à alimentação; influência do caudal, composição e local de entrada da alimentação à coluna; número de andares e a existência de um condensador e reebulidor (Nakaiwa *et al*, 2001).

Também Grossman *et al*, no sentido de otimizar o design e processo das colunas de destilação, revelam a necessidade de seleccionar o número de andares e a localização da alimentação, assim como as condições de operação que minimizem o investimento total e o custo de operação e, para colunas simples e singulares aplicam dois tipos de modelos, o *MINLP* (Mixed Integer Nonlinear Programs) e *GDP* (General Disjunctive Programming). Deste modo, Grossman e outros referenciam os modelos que utilizam andar por andar para otimizar colunas não só simples mas também com complexidade, e verificam que apesar de grande dificuldade é possível resolver computacionalmente, com eficiência, os problemas de destilação (Grossman *et al*, 2005).

Porém o pretendido é uma optimização rigorosa a nível global, isto é, a nível do processo por inteiro, e tal é efectuado por Gómez-Castro, implementando o algoritmo genético como ferramenta computacional de optimização (Gómez-Castro *et al*, 2008). Contudo e apesar de estudos terem decorrido, no sentido de melhorar o funcionamento de uma dada coluna de destilação, seleccionando os factores principais, o principal problema na optimização será a sua gama de variação.

Neste contexto, variados autores revelam que a gama dos parâmetros deve ser efectuada tendo em conta a variação que a mesma causa na função objectivo, isto é, estabelece-se primeiramente uma gama pretendida para o objectivo e de seguida calcula-se a escala das variáveis escolhidas, de acordo com o desvio pré estabelecido do objecto de optimização.

Seider *et al*, referem que o método de procura pela gama de variação da função objectivo, designado por secção de ouro, determina a solução óptima para um dado intervalo pré definido, porém para se aplicar o método a função tem de ser contínua, e apenas com uma variável a manipular.

Estudaram ainda uma outra hipótese, para casos com duas ou mais variáveis, e verificaram que durante a construção de uma simulação envolvendo balanços materiais e energéticos, etc., para a dada unidade processual, uma análise do número de graus de liberdade deve ser efectuada (Seider *et al*, 2004).

1.4.2 Optimização de um leito móvel simulado – Parex

O processo denominado como Parex, como referido anteriormente é um método de separação inovativo, que se baseia na adsorção selectiva para a recuperação de paraxileno (1,4-dimetilbenzeno) de uma mistura de isómeros aromáticos C_8 (consistindo em etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno) (Kurup e tal, 2005).

Idêntico a um leito simulado móvel, a unidade Parex consiste num conjunto de colunas interligadas em série, onde o caudal de sólido (dessorvente) e de líquido (alimentação) estão em contracorrente, alternando periodicamente a entrada de alimentação (Minceva e Rodrigues).

Esta tecnologia é primordialmente utilizada quando se pretende recuperar produtos de alto valor agregado, com baixos valores de separação, e ainda em separações onde o custo e durabilidade do adsorvente afectam fortemente a viabilidade económica do processo (Borges da Silva, Souza e Souza, 2001).

Diversos autores estudaram o processo de adsorção selectiva, no sentido de otimizar o seu processo, variando parâmetros ajustáveis e averiguando a sua influência sobre a separação dos compostos pretendidos.

Da bibliografia consultada, o modelo de adsorção adoptado é o de Langmuir, e de acordo com Minceva, este apresenta valores satisfatórios quanto a representar os dados de equilíbrio do xileno.

Kurup *et al* estudaram a influência da configuração e comprimento da coluna e o número de colunas e, maximizaram simultaneamente a pureza e recuperação de p-xileno, aplicando para o efeito uma optimização multiobjectivo, determinando o conjunto de Pareto. Neste caso o adsorvente e dessorvente utilizados foram o Potássio-Y-zeólito e o p-dietilbenzeno, respectivamente. No documento referido, a pureza máxima alcançada foi de 99,12%, para uma recuperação efectiva de 98,7%, em comparação a 98,6% e 98,7%, respectivamente, aquando o aumento do número de colunas de 24 a 28. No entanto constataram que 24 colunas seriam o número óptimo.

A informação referente à optimização do Parex, é sem dúvida contraditória, pois Minceva e Rodrigues consideram que é vantajoso trabalhar com uma recuperação de p-xileno de 90%, pois na gama de 90% a 98%, quanto maior a recuperação, menor a produtividade e maior o consumo de dessorvente.

É de interesse referir que a recuperação não é de todo o factor mais importante, dado que o p-xileno perdido no refinado é reciclado no processo, circulando para o reactor de isomerização, o Isomar, antes de entrar novamente no Parex, através da corrente de alimentação.

As condições de operação mais comumente alteradas ou testadas para uma melhoria no processo de adsorção selectiva são o tipo de adsorvente, como o Potássio modificado Y-zeólito (Kurup *et al*, 2005) e o Bário modificado Faujasite (Minceva e Rodrigues) e ainda ocorrem estudos para aplicar o ZSM-5 (Takaishi *et al*, 1998); o tempo de troca (duração de tempo de uma dada posição da válvula rotativa), que segundo Minceva deve ser menor cerca de 4% e superior cerca de 2,6% relativamente às condições de operação do Parex; a configuração da coluna (como o número de colunas, comprimento e diâmetros, entre outras condições) e volumes de recolha.

De acordo com Kurup *et al*, existem três métodos capazes de simular o processo Parex, com bons resultados e estes, encontram-se presentes na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 – Comparação dos resultados obtidos de recuperação, pureza de p-xileno e tempo de CPU, aplicando para optimização do Parex o MOL, o OCFE e o gPROMS*

Método	Recuperação (%)	Pureza (%)	CPU tempo (min)	Plataforma
Método das Linhas, MOL	98,16	98,96	18,5	Cray J916
Ortogonal colocação em elementos finitos, OCFE	98,29	99,51	1,2	Cray J916
General process modelling system, gPROMS	98,20	99,78	510	Pentium III

*Adaptado de Kurup *et al*, 1998.

Da Tabela 1.4 verifica-se que o gPROMS é o método mais moroso, mas o que alcança uma maior pureza de p-xileno. Quanto à recuperação de p-xileno o OCFE recupera 98,29, com um baixo tempo, equivalente a 1,2min.

Em suma, todos os métodos testados possibilitam uma recuperação de p-xileno superior a 80%, contudo a pureza só atinge valores superiores a 99,5% utilizando o método OCFE e gPROMS.

1.4.3 Otimização de um reactor de isomerização – *Isomar* –

Como referido anteriormente, o *Isomar* juntamente com o *Parex*, forma um ciclo, capaz de aumentar a produtividade do paraxileno. O *Isomar* não é mais do que um reactor de isomerização, que ao converter os isómeros de xilenos em paraxileno, de uma alimentação quase isenta de p-xileno, maximiza a sua recuperação. Para tal conversão, certas condições de operação devem ser atendidas, como a existência de um catalisador capaz de restabelecer, rapidamente, uma distribuição equilibrada dos isómeros do xileno.

Porém a selecção apropriada para o tipo de catálise na isomerização depende da configuração dos aromáticos, da composição da alimentação e do produto requerido.

Neste âmbito, torna-se importante uma análise aos catalisadores mais empregados e suas condições de operação de forma a reter o essencial e necessário para um bom funcionamento deste sistema, *Isomar*.

Hoje em dia, o ZSM-5 é um zeólito muito importante na isomerização, sendo mais económico, operando a baixas pressões, tanto em fase líquida ou gasosa, necessitando ainda de menor ou igual quantidade de hidrogénio e menor taxa de reciclo, quando comparado a um catalisador metálico nobre. No entanto, e apesar de apresentar várias vantagens, ao invés de isomerizar o EB, transforma-o em benzeno (Reuben, 2004; McKetta, 1993).

Akpolat e Gunduz, testaram a isomerização em ZSM-5, variando a alimentação, temperatura e tempo de reacção. Constataram que a conversão de p-xileno aumentava com a temperatura, porém diminua a selectividade e, que quanto maior o tempo de reacção menor a conversão atingida. Referem ainda os bons resultados alcançados pelo uso deste catalisador e que o facto de não ter ocorrido em qualquer altura a desactivação da actividade catalítica do ZSM-5.

Takaishi *et al* investigaram a mudança de fase do ZSM-5 pelo p-xileno e afirmam que aumentando a pressão de p-xileno a 300K, o catalisador muda de fase e ocorre uma adsorção de maior número de moléculas.

Segundo Reuben *et al*, vários autores referem que o uso de aluminossilicatos permite a isomerização do Etilbenzeno (EB) convertendo em xilenos, evitando a desalquilação, aumentando assim, a quantidade produzida de paraxileno.

Neste contexto, Lee *et al*, pesquisaram uma isomerização em catálise ácida com um zeólito natural modificado com ião metálico. Após a sua activação numa atmosfera de azoto, a temperaturas superiores a 623K por 2h, variaram o tempo e a temperatura de reacção, com os xilenos. Aferiram que um aumento no tempo de reacção implica a diminuição quer da conversão de o-xileno em p-xileno quer da selectividade do p-xileno. Um incremento da temperatura é referido como um factor de acréscimo na conversão mas também como uma decréscimo na actividade catalítica do catalisador. Verificaram que quanto maior o tamanho do ião metálico, maior a selectividade do p-xileno, e que a acidez se relaciona com a actividade catalítica do zeólito.

A tentativa de utilizar membranas zeólitas de MFI, foi ensaiada por Dyk *et al*, que pretendiam demonstrar o uso de um extractor catalítico para testar a selectividade da isomerização de metaxileno em paraxileno.

Após o pré-tratamento à membrana, semelhante aos zeólitos, neste caso a 673K em azoto durante 4h, variaram a temperatura de reacção e compararam os resultados de um reactor de leito fixo convencional com o reactor catalítico de membrana (CMR).

Concluíram que o aumento ou diminuição de temperatura, relativamente ao padrão de 450K, diminui a permeância e que a selectividade do p-xileno pode atingir os 100% à mesma temperatura.

Além dos estudos singulares, publicados, na tentativa de descobrir um novo catalisador de melhores características dos que os já existentes, existem certos

catalisadores que por serem patenteados não publicam os estudos efectuados. Como exemplo de falta de caracterização do catalisador, temos a UOP, que possui vários catalisadores como o I-9, I-100 e I-210, apresentando rendimentos de 65%, 76,5% e 91%, respectivamente, considerados bons catalisadores pelos seus altos rendimentos e que promovem a produção de paraxileno. Enquanto que o catalisador I-9 converte o EB em isómeros de xilenos, o catalisador I-100 realiza a desalquilação do EB convertendo-o em benzeno (Meyers, 1997; Meyers, 2004 e Smith, 1999).

Posteriormente, pela sua associação com a optimização de um processo, aborda-se o planeamento experimental no sub-capítulo 1.5

1.5 Planeamento experimental

O planeamento experimental é associado a uma optimização aquando um elevado número de variáveis de decisão, visto que permite reduzir o número de factores a variar aquando a optimização, e determinar quais os parâmetros com significado estatístico sobre uma resposta.

Por planeamento factorial entende-se um estudo completo de todas as combinações possíveis aos níveis dos factores a investigar. Este é mais eficiente quando a um conjunto de várias experiências se encontra ligado um estudo de efeitos de dois ou mais factores.

Um nível de um factor não é mais do que o valor que ele toma numa dada experiência, e geralmente por conveniência ocorre a codificação dos factores, para que ao maior e menor valor do factor sejam atribuídos os valores +1 e -1, respectivamente. Esta conversão baseia-se na aplicação da expressão (1.5).

$$x_i = \frac{X_i - \bar{X}}{\Delta X / 2} \quad (1.5)$$

Onde:

x_i – Valor do factor após codificação;

X_i – Valor do factor expresso em unidades de medição correntes;

$\bar{X}, \Delta X$ – média e amplitude dos valores de X para os dois níveis considerados, expressa em unidades de medição correntes;

Quando as variáveis em questão apenas possuem dois níveis para o estudo do efeito das mesmas sobre a resposta, normalmente utiliza-se um planeamento factorial do tipo 2^k , onde k representa o número de variáveis. Para um plano do tipo 2^k , o modelo completo deve conter $2^k - 1$ efeitos, e pode ser de replicação nula, dupla ou afim. Neste caso é assumida uma resposta linear na gama dos níveis dos factores correspondentes.

Quando a alteração do nível de um factor provoca uma mudança na resposta, define-se como efeito principal. Em certas experiências pode-se constatar que a diferença da resposta entre dois níveis de um factor não é a mesma que em todos os níveis dos restantes factores, e a isto se designa de interacção.

Dado que as interacções demonstram o impacto de um factor sobre outro, aquando a modificação do nível e, podem aumentar ou diminuir os efeitos principais, a prévia avaliação destas em detrimento dos efeitos principais é extremamente importante. Geralmente quer os efeitos quer as interacções são ilustrados através de gráficos em ordem à média da resposta.

A utilização de uma ferramenta computacional, quando possível, por ser uma forma mais ágil e eficaz de analisar e interpretar os resultados mediante os gráficos anteriormente referidos é recomendada. Neste âmbito o Minitab15, programa estatístico, um auxiliar do planeamento factorial completo, foi o aplicado no decorrer do trabalho.

Neste caso para a análise das significâncias dos efeitos e interacções, pode-se originar um dos seguintes três gráficos, o normal dos efeitos, o meio normal dos efeitos e o de Pareto.

O tipo de gráfico empregado foi o normal dos efeitos, que não é mais que um gráfico em ordem à probabilidade normal, onde enquanto os efeitos não significantes são normalmente distribuídos, com uma média nula e tendem a coincidir com a linha recta, os efeitos significantes possuem uma média não nula e não coincidem com a dada linha.

Após a avaliação dos efeitos é necessário uma validação do modelo, por uma análise residual.

Esta análise residual é aplicada mediante gráficos, também elaborados pelo Minitab15, como por exemplo o gráfico de probabilidade normal em função do resíduo. Neste gráfico se os pontos se apresentarem junto da linha de probabilidade normal, isto é, se o quadrado do somatório dos resíduos for pequeno, então pode-se concluir que o gráfico é satisfatório e por tal não há razões para suspeitar sobre a validade do modelo e consequentemente das conclusões sobre os efeitos e interacções. Contudo, no planeamento factorial do tipo 2^k , conforme o número de factores aumenta também o número requerido de ensaios para um plano deste tipo aumenta, e por vezes não está ao alcance da maior parte dos investigadores, realizar um elevado número de ensaios. Esta é a principal desvantagem do planeamento factorial completo, pois um elevado número de ensaios influi sobre a economia e eficiência da experiência. Uma alternativa ao elevado número de ensaios é a aplicação de um planeamento experimental fraccionado.

Num planeamento fraccionado de dois níveis, é possível realizar-se uma fracção do plano factorial completo, assumindo-se que certas interacções de elevadas ordens podem ser admitidas como insignificantes e assim apenas se obtêm informações relativas a efeitos principais e interacções de baixas ordens.

O principal intuito ao utilizar um plano fraccionado é identificar quantos factores, se existir algum, com grandes efeitos sobre a resposta. Usualmente este tipo de planeamento designa-se de plano *Screening* ou de crivagem, e é efectuado na fase inicial de um projecto onde é mais provável que os factores considerados tenham pouco ou nenhum efeito sobre a resposta, em termos estatísticos. Obviamente que os factores identificados como importantes são posteriormente investigados de uma forma mais pormenorizada, utilizando por exemplo o planeamento factorial completo do tipo 2^k (Montgomery, 2001).

Um plano com 2^{k-p} ensaios é denominado de uma fracção de $1/2^p$ do plano completo factorial 2^k . O tipo de fracção a utilizar é implícito ao número de factores e ao número de ensaios pretendidos, isto é, quanto maior o número de factores, k , menor será a fracção do plano completo. Os planos factoriais fraccionados mais usuais, do tipo 2^{k-p} , são os denominados de meia fracção, fracção IV e fracção III.

Geralmente, em experiências relacionadas com a indústria o tipo de plano a empregar é o denominado de tipo III. Neste a investigação baseia-se em $k=N-1$ factores, em apenas N ensaios, onde N é múltiplo de quatro, o que diminui o número de ensaios aquando a comparação com o plano completo.

De forma a sintetizar os planos factoriais, apresenta-se a Tabela 1.5.

Tabela 1.5 – Variação do número de ensaios perante um dado número de factores para os planos factorial completo e factorial fraccionado do tipo 2^{k-p} (Montgomery, 2001)

Tipo de plano	Número de ensaios			
	4	8	16	32
Factorial completo	2	3	4	5
Meia fracção	3	4	5	6
Tipo IV	---	4	6-8	7-16
Tipo III	3	5-7	9-15	17-31

Como referido outrora o tipo de plano mais aplicado na indústria é o III, e neste tipo insere-se o planeamento Plackett Burman.

Para planos deste tipo com N= 8, 12, 16, 20 a linha inicial de sinais mais e menos, para posterior construção da matriz, apresenta-se na Tabela 1.6.

Tabela 1.6 – Sinais da primeira linha da matriz do plano Plackett Burman, para 7, 11, 15 e 19 variáveis (Montgomery, 2001)

k	N	Sinais da primeira linha da matriz
7	8	+ + + - + - -
11	12	+ + - + + + - - - + -
15	16	+ + + + - + - + + - - + - - -
19	20	+ + - - + + + + - + - + - - - - + + - -

De salientar que o número de variáveis pode ser inferior, isto é, para um plano com apenas 8 variáveis pode-se utilizar o plano com N=12 e assume-se que as restantes variáveis são factores fictícios. Contudo os planos com N=12, 20 são planos não geométricos e portanto a sua utilização deve ser, quando possível, evitada (Montgomery, 2001). A construção da matriz é aplicar os sinais da tabela anterior à primeira linha e os das restantes linhas são obtidos pela deslocação dos da linha anterior uma coluna para a direita, à excepção da última linha, onde todos os sinais devem ser negativos (Lopes, 2004).

Mediante a elaboração da matriz, completando com a resposta para cada ensaio, realiza-se um teste estatístico. Devido à presente utilização deste método a sua metodologia será descrita posteriormente, iniciando-se com o cálculo dos efeitos.

Os efeitos (E), incluindo os dos factores fictícios, representam o somatório do produto entre o nível do factor, x_i , (+1 ou -1) e a resposta obtida no mesmo, r_i , sendo posteriormente dividido pelo número de sinais positivos presentes nessa coluna, n_+ , e são determinados pela expressão (1.6).

$$E_i = \frac{\sum_{i=1}^n r_i x_i}{n_+} \quad (1.6)$$

Posteriormente ao cálculo dos efeitos, o erro experimental, V_ϵ , é determinado recorrendo à expressão (1.7).

$$V_\epsilon = \frac{\sum_{f=1}^{n_f} E_f^2}{n_f} \quad (1.7)$$

Onde:

E_f – Efeito do factor fictício;

n_f – Número de factores fictícios

No sentido de eliminar os efeitos sem significado estatístico, procede-se a um teste t, comparando o valor de $t_{calculado}$ que é retirado das tabelas de estatística (para um nível de probabilidade e graus de liberdade equivalente ao número de factores fictícios) com o t_{obtido} . Pela expressão (1.8) determina-se o $t_{calculado}$.

$$t_{calculado\ i} = \frac{E_i}{\sqrt{V_\epsilon}} \quad (1.8)$$

Se o t_{obtido} para um dado factor for igual ou superior ao $t_{calculado}$, então esse factor tem efeito significativo sobre a resposta, para o dado intervalo de confiança (Montgomery, 2001 e Lopes, 2004). Como a função distribuição de t-student é simétrica, a sua análise pode ser realizada com o valor absoluto ou não, de acordo com o pretendido. Caso não se analise no valor absoluto, pode-se verificar se a variável em causa influencia negativamente ou positivamente a resposta aquando um t_{obtido} negativo ou positivo, respectivamente (Darani et al, 2003; Kianoosh et al, 2008 e Jamal et al, 2009).

Capítulo 2 - Simulação do processo de produção de paraxileno

Este capítulo abrange as etapas necessárias para a simulação do processo de produção de Paraxileno com as condições actuais, referentes ao ano de 2008, da Refinaria da GALP no Porto. A simulação do processo de produção de p-xileno compreende três colunas de destilação, a T-0303, T-0306 e T-0307.

Na etapa inicial efectuou-se uma recolha de dados relativos ao processo em causa prosseguindo-se um tratamento, que se resume numa organização e selecção de informações relevantes, presente no capítulo 2.1. No capítulo 2.1.1 expõem-se as premissas, referentes a condições do processo e do equipamento envolvido, no capítulo 2.1.2 descrevem-se os equipamentos seleccionados no simulador, e no 2.1.3 as informações inseridas no simulador são discriminadas.

Posteriormente à exposição das informações do processo, vem o capítulo 2.2 referente aos equipamentos seleccionados como adequados no simulador em causa.

No capítulo 2.3 descrevem-se os aspectos básicos do simulador AspenPlus.

Por fim, o capítulo 2.4 abrange os resultados da simulação, os custos de produção e as conclusões gerais obtidas aquando a simulação do processo.

2.1 Informação sobre o processo

A refinaria da Galp, no Porto, disponibilizou informações referentes ao processo, denominado Parex-Isomar. Este processo é a junção de duas unidades, como já referido, a unidade 300 e 400.

Neste conjunto de informação apresentam-se diagramas P&I e de processo, especificações de equipamentos (sendo estes de projecto), dados da carga de xilenos e produção diária, os consumos das fornalhas e ainda os caudais das correntes envolvidas.

Além do referido anteriormente, as composições mássicas diárias das correntes de saída das colunas de destilação, bem como as de entrada no Isomar, do ano de 2008, também foram fornecidas.

Os custos médios do ano de 2008 relativos à matéria-prima e de funcionamento de certos equipamentos também foram proporcionados, para a determinação do custo de operação.

2.1.1 Tratamento de informações

Uma análise individual de cada documento foi efectuada, dando particular importância aos diagramas P&I e do processo, para um posterior enquadramento dos equipamentos.

Após a dada análise, delimitaram-se os caudais e composições mássicas das correntes envolvidas no processo, bem como as condições de operação de cada equipamento. Os dados relevantes foram seleccionados, tendo em conta o programa de simulação utilizado, e os restantes apresentam-se em anexos (Consultar Anexo A e B). Em suma, as informações indispensáveis para a simulação pretendida são as condições de entrada da corrente de alimentação a uma dada coluna e de operação dos equipamentos inerentes ao processo.

Estas informações são as seguintes:

- Caudais de correntes de alimentação e saída de um dado equipamento, assim como as suas composições mássicas;
- Tipo de coluna de destilação, discriminando o número de andares, local de entrada da corrente de alimentação, gradiente de temperatura, queda de pressão e zona e tipo de enchimento;

- Tipo de reebulidores e condensadores e suas condições de operação;
- Classificação dos equipamentos auxiliares, como as bombas, válvulas e permutadores.

Atendendo a inconsistências detectadas nos dados recolhidos, certas condições foram estabelecidas, e estas são apresentadas posteriormente.

2.1.2 Premissas do processo

No decorrer do tratamento de informação, detectaram-se algumas incongruências, e por tal, foram impostas premissas ao processo.

De referir que estas incongruências, relativas a diferentes valores para um mesmo parâmetro, composição de uma dada corrente, caudal de alimentação, entre outros, não permitiam a coerência do processo.

As premissas efectuadas no dado processo foram as seguintes:

- As composições dos produtos de base e de topo para posterior cálculo da corrente de entrada de uma etapa do processo são respectivas ao mês de Abril de 2008, dado a maior produção diária de paraxileno, em toneladas, neste período, independentemente da carga de xilenos. O dia seleccionado foi o 1 de Abril de 2008, onde a produção de paraxileno equivale a $375,499\text{ton}\cdot\text{dia}^{-1}$;
- Assumiram-se como elementos representativos das classes de C_9 +Aromáticos e de Não aromáticos, o Trimetilbenzeno e o N-octano, respectivamente;
- Na ausência de todas as análises pretendidas, medições das fracções mássicas, num dado dia do mês de Abril, no topo ou base da coluna de destilação, considerou-se o dia anterior ou posterior que contivesse a informação requerida, dependendo do caso em questão (informação relevante para caracterizar a corrente de entrada de um processo);
- A alimentação da coluna T-0306 diz respeito a $62,780\text{ton}\cdot\text{h}^{-1}$ e o produto de topo a $15,833\text{ton}\cdot\text{h}^{-1}$, valor relativo, para um funcionamento de 24 horas, à produção de paraxileno no dia 1 de Abril de 2008;
- O produto de topo e base da coluna T-0307 equivalem a 0,139 e $15,694\text{ton}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivamente;
- Os recipientes no processo não se consideraram, necessitando-se apenas de manter a pressão e temperatura que os mesmos manteriam, à saída do condensador de cada coluna de destilação;
- As bombas inseridas no processo são do tipo centrífuga, apesar de algumas se encontrarem acopladas a compressores;
- O caudal de alimentação da coluna T-0303 foi estimado através de balanços materiais e equivale a $201,240\text{ton}\cdot\text{h}^{-1}$;
- O produto de topo e base da coluna T-0303 equivalem a 77,290 e $123,950\text{ton}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivamente;
- Na coluna T-0303 desprezou-se o corte lateral, dado que este não se encontra, presentemente, funcional;

- O permutador E-0306 tem dois tipos de fluidos, o frio originário da coluna T-0307 e o quente proveniente de outro processo, nomeadamente a T-0308, e por tal foi assumido, para simplificação, que este permutador é um aquecedor, visto que o processo do fluido quente não foi avaliado;
- Os calores dos permutadores e condensadores devem ser superiores aos valores de projecto, dado que não se possuem os valores reais de eficiência, assumindo-se que desde o ano de implementação até ao momento a transferência de calor não é ideal, isto é, ocorrem perdas.

Quanto aos caudais assumidos, convém referir que os valores destes são provenientes de um balanço mássico a cada uma das colunas, tendo em conta a informação cedida. Os balanços materiais encontram-se no anexo B.

Outras condições foram adoptadas, respeitantes a equipamentos auxiliares, como pressão de saída de uma bomba, temperatura do fluido quente num permutador, entre outras. Todavia, estas não serão discutidas por uma questão de simplicidade sendo demonstrados os valores assumidos na simulação, no sub-capítulo posterior, isto é, seguidamente demonstram-se quais as informações a utilizar no simulador.

2.1.3 Informação para o simulador

A fase final da recolha de dados consistiu em expor os dados que se utilizariam no AspenPlus. Dado que as informações são extensas, apresentam-se sobretudo na forma de flowsheet's e tabelas, sendo as demais informações apresentadas em anexos, nomeadamente no anexo A, B e C.

Partindo do processo a estudar na produção de paraxileno, existem três colunas envolvidas, T-0303, T-0306 e T-0307.

As condições das colunas de destilação T-0303, T-0306 e T-0307, estão esquematizadas nos diagramas presentes nas figuras 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente. Nestes aparecem as temperaturas, as pressões e caudais mássicos das correntes para a simulação do processo, bem como a queda de pressão e de temperatura da dada coluna (que figuram ao lado superior esquerdo da coluna).

Certas especificações da coluna também são referidas no flowsheet, como o número de andares (na base da coluna), entrada da alimentação e, no caso da coluna T-0303 a saída do produto de topo.

Na coluna T-0303, representada na Figura 2.1, a alimentação (FCOLUNA3) entra acima do 34º andar, e o produto de topo (PROD3) sai no 5º andar. De referir que esta coluna é de refluxo total, por isso a saída do produto de topo se realiza no prato referido anteriormente. O refinado é proveniente do Parex, o produto de base é designado na figura anterior de WF3 e o de topo de PROD3. Este último serve de alimentação ao Isomar. O condensador é o E-0312 e o reebulidor é a fornalha H-0301, que possui uma eficiência de 82,76%.

As condições de operação do condensador e da fornalha da coluna T-0303, nomeadamente o calor transferido, são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Calores associados a E-0312 e H-0301.

Parâmetro	Valor
Q_{E312} (kcal.h ⁻¹)	-12272000
Q_{H301} (kcal.h ⁻¹)	14722330

As composições mássicas das correntes de saída da coluna T-0303 são relativas ao dia 1 de Abril de 2008, porém as análises do produto de base e topo não existem para o dado dia, logo foram assumidas as composições para o dia 2 e 4 de Abril de 2008,

respectivamente. Um balanço mássico foi efectuado obtendo assim a composição da corrente de alimentação, FCOLUNA3, apresentada na seguinte Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Dados das composições mássicas das correntes de entrada e de saída da coluna T-0303.

Componente	Composições mássicas (%)		
	FCOLUNA3	PROD3	WF3
Não Aromáticos	4,59	11,96	---
Benzeno	---	---	---
Tolueno	0,10	0,25	---
Etilbenzeno	6,14	15,98	---
Paraxileno	0,86	2,24	---
Metaxileno	20,19	52,58	---
Ortoxileno	6,53	16,99	---
C ₉ + Aromáticos	0,26	---	0,43
P-dietilbenzeno	61,33	---	99,57

Prosseguindo, as informações referentes à coluna T-0306 são apresentadas, na Figura 2.2, e as restantes nas tabelas 2.4 e 2.5.

Na Figura 2.2, a coluna apresentada é a T-0306 que remove o dessorvente no produto de base (WF6) e origina o destilado (DEST6), que é a alimentação da coluna T-0307. Esta coluna possui 50 andares, e abaixo do 27º andar é efectuada a alimentação, na corrente denominada de FCOLUNA6. O condensador, como no caso anterior, é um aeroarrefecedor, designado de E-0313 e o reebulidor é uma fornalha, H-0302 (com uma eficiência de 83,28%).

Dado a inexistência de dados sobre o condensador e a fornalha na Figura 2.2, de seguida apresenta-se a Tabela 2.3, que contém informações sobre os equipamentos.

Tabela 2.3 – Calores associados a E-0313 e H-0302.

Parâmetro	Valor
Q _{E313} (kcal.h ⁻¹)	-5942000
Q _{H302} (kcal.h ⁻¹)	7192651

Além das condições de operação das fornalhas presentes na Tabela 2-3, é conveniente frisar que o combustível para a queima destas é o fuel óleo e o fuel gás.

O consumo de fuel óleo, como combustível de queima, equivale a 98,8% e 48,3% para a H-0301 e a H-0302, respectivamente. Quanto ao fuel óleo, este representa um consumo de 1,2% e 51,7%, para H-0301 e H-0302, respectivamente, sabendo que a fornalha H-0303 apenas consome este combustível. (Consultar anexo F, onde se apresenta um exemplo de cálculo para a estimativa das percentagens de consumo referidas).

De salientar que o consumo diário de fuel gás e de fuel óleo no dia 1 de Abril de 2008 equivale a 44,939 e 19,574ton, respectivamente. Discriminando o consumo de combustível para as colunas de destilação T-0303 e T-0306, para o dia em questão, vem para o fuel óleo 36,280 e 8,659ton e para o fuel gás um consumo de 0,322 e 7,13ton, respectivamente.

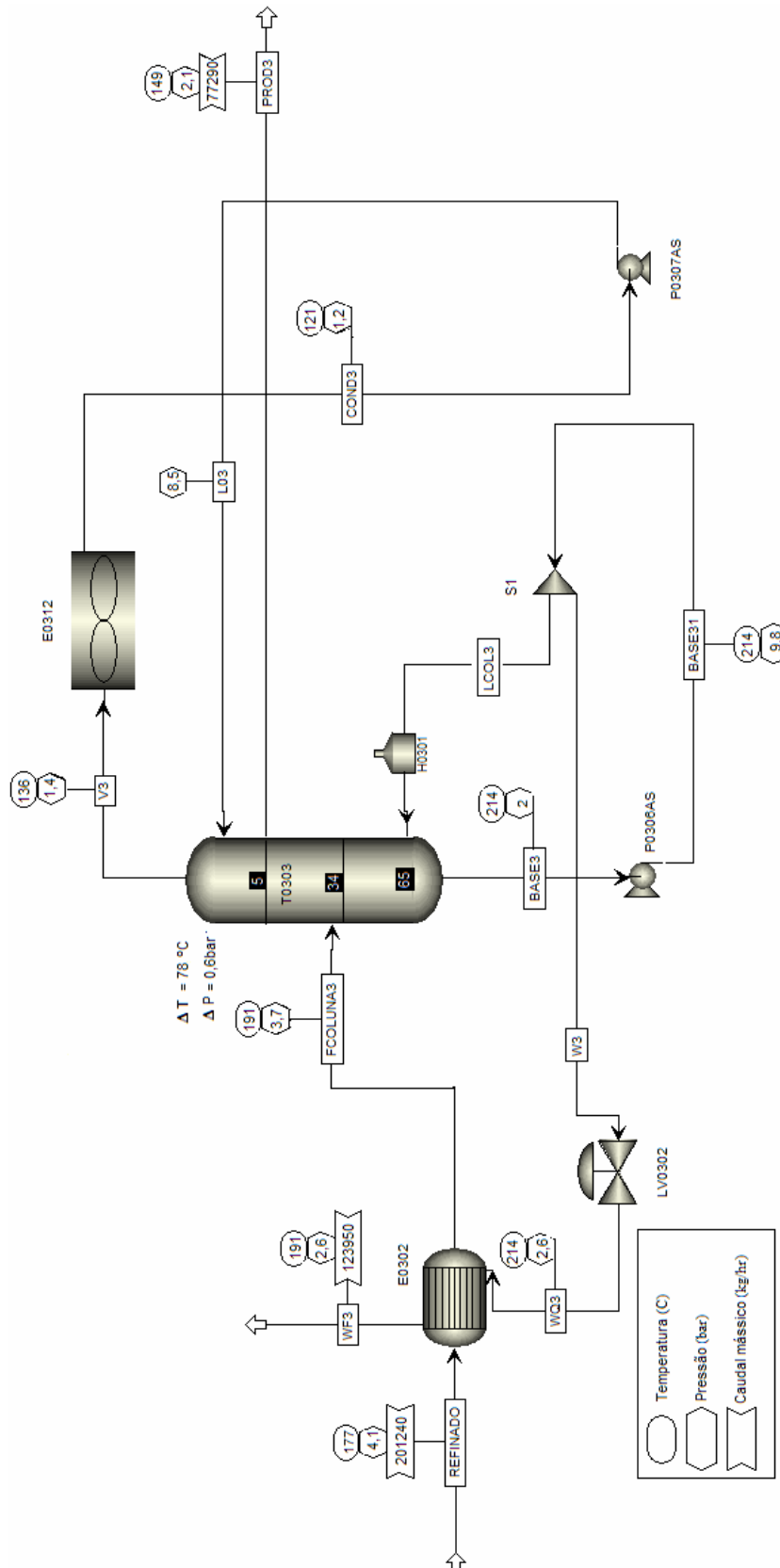


Figura 2.1 – Diagrama do processo de destilação da coluna T-0303, com as condições do ano de 2008 na refinaria da Galp, no Porto.

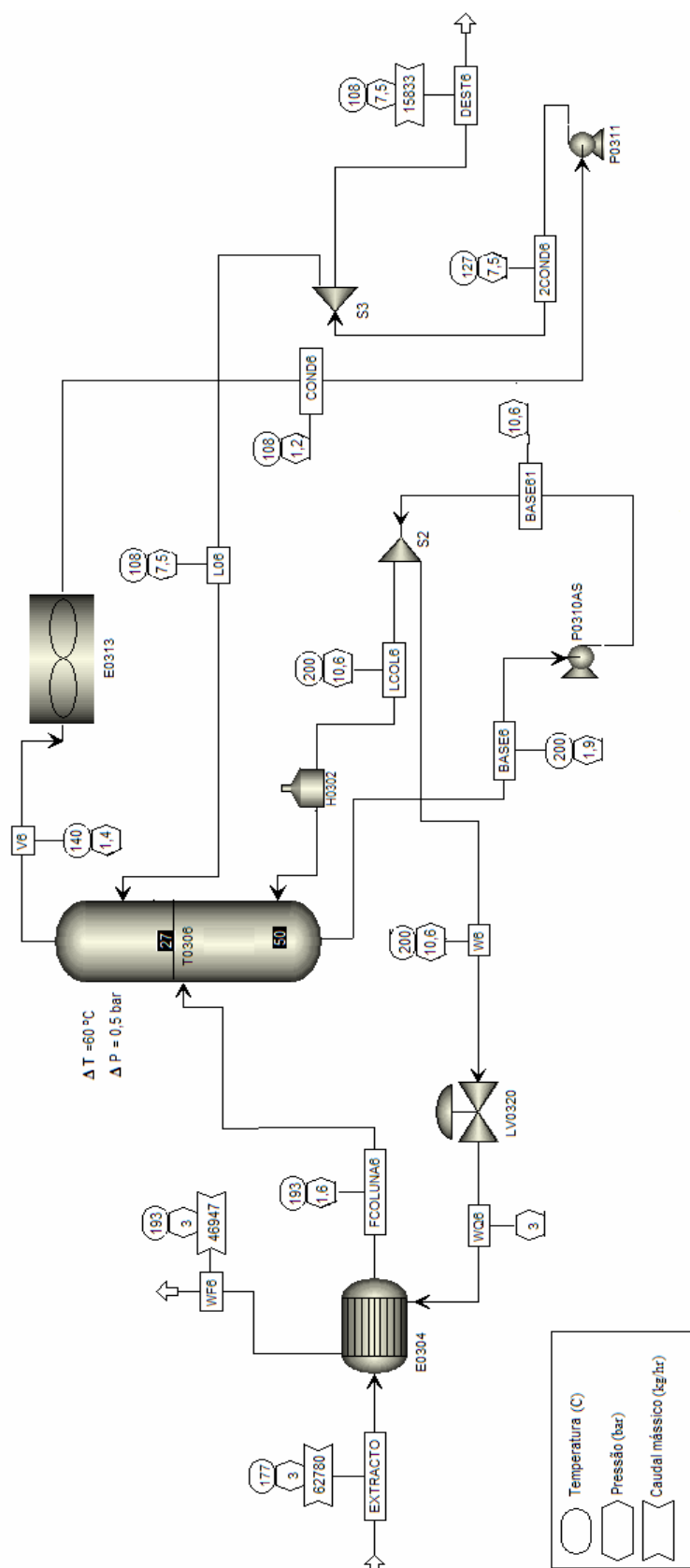


Figura 2.2 – Diagrama do processo de destilação da coluna T-0306, com as condições do ano de 2008 na refinaria da Galp, no Porto.

Face às composições mássicas das correntes de entrada e de saída da coluna de destilação T-0306, estas foram retiradas de dias diferentes, isto é, o produto de topo é relativo ao dia 1 de Abril enquanto o produto de base ao dia 4 de Abril de 2008, sendo a alimentação calculada através das correntes de saída da coluna. As composições mássicas das correntes FCOLUNA 6, DEST6 e WF6 constam na Tabela 2.4, apresentada de seguida.

Tabela 2.4 – Dados das composições mássicas das correntes de entrada e de saída da coluna T-0306.

Componente	Composições mássicas (%)		
	FCOLUNA6	DEST6	WF6
Não Aromáticos	0,005	0,020	---
Benzeno	0,003	0,010	---
Tolueno	0,224	0,890	---
Etilbenzeno	0,038	0,150	---
Paraxileno	24,91	98,78	---
Metaxileno	0,028	0,110	---
Ortoxileno	0,010	0,040	---
C ₉ + Aromáticos	0,26	---	0,35
P-dietilbenzeno	74,52	---	99,65

Posteriormente, na Figura 2.3 apresenta-se o flowsheet da coluna de purificação do paraxileno, T-0307. Neste a alimentação, corrente FCOLUNA7, entra na coluna acima do 21º andar, possuindo no total 60 andares. A corrente FCOLUNA7 é o destilado da coluna T-0306, DEST6, que é pré aquecida no permutador de carcaça e tubos, E0310, com o produto de base quente, WQ7. Esta coluna apresenta uma particularidade, dado ser de enchimento, e possui três zonas de enchimento. A primeira zona respeita os primeiros 20 andares, a segunda do 21º ao 40º andar e a terceira do até ao 60º andar (Tendo em conta que o primeiro andar é relativo ao topo da coluna). Todas as zonas possuem um enchimento estruturado da MELLAPAK, comercializado pela Sulzer, que para a primeira e segunda zona é do tipo 210XS e para a terceira do tipo 250XS. As alturas de enchimento das zonas, por ordem de sequência, equivalem a 11,2, 10,7 e 9,8m.

Como no simulador utilizado quer o tipo 250XS quer o tipo 210XS não existem como opção, representaram-se a primeira e segunda zona pelo tipo 170X e a terceira zona pelo tipo 250X.

O produto de base quente WQ7 após pré-aquecer a alimentação no E-0310, denomina-se de WF7 e é de seguida arrefecido no arrefecedor E-0308 com água fria a 30°C, WECOOL. Também o destilado, que por ser principalmente tolueno se denomina de TOLUENQ, é arrefecido de 46 a 33°C no arrefecedor E-0309, utilizando água fria a 30°C, WINCOOL. O produto de topo e de base designam-se por WFINAL7 e DESTILA7, respectivamente. Nesta coluna o reebulidor é composto por dois permutadores, E-0306 e E-0307, que vaporizam uma dada quantidade de líquido que depois retorna à coluna como uma só corrente, após mistura no M1, VCOL7. O tipo de condensador é um aeroarrefecedor que figura no flowsheet como E-0314.

Os dados ausentes no diagrama são exibidos na Tabelas 2.5, para os reebulidores e condensador da coluna T-0307.

Tabela 2.5 – Calores associados a E-0314, E-0306 e E-0307.

Parâmetro	Valor
Q _{E314} (kcal.h ⁻¹)	-1416000
Q _{E306} (kcal.h ⁻¹)	1058400
Q _{E307} (kcal.h ⁻¹)	448560

Além dos dados anteriores, para os permutadores envolvidos no processo, sabe-se o caudal de projecto que circula nos equipamentos de transferência de calor. Estes valores, de projecto, apenas foram aplicados no caso de ausência de dados reais, o que se aplicou aos permutadores E-0306 e E-0307. Consequentemente os valores de caudais apresentados na posterior tabela correspondem a valores de projecto, que não assumem as mesmas condições de composição que as aprovadas, mas que permitem uma estimativa da fracção de líquido de LIQD7 que irá para cada permutador (E-0306 ou E-0307).

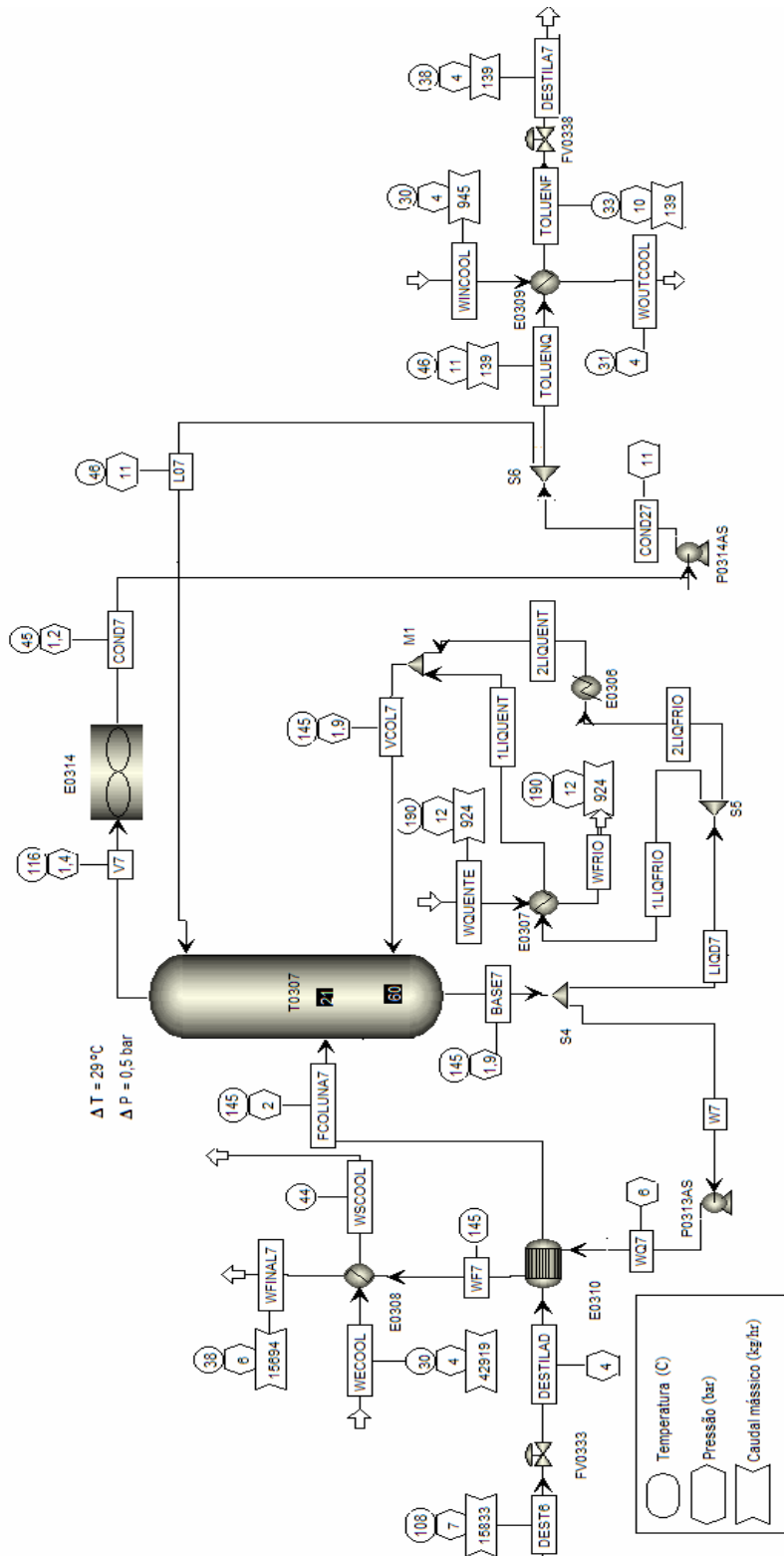


Figura 2.3 - Diagrama do processo de destilação da coluna T-0307, com as condições do ano de 2008 na refinaria da Galp, no Porto.

Tabela 2.6 – Valores do caudal de entrada nos permutadores E-0306 e E-0307.

Permutador	Caudal entrada (kg.h ⁻¹)
E-0306	17368
E-0307	40978

Dado os caudais de entrada apresentados na Tabela 2.6, sabe-se que a fracção da corrente LIQD7, em termos de caudais mássicos, a percorrer o E-0307 é de 0,298, contudo o valor adaptado à simulação foi 0,260, mediante os problemas de convergência. (Consultar valor adoptado para a fracção de 1LIQFRIO na Tabela 2.11)

As composições mássicas quer do produto de topo, DESTILA7, quer do produto de base, WF7 têm como referência o dia 1 de Abril de 2008. Na Tabela 2.7 apresentam-se as composições mássicas das correntes anteriormente referidas bem como a da alimentação, FCOLUNA7, à coluna de destilação T-0307.

Tabela 2.7 – Dados das composições mássicas das correntes de entrada e de saída da coluna T-0307.

Componentes	Composições mássicas (%)		
	FCOLUNA7	DESTILA7	WF7
Não Aromáticos	0,020	1,16	0,008
Benzeno	0,010	0,97	---
Tolueno	0,890	91,02	---
Etilbenzeno	0,150	0,02	0,150
Paraxileno	98,78	6,82	99,69
Metaxileno	0,110	0,01	0,106
Ortoxileno	0,040	---	0,038

Finalizando as informações referentes às colunas de destilação do processo, apresenta-se na Tabela 2.8 o calor cedido dos permutadores existentes nas figuras 2.1, 2.2 e 2.3.

Tabela 2.8 – Calor cedido dos aquecedores/arrefecedores, existentes nos processos de destilação da coluna T-0303, T-0306 e T-0307.

Equipamento	Q (kcal.h ⁻¹)	Inserção no diagrama de processo da coluna de destilação
E-0302	1217160	T-0303
E-0304	829000	T-0306
E-0308	549360	T-0307
E-0309	2772	
E-0310	103320	

Após a apresentação das informações úteis para o simulador, a escolha do equipamento de forma a assemelhar o existente no processo em avaliação é discutida.

2.2 Selecção do equipamento

O equipamento no AspenPlus foi selecto de acordo com as especificações dos mesmos, os resultados gerados e os dados possíveis de inserir nas fichas dos mesmos. Neste contexto, apresentam-se os equipamentos que melhor representam o processo de produção de paraxileno, utilizando para o efeito o AspenPlus:

- As colunas de destilação T-0303, T-0306 e T-0307 foram representadas por coluna simples, do conjunto da *PetroFrac*, pois além de específicas para operações de destilação de petróleo, permitem projectar colunas complexas, incluindo o enchimento, calcular quedas de pressão, integrar uma fornalha à coluna de destilação e não necessitam de estimativas;

- As fornalhas, H-0301 e H-0302, necessitam de uma especificação e a seleccionada foi a taxa de transferência de calor;
- Os aeroarrefecedores igualaram-se aos *Aircoolers*, introduzindo-se a pressão e temperatura de saída;
- Os reebulidores da coluna T-0307, E-0306 e E-0307 são representados por um SIM-HT (aquecedor) e um HEATER (permutador simples com 2 correntes, fria e quente) respectivamente, necessitando de se inserir duas informações. A temperatura de saída e a percentagem de fluido vaporizado no primeiro caso, e para o E-0307 introduz-se a diferença de temperaturas de saída entre o fluido quente e o frio;
- Os permutadores de pré aquecimento das correntes de alimentação às colunas de destilação (E-0302, E-0304 e E-0310) equiparam-se a permutadores do tipo GEN-HT, introduzindo-se a temperatura de saída do fluido frio;
- Os permutadores de arrefecimento (E-0308 e E-0309) foram igualados a permutadores com duas correntes, uma fria e uma quente, do tipo SIM-HT, cedendo como especificação a temperatura de saída do fluido quente;
- As bombas centrífugas equiparam-se às *Pumps*, especificando a pressão de descarga;
- As válvulas existentes no processo assemelharam-se a válvulas do *Type4*, especificando-se a pressão de saída;
- Os separadores e misturadores de correntes equiparam-se a *SPLITTER* e *MIXER*, respectivamente. Apenas o *SPLITTER* necessita de especificação, e introduziu-se a fracção de uma das correntes.

Convém salientar que as especificações, descritas anteriormente para cada equipamento, são necessárias para caracterizar o dado equipamento, e portanto é uma imposição do AspenPlus. Contudo o simulador permite que o utilizador seleccione o tipo de especificações de um dado conjunto, não descurando o número de especificações necessárias para caracterizar um dado equipamento.

Neste contexto, efectua-se de seguida uma análise às especificações possíveis para cada equipamento presente no processo a simular. A análise inicia-se com a coluna de destilação, prossegue para a fornalha, de seguida estudam-se as especificações dos permutadores de calor, bem como das bombas centrífugas, terminando com as válvulas.

A coluna de destilação seleccionada tem diversas especificações, sendo algumas as necessárias para configuração da mesma, não existindo uma possibilidade de escolha neste tipo de informação requerida. Neste sentido, para a configuração de uma coluna de destilação do tipo *PetroFrac*, introduziram-se os seguintes dados:

- a) Número de pratos;
- b) Tipo de condensador e reebulidor.

Para permitir uma futura alteração a nível dos condensadores e reebulidores, configurou-se a coluna como ausente em termos de condensador e reebulidor e que existia uma alimentação externa no topo e base da coluna de destilação.

Os restantes dados a introduzir são relativos ao prato de entrada de cada corrente, à indicação das correntes de saída, e especificação da pressão no topo da coluna.

De salientar que apenas era necessário a pressão no topo da coluna, mas devido aos dados existentes e para permitir uma melhor estimativa inseriu-se também a queda de pressão. Tendo em conta que os perfis de temperaturas das colunas em causa foram fornecidos, os mesmos foram inseridos na ficha de estimativas presente na coluna de destilação no AspenPlus (Os perfis de temperatura encontram-se presentes no anexo A).

Quanto ao equipamento interligado à coluna, nomeadamente a fornalha, esta foi considerada como uma entrada de calor no primeiro prato (na base da coluna), e necessita-se de uma especificação para a classificar, e por tal inseriu-se o calor real associado (assumindo a eficiência da mesma).

Note-se que a fornalha é uma opção da coluna de destilação, anteriormente referida, e possui três especificações possíveis:

- a) Calor da fornalha;
- b) Razão entre o caudal de líquido que retorna acima do prato de alimentação e o caudal de alimentação à fornalha;
- c) Temperatura da fornalha.

Relativamente aos permutadores com mais de duas correntes, como os tipos GEN-HT e SIM-HT, as especificações possíveis são as seguintes:

- a) Temperatura de saída do fluido quente
- b) Diminuição da temperatura de saída do fluido quente
- c) Graus de sobre arrefecimento fluido quente
- d) Diferença entre a temperatura de saída do fluido quente com a de entrada do fluido frio
- e) Fracção vaporizada da corrente de saída do fluido quente
- f) Diferença entre a temperatura de entrada do fluido quente com a de saída do fluido frio
- g) Temperatura de saída do fluido frio
- h) Aumento da temperatura de saída do fluido frio
- i) Graus de sobre aquecimento da corrente de fluido frio
- j) Fracção vaporizada da corrente de saída do fluido frio
- k) Calor trocado entre os fluidos
- l) Aproximação da diferença entre as temperaturas de saída dos fluidos quente e frio

Relativamente aos permutadores de pré aquecimento das correntes de alimentação às colunas de destilação (E-0302, E-0304, E-0310) representados pelos equipamentos GEN-HT e SIM-HT, alguns factores não foram assumidos do conjunto anteriormente referido, seleccionando-se a temperatura de saída do fluido frio como especificação.

No decorrer da simulação diversas especificações foram testadas e averiguou-se que o calor, k), não possibilitava a convergência da simulação.

Um outro problema é que no decorrer da simulação as temperaturas de entrada nos permutadores E-0302 e E-0304 foram constantemente alteradas, para adequação da simulação às condições do processo, e por tal as especificações referentes a uma diferença ou aumento/diminuição de temperaturas como b), d), f), h) e l) não foram consideradas.

Os graus de sobre arrefecimento ou de aquecimento, correspondentes a c) e i), não se consideram dado que não existe um líquido comprimido nem vapor sobreaquecido.

Dado que os permutadores em questão não têm o objectivo de alterar a fase e como as especificações e) e j) não satisfazem este objectivo, não se consideraram.

A opção referente à temperatura de saída do fluido quente, especificação a), não foi seleccionada, mas estimou-se uma aproximação entre a temperatura de entrada e de saída do fluido frio e quente, respectivamente, no valor de 1°C, opção existente na especificação de um permutador GEN-HT e SIM-HT.

Em suma, a temperatura de saída do fluido frio, permitiu simultaneamente alcançar uma convergência da simulação mais rapidamente que as outras especificações.

Quanto aos permutadores de arrefecimento das correntes de saída do processo de destilação na coluna T-0307 (E-0308 e E-0309), recorrendo-se à água de arrefecimento, seleccionou-se a temperatura de saída do fluido quente como especificação. As causas para esta escolha são as mesmas que para os permutadores de pré aquecimento, contudo neste caso, como a corrente do processo era a quente, seleccionou-se esta e não a externa ao processo (água de arrefecimento).

Por fim, o permutador E-0307 possui a especificação referente à aproximação da diferença entre as temperaturas de saída dos fluidos quente e frio.

Esta escolha teve em conta a não convergência ocorrida aquando a selecção de qualquer uma das outras especificações disponíveis. Tal deve-se à temperatura de saída do fluido quente, que deverá ser de 188°C (para ser líquido saturado), e à temperatura de entrada do fluido frio, que depende do funcionamento de coluna T-0307, o que impossibilita por vezes, numa dada simulação, a transferência de calor.

Para evitar estes obstáculos assumiu-se a especificação supra mencionada.

Relativamente ao permutador com duas correntes, do tipo HEATER, como foi representado o E-0306, e também no caso dos Aircoolers (condensadores E-0312, E-0313 e E-0314), necessitam-se de duas especificações, que podem ser duas das seguintes:

- a) Temperatura;
- b) Pressão;
- c) Fracção vaporizada da corrente de saída;
- d) Calor;
- e) Graus de sobreaquecimento;
- f) Graus de sobre arrefecimento;
- g) Correlação dos parâmetros da pressão.

Em ambos os casos a temperatura de saída do permutador foi uma das especificações seleccionadas, dado que foram disponibilizadas as temperaturas reais à entrada e saída dos condensadores.

No caso do E-0306 a temperatura de saída foi assumida, pois o fluido quente não foi considerado, assumindo que o permutador é um aquecedor, permitindo deste modo evitar um aquecimento não exequível na actualidade.

No caso dos Aircoolers a outra especificação é a pressão, pois como não se consideraram os recipientes que se seguiam à condensação, e estes asseguravam uma dada pressão e temperatura à corrente de retorno à coluna de destilação, estas especificações são as mais apropriadas.

Quanto ao permutador E-0306 o outro factor seleccionado foi a fracção de vapor na corrente de saída. Para esta escolha não se consideraram certas opções, e são posteriormente justificadas:

- A pressão não se altera, o que invalida as especificações b) e g);
- O calor não deve ser inserido devido aos cálculos que o AspenPlus tem de realizar e não convergir nos ciclos iterativos iniciais (como anteriormente referido no caso dos permutadores de pré aquecimento);
- Não se forma vapor sobreaquecido ou líquido comprimido, o que invalida as especificações e) e f).

Nas bombas centrífugas também é obrigatório a inserção de uma caracterização da mesma, que pode ser:

- a) Pressão de descarga;
- b) Aumento da pressão;
- c) Razão de pressão (pressão de saída para pressão de entrada);

- d) Potência;
- e) Curva da bomba.

Na simulação efectuada optou-se pela pressão de descarga, dado que todos os parâmetros permitem a determinação da potência, à excepção da alínea d), que determina a pressão de descarga. No entanto não se possuem as curvas das bombas, logo esta especificação não é admitida e, deve-se evitar um cálculo intermédio como o indicado na c), logo este parâmetro também não foi considerado.

Bem como as bombas, as válvulas necessitam de uma especificação e, apesar de serem de controlo assumiu-se para efeito de simulação válvulas cujo objectivo é manter uma pressão. Neste caso apenas existem duas alternativas, ou se especifica a pressão de saída ou a queda de pressão, e optou-se pela pressão de saída.

De salientar que apesar de se considerar que as especificações mencionadas anteriormente são as mais apropriadas para a simulação do processo actual na refinaria da Galp no Porto, não implica que sejam as mais adequadas para uma posterior optimização.

Os permutadores que funcionam como reebulidores da coluna T-0307 foram os mais problemáticos (em questão da convergência) no decorrer da simulação e por tal as especificações seleccionadas tiveram, principalmente, em conta uma convergência da simulação.

No sentido de expor quais os valores dos parâmetros introduzidos em cada equipamento supracitado, apresenta-se o capítulo 2.2.1.

2.2.1 Parâmetros dos equipamentos

De acordo com o equipamento em causa a simular, as especificações necessárias para o classificar variam.

Portanto nas tabelas 2.9, 2.10 e 2.11 as especificações para cada equipamento são discriminadas, para a coluna T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente. No presente caso os valores das especificações não foram pré definidas, isto é, as que se apresentam de seguida são respectivas ao ensaio que possibilitou a maior semelhança entre o processo existente na refinaria em questão e o obtido. Esta situação é posteriormente debatida, aquando a descrição da simulação do processo.

Tabela 2.9 – Parâmetros introduzidos, e seus valores, nos equipamentos da coluna T-0303 no AspenPlus.

Equipamento	Parâmetro introduzido	Valor do (s) parâmetro (s)
T-0303	$N_{\text{pratos}, 3}$	65 Pratos;
	N_{F3}	Entrada acima do 34ºprato;
	$P_{\text{topo}3}$	1,4bar
	$P_{\text{base}3}$	2bar
	$N_{\text{PROD}3}$	5º Prato
	PROD3	$77290\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$
E-0302	T_{F3}	193°C
S1	%W3	0,022385
E-0312	$T_{\text{COND}3}$	112°C
	$P_{\text{COND}3}$	1,2bar
H-0301	Q_{H301}	$14722330\text{kcal}\cdot\text{h}^{-1}$
P0306A/S	$P_{\text{BASE}31}$	9,8bar
LV0302	P_{WQ3}	2,6bar
P0307A/S	P_{L03}	8,5bar

Tabela 2.10 – Parâmetros introduzidos, e seus valores, nos equipamentos da coluna T-0306 no AspenPlus.

Equipamento	Parâmetro a introduzir	Valor do (s) parâmetro (s)
T-0306	$N_{\text{pratos, 6}}$	50 Pratos
	N_{F6}	Abaixo de 27ºprato
	P_{topo6}	1,4bar
	P_{base6}	1,9bar
E-0304	T_{F6}	198°C
S2	%W6	0,35
S3	%DEST6	0,20824
E-0313	T_{COND6}	109°C
	P_{COND6}	1,2bar
H-0302	Q_{H302}	7192651kcal.h ⁻¹
P0310A/S	P_{BASE61}	10,6bar
LV0320	P_{WQ6}	3bar
PO311	$P_{2\text{COND6}}$	7bar

Tabela 2.11 – Parâmetros introduzidos, e seus valores, nos equipamentos da coluna T-0307 no AspenPlus.

Equipamento	Parâmetro a introduzir	Valor do (s) parâmetro (s)
T-0307	$N_{\text{pratos, 7}}$	60 Pratos
	N_{F7}	Acima do 21º prato
	P_{topo7}	1,4bar
	P_{base7}	1,9bar
	Enchimento	--- ¹
E-0310	T_{F7}	142°C
S4	%W7	0,18101
S6	%TOLUENQ	0,011649
S5	%1LIQFRIO	0,260
E-0314	T_{COND7}	45°C
	P_{COND7}	1,2bar
E-0306	%Vaporizado _{E306}	0,2745
	$T_{S, E306}$	164°C
E-0307	ΔT_{E307}	23°C
E-0308	T_{WF7}	42°C
E-0309	T_{TOLUENF}	33°C
FV0333	P_{DESTILAD}	4,4bar
P0313A/S	P_{WQ7}	6,5bar
P0314A/S	P_{COND27}	10,7bar
FV0338	P_{DESTILA7}	4,5bar

¹ O enchimento inserido é equivalente ao descrito aquando a descrição da etapa 3

As fracções de W3, DEST6, W6, TOLUENQ, representados por %W3, %DEST6, %W6 e %TOLUENQ, respectivamente permitem determinar a razão de refluxo. O cálculo da razão refluxo (R.R) para uma dada fracção A, de acordo com a expressão (2.1).

$$R.R_A = \frac{1 - \%A}{\%A} \quad (2.1)$$

Exemplificando para a %DEST6 equivalente a 0,20824, determina-se a razão de refluxo de topo da coluna T-0306, da seguinte forma:

$$R.R_{\text{topo6}} = \frac{1 - \%DEST6}{\%DEST6} = \frac{1 - 0,20824}{0,20824} = 3,80$$

Os aspectos básicos do simulador de processos químicos utilizado neste projecto são descritos subsequentemente.

2.3 Aspectos básicos do simulador

Neste sub-capítulo expõem-se os aspectos básicos seleccionados no software de simulação, de modo a compreender a convergência no simulador e obter as capacidades necessárias de replicar a posterior simulação. As condições utilizadas na simulação do presente processo constam na Tabela 2.12.

Tabela 2.12 – Condições para a simulação do processo, no AspenPlus.

Unidades:	METCBAR
Tipo de estado:	Estacionário
Classe das correntes:	Convencional
Nº de iterações:	30
Tolerância de erro:	0,0001
Tipo de processo:	Comum
Método de cálculo de propriedades:	Peng-Robinson
Método de cálculo para processo:	Wegstein
Resolução:	Método Sequencial modular
Modo:	Simulação
Outro:	Seleccionou-se a opção de estimar todos os parâmetros em falta

Para um sistema com hidrocarbonetos, existem três métodos adequados para a determinação das propriedades físicas e químicas. O adoptado foi o Peng-Robinson, não considerando os métodos Soave-Redlich-Kwong e o Lee-Kesler-Plöcker (Gasem *et al*, 1997).

O método numérico para resolução das equações utilizado foi o Wegstein. Este permite atingir uma solução para equações não lineares de uma forma mais rápida e fiável.

O método de Wegstein é uma variante do método das substituições sucessivas, que permite através dos parâmetros acelerar a convergência do dado problema e resolve uma variável de cada vez.

Os outros métodos de resolução existentes no AspenPlus são o Broyden, Newton e o directo. O método de Broyden trabalha com todas as variáveis de uma só vez, utilizando uma matriz para o efeito, a qual é ajustada iteração a iteração. O método de substituição directa, como o próprio nome indica, substitui directamente o valor obtido da primeira iteração (Finlayson, 2006).

O método seleccionado para a convergência da simulação, foi o sequencial modular, visto que a outra opção correspondia ao método de equações orientadas e este necessita que a solução seja próxima dos valores actuais para facilitar a convergência, é mais moroso e a resolução de problemas de não convergência é mais difícil (Marchetti *et al*, 2001).

Posteriormente, tendo em conta tudo o referido, a simulação do processo em estudo no AspenPlus é relatada, no capítulo 2.4.

2.4 Simulação do Processo

O processo geral constituído pelas colunas (principais) T-0471, T-0303, T-0306 e T-0307, assim como pelo Parex, e Isomar, é de difícil construção no simulador utilizado, tendo em conta todos os equipamentos auxiliares, e deve ser efectuado por partes.

Apesar do processo em estudo apenas constituir uma parte do processo de produção de p-xileno, nomeadamente as colunas T-0303, T-0306 e T-0307, este processo foi efectuado por etapas, dentre as quais:

1. Destilação na coluna T-0303, do refinado do Parex;
2. Destilação do extracto do Parex, na coluna T-0306;
3. Separação do paraxileno e do tolueno na coluna T-0307.

As etapas referidas anteriormente têm o intuito de alcançar, se não o resultado actual na refinaria da Galp no Porto, próximo do mesmo, efectuando as alterações necessárias, quer a nível de equipamento quer a nível dos valores intermédios (obtidos no decorrer da simulação).

Seguidamente à conclusão das etapas 1 a 3, estas foram resumidas a 2 fases (I e II), isto é, acoplou-se a etapa 2 à 3 e manteve-se a 1, de modo a obter numa fase a purificação do paraxileno e na outra a destilação do refinado.

Em suma as fases foram as seguintes:

- I. Resolução da destilação do refinado proveniente do Parex, para posteriormente alimentar o reactor de isomerização;
- II. Interligação do destilado da coluna de destilação T-0306 à alimentação da coluna de destilação T-0307, unindo deste modo a etapa 2 à 3;

Todos estes passos compreendem a inserção dos dados referidos nos capítulos anteriores e a admissão de que os equipamentos seleccionados são os mais aptos (informação presente no capítulo anterior). De referir que muitas simulações foram efectuadas, ocorrendo em todas desvio da actualidade quer em termos de temperaturas, calores, quer em composições mássicas. Tais desvios relativos foram apresentados a um responsável do processo em causa de forma a aconselhamento da simulação mais adequada, tendo em conta a actualidade da refinaria da Galp no Porto.

Neste contexto, apenas se apresentam neste sub-capítulo as simulações referentes às colunas de destilação T-0303, T-0306 e T-0307, que foram admitidas para uma posterior optimização. As restantes simulações encontram-se em anexo, e faz-se a referência dos desvios relativos, que posteriormente serão definidos (consultar anexo D).

Nesta fase, simulação do processo, algumas condições foram efectuadas, entre as quais:

- As temperaturas obtidas podem ter um desvio de 5°C do valor desejado, pois é a gama que inclui o desvio de leitura dos medidores de temperatura;
- Dado que geralmente os simuladores possuem dificuldades em atingir as temperaturas reais de topo da coluna, o desvio nestas temperaturas pode ser de 10°C;
- O calor dos permutadores, condensadores e reebulidores deve ser superior ao valor de projecto, na ausência de dados reais;
- O destilado da coluna T-0307 pode ter uma percentagem mássica de Tolueno superior ou inferior à real, desde que o caudal seja respeitado, de modo a não influenciar o paraxileno produzido na actualidade;
- A pressão pode ter um desvio de 0,1bar, pois é o erro relativo dos medidores de pressão.

De referir que as temperaturas das correntes de saída do Parex, o EXTRACTO e REFINADO, têm de ser as mesmas, logo a temperatura que possibilitou a melhor separação foi a de 174,2°C e esta é a utilizada quer para o processo T-0303 quer para o processo T-0306.

Como supracitado, várias simulações foram efectuadas até atingir a simulação final, dado a dificuldade de convergência do simulador face às condições do processo.

Mediante o problema de convergência, vários valores foram alterados até que se atingisse uma solução mais próxima possível da situação actual. De referir que a constante alteração em procura de convergência, para originar uma simulação mais adequada possível à situação actual, abrangeu cerca de 60% do tempo total do projecto em causa.

Após a elaboração dos diagramas do processo no AspenPlus, os resultados gerados na simulação do processo de produção de paraxileno foram armazenados e serão expostos no capítulo posterior, 2.4.1.

2.4.1 Resultados

Visto que outrora se apresentaram Flowsheets para os processos em estudo com as condições referentes ao ano de 2008, na refinaria da Galp no Porto, neste sub capítulo tal informação também é disponibilizada, mas referente à simulação obtida.

Ou seja, para cada etapa definida anteriormente de 1, 2 e 3 exhibe-se um flowsheet, onde se expõem os resultados principais, nomeadamente nas figuras 2.4, 2.5, e 2.6, respectivas a cada etapa.

Relembrando, certos parâmetros introduzidos são os próprios resultados, por exemplo na fornalha da coluna T-0303 insere-se o calor desta, logo o resultado é a taxa de transferência de calor inserida como especificação do equipamento, portanto não se apresenta como resultado.

Os parâmetros importantes a reter são as temperaturas da coluna, calores dos permutadores (os quais utilizam como especificação uma temperatura e não a taxa de transferência de calor) bem como as áreas dos mesmos, razões de refluxo (determinadas através das fracções inseridas nos separadores de correntes), fracções mássicas e potência das bombas centrífugas.

Para uma melhor estudo dos resultados, analisa-se individualmente cada etapa, após a apresentação do respectivo flowsheet.

Para melhor visualização de cada divergência optou-se por estabelecer um desvio relativo ao desejado, para comparação entre o valor desejado e valor obtido para os parâmetros que promovem uma discrepância. Este desvio relativo é determinado pela expressão (2.2).

$$\% \text{Desvio}_{\text{relativo}} = \frac{\text{Valor}_{\text{desejado}} - \text{Valor}_{\text{obtido}}}{\text{Valor}_{\text{desejado}}} \times 100 \quad (2.2)$$

As divergências verificadas para a etapa 1 são respectivas aos calores do condensador e permutador de pré aquecimento, Q_{E312} e Q_{E302} , e à potência da bomba P0306A/S.

O calor transferido quer no E-0312 quer no E-0302 é superior ao desejado, contudo este excesso de calor é permitido, de acordo com as condições no capítulo 2.4. Como o equipamento seleccionado para o condensador não permite a determinação da área, esta não é apresentada, contudo sabe-se que a área do permutador E-0302, da simulação, é equivalente a 198,9m².

Como nem todos os equipamentos, representados na simulação, que constituem processos de transferência de calor, possibilitam a determinação da área necessária, este resultado não foi debatido. A opção foi assim verificar se o calor inerente a um processo era igual ou superior ao desejado, dado que não é possível controlar ambos os parâmetros no simulador.

Uma outra diferença verificou-se na potência da bomba P0306A/S, pois a potência obtida é de 2027kW, o que é um valor extraordinário aquando comparação com 250kW, valor de projecto. Contudo e, como o caudal de entrada na bomba não é o mesmo que a situação actual, foi efectuado um cálculo auxiliar de forma a validar esta bomba, e este encontra-se no anexo E.

Por fim, a temperatura de base da coluna obtida, 143°C, não corresponde ao valor real, de 136°C, nem pertence a um desvio permitido de 5°C.

Tabela 2.13 – Parâmetros da coluna T-0303, o valor actual e obtido na simulação de cada um dos factores e ainda o desvio relativo, em percentagem, do valor real.

Parâmetro	Valor		Desvio (%)
	Real	Obtido	
Q_{E302} (kcal.h ⁻¹)	1217160	2131307	75,1
Q_{E312} (kcal.h ⁻¹)	-12272000	-16820853	37,1
T_{V3} (°C)	136	143	5,1

Analisando os parâmetros da coluna T-0303, da Tabela 2.13, verifica-se que os valores do condensador e permutador de pré aquecimento possuem os maiores desvios, de 37,1 e 75,1%, respectivamente.

A temperatura de topo, T_{V3} , é superior à temperatura real em 7°C, apresentando um desvio de 5,1%.

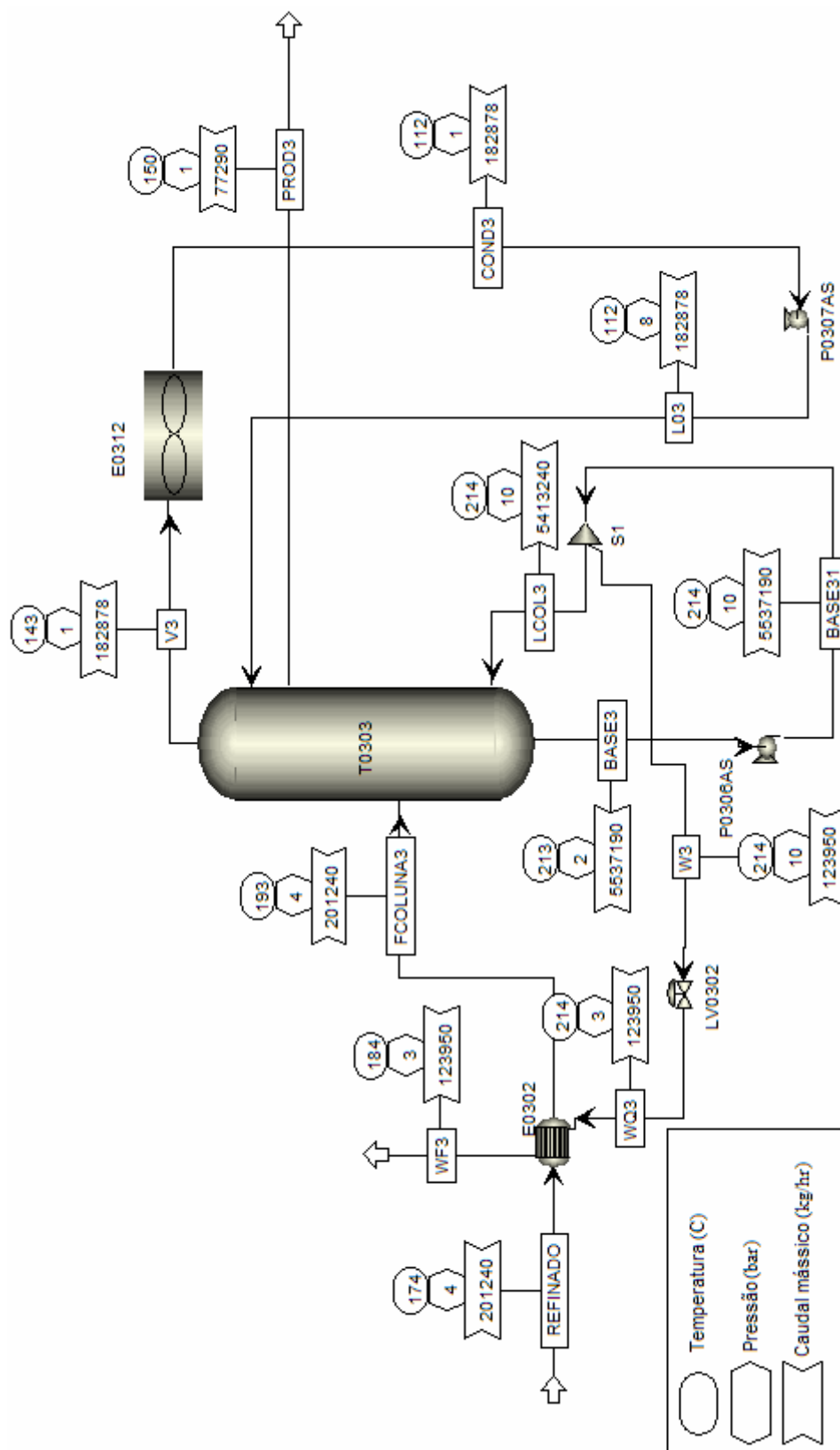


Figura 2.4 – Flowsheet da etapa 1 simulada no AspenPlus.

Posteriormente na Tabela 2.14, os desvios relativos para os parâmetros anteriormente referidos inerentes à destilação na coluna T-0306 são apresentados.

Tabela 2.14 – Desvio relativo do valor desejado dos parâmetros da coluna T-0306, o valor actual e o obtido na simulação

Parâmetro	Valor		Desvio (%)
	Real	Obtido	
Q_{E304} (kcal.h ⁻¹)	829000	835171,7	0,7
Q_{E313} (kcal.h ⁻¹)	-5942000	-7665384	29,0
T_{Base6} (°C)	200	211	5,5
T_{V6} (°C)	140	151	7,9

O calor do condensador da coluna T-0306, Q_{E313} , apresenta o maior desvio equivalente a 29,0% e depende da temperatura do fluido de entrada, neste caso corresponde à T_{V6} , a qual apresenta um desvio de 7,9%, o que equivale a um valor obtido superior em 11°C.

Logo, o facto da temperatura de saída da coluna T-0306 ser superior em 11°C do valor real, estimula o aumento do calor necessário a despender no permutador E-0313 para condensar uma mesma quantidade de fluido a uma dada temperatura.

As discordâncias verificadas para a etapa 2 referem-se ao calor do permutador E-0304, Q_{E304} , e do condensador E-0314, às temperaturas da base e topo da coluna T-0306, T_{Base6} e T_{V6} , respectivamente.

Ambos os permutadores possuem calores superiores aos desejados, e a área obtida para o permutador E-0304 equivale a 119,78m².

Quanto às temperaturas de topo e base da coluna respeitam 151 e 211°C, respectivamente. Ambas não respeitam as condições do processo, contudo foram aceites, pois somente com uma modificação a nível da pressão da coluna é que se verificava uma proximidade do valor desejado.

Um problema detectado aquando a verificação do balanço mássico foi que a carga de p-xileno à coluna T-0306 era apenas de 375,356ton.dia⁻¹, originando obrigatoriamente uma menor carga à coluna seguinte. As composições mássicas utilizadas para o topo e base da coluna em causa, para a posterior determinação das condições da corrente de entrada como foram retiradas a diferentes dias, poderão ter influenciado na produção de p-xileno, mantendo as composições pretendidas e os cálculos intermédios das composições e caudais mássicos também podem ter influenciado nesta diferença.

A temperatura de saída na base da coluna T-0306 apresenta um desvio de 5,5%, sendo superior ao valor real 11°C.

Por fim o calor transferido no permutador de pré aquecimento da alimentação à coluna T-0306, Q_{E304} , representa um desvio de 0,7%, e convém mencionar que atingir um calor igual ou ligeiramente superior ao real originou a alteração constante da temperatura do extracto, aquando a realização da simulação.

Na etapa 3, representada na Figura 2.6, averigua-se que todos os calores dos permutadores envolvidos na destilação na coluna T-0307 (E-0306, E-0307, E-0308, E-0310 e E-0314) são superiores ao desejado, o que respeita as condições outrora referidas. A excepção é relativa ao permutador E-0309, pois o calor obtido é inferior ao desejado, apesar de se aumentar o caudal de água de arrefecimento em 25%, contudo como este permutador é apenas para assegurar uma temperatura de saída da corrente TOLUENQ e esta é mantida, esta incongruência foi desprezada.

Também no permutador E-0308 o caudal de água de arrefecimento foi aumentado em 25% de forma a obter um calor igual ou superior ao desejado, o que foi atingido.

A área de cada permutador foi obtida pelo simulador, à excepção dos equipamentos que não permitiam que o simulador a determinasse. Para o E-0307, E-0308, E-0309, E-0310 vêm áreas de 25,25, 22,70, 0,13 e 15,06m², respectivamente.

Além dos permutadores, aliás da taxa de calor, também as temperaturas de base e de topo da coluna T-0307 foram violadas, equivalendo a 164 e 124°C, respectivamente quando os valores reais correspondem a 145 e 116°C. A única solução para que as temperaturas se aproximassem das desejadas seria modificar a pressão, contudo esta alteração provocaria uma modificação nas válvulas e possivelmente na configuração da coluna e portanto estas diferenças foram desprezadas, da mesma forma do que as temperaturas para a coluna T-0306.

Um outro problema detectado consiste, no que já foi retratado, na carga de p-xileno e de tolueno à coluna T-0307. Como a carga de tolueno é superior à desejada existe uma implicação de uma maior fracção mássica deste no destilado da coluna T-0307, equivalente a 0,9590. Neste caso, no produto de base da T-0307 a fracção mássica de tolueno é de 0,0475%, superior à real que equivale a 0,005% (m/m), pois a carga de tolueno à coluna é de 140,91kg.h⁻¹. O caudal mássico horário de tolueno no produto de base da coluna T-0307 respeita o valor de 7,453kg.h⁻¹.

Da mesma forma, o p-xileno à saída da coluna T-0307, pelo produto de base, equivale 375,311ton.dia⁻¹ com uma pureza de 99,64% (m/m).

Analogamente às anteriores etapas, na Tabela 2.15 constam os desvios relativos dos parâmetros que apresentaram incongruências na etapa 3.

Tabela 2.15 – Desvio relativo do valor desejado dos parâmetros da coluna T-0307, o valor actual e o obtido na simulação

Parâmetro	Valor		Desvio (%)
	Real	Obtido	
Q _{E306} (kcal.h ⁻¹)	1038400	1131172	8,9
Q _{E307} (kcal.h ⁻¹)	448560	455962,2	1,7
Q _{E308} (kcal.h ⁻¹)	544360	637847,3	17,2
Q _{E309} (kcal.h ⁻¹)	2772	709,14	74,4
Q _{E310} (kcal.h ⁻¹)	103320	250491,2	142,4
Q _{E314} (kcal.h ⁻¹)	-1416000	-1424616	0,6
T _{Base7} (°C)	145	164	13,1
T _{V7} (°C)	116	124	6,9
X _{PX,Wf7}	0,99693	0,99643	0,1
X _{Tol,TOLUENQ}	0,9102	0,9590	5,4

Da Tabela 2.15 averigua-se que o maior desvio é de 142,4% e é referente ao calor do permutador de pré aquecimento da alimentação à coluna T-0307.

O permutador E-0308 apresenta um desvio de 17,2%. Este depende da temperatura da corrente de entrada do fluido quente, e esta é a corrente de saída do permutador E-0310,

logo e se o calor trocado em E-0310 é superior ao real, a temperatura do fluido quente pode ser influenciada e de certa forma incutir um aumento na transferência de calor do E-0308, mantendo as temperaturas de saída fixas.

Quanto ao permutador E-0309, este é o único que não respeita a condição do calor trocado ser igual ou superior ao desejado, apresentando um desvio relativo, em valor absoluto, de 74,4%. Apesar de violar as condições, não foi considerado, visto que uma possível hipótese seria colocar um outro permutador, para que o calor trocado aumentasse, mas como a temperatura desejada é alcançada não se colocou esta hipótese.

Os permutadores E-0306 e E-0307, que são os reebulidores da coluna T-0307, possuem desvios de 8,9 e 1,7%, respectivamente.

A temperatura da base da coluna T-0307, T_{Base7} , apresenta algumas divergências, pois o desvio relativo é de 13,1%, equivalente a 19°C de diferença.

Face à temperatura de topo da coluna T-0307, T_{V7} , esta apresenta um desvio de 6,9%. Analisando o calor do condensador da mesma coluna, Q_{E314} , a variação é mínima pois o desvio relativo é de 0,6%.

Quanto às frações mássicas dos principais produtos da coluna T-0307, $x_{PX,WF7}$ e $x_{Tol,TOLUENQ}$, o p-xileno e o tolueno, estes desviam-se ligeiramente do real, mais o tolueno do que o p-xileno, pois apresenta um desvio de 5,4% em contraste com um de 0,1%.

2.4.2 Custos de operação

Neste sub-capítulo pretende-se quantificar os gastos relativos ao processo outrora simulado. Para tal os custos de operação foram determinados e, estes englobam de uma forma geral os custos fixos e variáveis do processo.

Enquanto os custos fixos abrangem a depreciação, o financiamento, as taxas locais, os seguros bem como as rendas, os variáveis são inerentes às despesas associadas às matérias-primas, à laboração e supervisão, às utilidades, entre outras de menor significado.

Relativamente aos custos fixos estes foram assumidos de 31707€.ano⁻¹ e serão analisados no caso de uma modificação de um equipamento inerente ao processo a estudar, logo não serão abordados neste sub-capítulo.

Dado a interligação entre a unidade 0300 e unidade 0400, o balanço aos custos de operação teve que ter em conta as duas unidades, para um período anual de laboração equivalente a 340dias.

Na unidade 0300 constam as colunas de destilação T-0303, T-0304, T-0305, T-0306, T-0307, T-0308, T-0309, T-0310 e T-0311, e seus equipamentos auxiliares (permutadores, bombas, condensadores, reebulidores e condensadores). Além das colunas de destilação também o Parex se encontra neste unidade.

A unidade 0400 inclui no processo as colunas de destilação T-0401, T-0403, T-0471 e T-0472 e ainda o reactor de isomerização, Isomar. A interligação entre as duas unidades deve-se ao ciclo Parex-Isomar.

Os custos variáveis, para a simulação em causa e tendo em conta que se assume uma carga constante, têm em conta ambas as unidades, e como as alimentações das colunas T-0303 e T-0306 são assumidas como constantes também o consumo de matérias-primas é constante.

O custo inerente às matérias-primas equivale a 121.183.945,12€, considerando a mistura de xilenos e o hidrogénio.

Os custos das utilidades compreendem a energia eléctrica, o consumo de fuel óleo e fuel gás, a utilização de vapor de alta pressão (12bar) e os gastos referentes à água de arrefecimento. De referir que foi assumido que o condensado era aproveitado.

Tendo em conta o processo em estudo, na Tabela 2.16 apresentam-se os custos anuais das utilidades para o processo T-0303, T-0306 e T-0307 (Consultar cálculos no anexo F).

Tabela 2.16 – Custos anuais das utilidades para a coluna T-0303, T-0306 e T-0307, de acordo com a simulação actual.

Utilidade	Custos anuais (€)		
	Coluna T-0303	Coluna T-0306	Coluna T-0307
Electricidade	1.607.255,62	64.584,77	10.078,91
Fuel	4.301.173,22	2.132.200,05	---
Vapor	---	---	287711,44
Água de arrefecimento	---	---	8.271,76
Custo total utilidades (€)	5.908.428,83 €	2.196.78482 €	306.062,11 €

Da tabela anterior constata-se que enquanto a coluna T-0307 se encontra associada a menores custos de utilidades, com um total de 306.062,11€, a coluna T-0303 é a que apresenta uma maior despesa, equivalente a 5.908.428,23€, para um ano de laboração.

Estes custos não têm em conta um gasto de energia por parte dos aeroarrefecedores, e do permutador E-0306, apesar destes terem sido assumidos como

arrefecedor e aquecedor, respectivamente. Esta admissão foi efectuada porque no momento actual o calor é respeitado.

O custo total das utilidades para a unidade 0300 e unidade 0400 equivale a 22.774.006,20€.

Deste modo, para as duas unidades em questão, os custos de produção equivalem a 143.989.658,37€, o que equivale à soma entre os gastos das matérias-primas e despesas inerentes às utilidades, e os custos fixos.

Além dos custos, convém mencionar o ganho nas unidades 0300 e 0400, e na Tabela 2.17 constam as produções e vendas anuais para cada produto obtido nestas unidades, tendo em conta um preço de venda médio relativo ano de 2008.

Tabela 2.17 – Produção, preço unitário e vendas anuais para cada produto obtido na unidade 0300 e 0400.

Produto	Produção (ton/dia)	Preço venda (€/ton)	Vendas anuais (€)
Paraxileno	375,311	749,10	95589459,83
Tolueno impuro	3,360	603,60	689552,64
C7-	46,514	588,91	9313470,31
Ortoxileno	126,755	723	31159959,21
Fuel gás	20,307	461	3182850,14
Aromáticos Pesados	19,241	635,24	4155712,79
Total	591,49	3760,87	144.091.004,92

Tendo em conta que as vendas correspondem a 144.091.004,92€, de acordo com a Tabela 2.17, e os custos totais de produção da unidade 0300 e 0400 equivalem a 144.049.165,62€, as receitas equivalem a 101.346,55€.

Adoptando um perfil de produção, de 64% para o p-xileno, determinam-se os custos de produção de p-xileno, utilizando a expressão (1.3), e o custo anual de p-xileno é de 722,17€·ton⁻¹.

De seguida uma síntese é apresentada no capítulo 2.4.3, onde se realizam as principais conclusões sobre a simulação do processo a estudar.

2.4.3 Conclusões

Na coluna T-0303 existem três parâmetros com desvios significativos, respectivos à temperatura no topo da coluna, calor no condensador e no permutador de pré aquecimento. A remoção de dessorvente na base da coluna equivale a 2692,004ton·dia⁻¹, quando a carga total do mesmo composto respeita 2962,008ton·dia⁻¹.

Na coluna T-0306 existem quatro factores que se desviam da realidade, correspondentes às temperaturas de topo e base da coluna, aos calores no condensador e no permutador de pré aquecimento.

Quanto à coluna T-0307 concluiu-se que é a coluna com maiores divergências, com um total de 10 parâmetros que sofrem um desvio não nulo, relativos a Q_{E306} , Q_{E307} , Q_{E308} , Q_{E309} , Q_{E310} , Q_{E314} , T_{Base7} , T_{V7} , $X_{PX,Wf7}$ e $X_{ToI,TOLUENQ}$.

Constata-se que perante o balanço mássico efectuado existe uma discordância de valores, influenciados pela disponibilidade de análises num dado dia na base da coluna T-0306 e possivelmente pelos cálculos intermédios, o que provoca uma carga de p-xileno à coluna de T-0306 de 375,356ton·dia⁻¹, e uma produção de p-xileno respectiva a 375,311ton·dia⁻¹.

Analogamente o tolueno também é afectado, e afecta o produto de base da coluna T-0307, pois a fracção mássica de tolueno obtida é de 0,0475%, superior à real que equivale a 0,005% (m/m).

Simulação da Produção de Paraxileno

Das três colunas os parâmetros com maior e menor desvio, de 172,4% e 0,1%, são relativos ao calor do permutador de pré aquecimento da alimentação à coluna T-0307 e à fracção mássica de p-xileno no produto de base da mesma coluna, respectivamente.

Apesar das diferenças apresentadas anteriormente esta simulação é a que melhor retrata a situação actual.

De acordo com a simulação adoptada o gasto total com utilidades para as 3 colunas de destilação em estudo, a T-0303, a T-0306 e T-0307, corresponde a 8.411.275,77€.

As vendas da produção dos produtos das duas unidades, 300 e 400, é de 144.091.004,92€. Para o momento actual as receitas equivalem a 101.346,55€.

Capítulo 3 - Análise do processo

Uma análise ao processo, antes de uma optimização, é importante para identificar os graus de liberdade e as variáveis de optimização.

Este capítulo compreende a análise de uma possível melhoria processual, a determinação dos graus de liberdade dos processos de destilação inerentes às colunas T-0303, T-0306 e T-0307 e a determinação das variáveis de optimização e sua análise.

A análise da melhoria processual é descrita no sub-capítulo 3.1, para cada fase simulada anteriormente, no Capítulo 2.

No sub-capítulo 3.2 apresentam-se os graus de liberdade para o processo de destilação na coluna T-0303, T-0306 e T-0307. Este estudo tem o sentido de eliminar a informação redundante, como equações e dados, antes de se proceder a qualquer cálculo.

Posteriormente, as variáveis relativas a cada um dos processos referidos anteriormente são apresentadas no sub-capítulo 3.3. Este estudo é relevante na medida que permite, de um vasto conjunto de variáveis, eliminar os parâmetros não susceptíveis de mudança. Logo inicia-se o mesmo indicando as variáveis associadas a cada processo, seguindo-se a explicitação das variáveis fixas no sentido de seleccionar as variáveis de optimização.

No capítulo 3.4 uma análise às variáveis de optimização é efectuada, e esta é dividido em duas partes, o 3.4.1 e o 3.4.2, para as variáveis de optimização da coluna T-0303 e para as do conjunto T-0306 e T-0307, respectivamente.

Em ambas as fases, estima-se as gamas das variáveis de optimização e realiza-se uma análise de sensibilidade, para averiguar a influência individual de uma variável sobre as respostas referidas no capítulo 3.4.

3.1 Melhoria processual

As duas fases simuladas e apresentadas no capítulo 2 têm diferentes funções. Enquanto a fase I tem somente o objectivo de remover o dessorvente, a fase II além de remover o dessorvente também separa o tolueno do p-xileno.

Deste modo um estudo aos resultados anteriores, sob o ponto de vista de melhoria, é realizado neste sub-capítulo.

Dos resultados obtidos no Capítulo 2, averigua-se uma possibilidade de remover mais $0,004\text{ton.dia}^{-1}$ de dessorvente na base da coluna T-0303. Como esta possibilidade de remoção é ligeira e possivelmente insignificante, outro parâmetro que poderá ser associado a uma melhoria é o consumo energético dos equipamentos inerentes a esta coluna.

Na situação actual, o consumo energético, por parte das bombas, na coluna T-0303 equivale a $50289,6\text{kWh}$, num dia. Mas como se realiza uma análise à energia necessária do processo, actualmente esta equivale a $41324,84\text{kW.h}$ num dia, ou para um ano de 340 dias de laboração equivale a $337,21 \times 10^6\text{kW.h}$ num ano.

Deste modo, a avaliação de duas respostas, a remoção de dessorvente e energia necessária, para a coluna T-0303 é necessário.

Quanto à fase II, que inclui a etapa 2 e 3, o objectivo é remover o dessorvente na coluna T-0306 e posteriormente separar o tolueno do p-xileno na coluna T-0307. Nesta existe possibilidade de melhorar a produção de p-xileno, dado que a carga de p-xileno à coluna T-0307 é superior ao p-xileno produzido com uma pureza de 99,64%.

No caso do conjunto de colunas T-0306 e T-0307, poderão existir 3 respostas, a energia necessária, a produção e a pureza de p-xileno.

Sintetizando, existe possibilidade de melhorar o processo de produção de p-xileno, anteriormente simulado no capítulo 2, e posteriormente uma análise de graus de liberdade para caracterizar cada etapa é efectuada.

3.2 Graus de liberdade

Neste sub-capítulo analisam-se os graus de liberdade do processo de destilação na coluna T-0303, T-0306 e T-0307, no sentido de classificar o sistema.

Nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3, constam os graus de liberdade para os equipamentos associados à destilação na coluna T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente.

A análise dos graus de liberdade é realizada após a apresentação da tabela de cada processo em causa.

No caso de um processo simulado, como referido outrora, o número de graus de liberdade é determinado pelo número de especificações necessárias por bloco, logo explicitam-se os graus de liberdade por equipamento envolvido no processo de destilação em causa.

Tabela 3.1 – Graus de liberdade de cada sistema inerente à destilação na coluna T-0303

Sistema	Graus de liberdade
E-0302	1
T-0303	5
H-0301	1
E-0312	2
S1	1

Na destilação na coluna T-0303 verifica-se que todos os sistemas integrantes têm mais variáveis do que equações independentes, pois são sistemas com um ou mais graus de liberdade. O sistema respectivo à coluna T-0303 é o que apresenta maior número de graus de liberdade.

Tabela 3.2 – Graus de liberdade de cada sistema inerente à destilação na coluna T-0306

Sistema	Graus de liberdade
E-0304	1
T-0306	3
H-0302	1
E-0313	2
S2	1
S3	1

Verifica-se que todos os sistemas da destilação na coluna T-0306 têm graus de liberdade superior a zero, logo são sistemas indeterminados, admitindo infinitas soluções. O sistema referente à coluna T-0306 é o que apresenta o maior número de graus de liberdade.

Deste modo, todos os sistemas integrantes da destilação na coluna T-0306 apresentam pelo menos um grau de liberdade.

Tabela 3.3 – Graus de liberdade de cada sistema inerente à destilação na coluna T-0307

Sistema	Graus de liberdade
FV0333	1
E-0310	2
E-0308	1
T-0307	5
S4	1
S5	1
E-0307	1
E-0306	2
E-0314	2
S6	1
E-0309	1

Na destilação na coluna T-0307, averigua-se que todos os sistemas integrantes têm mais variáveis do que equações independentes, pois são sistemas com um ou mais graus de liberdade.

Também neste caso se verifica, da Tabela 3.3, que a coluna de destilação é o sistema com o maior grau de liberdade, equivalente a 5. Na sequência decrescente de graus de liberdade, vem os permutadores E-0310, E-0306 e E-0314, com 2 graus de liberdade e os restantes sistemas possuem apenas um grau de liberdade.

Em suma, através da análise de graus de liberdade, constata-se que todos os sistemas integrantes quer da coluna T-0303, quer da T-0306 quer da T-0307 possuem um ou mais graus de liberdade. Deste modo, conclui-se que o sistema a otimizar será multivariável.

3.3 Variáveis

A análise das variáveis do processo tem como objectivo determinar as variáveis de optimização. Como referido outrora, explicitam-se inicialmente as variáveis associadas a cada equipamento, seguindo-se a discriminação das fixas, e por fim expõem-se as variáveis de optimização.

No capítulo 3.3.1 apresentam-se as tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 com as variáveis de cada um dos processos de destilação, na coluna T-0303, na coluna T-0306 e na coluna T-0307, respectivamente.

As variáveis fixas são descritas no capítulo 3.3.2 e, nas tabelas 3.7, 3.8 e 3.9, apresentam-se as variáveis fixas para os processos de destilação inerentes às colunas T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente. Após explicitar as variáveis anteriores, procede-se à determinação das variáveis de optimização a cada um dos processos, no capítulo 3.3.3. Neste constam as tabelas 3.10, 3.11 e 3.12 que identificam as variáveis de optimização para o processo de destilação na coluna T-0303, T-0306 e T-0307, respectivamente.

Apresenta-se ainda a Tabela 3.13, que expõe as variáveis de optimização da destilação na coluna T-0307, como primeira estimativa.

3.3.1 Variáveis do processo

As variáveis assumidas como de processo têm em conta a especificação adoptada na simulação, outrora efectuada, no capítulo 2. Isto é, apenas se consideraram como variáveis de processo as que foram especificamente inseridas para a simulação do processo.

Analisando primeiramente a destilação na coluna T-0303, pela Tabela 3.4, verifica-se que existem 21 variáveis.

Tabela 3.4 – Variáveis do processo da destilação na coluna T-0303

Variável do processo	Sistema associado
$m_{REFINADO}$	PAREX
X PX,REFINADO	
X OX,REFINADO	
X MX,REFINADO	
X EB,REFINADO	
X P-DEB,REFINADO	
X C9+ARO,REFINADO	
X BENZ,REFINADO	
X N.ARO,REFINADO	
X TOL,REFINADO	
T_{F3}	
%W3	S1
T_{COND3}	E-0312
P_{COND3}	
Q_{H301}	T-0303 (H-0301)
$N_{pratos, 3}$	T-0303
N_{F3}	
P_{topo3}	
P_{base3}	
N_{PROD3}	
m_{PROD3}	
Total variáveis: 21	

Da Tabela 3.5 verifica-se um total de 20 variáveis para o processo de destilação na coluna T-0306. Analogamente à T-0303, o sistema denominado de Parex possui o maior número de variáveis aquando comparação com os restantes.

Tabela 3.5 – Variáveis do processo da destilação na coluna T-0306

Variável	Sistema
$m_{EXTRACTO}$	PAREX
X PX,EXTRACTO	
X OX,EXTRACTO	
X MX,EXTRACTO	
X EB,EXTRACTO	
X P-DEB,EXTRACTO	
X C9+ARO,EXTRACTO	
X BENZ,EXTRACTO	
X N.ARO,EXTRACTO	
X TOL,EXTRACTO	
T_{F6}	
%W6	S2
%DEST6	S3
T_{COND6}	E-0313
P_{COND6}	
Q_{H302}	T-0306 (H-0302)
$N_{pratos, 6}$	T-0306
N_{F6}	
P_{topo6}	
P_{base6}	
Total variáveis: 20	

Apesar da relação entre a coluna T-0306 e a T-0307, por uma questão de simplicidade optou-se por apresentar em separado as variáveis de processo de ambas as colunas. Deste modo, na Tabela 3.6 apresentam-se as variáveis do processo da coluna T-0307 e averigua-se que no total existem 28 variáveis associadas à destilação na dada coluna.

Tabela 3.6 – Variáveis do processo da destilação na coluna T-0307

Variável	Sistema
M _{DEST6}	T-0306
X _{PX,DEST6}	
X _{OX,DEST6}	
X _{MX,DEST6}	
X _{EB,DEST6}	
X _{P-DEB,DEST6}	
X _{C9+ARO,DEST6}	
X _{BENZ,DEST6}	
X _{N.ARO,DEST6}	
X _{TOL,DEST6}	
T _{F7}	E-0310
%W7	S4
%1LIQFRIO	S5
T _{S, E306}	E-0306
%vaporizado _{E306}	
ΔT _{E307}	E-0307
WQUENTE	E-0308
T _{WF7}	
WECOOL	
T _{TOLUENF}	E-0309
WINCOOL	
T _{COND7}	E-0314
P _{COND7}	
%TOLUENQ	S6
N _{pratos, 7}	T-0307
N _{F7}	
P _{topo7}	
P _{base7}	
Total variáveis: 28	

Apesar da separação entre as variáveis do processo de destilação na coluna T-0306 e T-0307, e tendo em conta que a sua simulação foi resumida a uma fase, o total de variáveis para a fase II (simulação do conjunto das colunas T-0306 e T-0307) é de 20 e 18 variáveis, respectivas às colunas T0306 e T-0307. Isto é, como as colunas foram simuladas em conjunto, as dez primeiras variáveis na presente Tabela 3.6 não são consideradas.

De uma forma geral, caso não existissem imposições ao processo as variáveis de optimização assumidas seriam as anteriormente apresentadas. Contudo, neste presente caso o processo apresenta certas condições a manter constantes e deste modo, no capítulo 3.3.2 segue-se um estudo às variáveis fixas.

3.3.2 Variáveis fixas

A determinação das variáveis fixas permite reduzir o número de variáveis do processo para posterior análise, e simultaneamente respeitar as imposições do processo.

A configuração quer da coluna T-0303 quer da coluna T-0306 não pode ser alterada e portanto nem o número de andares, nem o prato de entrada de alimentação e nem a pressão de topo e base da coluna podem ser alterados. Nestas duas colunas, T-0303 e T-0306, a corrente de alimentação deve ser mantida constante, quer a nível de caudal mássico, quer a nível de composição mássica e de temperatura, pois advém de um processo anterior.

As pressões de saída do condensador, dos permutadores, e das válvulas não podem ser alteradas, para evitar a substituição das válvulas de controlo do processo e eventuais bombas, e estas variáveis são consideradas fixas para os três processos de destilação em causa. Na Tabela 3.7 comparecem as variáveis fixas para o processo de destilação na coluna T-0303. Além das variáveis outrora mencionadas como fixas para este processo, existe uma outra, referente ao caudal do produto de topo, o qual não pode ser variado para que o balanço material seja respeitado.

Tabela 3.7 – Variáveis fixas do processo de destilação na coluna T-0303.

Variável fixa
$m_{REFINADO}$
X PX,REFINADO
X OX,REFINADO
X MX,REFINADO
X EB,REFINADO
X P-DEB,REFINADO
X C9+ARO,REFINADO
X BENZ,REFINADO
X N.ARO,REFINADO
X TOL,REFINADO
$N_{pratos, 3}$
N_{F3}
P_{topo3}
P_{base3}
P_{COND3}
m_{PROD3}

Da Tabela 3.7 resultam 16 variáveis fixas inerentes ao processo de destilação na coluna T-0303. Seguidamente, as variáveis consideradas como fixas para o processo de destilação na coluna T-0306 apresentam-se na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Variáveis fixas do processo de destilação da coluna T-0306.

Variável fixa
$m_{EXTRACTO}$
X PX,EXTRACTO
X OX,EXTRACTO
X MX,EXTRACTO
X EB,EXTRACTO
X P-DEB,EXTRACTO
X C9+ARO,EXTRACTO
X BENZ,EXTRACTO
X N.ARO,EXTRACTO
X TOL,EXTRACTO
$N_{pratos, 6}$
N_{F6}
P_{topo6}
P_{base6}
P_{COND6}

Para a coluna T-0306, e de acordo com a Tabela 3.8, averigua-se que existem 15 variáveis fixas para a dada destilação.

Para o processo de destilação na coluna T-0307 existem 3 variáveis fixas, expostas na Tabela 3.9. Além das 3 variáveis presentes na Tabela 3.9, de referir que as 10 primeiras variáveis que constam na Tabela 3.6 também foram consideradas como fixas.

Tabela 3.9 – Variáveis fixas do processo de destilação das colunas T-0307

Variável fixa
P_{topo7}
P_{base7}
P_{COND7}

Após determinar as variáveis fixas, indicam-se as variáveis de optimização, que são as que podem ser modificadas, no capítulo 3.2.3.

3.3.3 Variáveis de optimização

As variáveis de optimização são as variáveis do processo à excepção das variáveis fixas. Como as variáveis apresentadas em 3.3.1 são especificações dos respectivos equipamentos, todas são passíveis de modificação, logo se a estas retirarmos as variáveis fixas, obtém-se as variáveis de optimização.

Por análise da Tabela 3.10, apresentada posteriormente, constam 4 parâmetros de optimização no processo de destilação na coluna T-0303.

De acordo com as condições do problema, somente as quatro variáveis anteriores, a T_{F3} , $\%W3$, a T_{COND3} e a Q_{H301} podem ser admitidas como variáveis de optimização, para a coluna T-0303.

Tabela 3.10 – Variáveis de optimização no simulador no processo da destilação na coluna T-0303

Variável	Sistema
T_{F3}	E-0302
$\%W3$	S1
T_{COND3}	E-0312
Q_{H301}	T-0303 (H-0301)

Na Tabela 3.11 apresentam-se as variáveis do processo referentes à destilação na coluna T-0306. Averigua-se que existem 5 variáveis de optimização, relativas a T_{F6} , a $\%W6$, a $\%DEST6$, a T_{COND6} e a Q_{H302} .

Tabela 3.11 – Variáveis de optimização no simulador no processo da destilação na coluna T-0306

Variável	Sistema
T_{F6}	E-0304
$\%W6$	S2
$\%DEST6$	S3
T_{COND6}	E-0313
Q_{H302}	T-0306 (H-0302)

Por fim, da Tabela 3.12 verifica-se que o processo que envolve a coluna T-0307 possui 15 variáveis de optimização.

Tabela 3.12 – Variáveis de otimização no simulador no processo da destilação na coluna T-0307

Variável	Sistema
T_{F7}	E-0310
% W7	S4
% 1LIQFRIO	S5
$T_{s, E306}$	E-0306
%vaporizado _{E306}	
ΔT_{E307}	E-0307
WQUENTE	
T_{WF7}	E-0308
WECOOOL	
$T_{TOLUENF}$	E-0309
WINCOOL	
T_{COND7}	E-0314
% TOLUENQ	S6
$N_{pratos, 7}$	T-0307
N_{F7}	

Contudo algumas simplificações são efectuadas, em prol de uma primeira análise de otimização, e 7 variáveis relacionadas com a coluna de destilação T-0307 não foram consideradas.

Estas variáveis, não assumidas numa primeira estimativa, são relativas aos equipamentos E-0307, E-0308, E-0309, E-0314 e T-0307.

A variável WQUENTE, referente ao reebulidor E-0307 da coluna T-0307 não foi considerada como um parâmetro de decisão, dado a sua relação com a existência de vapor a alta pressão na indústria em questão. Isto é, o vapor gerado na caldeira não é analisado, apenas se admite que existe aquela quantidade de vapor para o processo de transferência de calor.

Nos permutadores E-0308 e E-0309, todas as variáveis respectivas a estes não foram consideradas. Enquanto que os caudais de arrefecimento, WECOOOL e WINCOOL, resultariam numa análise final de integração de calor, de forma por exemplo a diminuir o quantidade de fluido a utilizar, as temperaturas de saída, T_{WF7} e $T_{TOLUENF}$, influenciam um outro processo ou equipamento que não irá ser estudado.

Por estes motivos não se consideraram estes últimos 4 factores, relativos aos permutadores E-0308 e E-0309, WECOOOL e T_{WF7} e, WINCOOL e $T_{TOLUENF}$, respectivamente.

A configuração da coluna T-0307, apenas deve ser abordada após uma optimização do processo sem a alteração da dada coluna. Logo inicialmente as variáveis compreendidas na configuração da coluna, como o número de pratos ($N_{pratos, 7}$) e o prato de alimentação (N_{F7}) não são consideradas.

Após a consideração efectuada para as 7 variáveis anteriores, como primeira estimativa, existem 8 variáveis de optimização para a coluna T-0307. As variáveis em questão apresentam-se na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 – Variáveis de optimização da coluna de destilação T-0307, como primeira estimativa

Variável
T_{F7}
% W7
% 1LIQFRIO
$T_{s, E306}$
%vaporizado _{E306}
ΔT_{E307}
T_{COND7}
% TOLUENQ

Uma vez que as colunas T-0306 e T-0307 são tratadas em conjunto, para o conjunto de colunas verificam-se 13 variáveis de optimização. Destas, 5 respeitam a coluna T-0306 e as restantes 8 são referentes ao processo de destilação na coluna T-0307.

Após a selecção das variáveis de optimização, é indispensável a validação da influência sobre a resposta que se pretende estudar. Esta validação é efectuada no capítulo seguinte, capítulo 4, onde se estimam as gamas das variáveis de decisão e posteriormente se efectua uma análise de sensibilidade às mesmas.

3.4 Estudo de variáveis de optimização

Neste sub-capítulo pretende-se avaliar o impacto das variáveis outrora assumidas de optimização, estabelecendo para o efeito uma gama para a mesma e verificar qual a influência desta sobre a resposta em questão.

Neste contexto, torna-se importante evidenciar o objectivo de optimização, isto é, definir as respostas nas quais se pretende avaliar a influência de uma dada variável de optimização.

Dado que a coluna T-0303 e o conjunto de colunas T-0306 e T-0307, trabalham com diferentes correntes de alimentação, separa-se a análise de sensibilidade em duas secções.

No capítulo 4.1 e 4.2, analisam-se as variáveis de optimização para a destilação na coluna T-0303 e para o conjunto de colunas T-0306 e T-0307, respectivamente.

No caso da coluna T-0303 a resposta a analisar compreende a remoção de dessorvente e a energia necessária.

Para o conjunto das colunas T-0306 e T-0307 avaliam-se a produção e pureza de p-xileno com as variáveis de optimização. Estas respostas são descritas em cada sub-capítulo correspondente.

Como o intuito é analisar uma dada influência de variável sobre a resposta, as condições dos restantes parâmetros são mantidos constantes e iguais à da situação actual.

A análise de sensibilidade recorrendo ao AspenPlus, isto é, aplicando a análise de sensibilidade como uma ferramenta do simulador não é eficiente para o processo em causa.

Inicialmente optou-se por estimar uma gama larga e realizar uma análise de sensibilidade, utilizando para o efeito o simulador, o que permitiria variar o passo e a gama, sem muito trabalho. Contudo, o AspenPlus não foi apto para convergir, apesar de se terem estimado diferentes gamas, passos e tolerâncias. O que se verificou foi a convergência de análise de sensibilidade de uma dada variável num intervalo muito reduzido, que não seria propriamente uma gama, o que não permitiria averiguar a influência do factor. Isto é, no caso de uma temperatura ser a variável em questão, o simulador apenas convergia e originava resultados válidos para um intervalo de 3°C, e dado que existe uma tolerância para o valor de temperatura de 5°C, não teria significado a variação de 3°C.

Neste âmbito, não é possível recorrer à opção de análise de sensibilidade do simulador para realizar análises de sensibilidade, de modo a constatar as influências das variáveis sobre a função objectivo.

A solução encontrada foi uma análise de sensibilidade manual. Ou seja, pré estabeleceu-se que todas as variáveis teriam 20 intervalos, e foi estabelecido para cada factor uma gama de trabalho, sendo o passo relativo à gama e ao número de intervalos, isto é, exemplificando para uma gama de 1 a 5, com 20 intervalos, vem um passo de 0,2.

Todos os ensaios relativos à análise de sensibilidade encontram-se no anexo G.

3.4.1 Variáveis da coluna T-0303

De uma forma geral a cada variável, das 4 referenciadas no capítulo 3.3.3, atribuiu-se uma gama de trabalho e um passo, e analisou-se a influência da mesma sobre as respostas, a remoção de p-dietilbenzeno e o consumo de energia.

Neste caso assumiu-se que a soma de todas as potências dos equipamentos

envolvidos, por uma hora, representavam a energia necessária para o dado processo, em kWh. Esta admissão apesar de rudimentar, permitia simultaneamente diminuir a taxa de transferência de calor dos permutadores envolvidos e a potência requerida pelas bombas do processo.

De salientar que a remoção de dessorvente é referida como uma percentagem do desvio de remoção, isto é, dado que a variação do caudal de saída de dessorvente é ligeira, optou-se por analisar o desvio percentual entre o caudal de entrada e o de saída de dessorvente. Deste modo, quanto maior o desvio percentual, menos dessorvente é removido na base da coluna T-0303.

Posteriormente cada variável de optimização é analisada na gama estimada, com a seguinte ordem, T_{F3} , %W3, T_{COND3} e Q_{H301} .

Influência da T_{F3}

A temperatura de alimentação à coluna T-0303 possui um valor actual de 193°C. A gama de trabalho estimada para análise foi de 183 a 203°C, contudo acima de 198°C ocorria um crossover do permutador E-0302, logo a T_{F3} foi analisada de 183 a 198°C. O passo aplicado foi de 1°C.

A influência desta variável sobre a remoção de dessorvente e a energia necessária pode ser visualizada nas figuras 3.1 e 3.2, respectivamente.

Analisando a Figura 3.1, verifica-se que quanto maior a temperatura menor o desvio percentual de remoção, logo mais dessorvente é removido no produto de base.

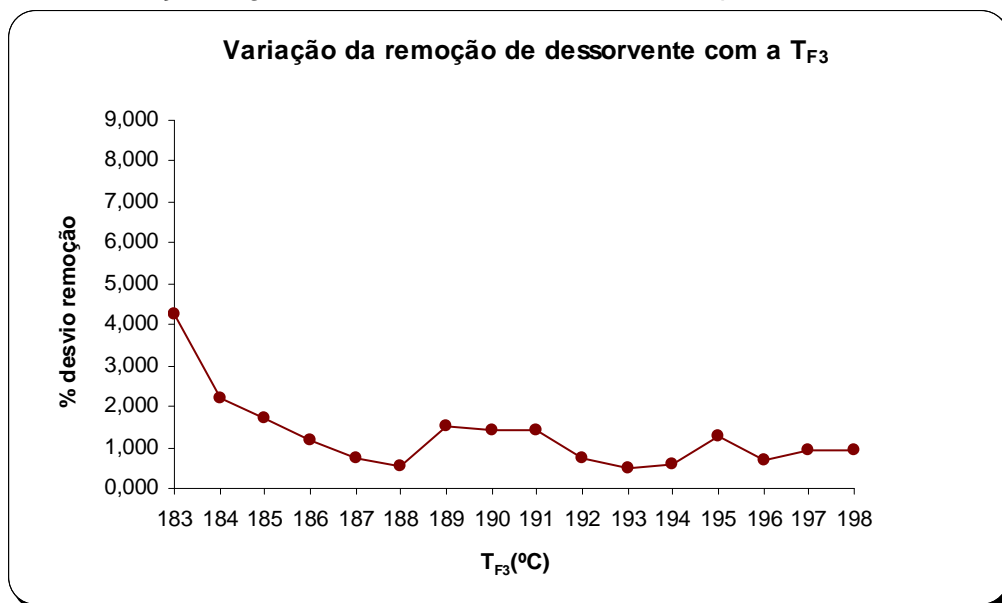


Figura 3.1 – Influência da T_{F3} sobre a remoção de dessorvente na coluna T-0303

Do gráfico da Figura 3.1 averiguam-se oscilações no desvio percentual de remoção a partir de uma temperatura de 188°C. Estas derivam da tolerância permitida para a simulação do ensaio em causa e apesar de em todos os ensaios corresponder a 0,001, existem ensaios cujo balanço material apresenta um desvio de $1\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Como a pureza de p-dietilbenzeno se mantém em 99,57%, um desvio como o mencionado anteriormente possibilita as oscilações observadas na Figura 3.1.

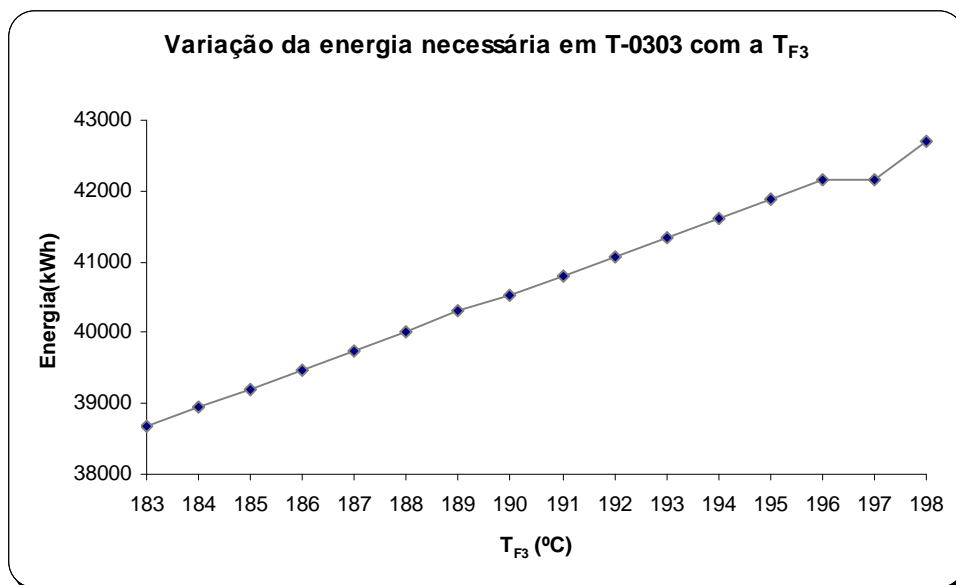


Figura 3.2 – Influência da T_{F3} sobre a energia necessária na coluna T-0303

Quanto à energia necessária em T-0303, esta aumenta com um aumento da T_{F3}. O valor mínimo e máximo de energia corresponde a 38675,7 e 42701,8kWh para uma temperatura de alimentação à coluna T-0303 de 183 e 198°C, respectivamente.

De uma forma geral a T_{F3} influencia quer a remoção de dessorvente quer a energia necessária para o funcionamento da coluna T-0303.

Influência da W3

A %W3 equivale a 0,022385, correspondente a uma razão de refluxo na base da coluna ($R.R_{base3}$) de 43,7. Neste caso o intervalo de estudo teve em conta a razão de refluxo, e variou-se a %W3 de 0,037309 e 0,015989 o que corresponde a razões de refluxo de 25,8 e 61,5 ($\pm 40,7\%$ da $R.R_{base3}=43,7$), respectivamente.

Como a %W3 é a variável a introduzir no simulador, o passo foi respectivo à mesma, e corresponde a 0,001066.

Os ensaios com os valores de %W3 de 0,023451 e de 0,024517 não foram considerados pois na validação do balanço material verifica-se um desvio superior a $1\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Da Figura 3.3, averigua-se um aumento no desvio percentual de remoção de dessorvente com o acréscimo da %W3, o que equivale a uma diminuição da razão de refluxo na base da coluna T-0303. Deste modo, com um aumento da %W3, menos dessorvente é removido no produto da base.

O valor mínimo de desvio obtido corresponde a 0,075%, para um %W3 igual a 0,018121, o que equivale a uma razão de refluxo de 54,2.

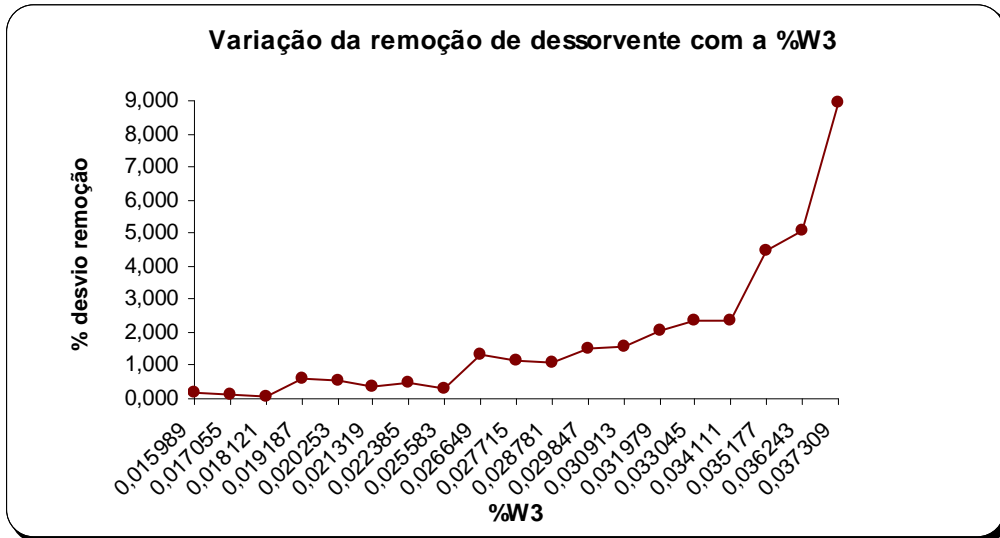


Figura 3.3 – Influência da %W3 sobre a remoção de dessorvente na coluna T-0303

Perante a tendência visualizada na Figura 3.4, afirma-se que com um aumento da %W3, a energia necessária diminui.

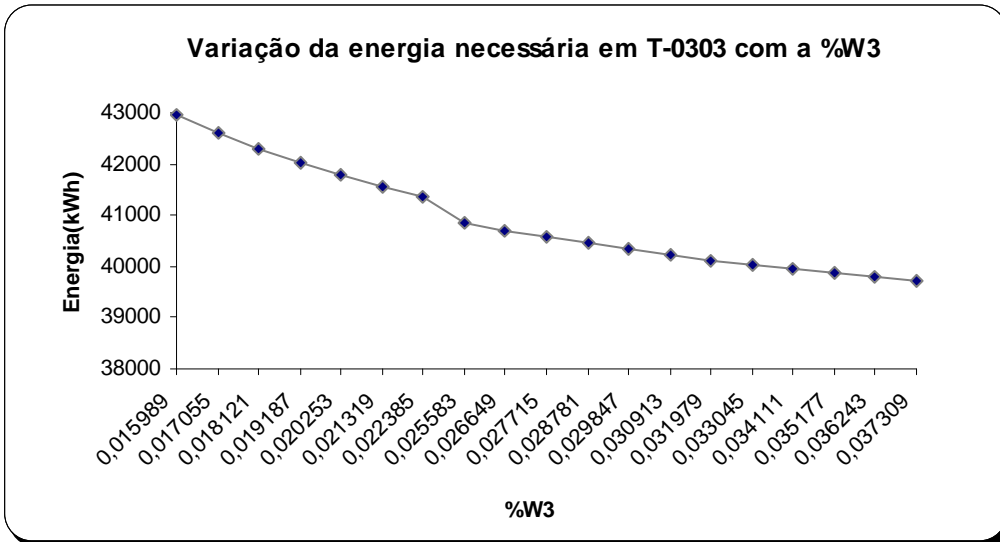


Figura 3.4 – Influência da %W3 sobre a energia necessária na coluna T-0303

Neste caso quer a energia do condensador quer da bomba de refluxo são as energias que mais influenciam a energia totalizada, designada por necessária. Isto é, o calor do permutador E-0302 não se altera, e a variação máxima de potência verificada para a bomba P-0307A/S equivale a 5kW.

Logo é correcto afirmar que com um aumento da %W3 (ou diminuição da razão de refluxo) é necessário menor energia no condensador e na bomba de refluxo.

Influência da T_{COND3}

A temperatura de saída do condensador da coluna T-0303, E-0312, actualmente toma o valor de 112°C. Da mesma forma que para a T_{F3} o intervalo foi de $\pm 10^\circ\text{C}$ do valor actual, o que equivale uma variação da T_{COND3} de 102 a 122°C. O passo aplicado foi de 1°C.

Neste caso os ensaios referentes a uma T_{COND3} de 105, 109 e 118°C não foram considerados para análise, devido a variações nos caudais mássicos superiores a $1\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, aquando a validação do balanço material.

No total apenas 18 ensaios foram assumidos para verificar a influência da variável sobre as respostas em causa. Nas figuras 3.5 e 3.6 apresentam-se as variações sobre o desvio percentual de remoção de dessorvente e sobre a energia necessária com a T_{COND3} , respectivamente.

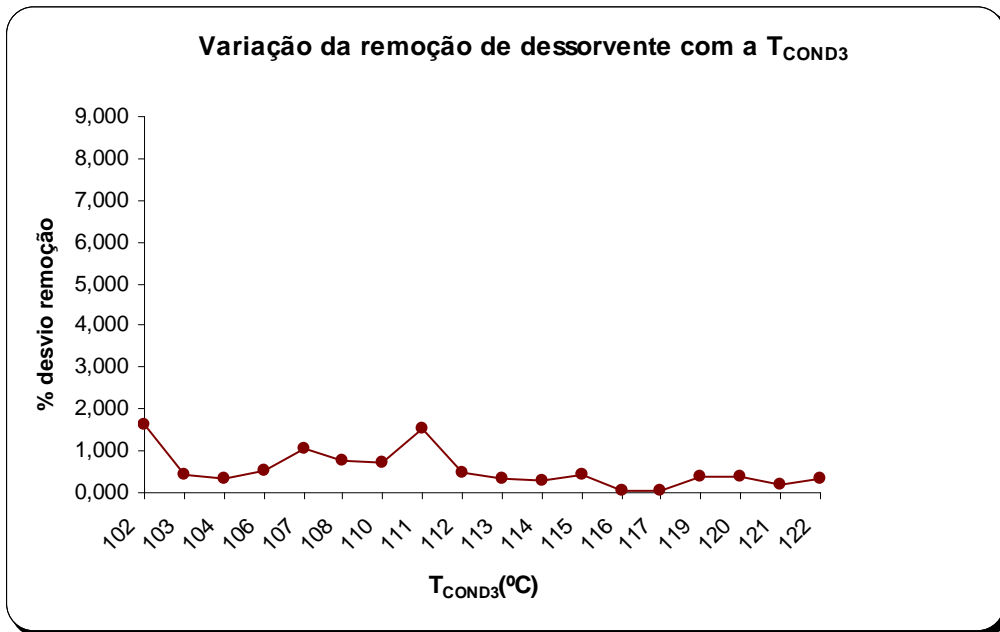


Figura 3.5 – Influência da T_{COND3} sobre a remoção de dessorvente na coluna T-0303

Da Figura 3.5, visualiza-se uma fraca tendência da variação do desvio percentual da remoção de dessorvente com a variável. Averigua-se que entre 116 e 117°C o desvio é praticamente nulo, o que implica que neste intervalo a remoção do dessorvente no produto de base seja praticamente total.

O valor máximo de desvio corresponde a uma temperatura de saída do condensador de 102°C, equivalente a 1,644%.

Para a temperatura de saída do condensador de 117°C, o desvio é de 0,033%, o que corresponde ao desvio mínimo obtido.

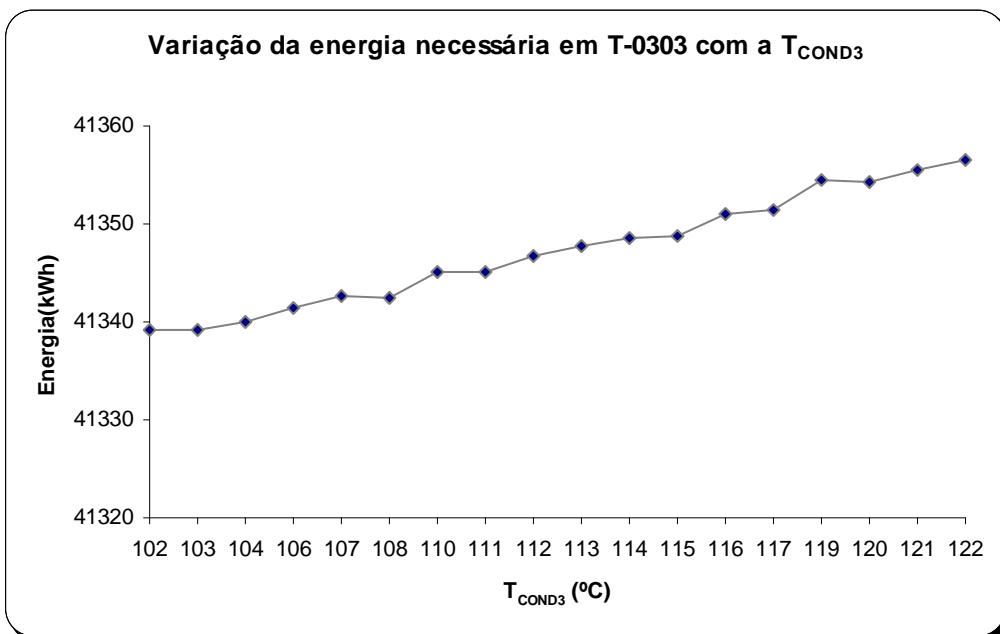


Figura 3.6 – Influência da T_{COND3} sobre a energia necessária na coluna T-0303

Por observação da Figura 3.6, um aumento na T_{COND3} promove um aumento na energia necessária na coluna T-0303. Os valores mínimo e máximo de energia correspondem a 41339,1 e 41356,5kWh, para 102 e 122°C, respectivamente.

Uma análise extraordinária ao condensador permite verificar que o calor cedido, em valor absoluto, aumenta com um acréscimo de temperatura, de 102 a 122°C, dado que o caudal a condensar também aumenta. Da mesma forma, a potência requerida pela bomba de refluxo de topo aumenta, pois o caudal de condensado aumenta.

Neste caso quer a energia necessária para o E-0302 quer para a P0306A/S mantém-se de certa forma constante. Logo pode-se afirmar que o aumento de energia constatado da análise da Figura 3.6 é consequência de um aumento de energia no condensador E-0312 e na bomba de refluxo P0306A/S.

Influência da Q_{H301}

O calor da fornalha H-0301, Q_{H301} , é actualmente de 14722330kcal.h⁻¹. A gama estimada é entre 14721330 a 14723330 com um passo de 100kcal.h⁻¹.

Nas figuras 3.7 e 3.8 apresentam-se as variações quer da remoção de dessorvente quer da energia necessária com o calor da fornalha H-0301.

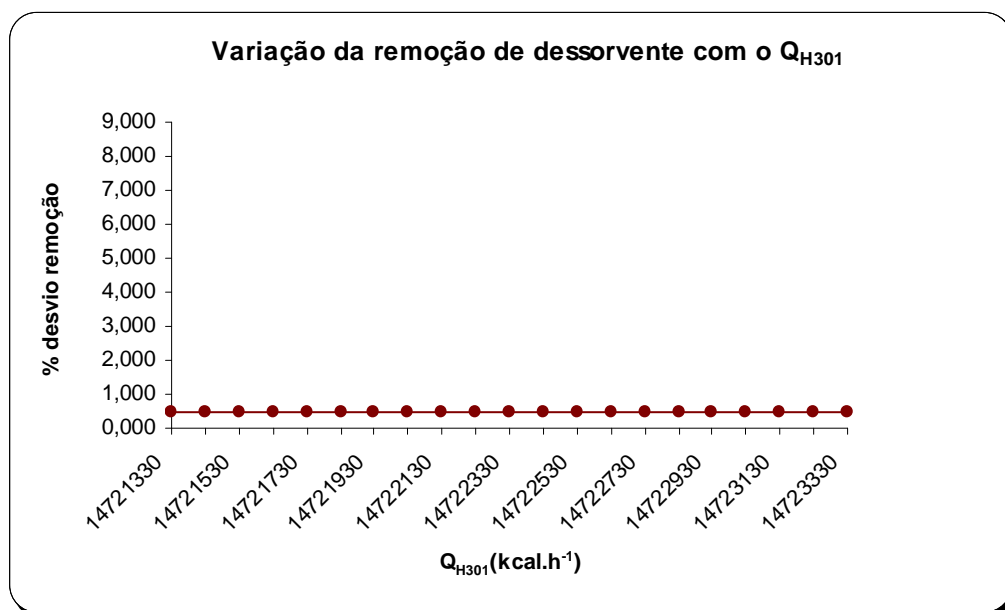


Figura 3.7 – Influência da Q_{H301} sobre a remoção de dessorvente na coluna T-0303

Da Figura 3.7, uma tendência constante do desvio percentual de remoção de dessorvente com o aumento de calor é aferido.

O calor fornecido pela fornalha, na gama estimada, não afecta o desvio percentual de remoção de dessorvente, sendo igual a 0,442%.

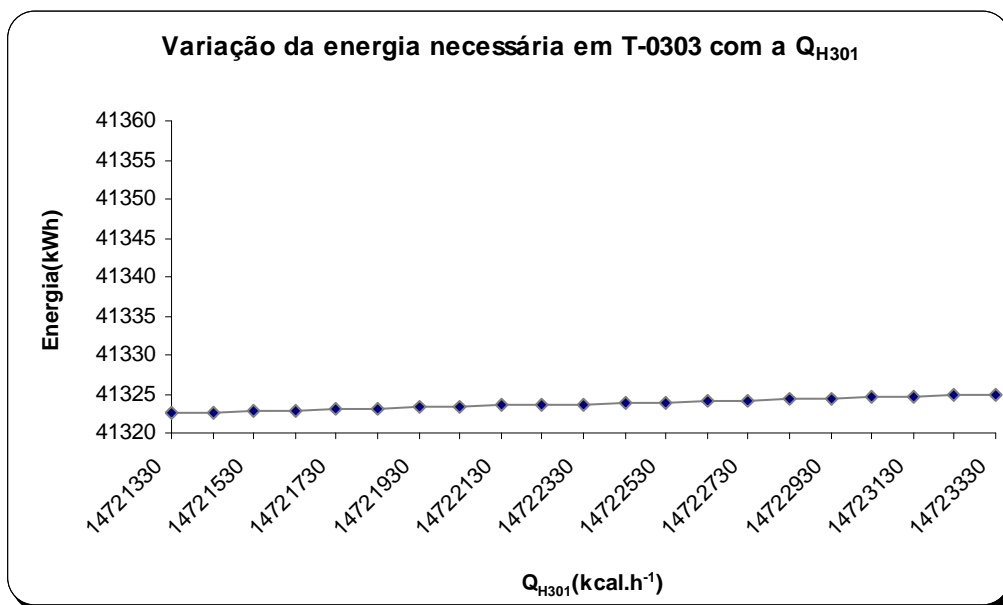


Figura 3.8 – Influência da Q_{H301} sobre a energia necessária na coluna T-0303

Um aumento ligeiro da energia necessária em T-0303 com o aumento do calor da fornalha H-0301 é constatado na Figura 3.8.

O valor mínimo e máximo de energia corresponde a 41322,6 e 41324,9kWh, para um calor de 14721330 e 14723330kcal.h⁻¹, respectivamente.

Em suma, o calor fornecido pela fornalha apenas afecta em termos energéticos.

Conclusões gerais

A remoção de dessorvente não é influenciada, individualmente, por Q_{H301} .

Quanto à energia necessária para o processo, todos os parâmetros avaliados a influenciam.

Enquanto para as variações da energia com os factores avaliados visualizava-se uma certa tendência, para o desvio percentual de dessorvente esta era ausente.

Conclui-se que a remoção de dessorvente por depender exclusivamente do caudal mássico, um desvio igual ou inferior a 1kg.h⁻¹, origina diferentes resultados para as mesmas condições.

A T_{COND3} a 117°C e a $R.R_{base3}$ de 54,2 são os parâmetros que possibilitam um menor desvio, de 0,033 e 0,075%, respectivamente. Para estes valores, a energia consumida equivale a 41351,4 e 42304,0kWh, respectivamente.

Tendo em conta uma maior remoção de p-dietilbenzeno a melhor condição diz respeito a uma temperatura de saída do condensador de 117°C.

Apenas 3 variáveis influenciam, na gama estipulada, a remoção de dessorvente, e correspondem à T_{F3} , à %W3 e à T_{COND3} .

Para a energia necessária ao processo conclui-se que todos os parâmetros avaliados a influenciam, individualmente.

Tudo referido anteriormente apenas é válido para uma análise individual, e no intuito de avaliar as quatro variáveis em questão efectua-se um planeamento experimental, presente no capítulo 4.1.1.

3.4.2 Variáveis do conjunto de colunas T-0306 e T-0307

A cada variável, das 13 apuradas no capítulo 3.3.3, atribuiu-se uma gama de trabalho e um passo, e analisou-se a influência da mesma sobre as respostas, a produção e pureza de p-xileno.

A produção de p-xileno é expressa em $\text{ton}\cdot\text{dia}^{-1}$ e a pureza de p-xileno em $\%(m/m)$.

Inicialmente analisaram-se as 5 variáveis de optimização, respectivas à coluna T-0306, a T_{F6} , a $\%W6$, a $\%DEST6$, a T_{COND6} e a Q_{H302} .

Posteriormente, as variáveis inerentes à coluna T-0307 são apresentadas pela seguinte ordem, a T_{F7} , a $\%W7$, a $\%LIQFRIO$, a $T_{S, E306}$, a $\%Vaporizado_{E306}$, a ΔT_{E307} , a T_{COND7} e a $\%TOLUENQ$.

Influência da T_{F6}

Esta variável, temperatura de alimentação à coluna T-0306, possui um valor actual de 198°C . A gama de trabalho estimada para análise foi de 188 a 208°C , contudo a partir de 201°C ocorria um crossover do permutador E-0307, um dos reebulidores da coluna T-0307, logo a T_{F6} foi analisada de 188 a 201°C . O passo aplicado foi de 1°C .

Perante os resultados obtidos, realizaram-se gráficos da produção e da pureza de p-xileno em função da temperatura de alimentação à coluna T-0306, apresentados nas figuras 3.9 e 3.10, respectivamente.

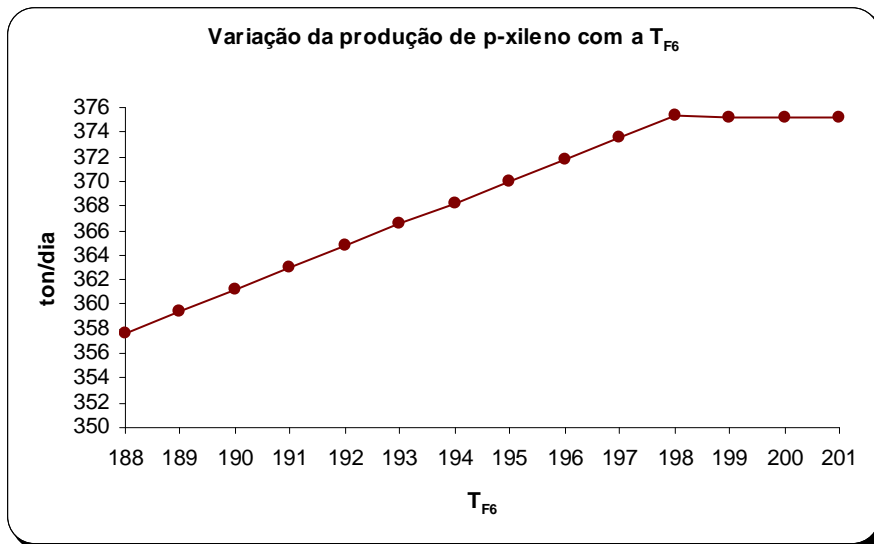


Figura 3.9 – Influência da T_{F6} sobre a produção de p-xileno.

Verifica-se que um aumento da temperatura de alimentação à coluna T-0306 promove um aumento da produção de p-xileno até a uma temperatura de 198°C . Acima de 198°C averigua-se uma ligeira diminuição na produção, de $375,311$ para $375,202\text{ton}\cdot\text{dia}^{-1}$.

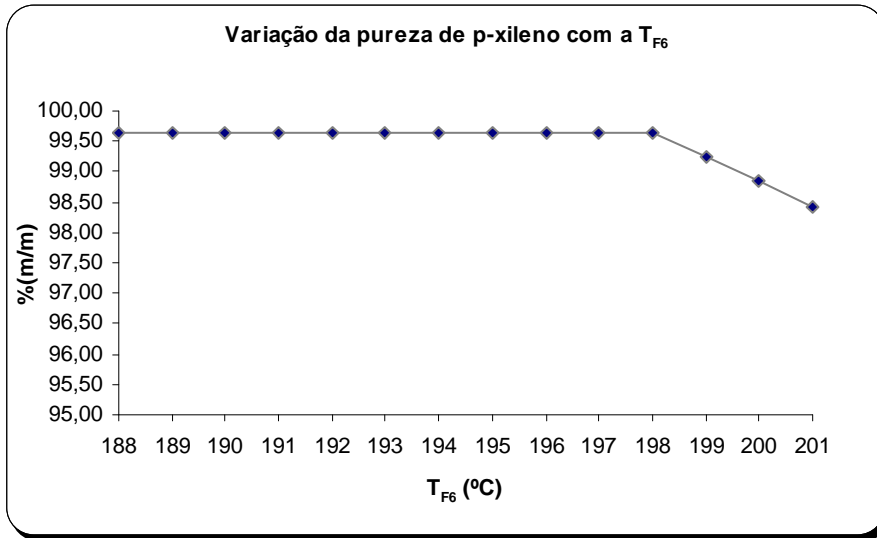


Figura 3.10 – Influência da T_{F6} sobre a pureza de p-xileno.

A influência da temperatura de alimentação à coluna T-0306 é a inversa à da produção, isto é, a partir de 198°C a pureza de p-xileno diminui de 99,64 para 99,25% (m/m). A partir da Figura 3.10 verifica-se que de 188 a 198°C não existe uma influência da temperatura na pureza, pois mantém-se constante no valor de 99,64%.

Verifica-se que a temperatura de 198°C é a que respeita um máximo de produção de p-xileno a uma pureza de 99,64%.

Influência da %W6

Esta variável, %W6, possui um valor actual de 0,35, o que resulta numa razão de refluxo na base de 1,86. Neste caso estabeleceu-se a gama, tendo como base a razão de refluxo, sendo $\pm 30\%$ da razão de refluxo actual. Isto é, variou-se a razão de refluxo de 1,30 a 2,41, o que equivale a uma % W6 de 0,435 e 0,293, respectivamente. O passo usado foi de 0,007, tendo em conta a fracção, pois é o inserido no simulador.

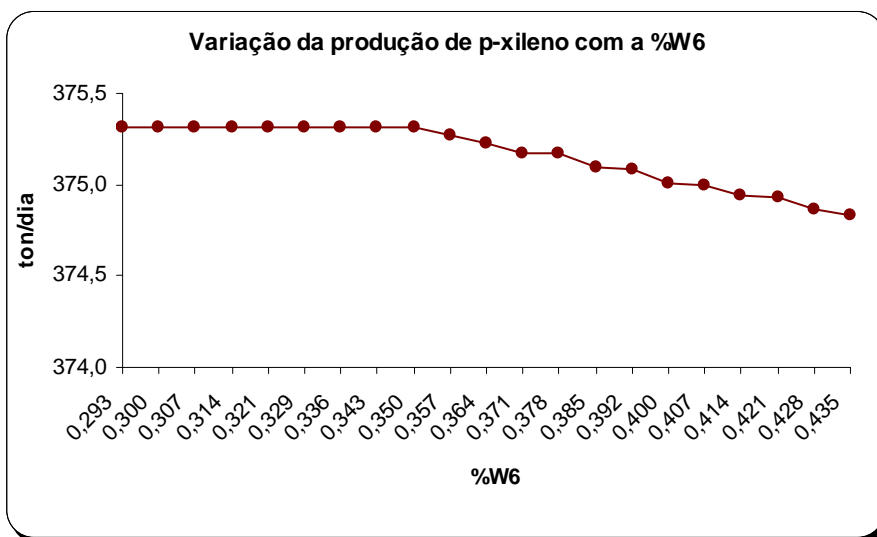


Figura 3.11 – Influência da %W6 sobre a produção de p-xileno

Da Figura 3.11 averigua-se que a %W6 de 0,293 a 0,350 a produção é constante, e a partir de 0,350 diminui.

Do gráfico anterior, Figura 3.11, afere-se que a partir de %W6 igual a 0,350 a produção diminui ligeiramente, de 375,311 a 374,835ton.dia⁻¹, quando possui o maior valor de %W6, equivalente a 0,435.

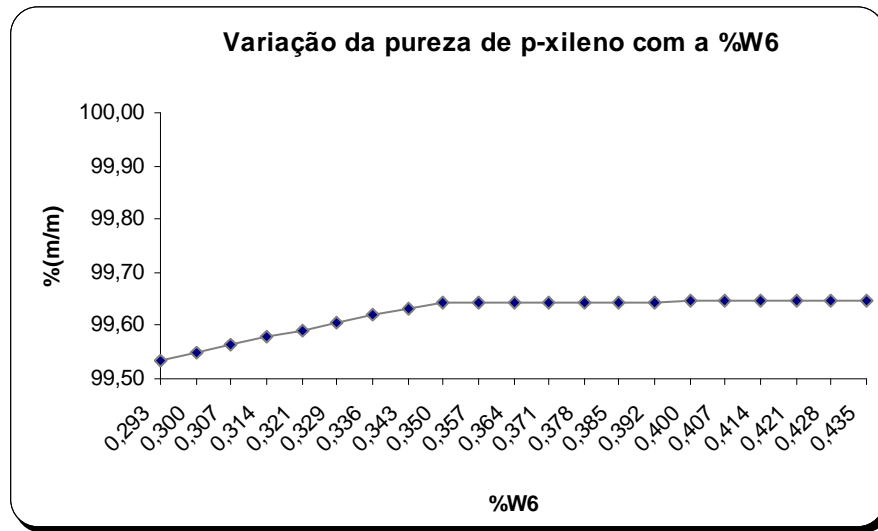


Figura 3.12 – Influência da %W6 sobre a pureza de p-xileno

Verifica-se da Figura 3.12 um aumento da pureza, com um aumento da %W6 no intervalo de 0,293 a 0,350. Aumentando a %W6, a partir de 0,350, a pureza de p-xileno mantém-se em 99,64%.

Influência da %DEST6

Esta variável possui um valor actual de 0,202824, o que resulta numa razão de refluxo no topo de 3,80. Neste caso estabeleceu-se a gama, tendo como base a razão de refluxo, sendo $\pm 30\%$ da razão de refluxo actual, ou seja de 2,66 a 4,94, o que equivale a uma %DEST6 de 0,27307 a 0,16827, respectivamente. O passo usado foi de 0,00524, tendo em conta a fracção, pois é o inserido no simulador.

Porém no decorrer da análise de sensibilidade, a partir da %DEST6 equivalente a 0,24163, ocorria o crossover do permutador E-0307, derivado a um aumento na temperatura de base da coluna T-0307, de 164 a 167°C. Deste modo esta variável foi analisada entre 0,16827 a 0,24163.

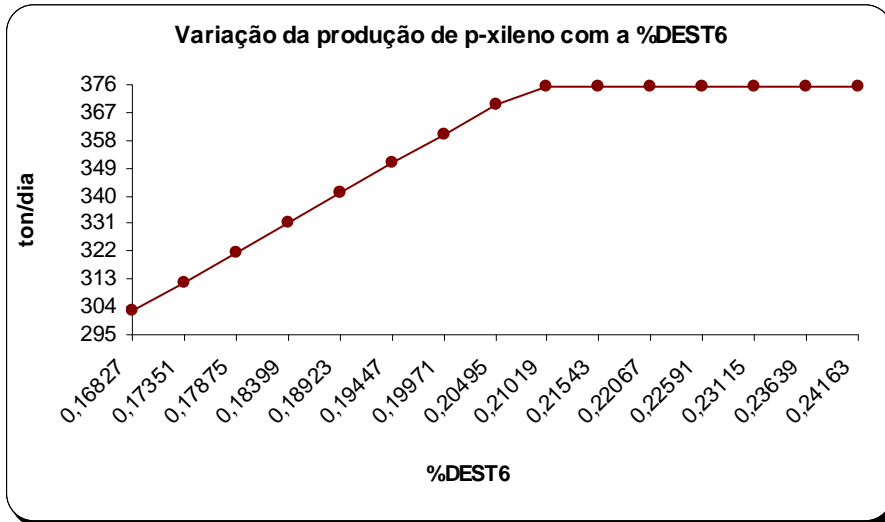


Figura 3.13 – Influência da %DEST6 sobre a produção de p-xileno

Um aumento da %DEST6 promove um acréscimo na produção até 375,355 ton.dia⁻¹, até 0,21019.

Para valores de %DEST6 superiores a 0,21019 a produção de p-xileno tende a estabilizar, sendo na gama de 0,21019 a 0,24163 que se deve trabalhar para maximizar a produção.

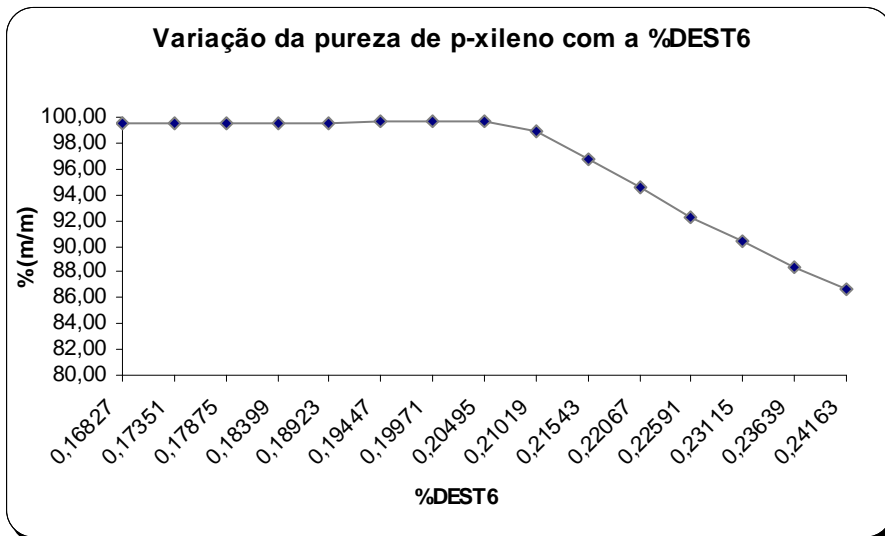


Figura 3.14 – Influência da %DEST6 sobre a pureza de p-xileno

Todavia, a gama que promove uma maior produção, também privilegia uma diminuição na pureza de p-xileno, como se pode visualizar na Figura 3.14.

No caso da pureza de p-xileno, os valores mais próximos a 99,64% (m/m), referem-se a %DEST6 entre 0,19447 e 0,21019.

Influência da T_{COND6}

A temperatura de saída do condensador da coluna T-0306, possui um valor actual de 109°C. A gama inicial foi de $\pm 10^\circ\text{C}$ de 109°C, isto é de 99 a 119°C, com um passo de 1°C. De acordo com os resultados obtidos, discute-se de seguida a influência desta variável sobre a produção e pureza de p-xileno.

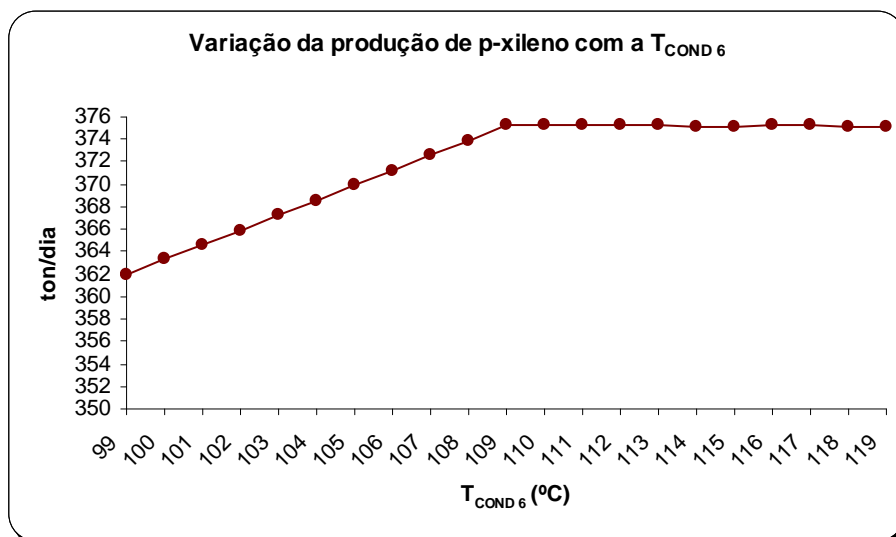


Figura 3.15– Influência da T_{COND6} sobre a produção de p-xileno.

Como se pode visualizar da Figura 3.15 com a T_{COND6} , de 99 a 109°C ocorre um acréscimo na produção, de cerca de 362 a 375ton.dia⁻¹. A partir dos 109°C a produção tende a estabilizar, numa produção superior a 375ton.dia⁻¹, variando de 375,318 a 375,142ton.dia⁻¹. O máximo de produção, equivalente a 375,318ton.dia⁻¹, diz respeito a uma temperatura de saída do condensador da coluna T-0306 de 110°C.

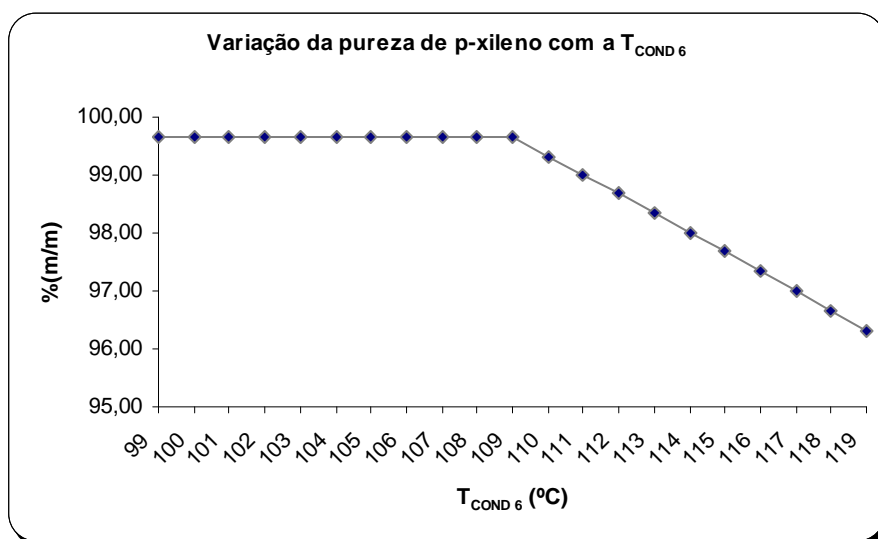


Figura 3.16 – Influência da T_{COND6} sobre a pureza de p-xileno.

Porém, é também necessário analisar a pureza, e averigua-se da Figura 3.16 que a partir de 110°C, a pureza é inferior a 99,64%, decrescendo com um aumento da temperatura, atingindo para uma temperatura de 119°C uma pureza de 96,31%. Logo, e como variação da pureza com a temperatura de saída do condensador E-0313, diminui a partir de 110°C, o valor de 109°C é o valor óptimo para respeitar ambas as condições do processo.

Influência da Q_{H302}

O parâmetro em causa, o calor cedido pela fornalha ao fluido que retorna à coluna na base da mesma, provoca uma grande sensibilidade no simulador, logo a abordagem será variar ligeiramente a dada variável de forma a obter resultados válidos para posterior

análise. O valor actual de Q_{H302} é de $7192651 \text{ kcal.h}^{-1}$, e o intervalo adoptado foi de 7190000 a $7200000 \text{ kcal.h}^{-1}$, a um passo de 500 kcal.h^{-1} .

Face a um aumento do calor transferido na fornalha H-0302, da Figura 3.17, averigua-se uma maior produção, até um calor equivalente a $7193000 \text{ kcal.h}^{-1}$, onde a produção estabiliza numa produção diária de $375,311 \text{ ton}$.

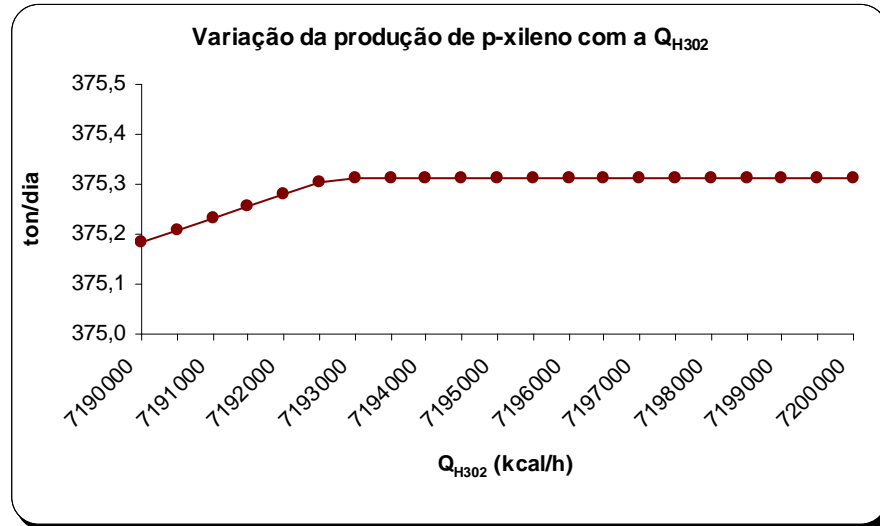


Figura 3.17 – Influência da Q_{H302} sobre a produção de p-xileno.

Por outro lado, a pureza diminui a partir de uma calor equivalente a $7193000 \text{ kcal.h}^{-1}$, como se pode verificar na Figura 3.18.

Averigua-se que a pureza de p-xileno é constante e igual a $99,64\%$ desde um calor de 7190000 a $7193000 \text{ kcal.h}^{-1}$.

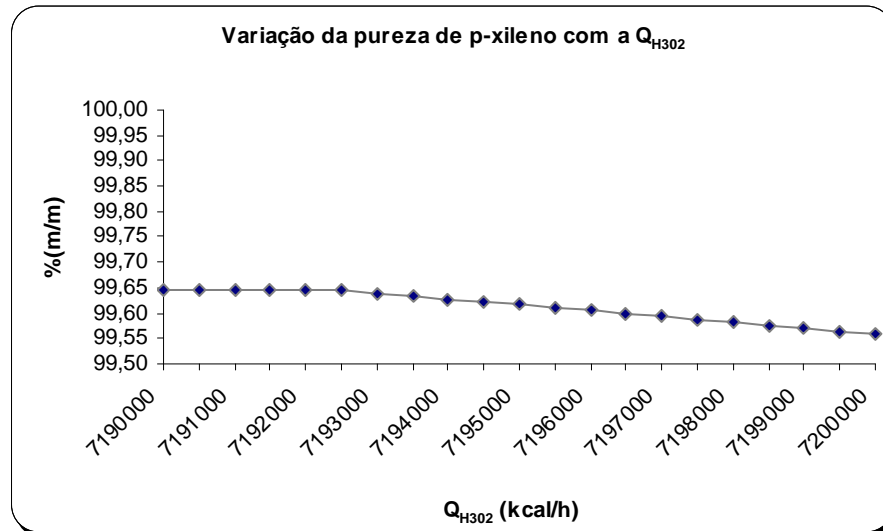


Figura 3.18 – Influência da Q_{H302} sobre a pureza de p-xileno.

Influência da T_{F7}

A temperatura de alimentação á coluna T-0307, T_{F7} , tem o valor actual de 142°C . A gama estimada foi de 132 a 152°C , com um passo de 1°C .

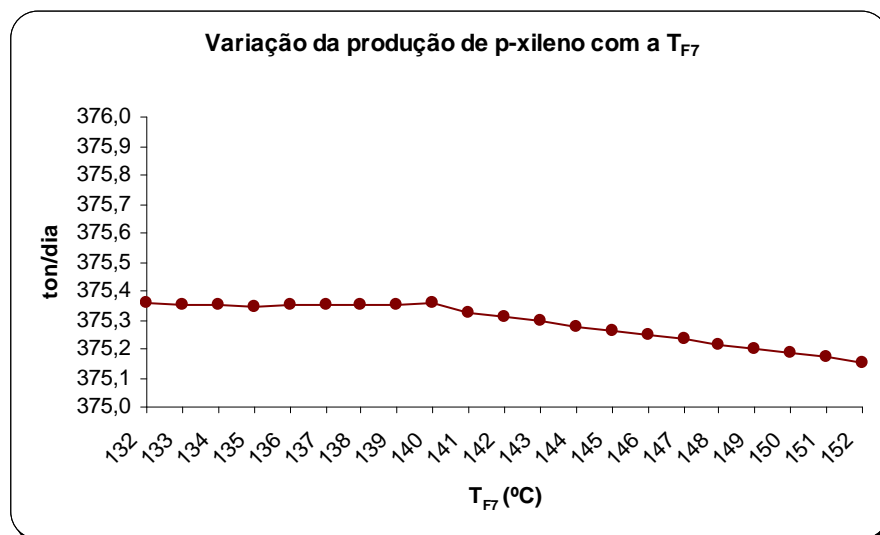


Figura 3.19 – Influência da T_{F7} sobre a produção de p-xileno.

Da Figura 3.19 constata-se que a produção de p-xileno não varia muito com um aumento da temperatura, verificando-se que diminui a produção a partir de 142°C.

Apesar da produção de p-xileno diminuir a partir de uma temperatura de 142°C, não é uma diminuição extrema, sendo o mínimo de produção a 152°C de 375,154ton.dia⁻¹. Averigua-se que a produção atinge o máximo, de 375,356ton.dia⁻¹, a 132°C.

Contudo, no máximo da produção obtido para a temperatura de alimentação à coluna T-0307, verifica-se um mínimo na pureza, de 99,61%, como se pode visualizar na Figura 3.20.

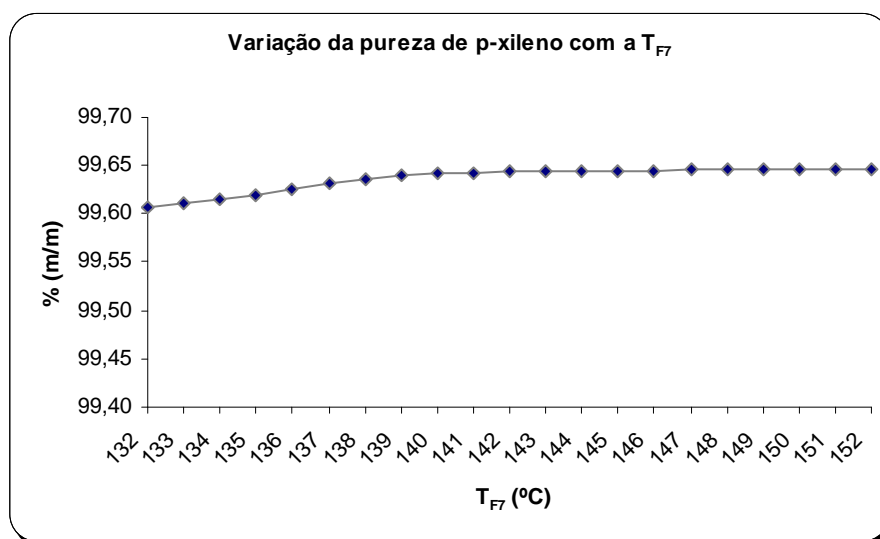


Figura 3.20 – Influência da T_{F7} sobre a pureza de p-xileno.

No caso da pureza, com um acréscimo na temperatura aumenta-se a pureza de p-xileno até os 99,65%. Como referido anteriormente a 132°C pureza é menor, 99,61%, e até 138°C a pureza é inferior ao necessário para o processo, 99,64%.

Logo, numa análise individual a temperatura de alimentação da coluna T-0307 deverá encontrar-se entre 138°C e 142°C.

Influência da %W7

Esta variável, %W7, é actualmente equivalente a 0,18101, o que resulta numa razão de refluxo no topo de 4,52. A gama estabelecida teve em conta uma variação de $\pm 30\%$ da razão de refluxo actual, isto é de 3,17 a 5,88. A fracção, valor inserido no simulador, foi deste modo analisado no intervalo de 0,23991 a 0,14531, respectivamente. O passo empregado corresponde a 0,00473.

Aquando a variação da produção de p-xileno com a %W7, verificou-se que nos quatro primeiros ensaios (para %W7 equivalentes a 0,14531, 0,15004, 0,15477 e 0,15950), apesar das simulações terem convergido com uma tolerância de 0,001, existia uma diferença superior a $1\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, aquando a verificação do balanço mássico. Logo o “pico” visualizado deve-se a erros de balanços de massa provenientes do simulador utilizado.

De uma forma geral da Figura 3.21 visualiza-se um aumento na produção de p-xileno com o acréscimo de %W7 e por consequência com uma diminuição da razão de refluxo.

O máximo obtido, de $375,356\text{ton}\cdot\text{dia}^{-1}$, diz respeito a %W7 de 0,20207, o que corresponde a uma razão de refluxo de 3,95.

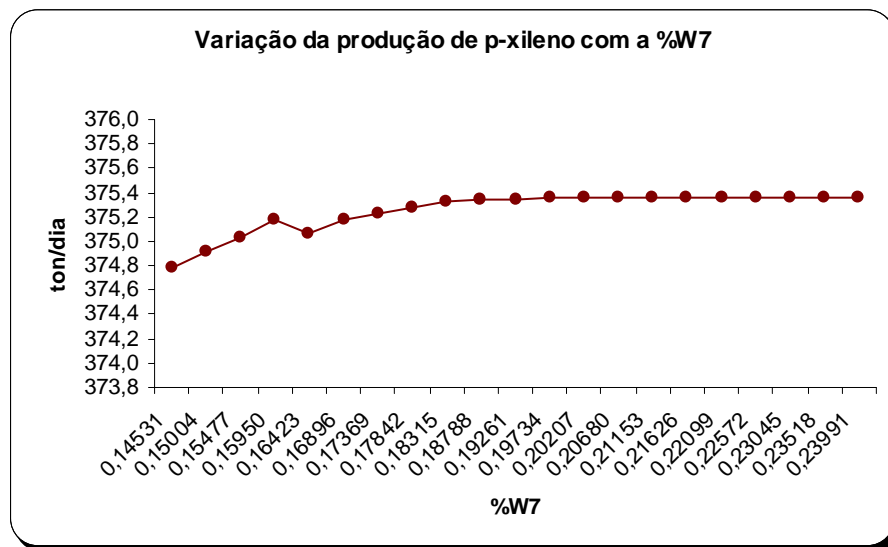


Figura 3.21 – Influência da %W7 sobre a produção de p-xileno.

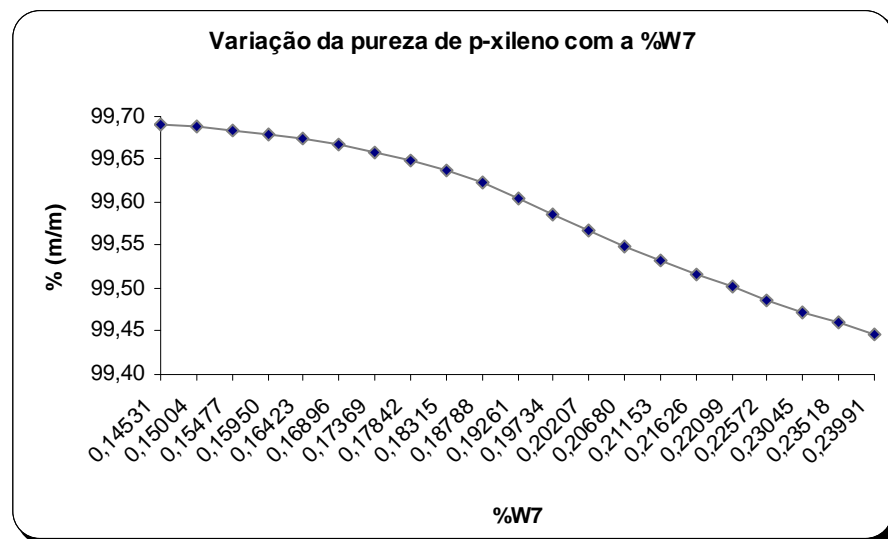


Figura 3.22 – Influência da %W7 sobre a pureza de p-xileno.

Da Figura 3.22 constata-se uma diminuição da pureza com um aumento da %W7, e por conseguinte com uma diminuição da razão de refluxo. A %W7 superiores a 0,18315, a pureza é inferior a 99,64%.

Influência da %1LIQFRIO

A %1LIQFRIO corresponde à fracção de líquido da base da coluna T-0307 que se dirige para o permutador E-0307, um dos reebulidores da coluna.

Aumentando esta variável, diminui a quantidade de líquido a vaporizar no outro reebulidor, E-0306, e aumenta a energia a transferir do fluido de aquecimento do permutador E-0307 para a corrente 1LIQFRIO.

O valor actual deste factor é de 0,260, e a gama estabelecida teve em conta uma variação de $\pm 30\%$ do dado valor, correspondendo a uma gama de 0,182 a 0,338. O passo seleccionado foi de 0,008.

Na análise de sensibilidade desta variável, também se verificou que certos ensaios comprometiam ao balanço mássico, ou seja, apesar de convergirem no simulador, a soma dos caudais de saída da coluna T-0307 não correspondia ao de entrada, apresentado uma diferença máxima de $1\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Este erro no balanço mássico deriva de diferentes tolerâncias utilizadas para realizar todos os ensaios.

Para evitar diversos extremos na variação da produção, desprezaram-se os ensaios com uma diferença superior a $1\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Os ensaios não admitidos são os relativos a uma %de 1LIQFRIO de 0,244 e 0,283, restando 19 ensaios para verificar a influência.

Na Figura 3.23 averigua-se que um aumento na %1LIQFRIO promove o acréscimo da produção de p-xileno, de 375,220 a 375,353ton.dia⁻¹, para fracções de 0,213 e 0,338, respectivamente.

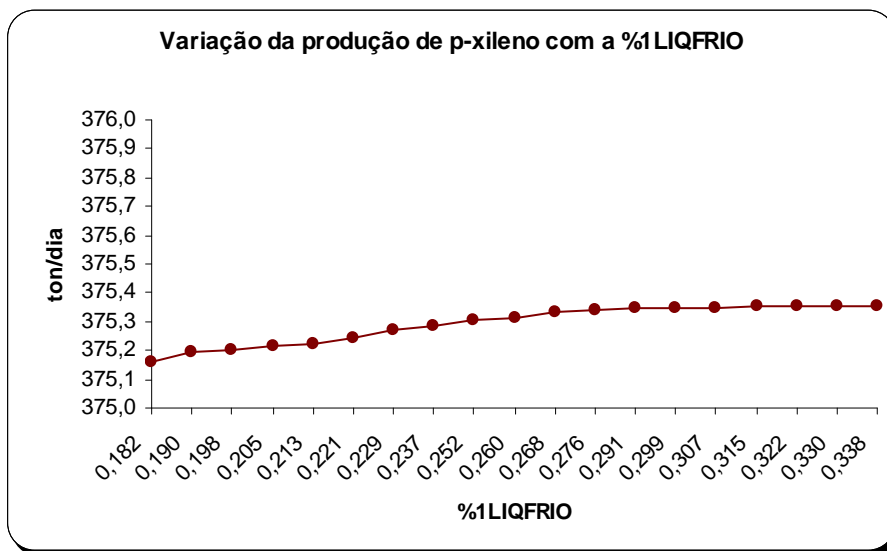


Figura 3.23 – Influência da %1LIQFRIO sobre a produção de p-xileno.

Inversamente à produção, verifica-se que a pureza de p-xileno diminui com um aumento da % 1LIQFRIO, de acordo com a Figura 3.24.

Relativamente à pureza constata-se que para alcançar valores superiores a 99,64%, deve-se trabalhar com fracções inferiores a 0,268.

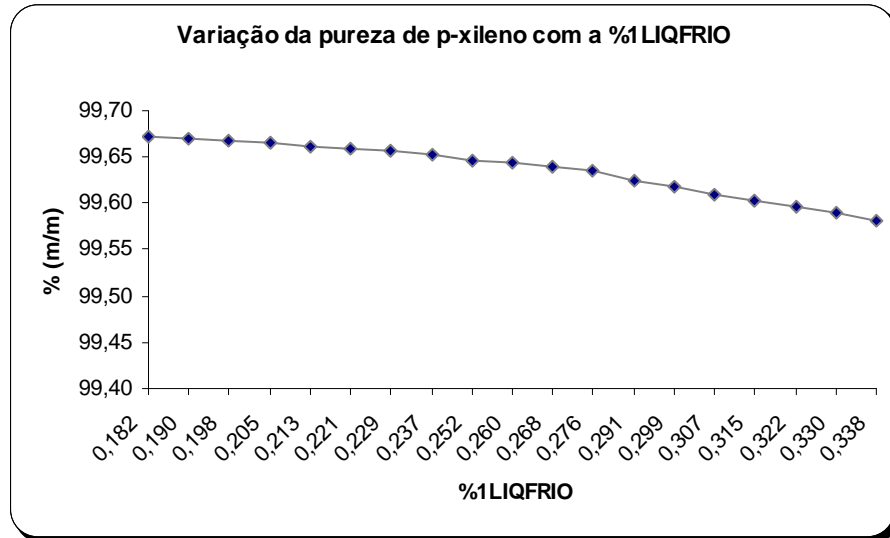


Figura 3.24 – Influência da %1LIQFRIO sobre a pureza de p-xileno.

Influência da $T_{S, E306}$

A temperatura de saída do reebulidor E-0306, da coluna T-0307, é de 164°C, actualmente. A gama estimada foi de 154 a 174°C, com um passo de 1°C.

A produção é negativamente influenciada por um aumento da temperatura de saída do permutador E-0306, pois quanto maior a temperatura menor a produção de p-xileno, perante a Figura 3.25.

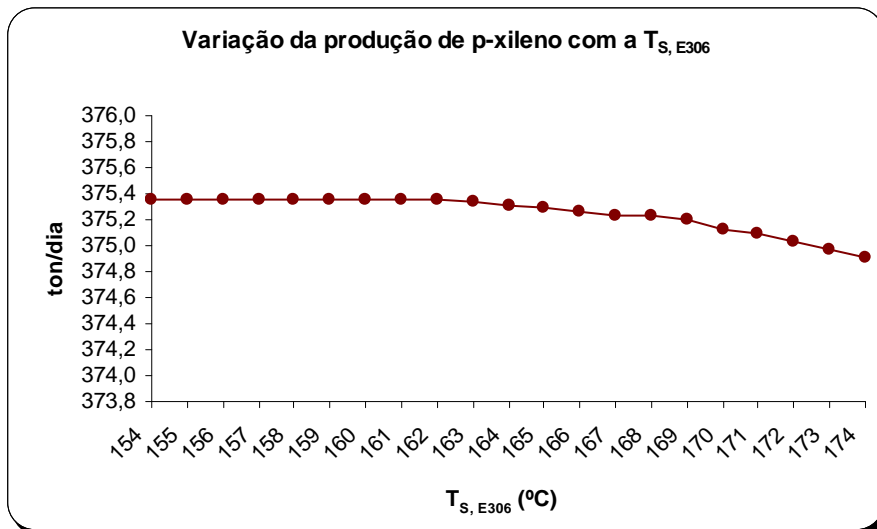


Figura 3.25 – Influência da $T_{S, E306}$ sobre a produção de p-xileno.

Para as temperaturas máxima e mínima, de 174 e 154°C, vêm produções diárias de 375,354 e de 374,905ton, respectivamente.

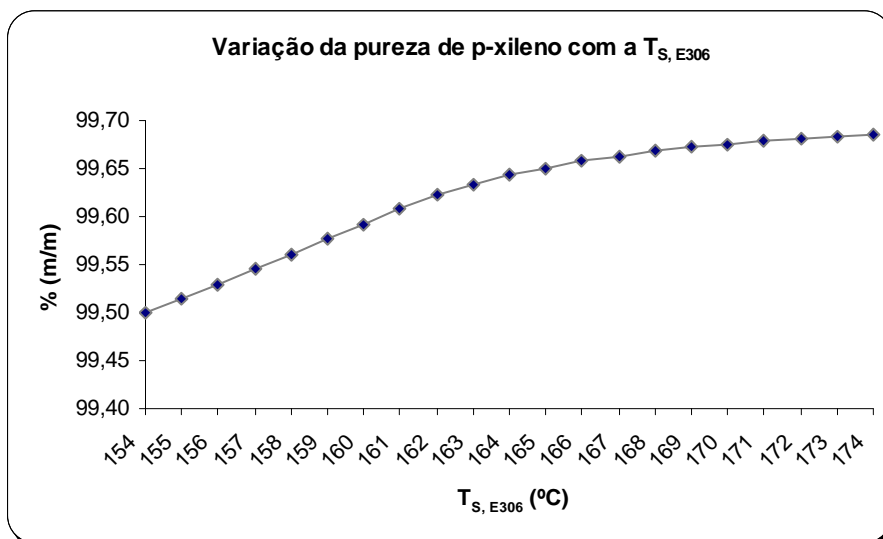


Figura 3.26 – Influência da $T_{S, E306}$ sobre a pureza de p-xileno.

Relativamente à pureza do p-xileno, da Figura 3.26 verifica-se que quanto maior a temperatura, maior a pureza. Enquanto que a 174°C a pureza equivale a 99,69%, a 154°C toma o valor de 99,5% (m/m).

A pureza mínima requerida de 99,64% é requerida para temperaturas igual ou superior a 164°C, porém a produção é o inverso.

Influência da %Vaporizado_{E306}

A %Vaporizado_{E306}, referente à vaporização ocorrida no permutador E-0306, reebulidor da coluna T-0307, possui um valor de 0,2745. O intervalo seleccionado para esta variável foi de 0,1745 a 0,3745, com um passo de 0,01.

Aquando uma subida na fracção vaporizada no reebulidor E-0306, enquanto a produção de p-xileno diminui, a pureza aumenta.

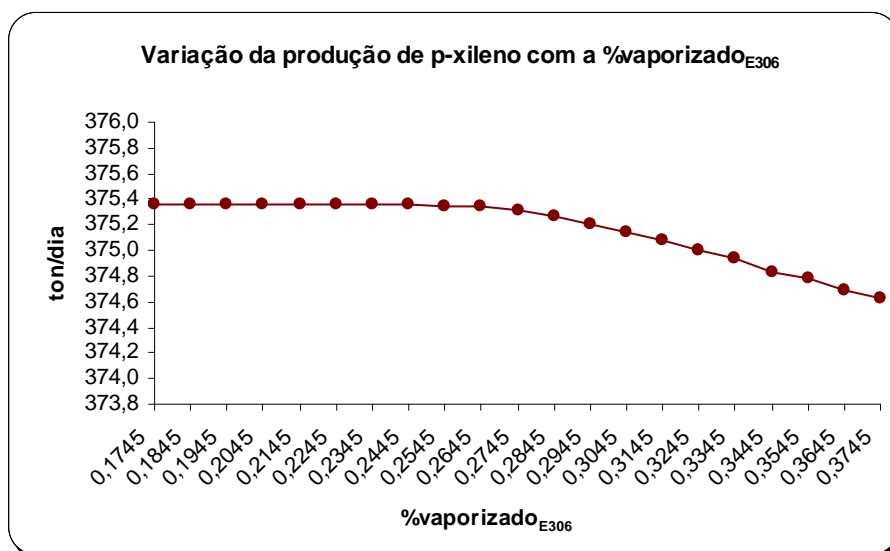


Figura 3.27 – Influência da %vaporizado_{E306} sobre a produção de p-xileno.

Apesar de não ser possível visualizar-se na Figura 3.27 o valor máximo de produção diária é de 375,355ton, para %Vaporizado_{E306} equivalente a 0,2345. A produção varia entre

375,353 e 375,355ton.dia⁻¹, desde a fracção 0,1745 até 0,2445, onde na imagem se visualiza uma linha quase paralela à abcissa. A partir deste ponto, fracção equivalente a 0,2445 a produção vai diminuindo ligeiramente, sendo visível o declínio a partir de uma fracção de 0,2745.

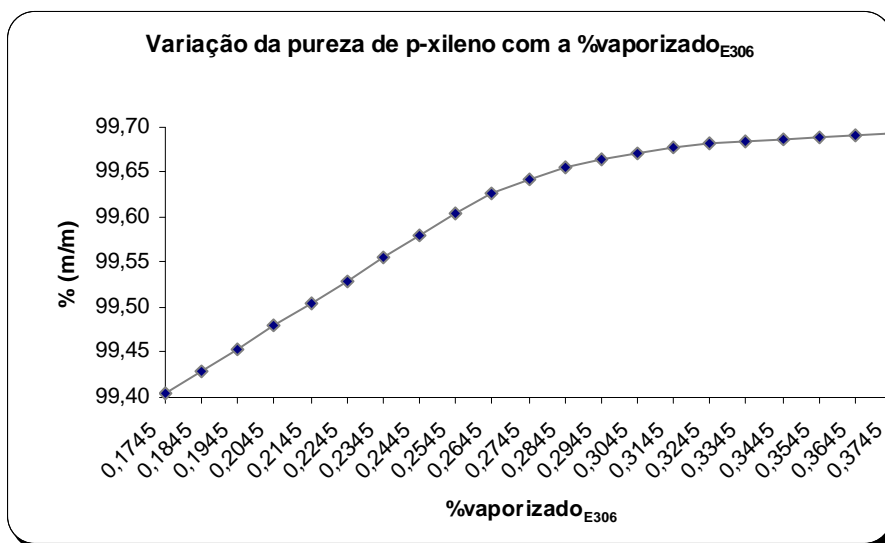


Figura 3.28 – Influência da %vaporizado_{E306} sobre a pureza de p-xileno.

No sentido contrário ao do aumento da produção, vem o aumento da pureza de paraxileno, como se pode constatar na Figura 3.28. Isto é, confere-se que somente para fracções vaporizadas superiores a 0,2745 é que se obtêm valores superiores a 99,64%.

O ponto onde se obtém uma pureza de 99,64% é na fracção 0,2745, e o máximo é obtido a partir de uma fracção vaporizada de 0,3445, e equivale a uma pureza de 99,69%.

Averigua-se deste modo um aumento da pureza com um aumento da fracção vaporizada.

Influência da ΔT_{E307}

Este factor é relativo à especificação colocada no permutador E-0307, e toma o valor actual de 23°C. Este parâmetro é influenciado pela temperatura de saída do fluido de aquecimento, que no máximo poderá ser de 190°C, situação em que não ocorre transferência de calor. Esta situação depende também da temperatura de entrada do fluido da corrente 1LIQFRIO, a qual não se pode seleccionar como especificação no simulador.

Inicialmente, estabeleceu-se a gama de 13 a 33°C, com um passo de 1°C, contudo a valores superiores a 26°C, ocorre inviabilidade na transferência de calor pois a temperatura de saída do fluido quente é de 190°C.

No âmbito de determinar o ΔT_{E307} máximo possível de operação, reduziu-se o passo para 0,1°C a partir de 26°C e verificou-se que o máximo corresponde a 26,4°C, porém apenas é representado na Figura 3.29 o valor de 26 e de 26,4°C. Logo apenas se discute a influência da variável sobre a produção e pureza de p-xileno num intervalo de 13 a 26,4°C.

A produção de p-xileno é constante e de 375,311ton.dia⁻¹, entre 13 e 24°C. A partir de um ΔT_{E307} equivalente a 24°C, ocorre um acréscimo na produção, para 375,354ton.dia⁻¹. Atingindo o valor de 375,354ton.dia⁻¹, mantém-se constante até à temperatura de 26,4°C.

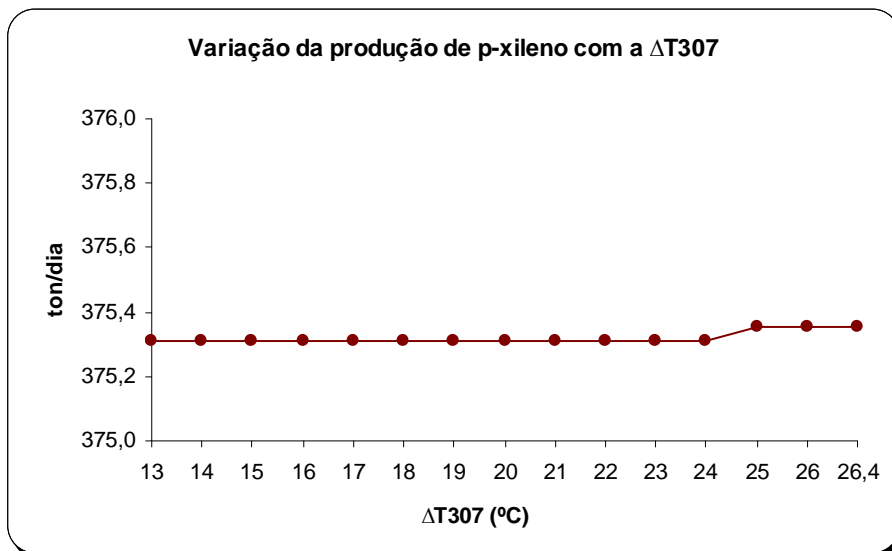


Figura 3.29 – Influência da ΔT_{E307} sobre a produção de p-xileno.

Contudo, como se pode verificar na Figura 3.30 com ΔT_{E307} a partir de 25°C, a pureza diminui imediatamente de 99,64 para 99,47%.

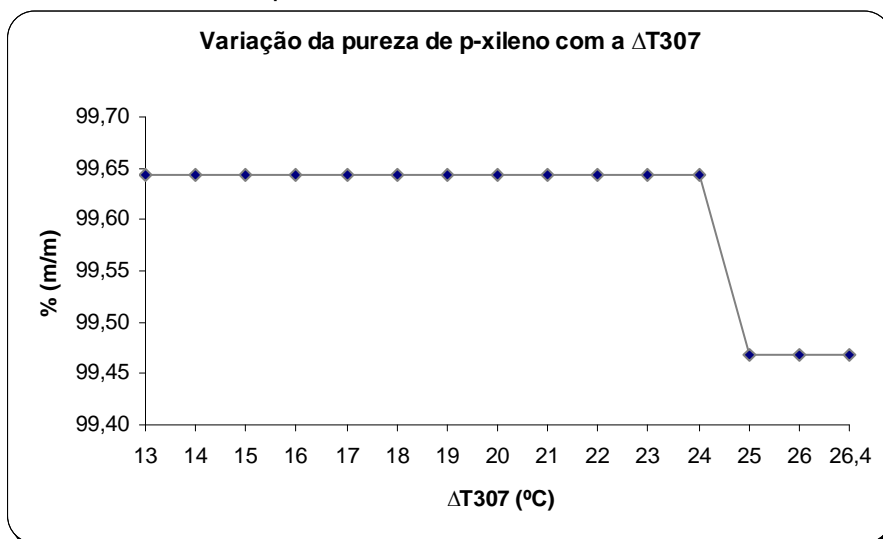


Figura 3.30 – Influência da ΔT_{E307} sobre a pureza de p-xileno.

Desta mudança súbita de um valor constante de pureza de 99,64% para um de 99,47%, evidencia-se que um menor passo seria mais proveitoso para a análise, no contexto de verificar a tendência entre 24 e 25°C, contudo e devido a problemas de tempo de resolução de simulações, o passo não foi alterado.

Em suma, para obedecer a uma pureza de 99,64% de p-xileno, apenas se pode produzir 375,311ton.dia-1, modificando somente a variável em questão.

Influência da T_{COND7}

A temperatura de saída do condensador E-0314 tem o valor actual de 45°C. A sua influência foi analisada num intervalo de 35 a 55°C, com um passo de 1°C.

Da análise de sensibilidade efectuada, aferiu-se que uma diminuição da temperatura de saída do condensador da coluna T-0307 favorecia a produção, como se pode visualizar na Figura 3.31.

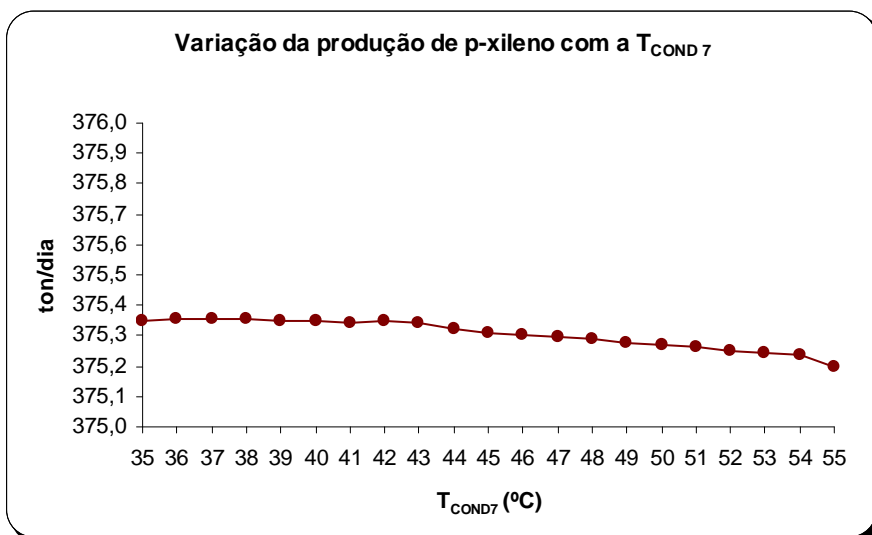


Figura 3.31 – Influência da T_{COND7} sobre a produção de p-xileno.

A produção máxima e mínima equivale a 375,354 e 375,200ton.dia⁻¹, para uma temperatura de 36 e 55°C, respectivamente.

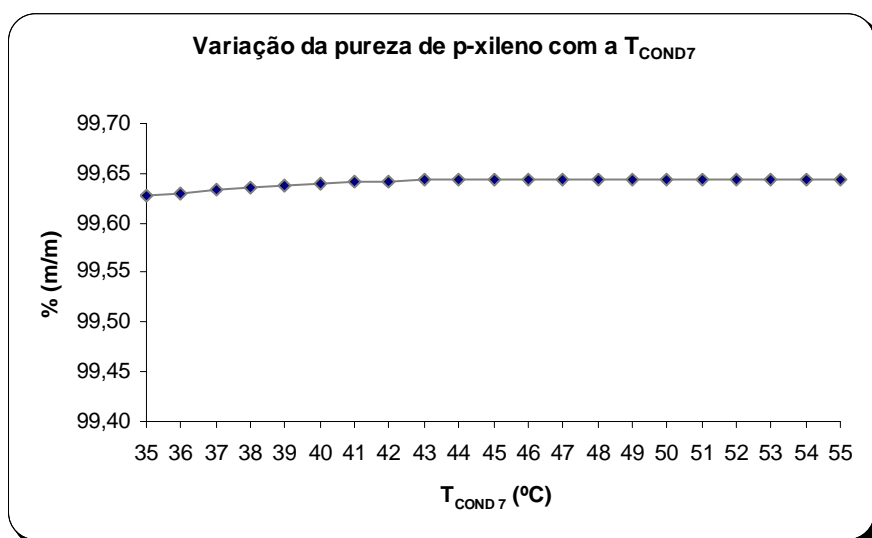


Figura 3.32 – Influência da T_{COND7} sobre a pureza de p-xileno.

A influência deste parâmetro sobre a pureza é representada na Figura 3.32 e apenas se verifica que para temperaturas entre 35 e 37°C, inclusive, a pureza é de 99,63%, e acima de 37°C até 55 °C a pureza mantém-se constante nos 99,64%.

Logo a temperatura de saída do condensador da coluna T-0307 não tem grande impacto sobre a pureza, na gama analisada.

Influência da %TOLUENQ

A %TOLUENQ, fracção da corrente TOLUENQ do produto de topo da coluna T-0307, equivale a 0,011649, concernente a uma razão de refluxo de 84,8.

A gama foi determinada para a razão de refluxo, sendo $\pm 30\%$ da actual, isto é de 59,4 a 110,3, correspondendo a %TOLUENQ de 0,016565 a 0,008985, respectivamente. Utilizou-se um passo de 0,000379, para a % TOLUENQ.

A produção de p-xileno diminui com o aumento da % TOLUENQ, como se pode visualizar pela Figura 3.33. O valor máximo de produção diária corresponde a 375,356ton e,

é atingida para %TOLUENQ inferiores a 0,010501 ou para razões de refluxo superiores a 94,2 (até 110,3).

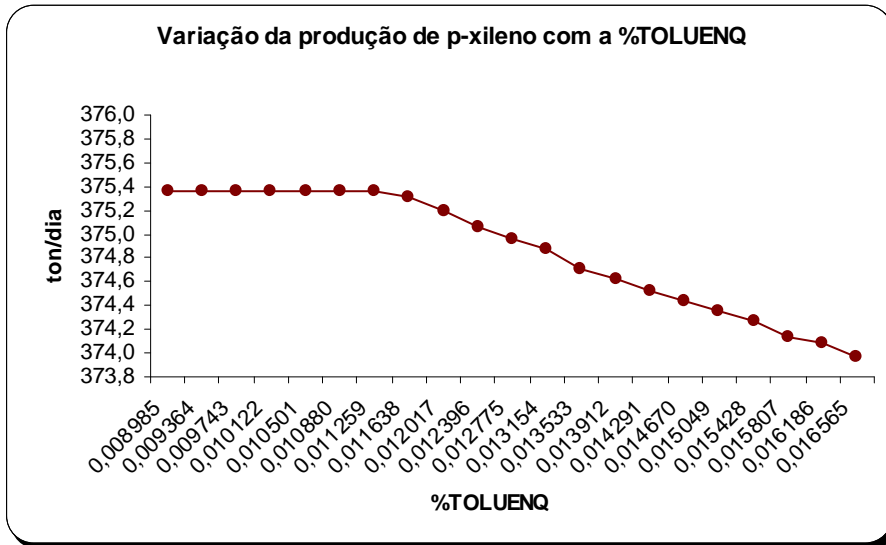


Figura 3.33 – Influência da %TOLUENQ sobre a produção de p-xileno.

De acordo com a Figura 3.31 a pureza de p-xileno aumenta com um acréscimo na %TOLUENQ, atingindo um valor máximo de 99,65%. Para valores de %TOLUENQ superiores a 0,013912, a pureza do p-xileno mantém-se no máximo, de 99,65%.

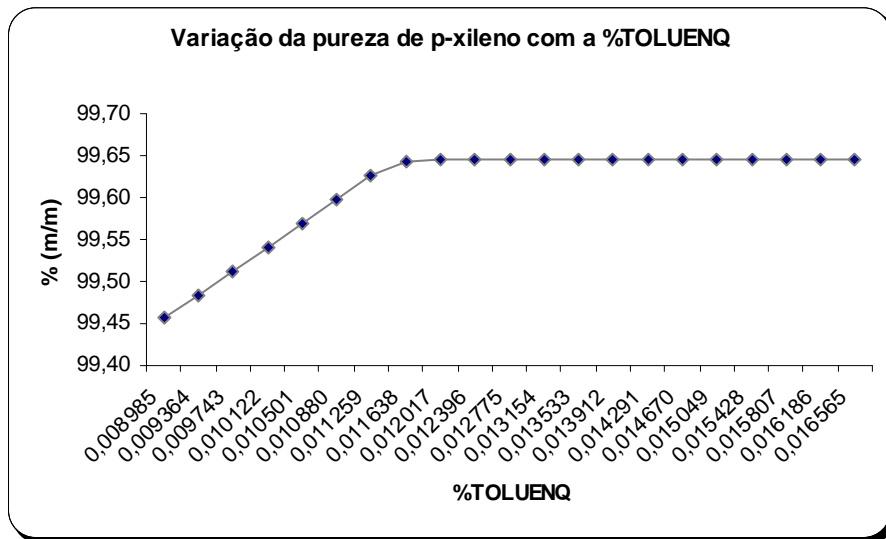


Figura 3.34 – Influência da %TOLUENQ sobre a pureza de p-xileno.

Em termos produtivos, e de acordo com a premissa da pureza de p-xileno ser pelo menos de 99,64%, só a partir de um valor de %TOLUENQ equivalente a 0,011638 é que se atinge este valor. Esta última constatação é válida para a gama testada, e pode-se afirmar que para valores superiores a 0,011638 a pureza de p-xileno é pelo menos de 99,64%.

Conclusões gerais

De uma forma geral, todas as variáveis influenciam quer a produção quer a pureza de p-xileno.

A tendência da produção e pureza do produto são inversas para uma dada variável em estudo, isto é, a pureza diminui no mesmo sentido do aumento da produção de p-xileno, ou vice-versa.

O máximo da produção diária, nas condições actuais, é de 375,356ton e apenas se verificou esta produção na análise das seguintes variáveis: T_{F7} , %W7, %TOLUENQ e ΔT_{E307} .

Para a produção diária máxima de 375,356ton os valores mais adequados de T_{F7} , %W7, %TOLUENQ e ΔT_{E307} são de 132°C, 0,20207 (equivalente a $R.R_{base7}=3,95$), 0,010501 (equivalente a $R.R_{topo7}=94,2$) e de 25,5°C, respectivamente.

Nos valores anteriores das variáveis, vêm purezas inferiores a 99,64%, de 99,61%, 99,57%, 99,57% e de 99,47%, respectivamente.

Conclui-se que as variáveis que mais influenciam a produção, para atingir um máximo de produção, são parâmetros da coluna T-0307.

Para os valores mais altos de purezas de p-xileno, a %Vaporizado_{E306}, a $T_{S, E306}$, a %LIQFRIO e a %W7, são os factores mais influenciáveis, nos valores de 0,3445, 174°C, 0,198 e 0,15004 (equivalente a $R.R_{base7}=5,66$), respectivamente.

Os valores obtidos pelas variáveis anteriores de pureza foram de 99,69%, 99,69%, 99,67% e de 99,69%, respectivamente.

Averigua-se que os factores que mais influenciam, positivamente, a pureza de p-xileno, são somente relativos à coluna T-0307.

Conclui-se que um parâmetro em comum, nos valores máximos de produção e pureza de p-xileno, é o %W7, mas com valores diferentes.

Os valores e tendências demonstrados são apenas válidos para as gamas estabelecidas, e todas as variáveis apresentam uma tendência a manter constante a produção e pureza de p-xileno, a partir de um dado valor.

Conclui-se que todas as variáveis, as 13 analisadas, dado interferirem na produção de p-xileno, podem ser referidas como variáveis de optimização e as suas gamas são próprias para uma possível melhoria no processo, tendo em conta a influência individual sobre as respostas.

De salientar que as conclusões anteriormente referidas apenas são válidas para uma análise individual, na qual apenas o parâmetro em questão é variado mantendo os restantes nos valores actuais.

Capítulo 4 - Optimização do processo

A simulação anteriormente efectuada, no capítulo 2, é considerada como a situação actual de parte do processo de produção de paraxileno a optimizar.

O objectivo de optimização foi brevemente referido no capítulo 3, aquando a melhoria processual, e neste capítulo explicitam-se as funções objectivo e as restrições associadas a cada processo.

De um modo geral, para o processo de destilação na coluna T-0303 pretende-se maximizar a remoção de dessorvente e minimizar os gastos energéticos.

Para o conjunto de colunas T-0306 e T-0307, deseja-se maximizar a produção de p-xileno, e manter a pureza de p-xileno.

Dado os diferentes critérios de optimização, este capítulo divide-se em três partes, no capítulo 4.1, 4.2 e 4.3.

Nos capítulos 4.1, 4.2 e 4.3 apresenta-se a optimização à coluna T-0303, ao conjunto das colunas T-0306 T-0307 e por fim uma optimização individual da coluna T-0307, com os melhores resultados obtidos da optimização conjunta das colunas T-0306 e T-0307, respectivamente.

Em cada um dos sub-capítulos a estratégia foi semelhante, isto é, iniciou-se por elaborar um planeamento experimental com as variáveis de decisão, na gama estimada, e de seguida efectuou-se uma optimização no AspenPlus e no Minitab15.

O método aplicado para optimização no AspenPlus é descrito em cada sub-capítulo, e a optimização realizada através do programa Minitab15 indica a solução óptima para a combinação das variáveis de entrada. Neste último programa utiliza-se a *Response Optimizer*, após o planeamento experimental estar concluído e este utiliza o algoritmo do gradiente reduzido.

O planeamento experimental envolve dois tipos de planos, um de crivagem e um outro factorial completo. Inicialmente para diminuir o número de variáveis que influenciam o objectivo de optimização aplicou-se o planeamento de crivagem, nomeadamente o Plackett Burman, seguindo-se um plano factorial completo do tipo 2^k , este auxiliado pelo Minitab15 (programa estatístico, o Minitab15, que permite a análise e quantificação da significância dos factores). De referir que os gráficos elaborados neste programa foram construídos para um intervalo de confiança de 95% ($\alpha=0,05$). De salientar que esta ferramenta estatística é uma versão académica, disponibilizada pelo Minitab15, durante um período de experimentação.

4.1 Optimização da coluna T-0303

Pretende-se maximizar o caudal mássico de p-dietilbenzeno (dessorvente) no produto de base da coluna. A restrição é manter a composição mássica de dessorvente igual a 0,9965 no produto de base.

Outra função objectivo será o consumo energético, onde se assumiu que a soma de todas as potências dos equipamentos envolvidos, por uma hora, representavam a energia necessária para o dado processo, em kWh. Isto é, o outro objectivo é minimizar a soma das potências (em valor absoluto), mantendo a remoção de dessorvente e as composições mássicas.

No sub-capítulo 4.1.1 descreve-se o planeamento experimental, e dado que existem duas funções objectivo, efectuaram-se dois tipos de planos, denominados de plano 1 e plano 2. O plano 1 e plano 2 apresentam-se nos capítulos 4.1.1.1 e 4.1.1.2, respectivamente.

O plano 1 tem em conta a remoção de dessorvente, e o plano 2 além da remoção de dessorvente também analisa a energia necessária ao processo de destilação na coluna T-0303.

Todos os ensaios efectuados apoiaram-se sobre o tipo sequencial modular, no modo de simulação ou de optimização, de acordo com o propósito.

Os ensaios realizados no modo de simulação, por regra geral, utilizam o método Wegstein para resolução do problema. Contudo quando este não possibilitava a convergência dos ensaios (após aumento do número de iterações e aumento da tolerância) o método de Broyden era seleccionado.

A optimização foi realizada no AspenPlus com o método sequencial quadrático, com uma tolerância de 0,01, visto que a tolerância dos blocos era 0,0001 (para uma melhor optimização, a tolerância do método de optimização deve ser a raiz quadrada da dos blocos).

No sub-capítulo 4.1.2 apresentam-se as conclusões gerais sobre o planeamento experimental e a optimização efectuada ao processo de destilação na coluna T-0303.

4.1.1 Planeamento experimental

Da análise de sensibilidade efectuada anteriormente, quatro variáveis podem ser consideradas como variáveis de optimização na gama proposta para a coluna T-0303, tendo em conta ambas as respostas.

Porém, para a remoção de dessorvente um parâmetro não é influenciável, e no sentido de validar as influências de todas as variáveis, outrora referidas, optou-se por realizar um planeamento de crivagem para verificação das variáveis de decisão.

O planeamento de crivagem aplicado foi o de Plackett-Burman, com um N=8, com 7 factores, sendo 3 fictícios. O plano foi aplicado para as respostas anteriormente avaliadas, isto é, a remoção de dessorvente, R', e a energia necessária, R''. Na Tabela 4.1 apresenta-se o excerto da matriz do plano efectuado, em ordem a R' e R''.

De salientar que neste sub-capítulo a R' corresponde à remoção diária de dessorvente no produto de base, em ton.

Tabela 4.1 – Excerto da matriz do plano de Plackett-Burman de 8 ensaios, com 7 factores em ordem às respostas R' e R''.

Ensaio	Variável				Respostas	
	T _{F3} (°C)	T _{COND3} (°C)	%W3	Q _{H301} (kcal.h ⁻¹)	R' (ton.dia ⁻¹)	R'' (kWh)
1	198	122	0,0373	14721330	2961,947	39975,6
2	183	122	0,0373	14723330	2925,737	37106,7
3	183	102	0,0373	14723330	2925,697	37090,2
4	198	102	0,0160	14723330	2962,008	43211,1
5	183	122	0,0160	14721330	2961,994	40286,3
6	198	102	0,0373	14721330	2961,957	39957,9
7	198	122	0,0160	14723330	2962,023	43231,3
8	183	102	0,0160	14721330	2962,005	40268,6

Posteriormente à elaboração da matriz determinam-se, através de um teste estatístico, neste caso o t de student, quais os factores significativos sobre cada resposta. Deste modo, calcula-se para cada variável o t_{obtido}, e compara-se o valor deste com o valor teórico (t_{calculado}). O valor teórico do t de student depende do número de factores fictícios existentes no plano e do nível de probabilidade.

Para um nível de probabilidade de 0,05, e com 3 factores fictícios vem um t_{calculado} de 3,182 e de igual forma, para níveis de probabilidade de 0,01 e 0,02 vêm t_{calculado} equivalentes a 2,353 e 1,638, respectivamente (Montgomery, 2001).

Na comparação entre os t's, se o obtido for igual ou superior ao calculado, então o factor é significativo para a resposta em questão.

De referir que a distribuição de t-student é simétrica, logo a comparação entre o t_{obtido} e $t_{calculado}$ pode ser realizada em modo absoluto.

No sentido de comparar os valores e identificar quais os factores significativos, expõe-se na Tabela 4.2 os valores de t_{obtido} para cada factor em ordem a cada resposta.

Tabela 4.2 – Valores de t_{obtido} para os factores avaliados no plano de crivagem, para as respostas R' e R''

Factor	t_{obtido}	
	R'	R''
T_{F3}	1476,770	3735,418
T_{COND3}	0,713	23,143
%W3	-1480,611	-4134,785
Q_{H301}	-1475,461	48,489

Da tabela anterior afere-se que para a R' 3 factores são significativos, a T_{F3} , a %W3 e a Q_{H301} . Enquanto a T_{F3} influencia positivamente a resposta, a %W3 e a Q_{H301} influenciam negativamente, visto que os t_{obtido} para ambas as variáveis são negativos.

Quanto à outra resposta, R'', esta possui 4 factores significativos e, neste caso apenas a % W3 influencia negativamente a energia necessária.

Comparando ambas as respostas constata-se que a R'' é afectada pela T_{COND3} , ao contrário de R'.

O sentido da influência das variáveis T_{F3} e %W3 é negativa quer para R' quer R'', sendo mais significativa para R''.

Contudo a T_{F3} e a %W3 influenciam mais a R'' do que a R', com um t_{obtido} de 3735,418 contra um de 1476,770 e, um t_{obtido} de -4134,785 contra um de -1480,611, respectivamente.

O parâmetro que influencia ambas as respostas, de acordo com o planeamento de crivagem, mas em sentidos contrários é a Q_{H301} , com mais significado sobre a R'.

Com tudo o referido anteriormente efectuaram-se 2 planeamentos factoriais completos, no sentido de apurar os efeitos e interações dos factores sobre R' e R''. O primeiro planeamento (Plano 1) tem somente em conta os factores significativos do plano de crivagem sobre R' e o segundo (Plano 2) considera os factores que influenciam quer R' quer R''.

Estes dois planos são apresentados em separado, iniciando-se o estudo pelo Plano 1, e posteriormente expõe-se o Plano 2.

O plano 1 e plano 2 apresentam-se nos capítulos 4.1.1.1 e 4.1.1.2, respectivamente.

4.1.1.1 Plano 1

O planeamento utilizado foi do tipo 2^k , onde k equivale a 3, pois da Tabela 4.2 apenas 3 factores são significativos para a remoção de dessorvente, R'.

Para preencher a matriz de um plano factorial 2^3 realizaram-se 8 ensaios, e pelo Minitab15 construíram-se dois gráficos, um relativo ao gráfico da probabilidade normal (também referido como gráfico normal dos efeitos) e o outro das interações sobre R', apresentados nas figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

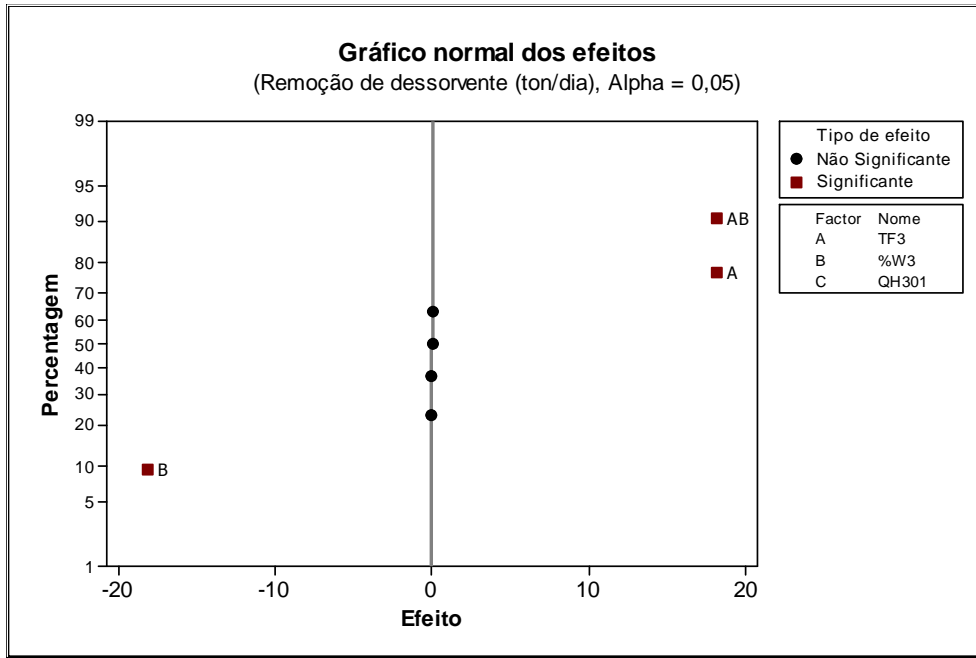


Figura 4.1 – Gráfico normal dos efeitos para R', para o plano 1.

Da Figura 4.2 afere-se a existência de dois efeitos principais e uma interacção. A interacção consiste nas duas variáveis significativas individualmente, isto é, entre a T_{F3} e a %W3, e possui um efeito positivo sobre a remoção de dessorvente. O factor relativo Q_{H301} não é significativo.



Figura 4.2 – Gráficos das interacções sobre R', para o plano 1.

Por análise da Figura 4.2, averigua-se que para uma maior remoção de p-dietilbenzeno, a T_{F3} e a %W3 devem corresponder a 183°C e 0,015989, respectivamente.

Deste modo efectuou-se um ensaio com a T_{F3} e a %W3 respectivas a 183°C e 0,015989. Este ensaio, origina uma remoção de dessorvente equivalente a 2961,995ton.dia⁻¹. Contudo este valor é inferior quer ao valor da situação actual (2962,004) quer ao possível máximo (2962,008), logo efectuou-se uma optimização no Minitab15, maximizando a remoção de modo a determinar quais os níveis mais adequados. A este ensaio designou-se de ensaio 1A.

De salientar que apesar da Q_{H301} não ser significativo para a remoção de dessorvente, de acordo com a Figura 4.1, na optimização efectuada no Minitab15 esta variável comparece no valor mínimo. Esta influência reforça o anteriormente referido no plano de crivagem, onde se constatou que este factor afecta negativamente a R' .

Desta optimização no Minitab15 os valores mais adequados dos factores, bem como a resposta disponibilizada pelo Minitab15 e pelo AspenPlus encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valor dos parâmetros a utilizar no ensaio 1A, de acordo com o Minitab15, e os resultados da remoção de dessorvente recorrendo ao Minitab15 e ao AspenPlus.

Factor			Remoção diária de dessorvente (ton)	
T_{F3} (°C)	%W3	Q_{H301} (kcal.h ⁻¹)	Minitab15	AspenPlus
183	0,015989	14721330	2962,006	2962,006

Verifica-se que o valor obtido pelo Minitab15 e pelo AspenPlus, da remoção de dessorvente é o mesmo. Enquanto que no Minitab15 se efectuou uma optimização, no AspenPlus realizou-se uma simulação com os parâmetros e seus valores como os indicados na tabela anterior.

A simulação no AspenPlus teve o intuito de verificar se existiam violações ao processo, e verificaram-se duas violações.

A bomba P0306A/S excede em 810,919kW a potência actual, equivalente a 2027,166kW, violando as condições do processo. Também a %W3 é alterada, resultando numa razão de refluxo de 61,5 o que poderá influir no diâmetro da coluna e assim alterar a configuração da mesma e portanto assume-se que o ensaio 1A não é viável.

Assim, uma optimização, maximizando a remoção de dessorvente no produto de base foi efectuada recorrendo ao AspenPlus.

O ensaio designa-se de 1B, e na Tabela 4.4 os valores dos parâmetros optimizados assim como a remoção diária de dessorvente é exposta. De salientar que este ensaio foi repetido 3 vezes, pois existia uma violação quer na área do permutador E-0302 quer na potência requerida da bomba P0306A/S. Consequentemente, para alcançar os resultados presentes na tabela posterior, duas restrições foram adicionadas ao problema inicial, uma relativa à área de E-0302 inferior ou igual a 198,9m² e outra respectiva a uma potência da bomba P0306A/S igual ou inferior a 2027,166kW.

Os valores para as restrições quer da área do E-0302 quer da potência requerida pela P0306A/S correspondem aos valores actuais.

Tabela 4.4 – Resultados do ensaio 1B, nomeadamente os valores dos parâmetros optimizados e a remoção diária de dessorvente recorrendo, numa optimização no AspenPlus.

Factor			Remoção diária de dessorvente (ton)
T_{F3} (°C)	%W3	Q_{H301} (kcal.h ⁻¹)	
193	0,022404	14722887,55	2962,002

Neste caso, não existem violações ao processo, pois apenas o calor a fornecer pela fornalha deve ser superior.

O Q_{H301} é superior em 557,85kcal.h⁻¹ do calor actualmente cedido. Esta alteração deve ser verificada pela quantidade de fuel extra que é necessário queimar.

Contudo, a remoção de dessorvente é inferior à situação actual, logo experimentou-se realizar um novo ensaio, 1C, variando somente no AspenPlus os dois parâmetros que são significativos para a R', a T_{F3} e a %W3.

Neste contexto, a primeira tentativa originou uma remoção de dessorvente equivalente a 2962,005, porém, a bomba P0306A/S possui uma potência superior em 109,852kW e a razão de refluxo passa de 43,7 a 46,1. Os resultados do ensaio 1C comparecem na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Resultados do ensaio 1C, nomeadamente os valores dos parâmetros otimizados e a remoção diária de dessorvente recorrendo, numa optimização no AspenPlus.

Factor		Remoção diária de dessorvente (ton)
T_{F3} (°C)	%W3	
190,4	0,021225	2962,005

Em suma, para uma maior remoção de dessorvente, a bomba P0306A/S tem de ser alterada, bem como a razão de refluxo, o que poderá influir na configuração da coluna. De referir que a energia necessária para o ensaio 1C é respectiva a 40838,1kWh, numa hora.

Logo, tendo em conta as condições do processo, estes ensaios, 1A, 1B e 1C não são válidos.

De seguida apresenta-se o plano 2, no qual se assume que as respostas são a remoção de dessorvente e a energia necessária para o processo de destilação na coluna T-0303.

4.1.1.2 Plano 2

Neste caso o planeamento factorial completo foi aplicado a 4 variáveis, o que perfaz um total de 16 ensaios. Os 16 ensaios foram realizados no AspenPlus, no modo simulação, com uma tolerância de 0,001, pelo método Wegstein. As respostas analisadas foram a R' e a R''.

A metodologia aplicada foi idêntica ao plano 1, e nas figuras 4.3 e 4.5 constam os gráficos normais dos efeitos sobre a R' e a R'', e nas figuras 4.4 e 4.6 as interacções sobre R' e R'', respectivamente.

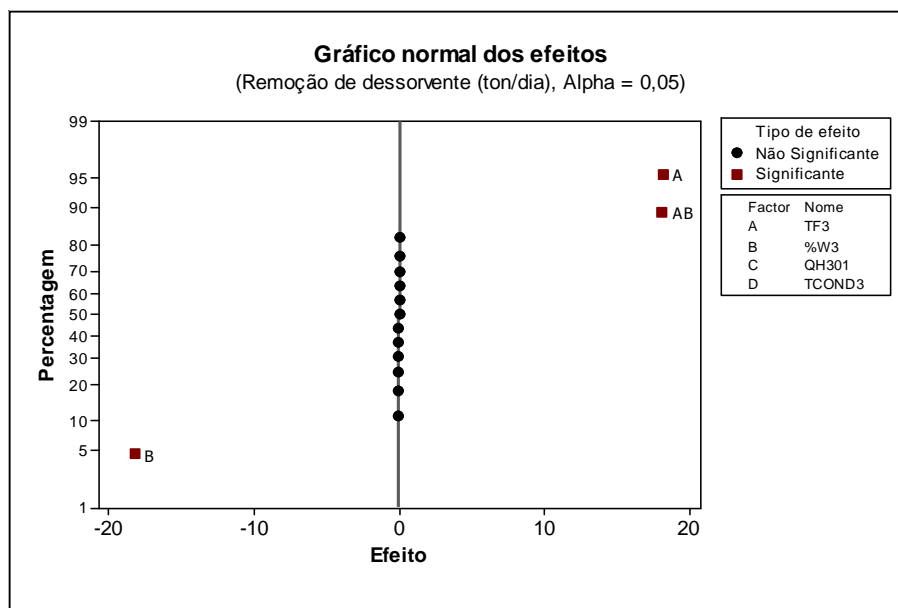


Figura 4.3 – Gráfico normal dos efeitos para R', para o plano 2.

Da Figura 4.3 averigua-se a existência de dois efeitos principais e uma interacção. A interacção consiste nas duas variáveis significativas individualmente, isto é, entre a T_{F3} e a %W3, e possui um efeito positivo sobre a remoção de dessorvente.

Os factores relativos ao calor da fornalha H-0301 e à temperatura de saída do condensador da coluna T-0303 não são significativos.

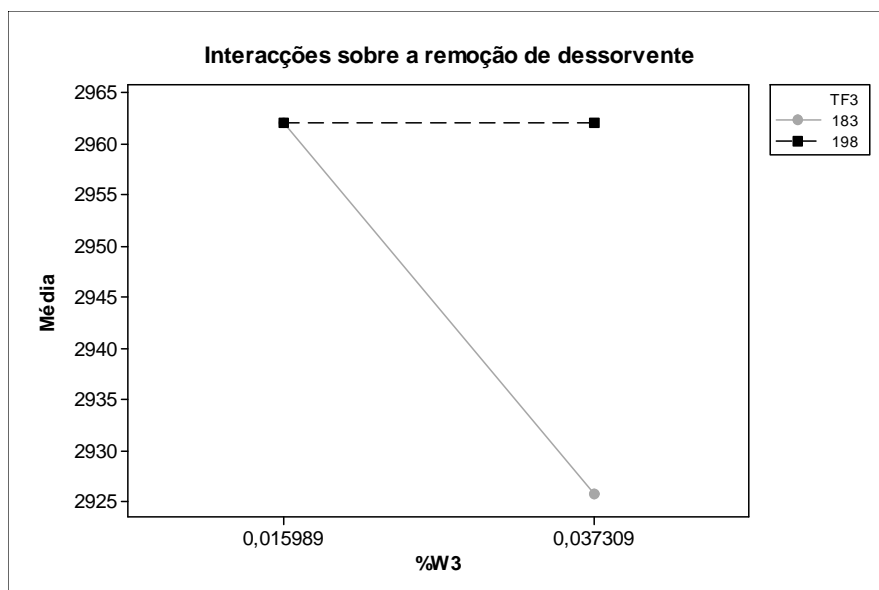


Figura 4.4 – Gráfico das interacções sobre R', para o plano 2.

Por análise da Figura 4.4, averigua-se que para uma maior remoção de p-dietilbenzeno, a T_{F3} e a %W3 devem corresponder a 183°C e 0,015989, respectivamente.

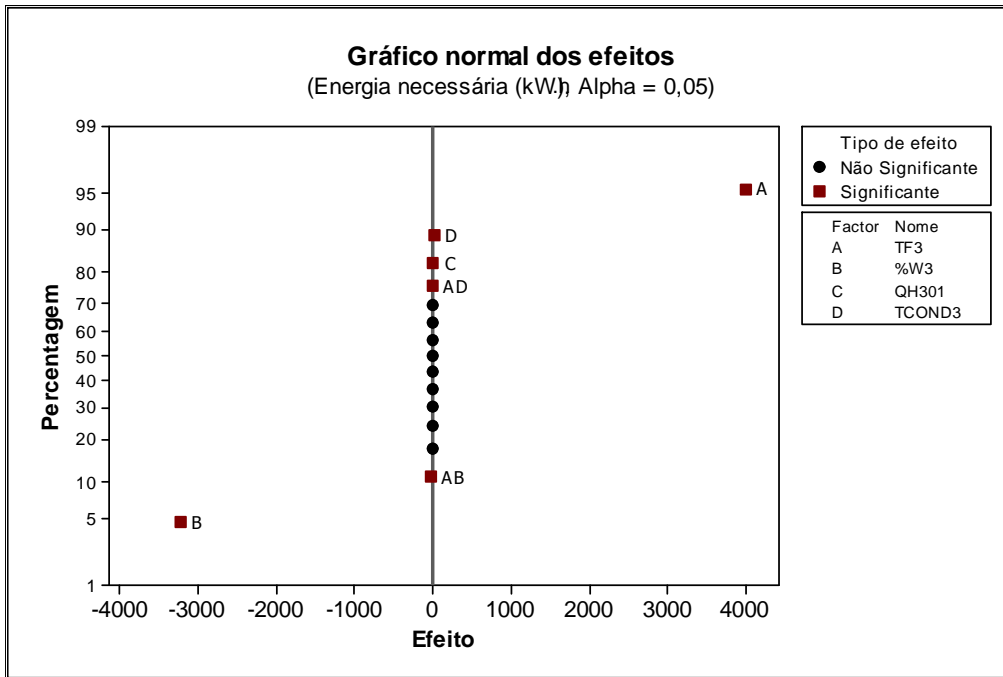


Figura 4.5 – Gráfico normal dos efeitos para R², para o plano 2.

Quanto à energia necessária, após visualizar o gráfico normal dos efeitos presente na Figura 4.5, verifica-se que duas interações e os 4 factores analisados têm efeito significativo sobre a energia.

Convém referir que os efeitos AB, AD, C e D, são significativos apesar de parecerem estar sobre a linha, devido às dimensões do gráfico no presente relatório.

As interações são respectivas à relação entre T_{F3} e %W3 e, entre T_{F3} e T_{COND3}.

Dado que as interações demonstram o impacto de um factor sobre outro, aquando a modificação do nível e, podem aumentar ou diminuir os efeitos principais, a sua avaliação é extremamente importante. Deste modo, na Figura 4.6, apresentam-se as interações sobre a energia necessária.

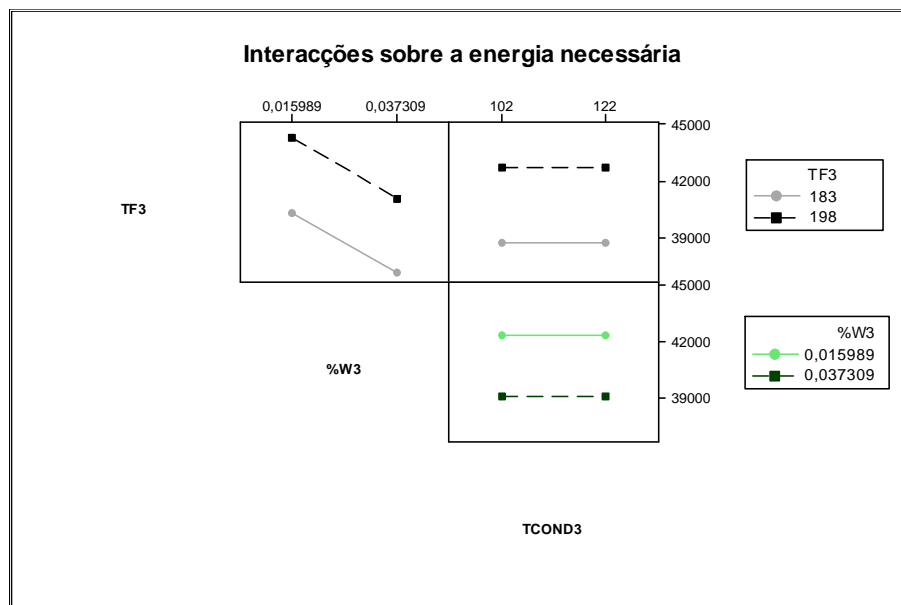


Figura 4.6 – Gráfico das interações sobre R², para o plano 2.

Convém salientar que, neste preciso caso, o importante é diminuir a energia necessária, logo a selecção das melhores condições tem em mente um menor valor de energia necessária.

Neste contexto, após avaliar cada interacção significativa, as melhores condições respeitam a T_{F3} de 183°C, a %W3 de 0,037309 e a T_{COND3} de 102°C. Pode-se ainda referir que o parâmetro Q_{H301} diminui a energia ao nível inferior, isto é, a 14721330kcal.h⁻¹.

Em suma, existe um factor não concordante nas duas respostas, a %W3, sendo 0,015989 para a R' e 0,037309 para R''.

Neste âmbito, como anteriormente realizado, recorre-se à optimização no Minitab15, onde se maximiza a remoção de dessorvente e se minimiza a energia necessária. O ensaio foi ainda validado pelo AspenPlus e designa-se de ensaio 2A, e os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valor dos parâmetros a utilizar no ensaio 2A, de acordo com o Minitab15, e os resultados da remoção de dessorvente e de energia necessária recorrendo ao Minitab15 e ao AspenPlus.

Factor				Remoção de diária de dessorvente (ton)		Energia necessária (kWh)	
T_{F3} (°C)	%W3	Q_{H301} (kcal.h ⁻¹)	T_{COND3} (°C)	Minitab15	AspenPlus	Minitab15	AspenPlus
185,6	0,015989	14723330	122	2962,006	2962,007	40985,5	40984,1

Da Tabela 4.6 afere-se que todos os parâmetros foram alterados, quando comparados à situação actual. Apesar de o ensaio 2A, originar uma maior remoção de dessorvente e menor energia necessária, viola as duas bombas envolvidas no processo.

Enquanto que a bomba P0306A/S excede em 810,92kW a potência actual, a P0307 excede em 4,27kW.

Além das bombas, neste ensaio também a razão de refluxo e o calor da fornalha são alterados, o que, como referido outrora, poderá influir sobre a configuração da coluna.

De salientar que o ensaio de optimização com os 4 factores no AspenPlus não foi possível, isto é, aquando a tentativa de minimizar a energia necessária mantendo a remoção de dessorvente, não se alcançou um ensaio válido, pois não se atingiu a convergência. Esta impossibilidade foi testada pela mudança de condições iniciais, nomeadamente a razão de refluxo, alteração da tolerância do método e ainda pela modificação do método de resolução.

No sentido de expor as principais conclusões sobre ambos os planos, segue-se o capítulo 4.1.2.

4.1.2 Conclusões gerais

Do plano 1 constata-se que uma maior remoção de dessorvente implica uma maior potência requerida pela bomba P0306A/S.

Conclui-se ainda do plano 1, que quanto maior a razão de refluxo na base da T-0303, maior a potência da bomba P0306A/S.

No ensaio 1C dado que a razão de refluxo obtida é de 46,1, em comparação com a do ensaio 1A equivalente a 61,5, a potência extra necessária para a bomba P0306A/S é menor do que para o outro ensaio, 1A.

O melhor ensaio é relativo ao 1C, onde a potência extra requerida pela bomba P0306A/S é de 109,852kW e a razão de refluxo equivale a 46,1.

O ensaio 1C, apesar de não respeitar totalmente as condições do processo é considerado como o mais adequado e a remoção diária de dessorvente equivale a 2962,005ton.

Quanto ao ensaio 1B é o que apresenta uma menor remoção de dessorvente, equivalente a $2962,002\text{ton.dia}^{-1}$, e é o único que respeita todas as condições do processo, em termos de alterações nos equipamentos.

Do plano 2 conclui-se que se obtém a maior remoção de dessorvente, equivalente a $2962,007\text{ton.dia}^{-1}$.

Averigua-se que para otimizar a energia e a remoção de dessorvente, as bombas P0306A/S e P0307 e a razão de refluxo na base são modificadas, o que viola as condições do processo.

O ensaio de ambos os planos que mais condições viola é o ensaio 2A, violando as potências das bombas e a razão de refluxo na base.

O AspenPlus não permite a convergência de uma otimização à energia necessária mantendo constante a remoção de dessorvente.

A maior e menor remoção de dessorvente, de $2962,007$ e $2962,002\text{ton.dia}^{-1}$, respectivamente, atingiram-se nos ensaios 2A e 1B.

O ensaio que permite atingir uma menor energia necessária é o ensaio 1C, com um total de $40838,2\text{kWh}$.

Em síntese, em todos os ensaios efectuados existe uma violação nas condições do processo.

Tendo em conta a resposta R' e R'' e as condições do processo, para o plano 1 e 2, o melhor ensaio é relativo ao 1C.

A melhoria entre a situação actual não é significativa, pelo que manter a situação actual poderá ser uma hipótese, mas primeiramente uma avaliação ao impacto da mudança deve ser efectuada.

4.2 Otimização do conjunto T-0306 e T-0307

Neste processo existe a possibilidade de produzir mais $15,30\text{ton.ano}^{-1}$ de p-xileno, tendo em conta a carga ao conjunto das colunas T-0306 e T-0307, ser de $375,356\text{ton.dia}^{-1}$.

Neste caso aplicou-se o método da constrição, onde se mantém uma pureza mínima de 99,64% e se pretende maximizar o caudal de p-xileno no produto de base da coluna T-0307, W_{F7} .

As restrições para este objectivo são as seguintes:

1. A remoção de dessorvente no produto de base da coluna T-0306 deve ser pelo menos de $46782,6\text{kg.h}^{-1}$;
2. A pureza de dessorvente no produto de base da coluna T-0306 deve ser de 99,65% (m/m);
3. A quantidade de p-xileno no produto de base da coluna T-0306 deve ser inferior a $0,15\text{kg.h}^{-1}$;
4. A pureza mínima de p-xileno no produto de base da coluna T-0307 deve ser de 99,64% (m/m).

Os valores anteriores têm como base os alcançados na simulação adoptada como situação actual.

Cada constrição tem a sua relevância perante o processo, e na formulação do problema, diferentes tolerâncias para as restrições foram assumidas. As tolerâncias assumidas têm em conta o tipo de restrição, de igualdade ou desigualdade, e ainda o valor da dada restrição.

As constrições 1 e 2 possibilitam manter a função da coluna T-0306, isto é, a primeira restrição respeita a completa remoção de dessorvente do extracto e, a segunda implica que o produto de base da coluna seja primordialmente dessorvente.

Para as restrições 1 e 2 adoptaram-se tolerâncias de 0,01 e 0,0001, respectivamente.

A constrição 3 é efectuada somente porque na situação actual, parte do p-xileno sai no produto de base, e como se verificou que as condições 1 e 2 não impediam a saída do p-xileno na base da coluna T-0306, optou-se por adicionar esta constrição, com uma tolerância de 0,01.

Por fim a restrição 4 tem como efeito limitante o mercado de venda, que poderia ser constituída com uma segunda função objectivo, contudo como o AspenPlus não permite a análise de optimização multiobjectivo, tal não foi efectuada. De salientar que a pureza do p-xileno deve ser superior ou igual a 99,7%, contudo e tendo em conta que se obteve na simulação um valor de 99,64%, admite-se que este é o mínimo requerido pelos clientes. Esta condição, de manter a pureza de p-xileno, teve uma tolerância de 0,0001.

Neste sub-capítulo realizou-se um planeamento experimental, seguido de uma optimização, descrito no capítulo 4.2.1.

Como diversas alternativas foram testadas, apresentam-se dois casos de planeamento, o Caso 1 e o Caso 2.

O Caso 1 é respectivo a uma hipótese onde todos os parâmetros significativos resultantes do plano de crivagem são optimizados no AspenPlus.

O Caso 2 é relativo a uma tentativa de diminuir o número de variáveis significativas resultantes do plano de crivagem, por alteração da gama de certas variáveis, no intuito de possibilitar um planeamento factorial completo, facilitando uma posterior optimização.

No Caso 2 estudaram-se 3 situações, denominadas de Hipótese 1, 2 e 3, que diferem nas variáveis cujas gamas foram alteradas ou na nova gama estimada.

Enquanto na Hipótese 1 se alterou a gama da $T_{S, E306}$ e %DEST6, na Hipótese 2 alteraram-se as gamas de $T_{S, E306}$, %DEST6 e %W7. Na Hipótese 3 estimou-se uma nova gama para %DEST6.

Por fim, no capítulo 4.2.2 apresentam-se as conclusões gerais da optimização realizada.

4.2.1 Planeamento experimental

Da análise de sensibilidade efectuada anteriormente, concluiu-se que treze variáveis podem ser consideradas como variáveis que influenciam as respostas, na gama proposta.

Contudo, quando o número de variáveis é elevado deve-se efectuar um planeamento experimental, no sentido de diminuir o número de variáveis de decisão e seleccionar a gama que mais influencia a resposta em causa. Neste contexto aplica-se o planeamento factorial completo do tipo 2^k , mas para 13 variáveis, é necessário realizar 8192 (2^{13}) ensaios, logo precedeu-se um planeamento de crivagem, na tentativa de diminuir o número de variáveis.

O planeamento de crivagem aplicado foi o de Plackett-Burman, com um $N=16$, com 15 factores, sendo 2 factores fictícios. As gamas a utilizar deveriam ser as anteriormente referidas, porém ao variar todos os parâmetros, existiam inviabilidades (crossover nos permutadores E-0304 e E-0307), que apenas se superaram alterando as gamas de duas variáveis, T_{F6} e ΔT_{E307} . A temperatura máxima da corrente de alimentação à coluna T-0306 era limitada pelo ensaio número 5, e a diferença de temperaturas do fluido quente e frio do E-0307 era confinada pelo ensaio 15.

Para ambas, diminuiu-se o valor máximo da respectiva gama, isto é a temperatura de alimentação da coluna T-0306 passou de 201 a 197,5°C e a diferença de temperaturas entre o fluido quente e fluido frio do permutador E-0307 em vez de ter o máximo em 24,5°C, tem o limite de 22,6°C, para permitir os 16 ensaios a realizar neste plano de crivagem.

Após a elaboração dos ensaios, realiza-se um teste estatístico, com o t de student, e neste caso como o número de factores fictícios equivale a 2, das tabelas do t de student a um nível de probabilidade de 95% e 2 graus de liberdade, vem $t=4,303$. Da mesma forma para intervalos de confiança de 90 e 80% vêm $t=2,920$ e $t=1,886$, respectivamente. As

respostas analisadas foram a produção (ton.dia⁻¹) e pureza de p-xileno (%(m/m)) e a energia necessária (kWh), designadas de R1, R2 e R3, respectivamente.

Na Tabela 4.7, apresenta-se o excerto da matriz do plano de Plackett-Burman com os 16 ensaios, variando as 13 variáveis de optimização, em ordem a R1, a R2 e R3.

Tabela 4.7 – Excerto da matriz do plano de Plackett-Burman de 16 ensaios, com 13 factores em ordem às respostas R1, R2 e R3.

Ensaio	Variável													Respostas		
	T _{FE} (°C)	T _{COND6} (°C)	%DEST6	%W6	Q _{H3O2} (kcal.h ⁻¹)	T _{FT} (°C)	T _{COND7} (°C)	%W7	%TOLUENQ	%LIGFRIO	%vaporizadoes108	T _{s, E306} (°C)	ΔT _{E307} (°C)	R1 (ton.dia ⁻¹)	R2 (%m/m)	R3 (kWh)
1	197,5	119	0,24163	0,435	7190000	152	55	0,14531	0,008985	0,338	0,1745	154	13	375,356	83,87	13492,960
2	188,0	119	0,24163	0,435	7200000	132	55	0,2399	0,008985	0,182	0,3745	154	13	375,356	87,62	13762,165
3	188,0	99	0,24163	0,435	7200000	152	35	0,2399	0,016565	0,182	0,1745	174	13	374,436	93,71	13401,579
4	188,0	99	0,16827	0,435	7200000	152	55	0,14531	0,016565	0,338	0,1745	154	22,6	255,294	91,63	11821,277
5	197,5	99	0,16827	0,293	7200000	152	35	0,2399	0,008985	0,338	0,3745	154	13	291,061	99,18	13421,555
6	188,0	119	0,16827	0,293	7190000	152	55	0,14531	0,016565	0,182	0,3745	174	13	296,013	99,71	15588,466
7	188,0	99	0,24163	0,293	7190000	132	55	0,2399	0,008985	0,338	0,1745	174	22,6	375,356	93,35	12877,471
8	197,5	99	0,16827	0,435	7190000	132	55	0,2399	0,016565	0,182	0,3745	154	22,6	289,579	99,63	13361,723
9	197,5	119	0,16827	0,293	7200000	132	55	0,2399	0,016565	0,338	0,1745	174	13	314,929	99,36	12755,844
10	188,0	119	0,24163	0,293	7190000	152	35	0,2399	0,016565	0,338	0,3745	154	22,6	374,753	87,33	12199,394
11	197,5	99	0,24163	0,435	7190000	132	35	0,14531	0,016565	0,338	0,3745	174	13	371,198	89,96	17319,093
12	188,0	99	0,16827	0,435	7200000	132	35	0,14531	0,008985	0,338	0,3745	174	22,6	277,024	99,59	14338,885
13	197,5	99	0,24163	0,293	7200000	152	55	0,14531	0,008985	0,182	0,3745	174	22,6	374,239	89,73	17488,368
14	197,5	119	0,16827	0,435	7190000	152	35	0,2399	0,008985	0,182	0,1745	174	22,6	313,918	99,22	13316,583
15	197,5	119	0,24163	0,293	7200000	132	35	0,14531	0,016565	0,182	0,1745	154	22,6	375,356	83,34	12246,161
16	188,0	99	0,16827	0,293	7190000	132	35	0,14531	0,008985	0,182	0,1745	154	13	277,448	98,99	12133,232

Após elaborar a matriz anterior, aplicam-se as expressões para o cálculo dos efeitos, de modo a obter o $t_{\text{calculado}}$, para cada factor, em ordem a cada resposta a analisar. Expondo somente os valores de t_{obtido} , para posterior comparação com o retirado de uma tabela de distribuição de t student, vem a Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Valores de t_{obtido} para os factores avaliados no plano de crivagem, para as respostas R1, R2 e R3

Factor	t_{obtido}		
	R1	R2	R3
T_{F6}	27,475	-0,913	4,325
$T_{\text{COND}6}$	25,863	-1,926	-2,450
%DEST6	187,126	-9,362	3,594
%W6	-12,917	-0,686	1,250
Q_{H302}	-9,875	-0,943	-0,626
T_{F7}	-0,323	-0,891	1,150
$T_{\text{COND}7}$	0,255	-0,765	1,647
%W7	29,538	2,694	-5,544
%TOLUENQ	-2,254	-0,820	-1,270
%1LIQFRIO	-11,373	-0,917	-1,825
%vaporizado _{E306}	-3,537	1,109	9,169
$T_{S, E306}$	22,790	3,943	8,702
ΔT_{E307}	-11,071	-1,023	-2,510

Da Tabela 4.8, para a R1 verifica-se que 9 factores têm significância estatística para um intervalo de confiança de 95% (que possuem, em valor absoluto, um t_{obtido} superior ou igual a 4,303). Estes factores são a T_{F6} , a $T_{\text{COND}6}$, a %DEST6, a %W6, a Q_{H302} , a %W7, a %1LIQFRIO, a $T_{S, E306}$ e ΔT_{E307} . Dos 9 factores, em termos absolutos, enquanto o maior valor de t_{obtido} pertence à %DEST6, equivalente a 187,126, o menor é referente a Q_{H302} , respectivo 9,875.

Para a R2, a análise é idêntica e para um nível de probabilidade de 0,05, existe apenas um factor com significado estatístico, a %DEST6, com um t_{obtido} de -9,4, sinal contrário do que quando a resposta é a produção de p-xileno.

O factor idêntico às duas respostas, R1 e R2, a 95% de confiança, é a %DEST6, contudo enquanto o factor para a R1 tem uma influência positiva, para a R2 tem uma negativa.

Quanto à R3, energia necessária, esta possui 5 factores com influência, a %DEST6, a T_{F6} , a fracção de W7, a %vaporizado_{E306} e a $T_{S, E306}$. À excepção do %vaporizado_{E306}, todos os outros parâmetros também afectam a produção de p-xileno.

Determinado o número de factores com significado estatístico, deve-se verificar os efeitos e interacções das variáveis sobre a resposta. Como o objectivo principal é maximizar a produção de p-xileno a uma pureza de pelo menos de 99,64%, o consumo energético não vai ser assumido como resposta neste momento, logo a %vaporizado_{E306} não será integrante das variáveis para um plano completo.

A determinação dos efeitos e interacções é auxiliada por um planeamento factorial completo, com 9 variáveis a dois níveis cada, 2⁹. O plano 2⁹ necessita de 512 ensaios para efectuar conclusões, todavia aquando a realização deste plano, no vigésimo sétimo ensaio, ocorre uma inviabilidade, isto é, não é exequível realizar o ensaio com os níveis das variáveis envolvidas.

Estas impossibilidades, podem ser derivadas das gamas de certas variáveis, mas como não é possível identificar qual ou quais as variáveis que inviabilizam o processo, este plano, de 2⁹, não foi considerado.

Nestas circunstâncias, a abordagem foi reformulada e elaboraram-se dois tipos de casos, 1 e 2.

De uma forma geral o caso 1, apresentado no capítulo 4.2.1.1, refere-se à optimização da produção de p-xileno tendo em conta as 9 variáveis significativas, discutidas anteriormente.

No caso 2, que consta no capítulo 4.2.1.2, modificam-se gamas de determinadas variáveis, repetindo a crivagem, seguindo-se um planeamento factorial completo, a determinação de efeitos e interacções e por fim a optimização do processo.

4.2.1.1 Caso 1

Este caso compreende a optimização no AspenPlus da produção de p-xileno, variando os factores significativos resultantes do plano de crivagem. Este cenário não tem em conta os efeitos ou interacções entre os factores resultantes como estatisticamente significativos do plano de crivagem.

Apesar de não determinar os efeitos ou interacções é possível otimizar no AspenPlus a produção de p-xileno, variando as 9 variáveis resultantes do plano de crivagem, para a resposta R1, na gama seleccionada para realização da matriz presente na Tabela 4.7.

Nesta hipótese realizou-se no simulador um ensaio de optimização, pelo método sequencial quadrático, com as 9 variáveis resultantes do planeamento de crivagem e variaram-se nas respectivas gamas.

Na Tabela 4.9 evidencia-se a produção óptima e a melhoria anual, para 340 dias de operação.

Para as condições iniciais sendo os valores da simulação actual, vêm na Tabela 4.10 os valores óptimos para as 9 variáveis.

Tabela 4.9 – Produção de p-xileno optimizada e a melhoria anual de p-xileno para o caso 1

Produção de p-xileno (ton.dia ⁻¹)	Melhoria anual (ton.ano ⁻¹)
375,315	1,36

Verifica-se uma ligeira melhoria anual equivalente a 1,36ton, quando comparada com a possibilidade de aumento de produção de 15,30ton.ano⁻¹.

Contudo, o problema neste caso reside na separação de p-xileno do tolueno, pois a carga de p-xileno à coluna T-0307 é de cerca de 375,355ton.dia⁻¹, e esta apenas produz 375,315ton.dia⁻¹.

Eventualmente, sem alterar a carga à coluna T-0307, a melhoria anual máxima permitida seria de 15,26ton.

A possibilidade de melhoria à produção de p-xileno consiste, após a optimização no caso 1 é de 13,94 ton.ano⁻¹.

Tabela 4.10 – Valores óptimos das variáveis T_{F6} , T_{COND6} , %DEST6, %W6, Q_{H302} , %W7, %1LIQFRIO, $T_{S, E306}$, ΔT_{E307} , para o caso 1.

Variável	Valor óptimo
T_{F6} (°C)	197,4
T_{COND6} (°C)	107,6
%DEST6	0,20967
%W6	0,293
Q_{H302} (kcal.h ⁻¹)	719388
%W7	0,19171
%1LIQFRIO	0,335
$T_{S, E306}$ (°C)	172,5
ΔT_{E307} (°C)	15,2

Analisando as áreas dos permutadores, verifica-se que existe uma violação ao permutador E-0310, pois a área obtida é superior à actual. A área obtida é de $15,69\text{m}^2$, excedendo $0,63\text{m}^2$ da área existente.

Quanto às potências das bombas, a da bomba P0310 excede em $10,8\text{kW}$, o valor da potência actual. O valor actual da potência da bomba P0310 é de $61,8\text{kW}$ e o valor óptimo obtido equivale a $72,6\text{kW}$.

Examinando as razões de refluxo óptimas da coluna T-0306, visto que nesta não devem existir modificações, vem que a de topo e da base correspondem a 3,80 e a 2,41, respectivamente (convertidas pelas fracções respectivas, de 0,20967 e de 0,293).

Como as razões de refluxo de topo e base actuais tomam os valores de 3,80 e de 1,86, verifica-se que a razão de refluxo na base promove uma possível mudança na coluna de destilação T-0306, que deverá ser apoiada pela determinação do diâmetro da coluna.

Um outro parâmetro que implica uma mudança efectiva é o relativo à $\%1\text{LIQFRIO}$, pois é necessário reencaminhar uma maior quantidade de fluido ao permutador E-0307. Contudo como este factor influencia o equipamento da coluna T-0307, não viola as premissas do processo.

Quanto ao Q_{H302} verifica-se que o seu valor é superior ao actual, logo influi sobre um maior consumo de combustível, nomeadamente de fuel óleo e fuel gás.

Constata-se que existem violações no processo, entre eles a área do E-0310, a potência necessária da P0310, e a razão de refluxo da base da coluna T-0306.

Devido a estas violações, efectuaram-se mudanças, e estas são discutidas no Caso 2, seguidamente.

4.2.1.2 Caso 2

O caso 2 é relativo à alteração das gamas de determinados factores, com o intuito de diminuir o número total de variáveis a otimizar para uma dada resposta, possibilitando um planeamento factorial completo.

Neste efectuaram-se 3 hipóteses para a optimização conjunta das colunas T-0306 e T-0307, e foram as seguintes:

- **Hipótese 1** – Diminuição da gama das variáveis $T_{S, E306}$ e $\%DEST6$, realização de um novo plano de crivagem, planeamento factorial dos factores que influenciam a resposta, e optimização da produção;
- **Hipótese 2** – Como a hipótese anterior não foi eficaz, diminuiu-se a gama das variáveis $T_{S, E306}$, $\%DEST6$ e $\%W7$. Refez-se um novo plano de crivagem, realizou-se um planeamento factorial dos factores que influenciam a resposta, e por fim optimizou-se a produção;
- **Hipótese 3** – Perante os resultados obtidos na Hipótese 1 e 2, modificou-se apenas a gama de $\%DEST6$ e realizou-se um novo plano de crivagem. Após identificar os factores que influenciam a resposta, um planeamento factorial foi empregado, seguindo-se a optimização da produção.

4.2.1.2.1 Hipótese 1

Para a produção de p-xileno existem 9 factores significativos e como o planeamento factorial completo não pode ser aplicado às 9 variáveis, nesta hipótese alteraram-se as gamas da $\%DEST6$ e da $T_{S, E306}$.

A selecção destas últimas variáveis teve como consequência uma análise aos factores significativos para a produção e pureza de p-xileno.

Como os valores de R2 para os 16 ensaios eram inferiores à pureza pretendida, $99,64\%$, nesta hipótese estimaram-se novas gamas para os dois factores ($\%DEST6$ e T_S ,

E_{306}) que influenciam, com uma confiança de 90%, a pureza de p-xileno. O propósito principal é de evitar purezas de p-xileno inferiores a 90%, logo a estimativa das novas gamas, além de ser estipulada pelo plano estatístico efectuado, apoiou-se também na análise individual de ambas as variáveis.

No caso da %DEST6 sabe-se que quanto maior for, menores purezas são alcançadas, logo optou-se por diminuir o valor máximo da gama, de 0,24163 para 0,21543. Esta diminuição permite a variação de uma razão de refluxo de 3,64 a 4,94.

Relativamente à influência da $T_{S, E306}$, verifica-se que quanto maior a temperatura maior a pureza de p-xileno. Como a temperatura actual é de 164°C, optou-se por diminuir o valor mínimo da gama deste parâmetro para 163°C.

Os novos níveis dos factores alterados encontram-se na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Novos níveis da %DEST6 e de $T_{S, E306}$, para caso 2, hipótese 1.

Nível	%DEST6	$T_{S, E306}$ (°C)
-1	0,16827	163
+1	0,21543	174

Após o estabelecimento dos novos níveis dos factores anteriormente referidos, elabora-se um novo plano de crivagem, idêntico ao presente na Tabela 4.7, com as respostas R1 e R2. De salientar que os valores de R2 para os 16 ensaios, neste caso, reflectiam purezas de p-xileno superiores a 93%.

Os resultados do t_{obtido} para os factores de análise, para a R1 e R2 apresentam-se na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Valores de t_{obtido} para os factores avaliados no plano de crivagem do caso 2, hipótese 1, para as respostas R1 e R2

Factor	t_{obtido}	
	R1	R2
T_{F6}	2,639	-1,416
T_{COND6}	2,625	-2,879
%DEST6	14,564	-2,799
%W6	-0,604	0,221
Q_{H302}	-0,324	-0,013
T_{F7}	0,459	0,098
T_{COND7}	0,547	0,212
%W7	1,216	1,238
%TOLUENQ	0,275	0,179
%1LIQFRIQ	-0,473	0,008
%vaporizado E_{306}	-0,046	1,747
$T_{S, E306}$	0,543	2,973
ΔT_{E307}	-0,455	-0,014

Para um intervalo de confiança de 95%, e consequentemente um $t_{calculado}$ de 4,303 apenas um factor é relevante, a %DEST6, para R1. A pureza de p-xileno, designada como R2, para o mesmo nível de probabilidade, não possui qualquer factor relevante.

Do plano de crivagem conclui-se que o único parâmetro significativo é a %DEST6 no seu valor máximo, de 0,21543. No sentido de se validar o plano, realizou-se um ensaio no simulador, alterando apenas a %DEST6 para 0,21543 e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Valores obtidos da remoção de dessorvente, da carga de p-xileno à T-0307, da pureza e produção de p-xileno anuais, do ensaio no AspenPlus com a %DEST6 equivalente a 0,21543

P-dietilbenzeno removido da T-0306 (ton.dia ⁻¹)	1112,42
Carga de p-xileno à T-0307 (ton.dia ⁻¹)	375,356
Pureza p-xileno (%(m/m))	96,68
Produção de p-xileno (ton.dia ⁻¹)	375,155

O ensaio viola várias premissas sendo uma respectiva à exclusividade de dessorvente no produto de base (em conjunto com C9+ Aromáticos), pois o p-dietilbenzeno a remover é de 1122,78ton.dia⁻¹. A outra condição violada é a pureza mínima de p-xileno, sendo inferior a 99,64%.

Também neste caso se averigua que a carga de p-xileno à coluna T-0307 é a máxima, de 375,356ton.dia⁻¹, mas que a coluna não é eficaz na separação do produto pretendido do tolueno.

Por tal, não se pode assumir que é somente a %DEST6 que tem significado sobre a produção de p-xileno.

Neste contexto, ao invés de assumir um intervalo de confiança de 95%, considera-se uma nova análise aos $t_{obtidos}$, para intervalos inferiores, isto é optou-se por analisar os dados a uma probabilidade de 0,02, porque a 90% de confiança nenhum factor, à excepção da %DEST6, é significativo sobre as respostas.

Assim, para um intervalo de confiança de 80% ($t_{calculado}=1,886$), resultam quatro variáveis que influenciam em conjunto a produção e a pureza do p-xileno. Estas variáveis são relativas à %DEST6, à $T_{S, E306}$, à T_{F6} e à T_{COND6} .

Neste âmbito efectuou-se um planeamento factorial completo, de 2⁴, perfazendo um total de 16 ensaios.

Inicialmente analisaram-se os efeitos e interacções relativas a R1. Na Figura 4.7 visualiza-se os efeitos significativos, e averigua-se que existem duas interacções e três efeitos. O efeito de $T_{S, E306}$ não é significativo para a produção, o que vai de acordo com o plano de crivagem efectuado.

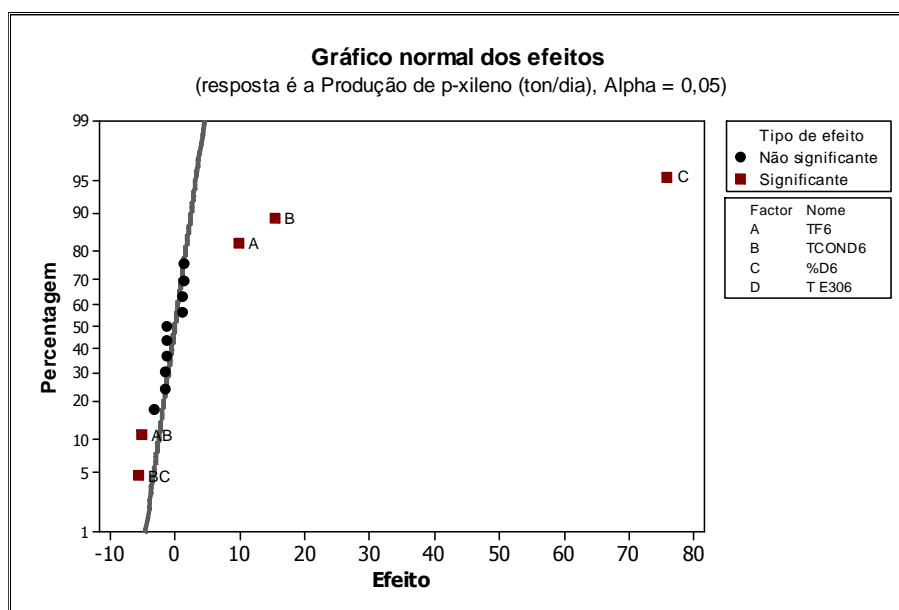


Figura 4.7 – Gráfico normal dos efeitos para R1, para o caso 2, hipótese 1.

Dado que uma interacção pode ampliar ou reduzir um efeito principal, a avaliação primária das interacções é extremamente importante. Neste sentido, recorre-se a gráficos de interacções sobre uma resposta para demonstrar o impacto que a alteração de um factor provoca sobre o outro factor.

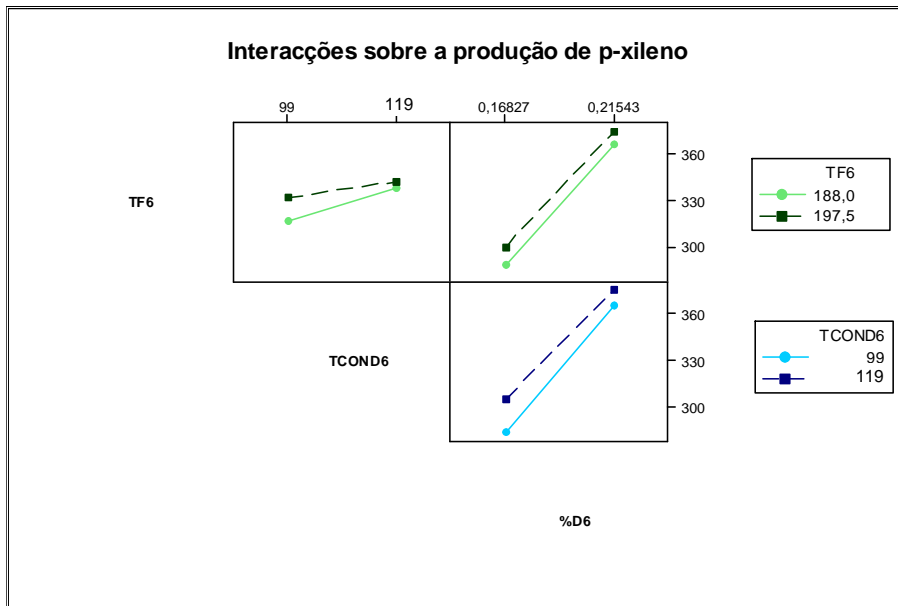


Figura 4.8 – Gráficos das interacções sobre R1, para o caso 2, hipótese 1.

A interacção entre a T_{F6} e a T_{COND6} tem um efeito negativo sobre a produção de p-xileno. Analisando a sua interacção na Figura 4.8, a T_{F6} e a T_{COND6} devem estar nos valores máximos (197,5°C e 119°C), para uma maior produção de p-xileno.

Quanto à outra interacção, entre a T_{COND6} e a $\%DEST6$, verifica-se que ambos devem estar nos valores máximos, de 119°C e de 0,21543, respectivamente.

Seguidamente efectua-se a análise dos efeitos e interacções sobre R2, e apresenta-se na Figura 4.9 o gráfico normal dos efeitos para as dadas condições. Averigua-se que existe uma interacção e um efeito, ambas com efeito negativos sobre a pureza de p-xileno.

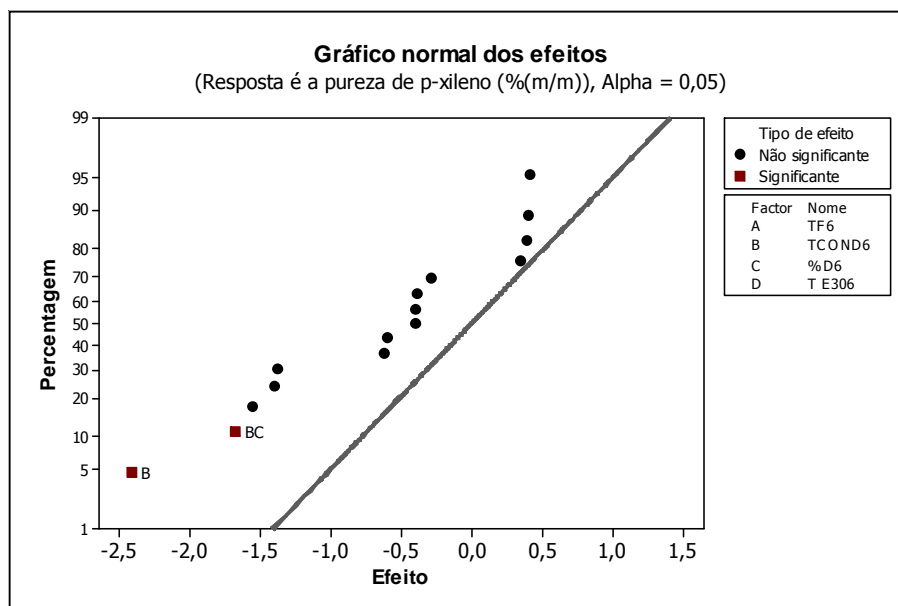


Figura 4.9 – Gráfico normal dos efeitos para R2, para o caso 2, hipótese 1.

Da interacção entre T_{COND6} e %DEST6, constata-se que os valores mais adequados destes factores são de 99°C e de 0,21543, respectivamente.

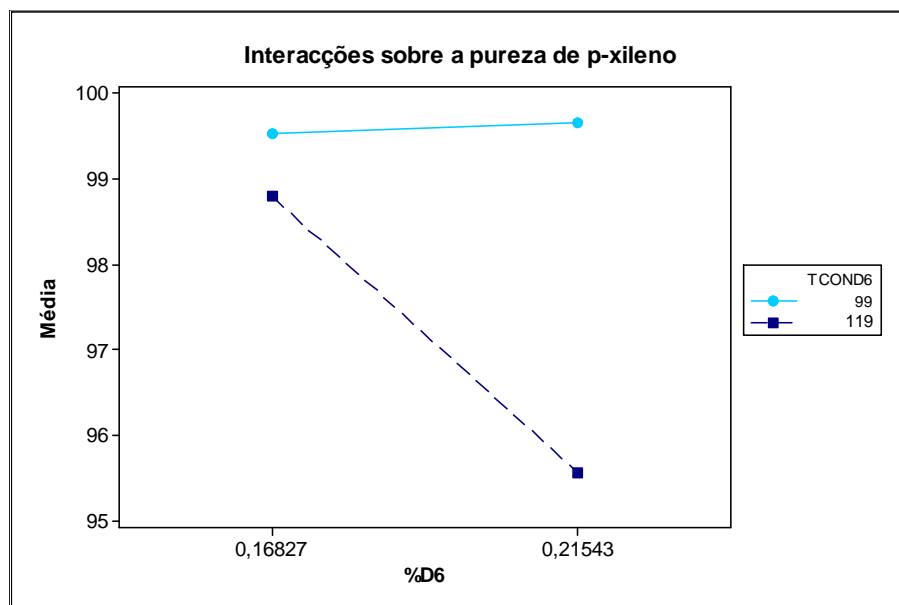


Figura 4.10 – Gráficos das interacções sobre R2, para o caso 2, hipótese 1.

Da Figura 4.10, pode-se ainda aferir que para maiores purezas, enquanto evidente que a T_{COND6} deve ser de 99°C, a %DEST6 poderá ser adequada também no valor mínimo, de 0,16827.

Em suma, para as gamas das variáveis analisadas verifica-se que:

- i. A $T_{S, E0306}$ não afecta nem a produção nem a pureza de p-xileno;
- ii. Para as maiores produções de p-xileno, as condições mais adequadas são referentes a uma T_{F6} de 197,5°C, a T_{COND6} de 119°C e uma %DEST6 equivalente e 0,21543;
- iii. Para a pureza de p-xileno apenas a %DEST6 e a T_{COND6} são significativas, sendo propício para uma maior pureza uma T_{COND6} de 99°C e %DEST6 de 0,21543.

Constata-se que o factor não concordante com a produção e pureza de p-xileno é a T_{COND6} . Este último factor deve respeitar primeiramente a pureza de p-xileno, dado que mesmo que se produza em maior quantidade, se a produção não tiver uma dada pureza, o aumento de produção é desprezável.

Neste âmbito, efectuou-se um ensaio com os factores T_{F6} , T_{COND6} , %DEST6 nos valores de 197,5°C, de 99°C e de 0,21543, respectivamente, mantendo todos os outros factores constantes.

Deste ensaio resultou uma produção diária de p-xileno de 373,292ton, dando uma produção inferior à da situação actual (375,311ton.dia⁻¹). Averigua-se que de acordo com as gamas dos factores e com o plano factorial completo com 4 factores, não se atinge uma melhoria.

Sendo assim, a optimização no AspenPlus das 3 variáveis significativas, T_{F6} , T_{COND6} , %DEST6, nas respectivas gamas utilizadas para elaboração do plano de crivagem, foi efectuada, no sentido de maximizar a produção de p-xileno.

Contudo a optimização foi inconclusiva, pois o simulador não permitiu a convergência do ensaio. Esta impossibilidade de convergência poderá derivar dos factores a variar serem relativos à coluna T-0306, e às restrições inerentes à coluna, condicionando a sua gama de variação, impossibilitando a solução.

No sentido de elaborar um novo plano que permita a optimização, estimaram-se gamas para três variáveis de optimização, na Hipótese 2, descrita posteriormente.

4.2.1.2.2 Hipótese 2

Visto que a hipótese anterior não permitiu uma melhoria, relativa à produção de p-xileno, modificou-se a gama dos três factores significativos para a pureza de p-xileno, a um intervalo de confiança de 80%. Desta forma alteraram-se as gamas da %DEST6, da $T_{S, E306}$ e da %W7 e refez-se um novo plano de crivagem.

Os novos níveis para as três variáveis constam na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Novos níveis da %DEST6, de $T_{S, E306}$ e da %W7 para o caso 2, hipótese 2

Nível	%DEST6	$T_{S, E306}$ (°C)	%W7
-1	0,18399	163	0,16423
+1	0,22067	174	0,20207

A selecção das novas gamas de trabalho foi influenciada pela análise individual das variáveis sobre R1 e R2, principalmente sobre R2, de forma a obter nos ensaios valores de pureza de p-xileno superiores a 90%. Contudo, além das análises individuais, verificou-se que a %DEST6 que mais influenciava quer a pureza quer a produção, se encontra no nível máximo, logo aumentou-se o nível máximo de %DEST6 para 0,22067. Analogamente, o nível -1, da mesma variável, foi aumentado para 0,18339.

Após a elaboração do novo plano de crivagem, para um intervalo de confiança de 95%, resultam 1 e 3 factores significativos para a produção e pureza de p-xileno, respectivamente.

Neste caso os valores de R2 para os 16 ensaios respeitam valores de pureza superiores a 90%.

Os resultados estatísticos do novo plano de crivagem apresentam-se na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Valores de t_{obtido} para os factores avaliados no plano de crivagem do caso 2, hipótese 2, para as respostas R1 e R2

Factor	t_{obtido}	
	R1	R2
T_{F6}	2,898	-3,586
T_{COND6}	2,672	-6,508
%DEST6	11,629	-8,677
%W6	-0,746	0,506
Q_{H302}	-0,454	-0,144
T_{F7}	0,566	0,125
T_{COND7}	0,644	0,248
%W7	1,950	3,616
%TOLUENQ	0,365	0,291
%1LIQFRIQ	-0,562	0,082
%vaporizado $_{E306}$	-0,506	1,958
$T_{S, E306}$	1,416	6,756
ΔT_{E307}	-0,672	-0,284

Enquanto na produção de p-xileno apenas a %DEST6 é significativa, para a pureza de p-xileno a T_{COND6} , a %DEST6 e a $T_{S, E306}$ são parâmetros significativos.

Contudo existem mais 2 factores que podem influenciar a pureza de p-xileno a um intervalo de confiança de 90%. Estes factores são a T_{F6} e a %W7.

De forma a verificar a sua influência, em termos estatísticos, o subsequente planeamento factorial completo abrange os factores que sejam significativos a 90% de confiança para a crivagem.

Deste modo, assumiram-se cinco parâmetros, logo efectuaram-se 32 ensaios, de acordo com um plano 2^5 e, avaliaram-se como respostas a produção e pureza de p-xileno.

Do gráfico normal de efeitos, na Figura 4.11, verificam-se 5 efeitos e 4 interações para a produção de p-xileno, a 95% de confiança. No sentido de simplificar a análise assumiram-se apenas interações de segunda ordem respectivas a %W7 e $T_{S, E306}$, T_{F6} e T_{COND6} , T_{F6} e %DEST6 e por fim T_{COND6} e %DEST6 (por ordem crescente de efeito absoluto).

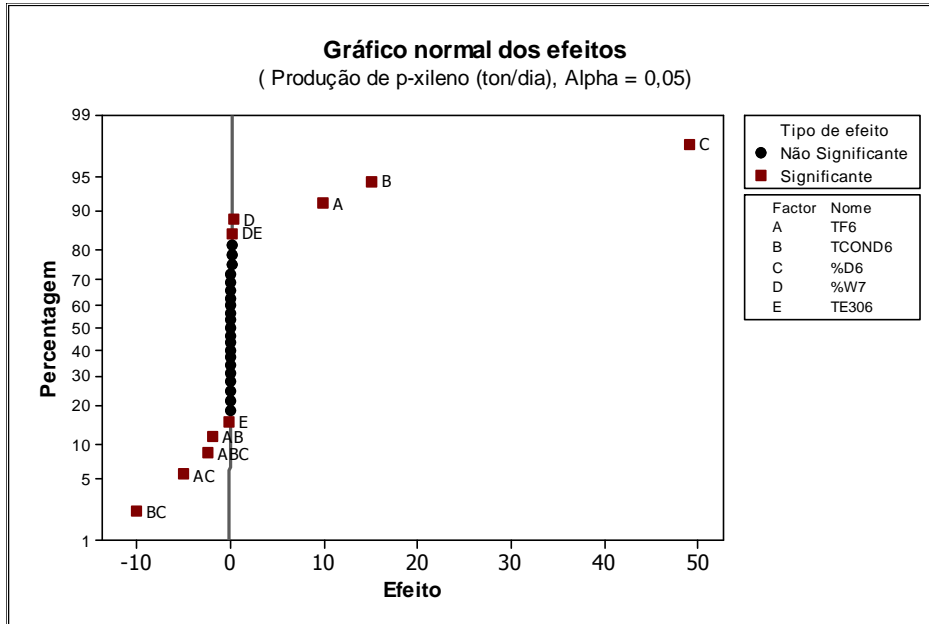


Figura 4.11 – Gráfico normal dos efeitos para R1, para o caso 2, hipótese 2

Averigua-se que para uma interação, entre a %W7 e a $T_{S, E306}$, o impacto sobre a produção de p-xileno é semelhante aquando a utilização de uma %W7 ou de $T_{S, E306}$ no nível máximo ou mínimo. Este facto pode ser visualizado, na Figura 4.12, pela quase sobreposição da linha respectiva do nível máximo e mínimo de %W7 aquando o aumento da temperatura de saída do permutador E-0306.

Portanto, apesar de ser mais adequado utilizar os valores anteriormente referidos para %W7 e para $T_{S, E306}$ para uma maior produção de p-xileno, os valores nos níveis contrários também podem ser admitidos.

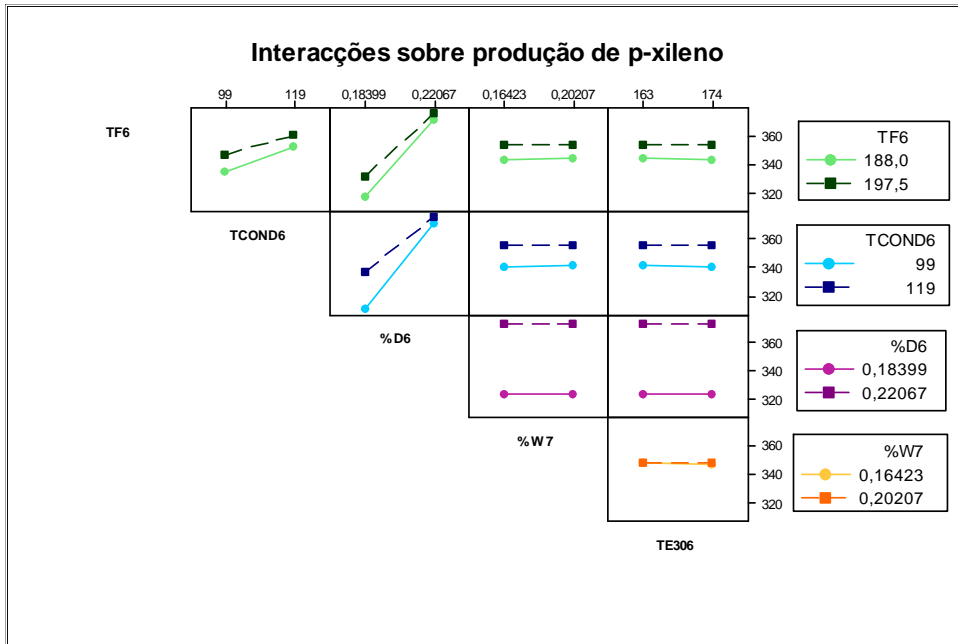


Figura 4.12 – Gráficos das interações sobre R1, para o caso 2, hipótese 2

Quanto à pureza de p-xileno, para 95% de confiança, vêm 5 efeitos e 5 interações, de acordo com a Figura 4.13.

Também neste caso a avaliação das interações foi realizada somente às de segunda ordem, sendo as de maior ordem não consideradas, logo existem 4 interações a considerar significativas.

De acordo com a análise da Figura 4.12, para uma maior produção os valores de T_{F6} , T_{COND6} , %DEST6, %W7 e de $T_{S, E306}$, devem ser de 197,5°C, 119°C, 0,22067, 0,20207 e de 163°C, respectivamente.

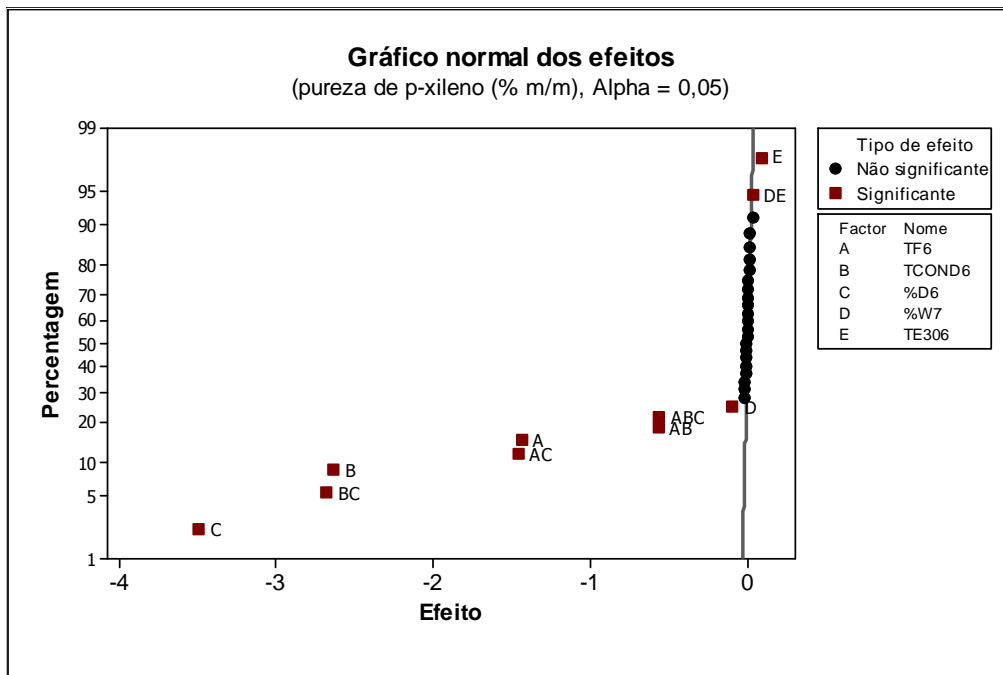


Figura 4.13 – Gráfico normal dos efeitos para R2, para o caso 2, hipótese 2

Analisando a Figura 4.13 verifica-se que, por ordem crescente de efeito, as interações significativas para R2, são entre a T_{COND6} e %D6, a T_{F6} e %D6, a T_{F6} e T_{COND6} e por fim entre %W7 e $T_{S, E306}$. Neste caso desprezou-se a interação de terceira ordem.

Relativamente às interacções sobre a pureza de p-xileno averiguam-se conflitos de valores das variáveis para uma maior pureza de p-xileno. A estratégia foi analisar primeiramente as interacções com maior efeito, em valor absoluto, e definir quais os melhores níveis para cada variável.

Após a avaliação das interacções por ordem de influência decrescente, de acordo com a Figura 4.14, averigua-se que a %DEST6, a %W7 e a $T_{S, E306}$ são mais adequados a 0,18399, 0,16423 e 174°C, respectivamente.

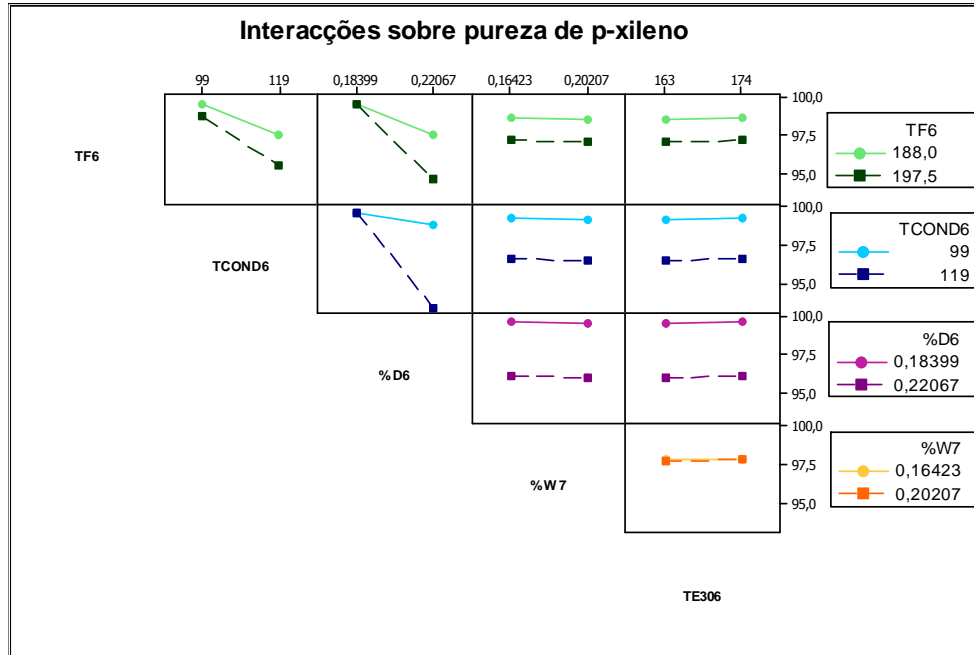


Figura 4.14 – Gráficos das interacções sobre R2, para o caso 2, hipótese 2

Para os outros dois factores, não é possível concluir quais as condições mais favoráveis para a pureza, pois as interacções, não são concordantes, contudo visando satisfazer as interacções em causa, para uma melhor pureza, considera-se que a situação mais favorável equivale a T_{COND6} de 99°C, pois não altera os valores mais favoráveis descritos anteriormente para a pureza. Na mesma linha de raciocínio a T_{F6} deve ser igual a 188°C, para uma maior pureza de p-xileno.

Das interacções analisadas verifica-se que todas as variáveis possuem níveis contrários quanto ao aumento na produção ou na pureza, logo um ensaio de optimização no AspenPlus, variando os 5 factores foi efectuado.

Neste ensaio as condições iniciais são as actuais (à excepção de T_{F6} e de ΔT_{E307}) e após a primeira tentativa de convergência as condições iniciais eram substituídas pelas geradas, até que as obtidas fossem idênticas às inseridas.

Nas tabelas 4.16 e 4.17, apresenta-se a melhoria alcançada de produção de p-xileno e os valores dos parâmetros optimizados, respectivamente.

Tabela 4.16 – Produção de p-xileno optimizada e a melhoria anual de p-xileno para o caso 2, hipótese 2

Produção de p-xileno (ton.dia ⁻¹)	Melhoria anual (ton.ano ⁻¹)
375,318	2,38

Da Tabela 4.16, verifica-se uma melhoria anual de 2,38ton o que é quase insignificante perante a possibilidade de optimizar 15,30ton.

Neste caso, a carga de p-xileno à T-0307 é equivalente a $375,355\text{ton.dia}^{-1}$, o que indica que a coluna T-0306, não origina a carga máxima de p-xileno ($375,356\text{ton.dia}^{-1}$), com os parâmetros seleccionados, de forma a respeitar as condições do processo.

Tabela 4.17 – Valores óptimos das variáveis T_{F6} , T_{COND6} , %DEST6, %W7, e $T_{S, E306}$, para o caso 2, hipótese 2

Variável	Valor óptimo	Valor actual
T_{F6}	196,2	198
T_{COND6}	111,9	109
%DEST6 (R. R_{top6})	0,20770 (3,81)	0,20824 (3,80)
%W7 (R. R_{base7})	0,18074 (4,53)	0,18101 (4,52)
$T_{S, E306}$	163,6	164

Analisando os valores óptimos obtidos, verifica-se que nenhum parâmetro causa uma mudança efectiva, pois os valores estão compreendidos no desvio permitido, como discutido no capítulo 2, de acordo com a Tabela 4.17.

Contudo é importante validar as condições do processo, no que respeita a área de transferência de um dado permutador e a potência requerida pelas bombas. Verifica-se, que o permutador E-0308 excede em $0,42\text{m}^2$ a área actual, que equivale a $22,66\text{m}^2$, mas não é considerada como violação, devido à possibilidade de mudança.

Uma violação é respectiva à bomba P-0311, da coluna T-0306, excedendo em $0,1\text{kW}$ o valor da potência da bomba actual, referente a $22,40\text{kW}$. Dado que uma das condições do processo seria não alterar o equipamento da coluna T-0306, este ensaio é inviável.

4.2.1.2.3 Hipótese 3

A formulação desta hipótese concentrou-se na alteração da gama da %DEST6, visto que em todas as hipóteses foi o parâmetro mais significativo, quer na produção, quer na pureza de p-xileno. Ou seja, dado que possuía o maior valor absoluto, aquando o teste estatístico efectuado em qualquer um dos planeamentos anteriores, do que as restantes variáveis, é considerado como o factor mais importante.

A gama estabelecida para esta variável, teve em conta a análise individual da mesma, isto é, optou-se por analisar dentro de uma gama que permitisse a variação de pelo menos uma unidade na razão de refluxo e que existisse na mesma uma tendência quer na produção quer na pureza do produto.

Neste sentido optou-se por analisar a %DEST6 entre 0,18399 e 0,23115, correspondentes a razões de refluxo de 3,33 e de 4,44, respectivamente.

Nesta gama quer a produção quer a pureza do produto variam significativamente com a %DEST6.

Após estabelecer novos níveis para a %DEST6, efectua-se novamente um plano de crivagem.

Na Tabela 4.18 apresentam-se os resultados do teste estatístico efectuado no plano de crivagem.

Tabela 4.18 – Valores de t_{obtido} para os factores avaliados no plano de crivagem do caso 2, hipótese 3, para as respostas R1 e R2

Factor	t_{obtido}	
	R1	R2
T_{F6}	3,710	-24,687
T_{COND6}	3,419	-38,518
%DEST6	19,090	-87,230
%W6	-1,128	3,075
Q_{H302}	-0,722	-0,557
T_{F7}	0,882	0,517
T_{COND7}	0,961	1,201
%W7	4,098	23,817
%TOLUENQ	0,633	1,091
%1LIQFRIQ	-0,876	0,333
%vaporizado _{E306}	-1,646	2,715
$T_{S, E306}$	2,857	40,871
ΔT_{E307}	-0,945	-1,422

Para R1, produção de p-xileno, do teste estatístico realizado ao plano de crivagem, para 95% de confiança, apenas a %DEST6 é significativa.

No mesmo intervalo de confiança, da Tabela 4.18, resultam 5 variáveis significativas para R2 e são respectivas à T_{F6} , à T_{COND6} , à %DEST6, à %W7 e à $T_{S, E306}$.

Como a %W6 é significativa para um intervalo de confiança de 90%, para a pureza de p-xileno, será assumida como um dos factores integrantes de um consequente planeamento factorial completo.

Assim o planeamento factorial completo é realizado tendo em conta 6 variáveis, resultando num plano factorial de 2^6 , com 64 ensaios.

Nas figuras 4.15 e 4.17 constam os gráficos normais dos efeitos para a produção e pureza de p-xileno, como resposta, respectivamente.

Nas figuras 4.16 e 4.17 as interacções sobre R1 e R2 são demonstradas.

Iniciando a análise pela produção de p-xileno, da Figura 4.15, averiguam-se 6 efeitos principais e 6 interacções significativas.

As interacções significativas são respectivas às interacções entre %W6 e %W7, %W6 e $T_{S, E306}$, T_{COND6} e %W7, %W7 e $T_{S, E306}$, %D6 e %W6, T_{F6} e T_{COND6} , por ordem decrescente de efeito sobre a produção.

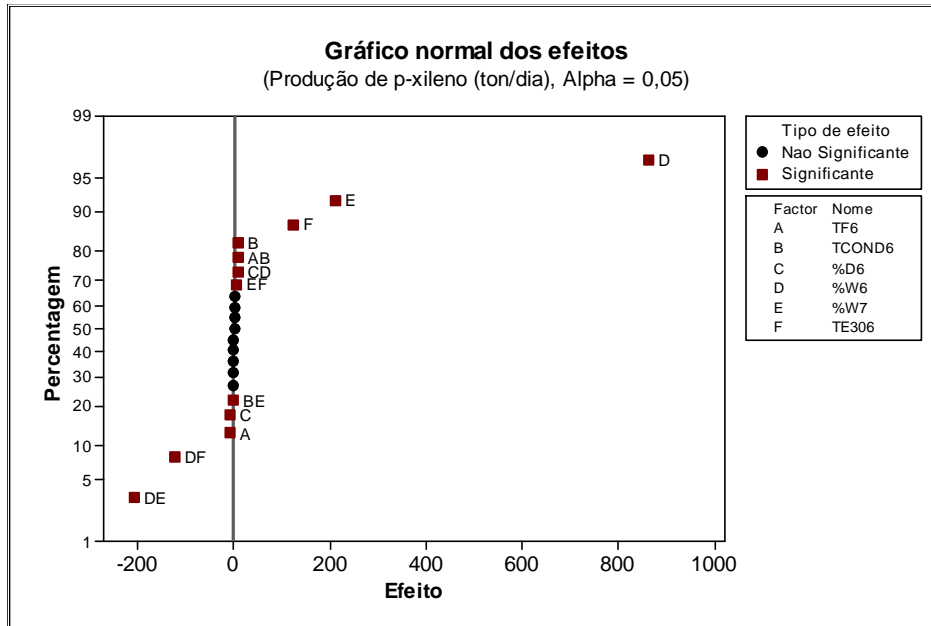


Figura 4.15 – Gráfico normal dos efeitos para R1, para o caso 2, hipótese 3.

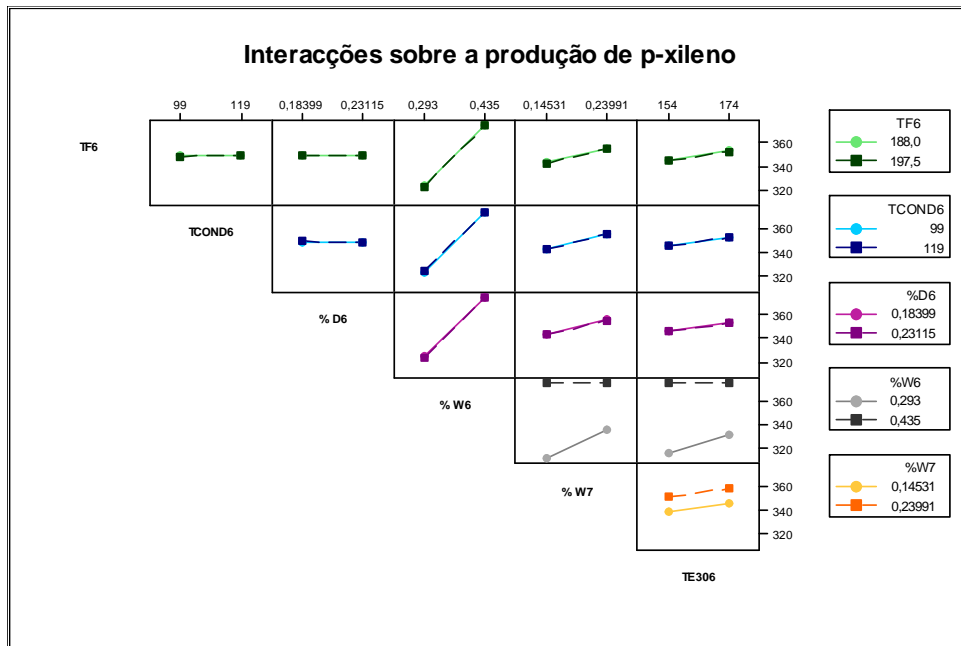


Figura 4.16 – Gráficos das interações sobre R1, para o caso 2, hipótese 3.

Aplicando a mesma abordagem do que outrora, analisam-se as interações mais significativas sobre a produção de p-xileno, observando as interações na Figura 4.16. Desta análise determinam-se as condições mais favoráveis para a produção de p-xileno, para as variáveis %W6, %W7, $T_{S,E306}$, %DEST6, T_{F6} , e T_{COND6} , correspondentes a 0,435, 0,23991, 174°C, 0,23115, 197,5°C e 119°C, respectivamente.

Quanto à pureza de p-xileno, da Figura 4.17 verifica-se que existem 6 efeitos principais, mas apenas 5 interações significativas.

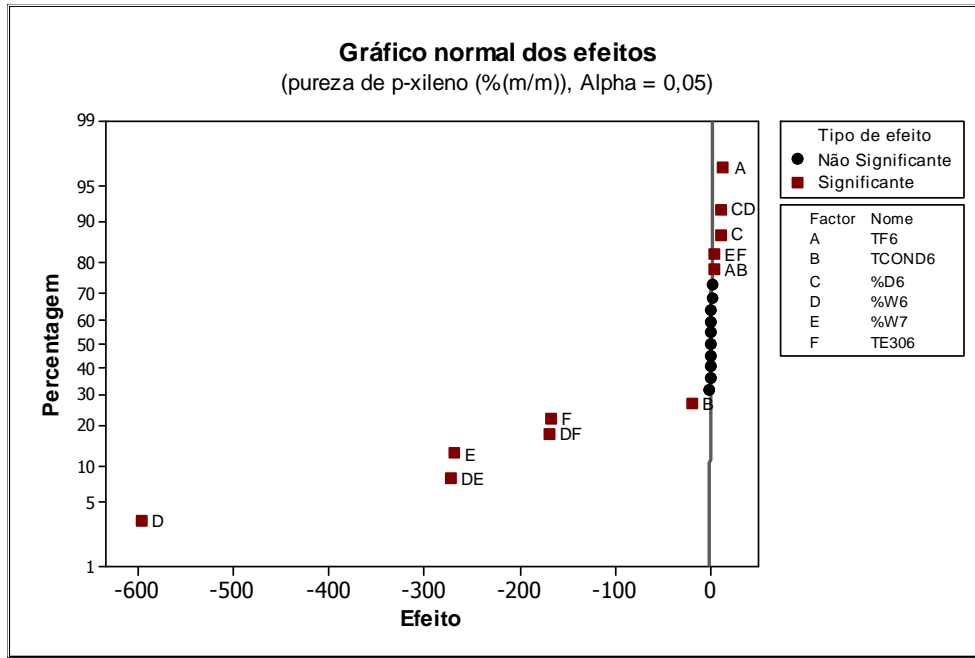


Figura 4.17 – Gráfico normal dos efeitos para R2, para o caso 2, hipótese 3.

As interações entre %W6 e %W7, %W6 e $T_{S, E306}$, %DEST6 e %W6, %W7 e $T_{S, E306}$ e, T_{F6} e T_{COND6} são, por ordem decrescente, as significativas sobre a pureza de p-xileno (R2) para um intervalo de confiança de 95%.

Seguidamente uma análise às interações sobre R2, pureza de p-xileno, é executada de forma idêntica à da produção. Tendo em conta as interações da Figura 4.18, os valores mais benéficos de %W6, %W7, $T_{S, E306}$, %DEST6, T_{F6} , e T_{COND6} , equivalem a 0,293, 0,14531, 154°C, 0,18399, 197,5°C e 99°C, respectivamente.

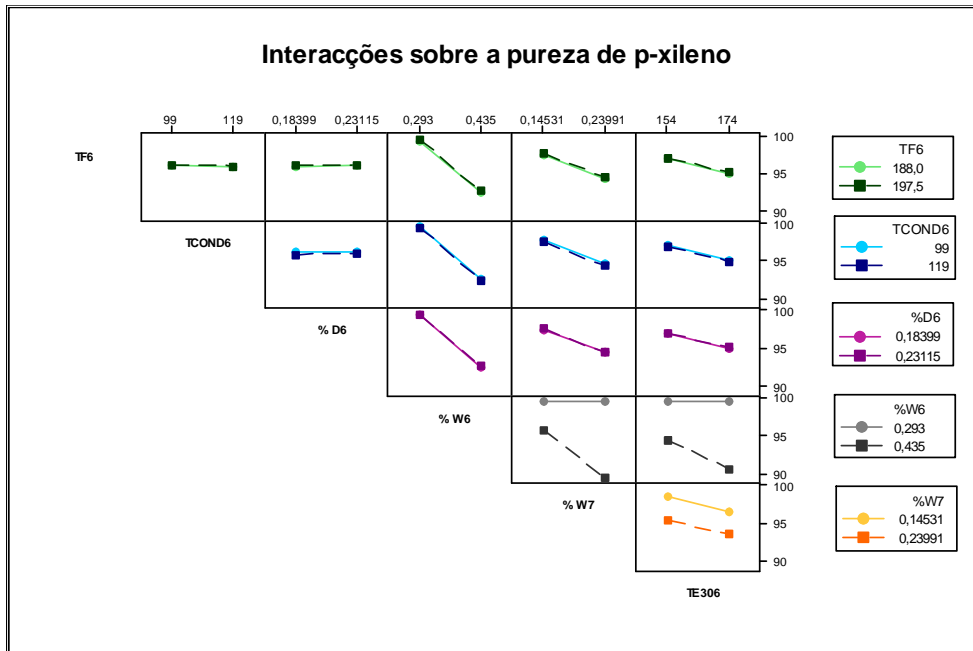


Figura 4.18 – Gráficos das interações sobre R2, para o caso 2, hipótese 3.

O único parâmetro que se encontra no mesmo nível, após a análise das interações, para a maior produção e pureza de p-xileno é a T_{F6} , com o valor de 197,5°C. Apesar deste influenciar, principalmente na produção outros factores, realizou-se um ensaio de

otimização da produção, designado de ensaio A, no AspenPlus mantendo constante a 197,5°C a T_{F6} , variando os seguintes factores: %DEST6, %W6, T_{COND6} , %W7 e $T_{S, E306}$.

Tabela 4.19– Produção de p-xileno otimizada e a melhoria anual de p-xileno, respectivas ao ensaio A, para o caso 2, hipótese 3

Produção de p-xileno (ton.dia ⁻¹)	Melhoria anual (ton.ano ⁻¹)
375,316	1,70

Da Tabela 4.19, verifica-se uma melhoria anual de 1,70ton o que é quase insignificante perante a possibilidade de otimizar 15,30ton.

O problema neste caso reside sobre a coluna T-0307, devido à dificuldade de separação do tolueno do p-xileno.

Tabela 4.20 – Valores óptimos das variáveis T_{COND6} , %DEST6, %W6, %W7 e $T_{S, E306}$, respectivos ao ensaio A, para o caso 2, hipótese 3

Variável	Valor óptimo	Valor actual
T_{COND6}	108,7	109
%DEST6 (R.R _{topo6})	0,20871 (3,79)	0,20824 (3,80)
%W6 (R.R _{base6})	0,296 (2,38)	0,35 (1,86)
%W7 (R.R _{base7})	0,18114 (4,52)	0,18101 (4,52)
$T_{S, E306}$	163,8	164

Ao avaliar os valores óptimos obtidos, da Tabela 4.20 averigua-se que a única variação real corresponde à %W6, que corresponde a um aumento na razão de refluxo, de 1,86 para 2,38.

Além dos valores óptimos dos parâmetros variados, presentes na Tabela 4.20, o estudo das áreas de transferência de calor e potências das bombas deve ser realizado a fim de se determinar se existem violações ao processo.

Neste âmbito verifica-se que o permutador E-0310 excede em 0,13m² a área actual (de 15,06m²) e que a bomba P0310 necessita de uma potência superior à existente (equivalente a 61,8kW), de 10,1kW.

Este ensaio viola três premissas do processo, a modificação da coluna T-0306 devido à alteração da razão de refluxo da base e da potência da bomba P0310 e pela área necessária para a transferência de calor no permutador E-0310.

Como o ensaio anterior é inviável, experimentou-se avaliar a resposta variando para o efeito as 6 variáveis. Assim um ensaio de optimização da produção, denominado de ensaio B, é realizado no AspenPlus, variando a T_{F6} , a %DEST6, a %W6, a T_{COND6} , a %W7 e a $T_{S, E306}$.

Tabela 4.21– Produção de p-xileno otimizada e a melhoria anual de p-xileno, respectivas ao ensaio B, para o caso 2, hipótese 3

Produção de p-xileno (ton.dia ⁻¹)	Melhoria anual (ton.ano ⁻¹)
375,321	3,40

A melhoria anual de p-xileno obtida no ensaio B, apresentada na Tabela 4.21, equivale a 3,4ton, e é superior à obtida no ensaio A. Deste modo a variável T_{F6} não pode ser assumida como constante.

Os valores óptimos dos parâmetros variados apresentam-se na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Valores óptimos das variáveis T_{F6} , T_{COND6} , %DEST6, %W6, %W7 e $T_{S, E0306}$, respectivos ao ensaio B, para a hipótese 3

Variável	Valor óptimo	Valor actual
T_{F6}	192,2	198
T_{COND6}	115,6	109
%DEST6 (R.R _{topo6})	0,20855 (3,79)	0,20824 (3,80)
%W6 (R.R _{base6})	0,294 (2,4)	0,35 (1,86)
%W7 (R.R _{base7})	0,18083 (4,53)	0,18101 (4,52)
$T_{S, E0306}$	163,6	164

No ensaio B a %DEST6, a %W7 e a $T_{S, E0306}$ são os factores que podem ser considerados como inalterados, de acordo com os desvios reais permitidos.

Confere-se que o permutador E-0308 excede em 0,85m² a área actual (de 22,66m²), a bomba P0310 necessita de uma potência superior, de 10,4kW, do que a existente (equivalente a 61,8kW) e por fim a bomba P0311 ultrapassa a potência actual (de 22,4kW) em 0,1kW.

Apesar de ser considerado um ensaio inviável, dado a violação das condições de processo, é o ensaio que possibilita uma maior produção de p-xileno, aquando uma optimização conjunta das colunas T-0306 e T-0307.

4.2.2 Conclusões

A optimização da produção de p-xileno é atingida para todas as hipóteses testadas, à excepção da hipótese 1, onde apenas se variam 3 variáveis inerentes à coluna T-0306.

Constata-se que a optimização recorrendo ao AspenPlus, pelo método sequencial modular, com o método de Kuhn-Tucker é exequível, à excepção da hipótese 1, cuja convergência não foi possível.

O planeamento factorial completo permitiu avaliar quais os factores mais significativos, para a produção e pureza de p-xileno, e na análise deste conclui-se, de um modo geral, que as variáveis que afectam em simultâneo as duas respostas, R1 e R2, possuem níveis distintos quer para o aumento da produção quer para uma maior pureza de p-xileno.

O parâmetro mais significativo para todos os planeamentos efectuados e para ambas as respostas, R1 e R2, é relativo à %DEST6.

Conclui-se que para o processo em causa, o planeamento factorial completo, apesar de discriminar a significância dos factores, não é uma ferramenta que permita a determinação do enquadramento do óptimo, dado as restrições do problema.

Dos ensaios de optimização efectuados e para efeito de comparação apresenta-se a Tabela 4.23, com os ensaios que representam cada hipótese e com a melhoria anual de p-xileno respectiva.

Tabela 4.23 – Valores de melhoria anual de p-xileno para todas as hipóteses testadas para optimizar o conjunto das colunas T-0306 e T-0307

Caso	1	2		
		Hipótese1	Hipótese2	Hipótese3
Melhoria anual de p-xileno (ton)	1,36	---	2,38	3,40

Conclui-se que a hipótese do caso 1 e a hipótese 3 do caso 2 representam a menor e maior melhoria anual de p-xileno, de 1,36ton e 3,40ton, respectivamente.

Todas as hipóteses violam pelo menos uma condição do processo, o que torna os ensaios inviáveis.

O caso 1 viola a área do E-0310, a potência necessária da bomba P0310, e a razão de refluxo da base da coluna T-0306.

Do ensaio realizado na hipótese 2 apenas se constata uma violação à potência necessária da bomba P-0311, da coluna T-0306.

Na hipótese 3, nomeadamente o ensaio B, existem três infracções, duas na modificação da coluna T-0306 devido à alteração da razão de refluxo da base e da potência da bomba P0310 e outra pela área necessária para a transferência de calor no permutador E-0310.

A hipótese que menos viola as condições do processo é a segunda, porém na hipótese 3 a melhoria na produção de p-xileno é superior.

Da optimização da produção de p-xileno ao conjunto das colunas T-0306 e T-0307 constata-se uma melhoria anual máxima de 3,40ton, para a hipótese 3. Perante a melhoria máxima obtida, existe a possibilidade de melhorar anualmente 11,9ton de p-xileno.

Em comparação com a situação actual, a carga de p-xileno à coluna T-0307 é idêntica aos ensaios da hipótese 3, com um caudal mássico de $15639,830\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, equivalente a $375,356\text{ton}\cdot\text{dia}^{-1}$.

Deste modo conclui-se que apesar da carga ser máxima a coluna T-0307 não permite a separação para a produção de $375,356\text{ton}\cdot\text{dia}^{-1}$ de p-xileno.

De salientar que na optimização conjunta da coluna T-0306 e T-0307 também se aplicou a optimização através do Minitab15, contudo não foi possível encontrar uma solução, impondo uma pureza mínima de p-xileno de 99,64%.

Em suma, nenhuma das hipóteses analisadas permite a melhoria anual máxima prevista de $15,30\text{ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ de p-xileno. Perante tal acontecimento uma outra alternativa é estudada, que é descrita no capítulo 4.3.

4.3 Optimização da coluna T-0307

Neste sub-capítulo pretende-se realizar uma optimização individual à coluna T-0307, mas com as melhores condições da coluna antecedente, a T-0306.

Deste modo, do sub-capítulo anterior sabe-se que quer na situação actual quer nos ensaios da hipótese 3 a carga de p-xileno à coluna T-0307 é a máxima, de acordo com uma alimentação fixa à coluna T-0306, contudo a situação actual é mais fiável, dado que não viola nenhuma condição, logo foi a assumida para optimização da coluna T-0307.

Para a presente optimização, as variáveis de optimização consideradas são as 8 relativas à coluna T-0307, isto é, a T_{F7} , a T_{COND7} , a $\%W7$, a $\%1LIQFRIO$, a $\%TOLUENQ$, $\%vaporizado_{E306}$, a $T_{S, E306}$ e a ΔT_{E307} .

Analogamente à optimização do conjunto das colunas T-0306 e T-0307, neste caso também se pretende maximizar a produção de p-xileno, contudo as condições associadas à optimização individual da coluna T-0307 não são as mesmas que as adoptadas anteriormente.

Neste caso a função objectivo é a diferença entre o p-xileno de entrada e o de saída em W7 na coluna T-0307, pois com as condições iniciais sendo as actuais o sistema era difícil de convergir. Além disso, teve-se em conta a saída de p-xileno no destilado juntamente com o tolueno e, como é preferível um sistema a optimizar com o menor número de constricções evitou-se a inserção de uma outra constricção onde se impediria a saída de p-xileno no destilado.

Deste modo com a função objectivo descrita acima, efectuou-se uma minimização impondo uma pureza final de p-xileno igual a 99,64%, pois é a pureza actual.

Após estabelecer a função objectivo e suas restrições, a abordagem é a mesma que efectuada outrora, isto é, inicia-se com um plano de crivagem, no sentido de estimar quais as variáveis mais significativas do conjunto das 8 anteriormente referidas, em ordem à produção de p-xileno, R1, e à pureza de p-xileno, R2.

Seguidamente, aplica-se o planeamento factorial completo, com o auxílio do Minitab15, terminando com uma optimização.

A optimização é efectuada no Minitab15 e no AspenPlus pelo método sequencial modular, com a função quadrática sequencial.

Por fim, uma breve conclusão sobre a optimização efectuada à coluna T-0307 é apresentada no capítulo 4.3.2.

4.3.1 Planeamento experimental

O plano aplicado é o Plackett-Burman com N=16, com 15 factores, sendo 7 fictícios. Para o t estatístico o $t_{\text{calculado}}$ é retirado a um nível de probabilidade de 0,05 e a sete graus de liberdade, tomando o valor de 2,365.

Na Tabela 4.24 apresentam-se os t_{obtido} do plano de crivagem. Desta verifica-se que para um intervalo de confiança equivalente a 95%, 4 e 5 factores influenciam a R1 e a R2, respectivamente.

Da Tabela 4.24 verifica-se que para a R1 os quatro factores significativos são relativos a T_{COND7} , à %W7, à %1LIQFRIO e à %Vaporizado_{E306}.

Tabela 4.24 – Valores de t_{obtido} para os factores avaliados no plano de crivagem da coluna T-0307, para as respostas R1 e R2

Factor	t_{obtido}	
	R1	R2
T_{F7}	-1,372	-0,518
T_{COND7}	2,781	-3,994
%W7	-3,707	4,641
%TOLUENQ	1,200	-2,377
%1LIQFRIO	-3,292	10,362
%vaporizado _{E306}	-3,020	6,488
$T_{S, E306}$	1,588	1,875
ΔT_{E307}	-0,308	1,323

Para a R2 quatro dos cinco factores são os mesmos que afectam a R1, sendo o outro correspondente à %TOLUENQ.

Os factores significantes para ambas as respostas possuem uma maior influência sobre R2, dado que os valores de t_{obtido} , em modo absoluto, são superiores.

Enquanto que para a R1 as variáveis relativas à %W7, à %1LIQFRIO e à %Vaporizado_{E306} possuem valores de t negativos, para a R2 os t_{obtidos} são positivos. O contrário se pode afirmar da T_{COND7} , pois os valores obtidos são positivo e negativo, respectivamente, para a R1 e para a R2.

Após o plano de crivagem, eliminaram-se 3 factores, a T_{F7} , a $T_{S, E306}$ e a ΔT_{E307} .

Deste modo tendo em conta ambas as respostas, um planeamento factorial com 5 variáveis é efectuada, e para tal realizam-se 32 ensaios.

Aplicando a mesma análise do que outrora, da Figura 4.19 verifica-se que para R1 existem 4 efeitos e 3 interacções significantes. O factor %1LIQFRIO não é significativo para a produção, como verificado pelo planeamento de crivagem.

As interacções são relativas à relação entre %W7 e %TOLUENQ, entre %W7 e %Vaporizado_{E306} e entre %TOLUENQ e %Vaporizado_{E306}.

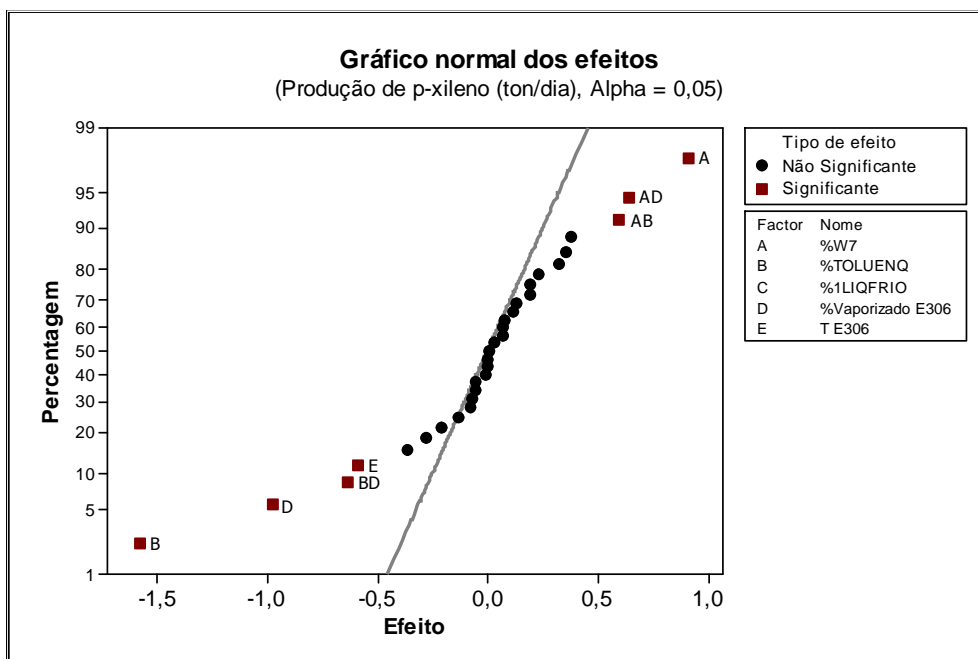


Figura 4.19 – Gráfico normal dos efeitos para R1, para a optimização da T-0307

Da Figura 4.20 averiguam-se que as melhores condições, tendo em conta as interações, para uma maior produção de p-xileno respeitam uma situação onde a %W7, a %TOLUENQ e a %Vaporizado_{E306} correspondem a 0,23991, 0,008985 e 0,1745, respectivamente.

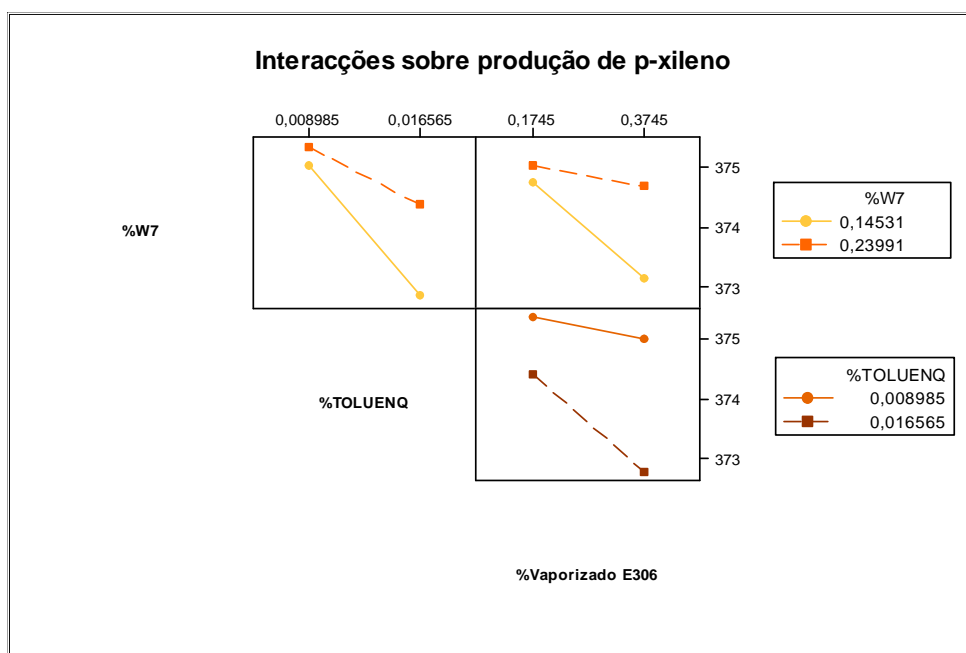


Figura 4.20 – Gráficos das interações sobre R1, para a optimização da T-0307

Além das interações, o factor $T_{S, E306}$ também é significativo, e a 154°C é mais adequado para a promoção de uma produção.

Posteriormente, da análise da Figura 4.21, verificam-se 5 efeitos e 1 interacção significativos, para a R2. Neste caso todos os factores influenciam significativamente a pureza de p-xileno e a interacção entre %Vaporizado_{E306} e a $T_{S, E306}$ também é significativa.

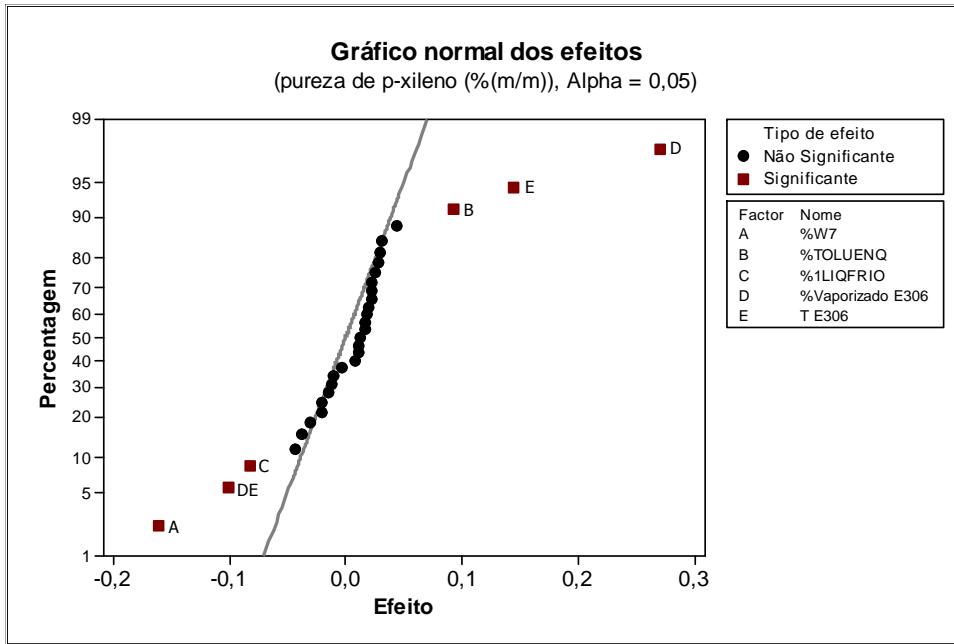


Figura 4.21 – Gráfico normal dos efeitos para R2, para a otimização da T-0307

Em prol de uma melhor estimativa das condições, analisa-se primeiramente a interação observada na figura anterior.

Da Figura 4.22, constata-se que para uma maior pureza, a %Vaporizado_{E306} e a T_{S, E306} devem ser de 0,3745 e 174°C, respectivamente.

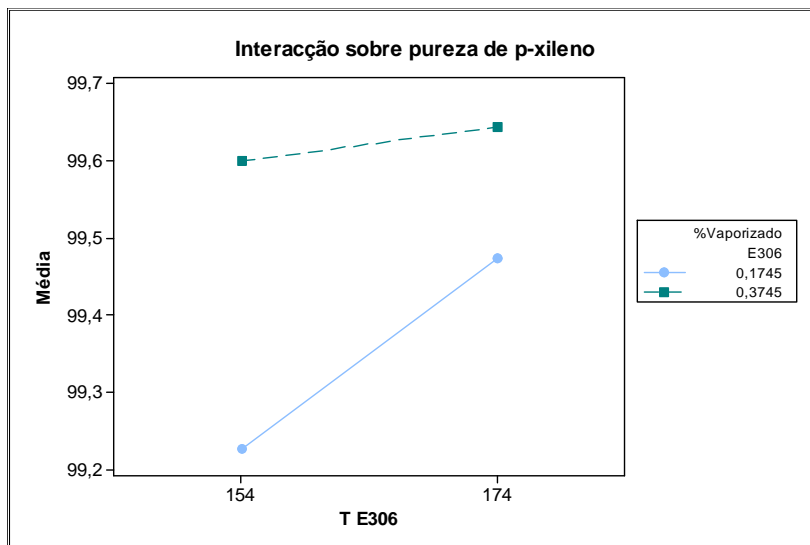


Figura 4.22 – Gráficos das interações sobre R2, para a otimização da T-0307

Os restantes efeitos significativos, denominados de principais, também foram analisados e vem que a %W7, a %TOLUENQ e a %1LIQFRIO devem ser respectivamente equivalentes a 0,14531, 0,016565 e 0,182.

Conclui-se que os factores que influenciam significativamente simultaneamente a R1 e a R2 possuem níveis opostos para cada resposta.

Deste modo a otimização do Minitab15 foi aplicada e os resultados constam na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 – Resultados da optimização da coluna T-0307, auxiliada pelo Minitab15.

Factor					Respostas	
%W7	%TOLUENQ	%1LIQFRIO	%Vaporizado _{E306}	T _{S, E306} (°C)	Produção diária p-xileno (ton)	Pureza de p-xileno (%m/m)
0,14531	0,008985	0,331(697)	0,3745	154	375,341	99,64

Da optimização no Minitab15 verifica-se que a produção aumenta, de 375,311 para 375,341ton.dia⁻¹. Neste sentido comprova-se que alterando somente as condições na coluna T-0307 é possível uma maior melhoria, neste caso equivalente a 10,2ton.ano⁻¹.

Contudo é conveniente validar o ensaio, isto é, verificar se numa simulação no AspenPlus com os valores das 5 variáveis descritas na tabela anterior é exequível a dada melhoria.

Deste modo, uma simulação foi efectuada no AspenPlus com uma tolerância de 0,0008, utilizando o método de Broyden. O método e a tolerância foram alterados pois não se alcançava uma solução aquando a utilização do método de Wegstein a uma tolerância de 0,0001. Os resultados deste ensaio constam na Tabela 4.26, posteriormente apresentada.

Tabela 4.26 – Resultados da simulação da coluna T-0307, pelo AspenPlus, com os valores dos factores da Tabela 4.25

Respostas	
Produção diária p-xileno (ton)	Pureza de p-xileno (%m/m)
375,356	99,64

De acordo com os resultados gerados, averigua-se que a produção é de 375,356ton.dia⁻¹, o que equivale à carga de p-xileno efectuado à coluna T-0307, logo a melhoria anual é de 15,30ton.

Para atingir esta produção, o condensador E-0314 e reebulidor E-0307 da coluna T-0307 e a bomba P0314 carecem de modificações.

Enquanto que o condensador necessita de debitar mais 451,96kW e o reebulidor demanda uma taxa de calor superior em 450,67kW do que a situação actual, a potência da bomba P0314 excede em 1,5kW a da actual (equivalente a 7,9kW).

Quanto às restantes modificações, de acordo com os valores óptimos de %W7, %TOLUENQ, %1LIQFRIO, %Vaporizado_{E306} e T_{S, E306}, além das repercussões sobre os equipamentos anteriormente referidos, poderão afectar a configuração da coluna. Ou seja, uma R.R_{topo7} e uma R.R_{base7} equivalentes a 110,3 e 5,88, respectivamente, poderão influir sobre o diâmetro da coluna, porém este cálculo auxiliar é executado perante a melhor situação possível.

Da Tabela 4.25, verifica-se que todos os factores, à excepção da %1LIQFRIO, se encontram num dos limites da gama estimada. Esta solução, atingida pelo Minitab15, apesar do programa referir que é o óptimo global, pode corresponder a um óptimo local.

A diferença entre a produção atingida pelo Minitab15 e pelo AspenPlus com as mesmas condições, pode ter como causa os ensaios que o programa estatístico utiliza para otimizar. Isto é, os ensaios do planeamento experimental são efectuados previamente no AspenPlus e, por vezes em busca de convergência quer a tolerância quer o número de

iterações de um dado método é alterado, o que pode afectar ligeiramente as respostas obtidas de R1 e R2, e por sua vez influenciar o óptimo.

Neste âmbito, optimizou-se no AspenPlus a coluna T-0307 variando os 5 factores filtrados do plano de crivagem.

Os resultados obtidos, a uma tolerância de blocos de 0,005 e para o método de optimização, SQP, a uma tolerância de 0,0707, com 40 iterações apresentam-se na posterior Tabela 4.27. Esta diminuição na tolerância foi efectuada para que existisse uma convergência para uma solução, visto que o Aspen apresentou diversas dificuldades para alcançar a resposta.

Ainda neste ensaio, se ensaiou com o método de resolução por equações, mas também não atingiu uma solução, pelo que a opção foi a diminuição da tolerância mantendo o método sequencial modular.

Tabela 4.27 – Resultados da optimização da coluna T-0307, variando os 5 factores no AspenPlus

Factor					Respostas	
%W7	%TOLUENQ	%1LIQFRIQ	%Vaporizado _{E306}	T _{S, E306} (°C)	Produção diária p-xileno (ton)	Pureza de p-xileno (%m/m)
0,19177	0,011203	0,237	0,2765	166,77	375,354	99,64

Para averiguar que o óptimo encontrado não se trata de um óptimo local, procedeu-se à substituição das condições obtidas no ensaio anterior e realizou-se uma nova optimização, no AspenPlus. Este procedimento foi efectuado até que as condições geradas pelo simulador não se alterem de um ensaio para o outro, tendo em conta a resposta. O ensaio cujos resultados constam na tabela anterior sofreu o procedimento referido anteriormente.

Deste modo, uma optimização no AspenPlus, possibilita uma melhoria anual de p-xileno de 14,62ton. Contudo a este aumento de produção vêm associados modificações nos equipamentos.

Da Tabela 4.27, determina-se que a $R.R_{topo7}$ e a $R.R_{base7}$ equivalem a 4,21 e 88,3, respectivamente. De uma análise calorífica, quer o permutador E-0306 quer o condensador E-0314 transferem mais quantidade de calor para a dada situação.

Enquanto o E-0306 necessita de aquecer mais 35,74kW o fluido frio, o E-0314 despende mais 35,71kW.

Quanto às bombas, averigua-se que para as condições do dado ensaio a bomba P03014A/S excede em 0,12kW a potência da situação actual.

Comparando os resultados obtidos pela optimização no AspenPlus e no Minitab15, constata-se que existem mais alterações a efectuar aquando uma optimização no Minitab15.

Contudo aquando a validação do ensaio óptimo no simulador, averigua-se uma melhoria máxima, de 15,30ton.ano⁻¹, o que não se atinge quando se efectua uma optimização no AspenPlus.

No sentido de verificar se a diferença de resultados se deve ao diferente método de cálculo empregado no Minitab15 e no simulador, realizou-se um novo ensaio no AspenPlus com as 5 variáveis mas com o método do gradiente reduzido. Neste ensaio foi possível uma tolerância de 0,0001 para os blocos e uma de 0,01 para o método de optimização. Os resultados para este ensaio constam na Tabela 4.28.

Tabela 4.28 – Resultados da optimização da coluna T-0307, variando os 5 factores no AspenPlus, pelo método do gradiente reduzido

Factor					Respostas	
%W7	%TOLUENQ	%1LIQFRIQ	%Vaporizado _{E306}	T _{S, E306} (°C)	Produção diária p-xileno (ton)	Pureza de p-xileno (%m/m)
0,23988	0,011431	0,197	0,301	173,92	375,348	99,64

Através do método do gradiente reduzido é possível otimizar o processo, obtendo-se uma produção diária de 375,348, o que equivale a uma melhoria anual de 12,58ton.ano⁻¹.

Em comparação com o método sequencial quadrático obteve-se uma menor melhoria e os valores das variáveis optimizadas também são diferentes. As maiores diferenças entre o método gradiente reduzido e sequencial quadrática são relativas à %W7 e à %1LIQFRIQ, com maiores valores aplicando o método do gradiente reduzido.

A divergência de resultados entre o Minitab15 e o AspenPlus aplicando o método mantém-se. Contudo existe uma semelhança nos resultados, isto é, também no AspenPlus os valores optimizados se encontram quase no limite da gama das variáveis, mas no nível oposto ao do Minitab15.

Como referido anteriormente o programa estatístico utiliza os resultados gerados pelo simulador, os valores resultantes de uma optimização no Minitab15 estão associados a um inexactidão que não é possível quantificar.

Quer no ensaio de optimização efectuado no Minitab15 quer no AspenPlus com o gradiente reduzido as produções de p-xileno são menores do que as obtidas aquando uma optimização com o sequencial quadrático no AspenPlus.

4.3.2 Conclusões

Do planeamento experimental constata-se que três factores não são significativos para ambas as respostas, R1 e R2, a T_{F7}, T_{S, E306} e a ΔT_{E307}.

Através da optimização no AspenPlus e no Minitab15 com os cinco factores significativos, resultantes do plano de crivagem, foi possível optimizar a produção de p-xileno para 375,341ton.dia⁻¹.

Aquando a substituição dos valores óptimos obtidos pelo Minitab15 no AspenPlus obtém-se uma produção limite, equivalente a 375,356ton.dia⁻¹.

As diferentes tolerâncias aplicadas para os ensaios do planeamento experimental influenciaram a análise de optimização do Minitab15.

Os valores óptimos obtidos no AspenPlus, apesar de não reproduzirem uma resposta máxima, isto é de 375,356ton.dia⁻¹, não se encontram no limite da gama proposta como no Minitab15, obtendo-se uma produção 375,354ton.dia⁻¹.

Conclui-se que o método sequencial quadrático é mais eficiente do que o gradiente reduzido, obtendo-se melhores resultados para o primeiro.

Ao optimizar apenas a coluna T-0307 é possível uma maior melhoria, do que aquando a optimização do conjunto de colunas T-0306 e T-0307, para as condições actuais da coluna T-0306.

Tendo em conta os valores de produção de p-xileno e os valores dos parâmetros optimizados, o ensaio considerado como optimizado é o respectivo ao ensaio de optimização no AspenPlus com 5 factores, pelo método sequencial quadrático.

Capítulo 5 - Alterações processuais e Custos de produção

Em prol de uma melhoria na produção de p-xileno, e minimização energética ou maximização da remoção de dessorvente, no caso da coluna T-0307 e T-0303, respectivamente, os ensaios adoptados consistem no ensaio 1C e no ensaio proveniente da optimização da coluna T-0307 no AspenPlus com 5 factores (Resultados presentes na Tabela 4.27).

Este capítulo abrange a comparação do custo da quantidade, em toneladas, de p-xileno, de três projectos.

O primeiro, projecto 1, é relativo à situação actual, o segundo, projecto 2, concernente à modificação simultânea da coluna T-0303 e da coluna T-0307 e o terceiro, projecto 3, referente à alteração da coluna T-0307.

Inicialmente e, como os custos de operação dependem de possíveis alterações processuais uma prévia análise aos projectos 2 e 3 é efectuada, tendo em conta que os valores dos parâmetros optimizados são diferentes dos valores actuais. Este estudo compreende a determinação dos custos dos equipamentos a serem substituídos, no projecto 2 e no projecto 3, a determinação dos custos de produção de p-xileno e o cálculo do custo por tonelada de p-xileno para cada projecto, incluindo o projecto 1 (situação actual). De referir que o momento inicial é referente ao primeiro ano de produção, e neste enquanto para os projectos 2 e 3 equivale a 283 dias para o projecto 1 equivale a 340 dias. No ano 2 e nos seguintes todos os projectos possuem 340 dias de operação.

Seguidamente à verificação das alterações processuais, determinou-se o custo da quantidade, em toneladas, de p-xileno de cada um dos três projectos adoptando que o perfil de produção de p-xileno é de 64% da carga de xilenos.

Por fim, realizam-se as conclusões gerais face ao realizado neste capítulo.

5.1 Alterações processuais

Iniciando o estudo com a coluna T-0303, nomeadamente o ensaio 1C, sabe-se que a bomba P0306A/S e a razão de refluxo na base são alteradas, logo o impacto destas sobre a configuração da coluna irá ser abordado.

A determinação do diâmetro da coluna nas condições do ensaio respectivo, permite verificar se uma nova coluna é necessária. A coluna T-0303 não necessita de substituição. (consultar anexo I).

A bomba P0306A/S deve ser substituída, contudo esta apresenta uma elevada potência, o que impossibilita a determinação do custo da mesma, admitindo uma bomba centrífuga, logo apenas se admitiu a sua influência na energia eléctrica.

Quanto à coluna T-0307, constatou-se que as modificações eram a nível do condensador E-0314, do reebulidor E-0306 e da bomba P0314A/S. A coluna de enchimento mantém o diâmetro actual, valor de output do simulador para as especificações do enchimento, logo apenas se tem que substituir o condensador, o reebulidor e a bomba respectiva.

Porém a substituição do condensador e reebulidor não é directa, visto que não se conhece qual a área de transferência de calor de cada um dos permutadores, dado que não é um output do simulador, mediante o equipamento seleccionado. Logo adoptou-se, exclusivamente para determinação do custo do equipamento que as áreas optimizadas representavam um excesso em 20% das áreas actuais.

Na Tabela 5.1 apresentam-se os custos individuais dos equipamentos e custo total para os projectos 2 e 3.

Tabela 5.1 – Custos dos equipamentos para o projecto 2 e 3

Equipamento	Custo (€)
E-0314	78690,49
E-0306	18157,83
P0314	5901,79
Total	102750,1

Os custos do equipamento foram determinados através de relações gráficas presentes no Peters *et al*, 2001.

5.2 Custos de produção

O principal objectivo neste sub-capítulo é determinar se os projectos 2 e 3 são mais eficientes do que a situação actual, projecto 1, perante o aumento de produção alcançado de $14,62\text{ton}\cdot\text{ano}^{-1}$. Logo através dos custos e volume de produção determina-se o custo de uma tonelada de p-xileno nos três casos, de forma a avaliar se existem melhorias financeiras por unidade de produto, através da expressão (1.3).

Os custos de produção de p-xileno dependem dos gastos relativos ao consumo de matéria-prima, utilidades, e custos fixos como manutenção e despesas suplementares (No anexo F, encontra-se um exemplo de cálculo dos custos de produção).

O volume de produção é a quantidade de p-xileno, em toneladas, produzido durante um ano.

De salientar que no momento inicial, ano 1, o período de laboração dos projectos 2 e 3 é diferente do projecto 1, isto é, enquanto um ano para os projectos 2 e 3 equivale a 283 dias para o projecto 1 equivale a 340 dias. Neste contexto para o momento inicial apenas se pode comparar o custo de produção de uma tonelada de p-xileno, para cada um dos projectos.

Na Tabela 5.2 apresenta-se o custo de uma tonelada de p-xileno para cada um dos projectos para o momento inicial, durante um ano de laboração.

Tabela 5.2 – Custo de tonelada de p-xileno, para os três projectos, no momento inicial.

	Projecto 1	Projecto 2	Projecto 3
Custo de uma tonelada de p-xileno (€·ton ⁻¹)	722,17	723,39	722,81

Verifica-se da Tabela 5.2 que o custo de p-xileno é inferior no projecto 1 aquando comparação com os projectos 2 e 3. O projecto 2 é o que apresenta um maior custo de p-xileno, de $723,39\text{€}\cdot\text{ton}^{-1}$. O projecto 3 apresenta um menor custo de p-xileno do que o projecto 2.

Apesar de se produzir mais $14,62\text{ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ de p-xileno quer no projecto 2 quer no 3, do que no projecto 1, este aumento não permite uma diminuição do custo de p-xileno.

Uma vez que o preço de venda actual de p-xileno, por tonelada, equivale a $749,10\text{€}$, averigua-se da Tabela 5.3 que todos os projectos possuem um custo de uma tonelada de p-xileno inferior ao preço de venda, o que permite uma margem de lucro superior a zero.

Como referido anteriormente, os custos e volume de produção no projecto 2 e 3 são respectivos a 283 dias, no momento inicial, para permitir a instalação dos equipamentos adquiridos nos mesmos, enquanto no projecto 1 se assumiu 340 dias. Deste modo, os custos de operação e volume de produção foram comparados na situação do ano 2 (onde o período é de 340 dias), e deste sabe-se que os custos de produção são inferiores no projecto 1 e superiores no projecto 2. O custo de produção do projecto 3 é inferior ao do projecto 2, mas superior ao do projecto 1.

Quanto ao volume de produção, este mantém-se constante ao longo do ano, e para o projecto 1 equivale a 127605,74 ton.ano⁻¹ e para os projectos 2 e 3 equivale a 127620,36 ton.ano⁻¹.

Os custos de operação de p-xileno e volumes de produção para os três projectos, para o ano 2, encontram-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Volume de produção e custo de produção de p-xileno, para os três projectos, no ano 2.

Projecto	1	2	3
Volume produção de p-xileno (ton.ano ⁻¹)	127605,74	127620,36	127620,36
Custos de produção de p-xileno (€. ano ⁻¹) (para 64% de produção)	93.188.708,38	93.360.162,60	93.283.603,25

Da Tabela 5.3 verifica-se que quer o volume quer os custos de produção no projecto 1 são os menores, aquando comparação com os projectos 2 e 3. Apesar dos projectos 2 e 3 apresentarem um maior volume de produção, apresentam custos de produção de p-xileno superiores ao projecto 1.

Averigua-se que o projecto 2 é o que apresenta maiores custos de produção, apesar da produção ser superior do que no projecto 1 e idêntica ao do projecto 3. Apesar de se aumentar a remoção de dessorvente, a alteração da coluna T-0303 aumenta os custos de produção de p-xileno.

Em suma, da Tabela 5.3 verifica-se que um maior volume de produção de p-xileno implica maiores custos de produção.

5.3 Conclusões

O custo por tonelada de p-xileno é inferior no projecto 1 e superior no projecto 2.

Todos os projectos, 1, 2 e 3, apresentam um custo por tonelada de p-xileno inferior ao de venda, nos valores de 722,17, 723,39 e 722,81€.ton⁻¹, respectivamente.

Conclui-se que para um preço de venda de p-xileno, por tonelada, equivalente a 749,10€, todos os projectos apresentam uma margem de lucro não nula.

Quanto ao volume de produção de p-xileno o menor valor é referente ao projecto 1, de 127605,74 ton.ano⁻¹, e o maior valor é respectivo aos projectos 2 e 3, de 127620,36 ton.ano⁻¹.

O custo de produção de p-xileno é menor no projecto 1, equivalente a 93.188.708,38€. ano⁻¹ e maior para o projecto 2, referente a 93.360.162,60€. ano⁻¹.

Conclui-se que apesar do aumento de produção de p-xileno em 14,62 ton.ano⁻¹, a situação actual referente ao projecto 1 é a que apresenta menores custos de produção e um menor custo por tonelada de p-xileno. Para além dos custos de operação serem superiores nos projectos 2 e 3, estes envolvem ainda custos de investimento associados aos equipamentos que teriam de ser substituídos.

Em suma, da análise processual e económica constata-se que a situação actual é mais benéfica, apesar de uma menor produção de p-xileno.

Capítulo 6 - Conclusões finais e Recomendações

O simulador de processos químicos utilizado, o AspenPlus, possibilita a simulação de parte do processo de produção de p-xileno, nomeadamente as colunas de destilação T-0303, T-0306 e T-0307, utilizando uma tolerância de 0,0001, pelo método de Wegstein, aplicando o método sequencial modular.

No capítulo 3, de uma análise ao processo simulado constata-se que é possível uma produção extraordinária de $15,30\text{ton.ano}^{-1}$ de p-xileno do conjunto de colunas T-0306 e T-0307, e uma remoção extra de dessorvente de $1,36\text{ton.ano}^{-1}$ para a coluna T-0303 e ainda a minimização de custos energéticos de todas as colunas de destilação.

Face a uma análise às variáveis do processo seleccionaram-se 4 e 13 variáveis de optimização para a coluna de destilação T-0303 e para o conjunto de colunas T-0306 e T-0307, respectivamente. Todas as variáveis de optimização seleccionadas influenciam individualmente, pelo menos, uma das respostas analisadas.

As 4 variáveis de optimização da destilação na coluna T-0303 são a T_{F3} , a $\%W3$, a T_{COND3} e a Q_{H301} .

Das 13 variáveis de optimização do conjunto de colunas T-0306 e T-0307, 5 são referentes à coluna T-0306 e 8 são relativas à coluna T-0307. As variáveis relativas à coluna T-0306 são relativas a T_{F6} , a $\%W6$, a $\%DEST6$, a T_{COND6} e a Q_{H302} . Quanto às restantes 8, respeitantes à coluna T-0307 são a T_{F7} , a $\%W7$, a $\%1LIQFRIO$, a $T_{S,E306}$, a $\%vaporizado_{E306}$, a ΔT_{E307} , a T_{COND7} e a $\%TOLUENQ$.

No capítulo 4 constam as optimizações realizadas à coluna T-0303, ao conjunto de colunas T-0306 e T-0307 e ainda à coluna T-0307. Antes de proceder à optimização do processo o planeamento experimental foi aplicado às variáveis de optimização e permitiu a diminuição do número inicial das mesmas, demonstrando ser uma ferramenta útil para a presente optimização.

A optimização efectuada no AspenPlus foi complementada no Minitab15, onde todas as soluções encontradas pelo Minitab15 foram validadas numa simulação no AspenPlus, introduzindo os valores dos parâmetros optimizados.

Aplicando o Minitab15 como optimizador, no caso da optimização do conjunto de colunas T-0306 e T-0307, não se alcançou uma solução para a melhoria, e na optimização individual da coluna T-0307 e da coluna T-0303, os resultados obtidos em termos de melhoria são inferiores do que os obtidos recorrendo à optimização no AspenPlus.

As variáveis seleccionadas para a coluna T-0303 permitiram uma melhoria de remoção de dessorvente, removendo $2962,005\text{ton.dia}^{-1}$, com uma energia necessária total equivalente a $333,24 \cdot 10^6\text{kWh}$ por ano, no ensaio 1C.

Perante as 13 variáveis seleccionadas de optimização para o conjunto de colunas T-0306 e T-0307 estimaram-se novas gamas quer para $\%DEST6$, quer para $T_{S,E306}$ e quer para a $\%W7$, o que possibilitou a diminuição do número de variáveis significativas para a produção e pureza de p-xileno. Da optimização deste conjunto de colunas no AspenPlus, obteve-se uma melhoria de $3,4\text{ton.ano}^{-1}$, com 6 variáveis de optimização.

Uma análise de optimização individual à coluna T-0307, mantendo constantes as condições actuais da coluna antecedente, a T-0306, permitiu uma melhoria de $10,20\text{ton.ano}^{-1}$ e $14,62\text{ton.ano}^{-1}$, aquando a utilização do Minitab15 e do AspenPlus, respectivamente, para um conjunto de 8 variáveis de optimização.

Os valores óptimos das 8 variáveis que foram usadas no ensaio efectuado no Minitab15 que conduziu à melhoria de $10,20\text{ton.ano}^{-1}$ foram validados no AspenPlus, como simulador, originando uma melhoria equivalente a $15,30\text{ ton.ano}^{-1}$, superior ao obtido por este quando funcionou como otimizador.

Conclui-se que a coluna T-0307 é o ponto mais importante na optimização de p-xileno, do processo simulado, concluindo-se que ocorrem problemas na separação de p-xileno do tolueno, influenciando a produção de p-xileno a 99,64% de pureza.

O melhor ensaio optimizado da coluna T-0307 é o referente à optimização no AspenPlus, pelo método sequencial quadrático, com uma melhoria de p-xileno de $14,62\text{ton.ano}^{-1}$.

Constata-se que o AspenPlus complementado com o planeamento experimental permite maximizar a produção de p-xileno no conjunto de colunas T-0306 e T-0307 e, maximizar a remoção de dessorvente e minimizar a energia necessária ao processo de destilação na coluna T-0303.

As alterações processuais foram analisadas no capítulo 5, onde se conclui que para atingir as melhorias anteriores são necessárias modificações ao processo actual.

Para a optimização na coluna T-0303 é necessária a alteração da bomba P0306A/S, com uma potência extra de 109,85kW, por hora.

Os resultados optimizados da coluna T-0307 implicam alterações a nível do condensador E-0314, reebulidor E-0306 e bomba de refluxo de topo P0314A/S, com potências superiores às actuais em 451,96, 450,67 e em 1,5kW por hora, respectivamente.

Estimaram-se duas hipóteses, a do projecto 2 e a do projecto 3, para a mudança simultânea das colunas T-0303 e T-0307 e para a alteração da coluna T-0307 mantendo as restantes condições constantes, respectivamente.

Enquanto o custo por tonelada de p-xileno para o projecto 2 é de $723,39\text{€}.ton^{-1}$, para o projecto 3 equivale a $722,81\text{€}.ton^{-1}$, sendo melhor alterar somente a coluna T-0307, de um ponto de vista financeiro.

Quanto à situação actual, projecto 1, esta apresenta o menor custo por tonelada de p-xileno, equivalente a $722,17\text{€}.ton^{-1}$, apesar de um menor volume de produção do que os projectos 2 e 3, isto é, de $375,311\text{ton.dia}^{-1}$.

Uma melhoria de $14,62\text{ton.ano}^{-1}$ de p-xileno nos projectos 2 e 3 não permite a diminuição do custo por tonelada do mesmo.

Conclui-se que para um preço de venda de p-xileno por tonelada de produto equivalente a 749,10€, todos os projectos anteriores apresentam uma margem de lucro superior a zero.

Em suma, nem o projecto 2 nem o projecto 3 permitem alcançar uma solução óptima a nível económico, logo a situação actual é a mais benéfica.

Recomendações a trabalhos futuros:

- Desenvolvimento da simulação do processo de produção de p-xileno, isto é, simular o conjunto Parex-Isomar;
- Variação das especificações de cada equipamento na simulação e verificar influência sobre a optimização;
- Simulação no modo dinâmico do processo no Aspen;
- Realização de testes de recuperação de p-xileno na coluna T-0307 com diferentes cargas de p-xileno.

Referências bibliográficas

- Akpolat, O., Gunduz, G., "Isomerization of M-xylene", *Journal of Applied Sciences*, 5 (2), 2005, pag. 236-248.
- Aspentech, "AspenPlus" [em linha]: 2008 [referência de 3 de Março de 2009]. Disponível na Internet em: <http://www.aspentech.com/brochures/Aspen_Plus.pdf>.
- Bansal V., Perkins D. J., e Pistikopoulos N. E., "A Case Study in Simultaneous Design and Control Using Rigorous, Mixed-Integer Dynamic Optimization Models", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, vol. 41 (4), pag.760-778.
- Baudet P., Castelain P., Baudouin O., "Process Simulation & Optimization - Sequential modular approach or global approach? And why not both?", [em linha], [referência de 3 de Junho de 2009]. Disponível na Internet em <http://www.prosim.net/PDF/pubs/2008.06.02_ESCAPE18_ProcessSimulationOptimization_Sequentialmodularapproachorglobalapproach_Andwhynotboth.pdf>
- Bernardo P. F. , Pistikopoulos N. E. , Saraiva M. P. , "Quality costs and robustness criteria in chemical process design optimization", *Computers and Chemical Engineering*, 2001, vol. 25, pag. 27– 40.
- Biegler T. L., Cervantes M. A. e Wachter A., "Advances in simultaneous strategies for dynamic process optimization", *Chemical Engineering Science*, 2002, vol. 57, pag. 575 – 593.
- Borges da Silva E., A., Souza A., A., U., e Souza S., M., A., U., "Desempenho de uma unidade de leito móvel simulado na separação de compostos petroquímicos", 1º congresso Brasileiro de P&D em petróleo e gás UFRN – SBQ regional RN, Natal, 25 a 28 de Novembro de 2001.
- Chauvel A., Lefebvre G., Leprince P., Marshall N., "Petrochemical processes: technical and economic characteristics", *TECHNIP*, 2ªed., 1989.
- Coulson M. J., Richardson F. J., "Tecnologia Química – Uma introdução ao projecto em tecnologia química", Fundação Calouste Gulbenkian, Vol.VI, Lisboa, 1989.
- Dados ICIS.com, estudo do mercado do p-xileno. [referência 20 de Setembro de 2009]. Disponível na Internet em: <<http://www.icis.com/v2/chemicals/9076060/paraxylene.html>>
- Darani K. K., Farahani V. E., Shojaosadati A. S., "Application of the Plackett-Burman statistical design to optimize poly(β -hydroxybutyrate) production by *Ralstonia eutropha* in batch culture", Universidade Tarbiat Modarres, Departamento Engenharia Química, Irão, Setembro de 2003
- Dickneider, T., A., In *Petretec – A Tecnologia da Dupont para Regeneração de Poliésteres* [em linha]: Apontamentos do Departamento de Química Industrial, da Universidade de Scranton [referência de 5 de Abril de 2009]. Disponível na Internet em: <<http://academic.scranton.edu/faculty/cannm1/industrialchemistry/industrialchemistrymoduleport.html>>.
- Douglas, M. J., "Conceptual Design of Chemical Processes" McGraw-Hill, 1988.
- Dyk, van L., Lorenzen, L., Miachon, S., Dalmon, J.-A., "Xylene isomerization in an extractor type Catalytic Membrane Reactor", 2005.
- Edgar, Himmelblau e Lasdon, "Optimization of chemical processes", McGraw-Hill, 2ª ed., 2001, Nova Iorque.
- Encyclopedia Britannica. Destilação. In *Distillation – Chemical processes* – [em linha]; [referência de 10 de Abril de 2009]. Disponível na Internet em: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/166098/distillation>>
- Erwin L. D., "Industrial chemical process design", McGraw-Hill Professional, 2002
- Escola Superior de Tecnologia de Setúbal (ESTS), Sebenta [em linha] "2 Indústria de processos", CET-All – Sines Outubro de 2007 [referência de 28 de Março de 2007]. Disponível na Internet em: <www.si.ips.pt/ests_si/conteudos_service.conteudos_cont?pct_id=18462&pv_cod=22aaavaSwEa0>.

Finlayson A. B., "Introduction to chemical engineering computing", Wiley- Interscience, 2006

Gary, H. J., Handwerk, E. G., "Petroleum Refining – *Tecnology and economics*", CRC Press, 4ªed., 2001

Gasem M. A. K., Robinson R. L., Trivedi J. N., Gao W., "Phase Behavior Of Light Gases In Hydrocarbon And Aqueous Solvents", Departamento de energia dos Estados Unidos, 31 de Março de 1997, Disponível na Internet em: <<http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp;jsessionid=18E8BD6A1AC188CD99FD1117E14F2A4D?purl=/643295-YZlhur/webviewable/>>

Gómez-Castro I. F., Segovia- Hernández G. J., Hernández S., Gutiérrez-Antonio C., Briones-Ramírez A., "Dividing Wall Distillation Columns: Optimization and Control Properties", Chem. Eng. Technol., 2008, vol.31, No. 9, pag. 1246– 1260.

Grossmann E. I., Aguirre A. P. e Bartfeld M., "Optimal Synthesis of Complex Distillation Columns Using Rigorous Models", Computers and Chemical Engineering, 2005, vol. 29, pag. 1203–1215.

Hall, Andreia Oliveira. Planeamento Factorial. In *Análise de Variância com dois ou mais factores – Planeamento factorial* [em linha]: Universidade de Aveiro, 2007 [referência de 12 de Março de 2009]. Disponível na Internet em: <<http://www2.mat.ua.pt/pessoais/ahall/Bioestat%C3%ADstica/ANOVAcontinua.pdf>>

Haydary J., Pavlík T., "Steady-state and dynamic simulation of crude oil distillation using AspenPlus and Aspen Dynamics", Petroleum & Coal, vol.51(2), pag. 100-109, 15 de Abril de 2009, Disponível na Internet em: < www.vurup.sk/pc>

Hommerich U., Rautenbach R., "Design and optimization of combined pervaporation/distillation processes for the production of MTBE", Journal of Membrane Science, 1998, vol. 146, pag. 53-64.

Hunt M. J., "Petroleum geochemistry and geology", Freeman, 2ªed., 1995, Nova lorque.

Invensys, Sebenta. Simulator PROII. In *PROII® - Comprehensive Process Simulation* [em linha], [referência de 3 de Junho de 2009]. Disponível na Internet em: <<http://ips.invensys.com/en/products/processdesign/Documents/PROIIComprehensive.pdf>>.

IPPC, "Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry" [em linha]: Fevereiro de 2003 [referência de 15 de Março de 2009]. Disponível na Internet em <[http://www.jrc.es/pub/english.cgi/d892699/13%20Reference%20Document%20on%20Best%20Available%20Techniques%20in%20the%20Large%20Volume%20Organic%20Chemical%20Industry%20\(adopted%20February%202003\)%20-%204.2%20Mb](http://www.jrc.es/pub/english.cgi/d892699/13%20Reference%20Document%20on%20Best%20Available%20Techniques%20in%20the%20Large%20Volume%20Organic%20Chemical%20Industry%20(adopted%20February%202003)%20-%204.2%20Mb)>

Jamal P., Tompong F. M., Alam Z. M., "Optimization of media composition for the production of bioprotein from pineapple skins by liquid-state bioconversion" Journal of Applied Sciences, 2009.

João, M. I. e Silva, M. J.. O Planeamento Factorial. In *O Planeamento Factorial em Unidades Processuais* [em linha] [Lisboa]: Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 17 Junho de 2005 [referência de 12 de Março de 2009]. Disponível na Internet em: <http://paginas.fe.up.pt/aeleq/encontro_4/planfactorial.pdf>.

Kianoosh D. K., Zoghi A., Abolhasan S. A., Fatemi S. S. A., "Application of Plackett Burman Design for Citric Acid Production from Pretreated and Untreated Wheat Straw", Chemical Engineering Irão, Vol.27, no.1, 2008.

Kingsley P. J., e Lucia A., "Simulation and optimization of three-phase distillation processes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, vol.27 (10), New York pag.1900-1910.

Kossacka S., Kraemera K., Ganib R., Marquardt W., "A Systematic Synthesis Framework for Extractive Distillation Processes", Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), Copenhaga, 16-20 Setembro 2007.

Kurup A., S., Hidajat K., e Ray A., K. "Optimal Operation of an Industrial-Scale Parex Process for the Recovery of p-Xylene from a Mixture of C8 Aromatics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, Volume 44, pag 5703-5714.

Lee, J-Y., Shim M-J., Kim S-W., " Isomerization of o-Xylene on the metal ion-exchanged natural zéolito", Journal of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol6, No.4, Agosto de 1995, pag 658-663.

Lopes C. M. M. J., "Planeamento experimental", Sebenta de matemática aplicada à engenharia química, 2004, ISEP.

Marchetti M., Rao A., Vichery D., "Mixed Mode simulation- adding equation oriented convergence to a sequential modular simulation tool", Elsevier science, 2001.

McKetta J. J., Weismantel G. E., "Encyclopedia of Chemical Processing and Design: Volume 67 - Water and Wastewater Treatment: Protective Coating Systems to Zeolite", CRC Press, 1999.

McKetta, J. J., "Chemical Processing Handbook", CRC Press, 1993.

Meyers, A. Robert, "Handbook of petrochemicals production processes", McGraw-Hill Professional, 2004.

Meyers, A. Robert, "Handbook of Petroleum Refining processes", McGraw-Hill, 2ª ed., 1997.

Minceva M., "Separation/Isomerization of xylenes by simulated bed technology", Tese Doutoramento, 2004, Porto.

Minceva, M., Rodrigues, E. A., "UOP'S Parex: Modeling, Simulation and Optimization", 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, Brasil.

Mohaddecy S. S.R., Sadighi S., Bahmani M., "Optimization of catalyst distribution in the catalytic naphtha reformer of tehran refinery", Petroleum & Coal, vol.50(2), pag. 60-68, 15 de Maio de 2008, Disponível na Internet em: < www.vurup.sk/pc >

Montgomery, C., D., "Design and analysis of experiments", 5ªed., 2001, EUA.

Moraes L. L. M, Rubim C. J., Realpozo R. R., Tavares M. F. M., "Analysis of impurities in crude and highly-purified terephthalic acid by capillary electrophoresis", Journal of Brazilian Chemical Society, Vol.15, Junho 2004. Disponível na Internet em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532004000300010&script=sci_arttext>

Mujtaba I. M., "Batch distillation: design and operation", Imperial college Press, Vol.3, 2004, Londres.

Nakaiwa M. , Huang K., Naito K., Endo A., Akiya T., Nakane T., Takamatsu T., "Parameter analysis and optimization of ideal heat integrated distillation columns", Computers and Chemical Engineering, vol.25, 2001, pag 737-744.

Neves J. M. F., Silva C. M. D. e Oliveira M. C. N., "A robust strategy for optimizing complex distillation columns", Computers and Chemical Engineering, 2005, vol. 29, pag. 1457-1471.

Pereira-Filho, R. E., Poppi, J. R., Arruda Z. A. M., "Emprego de Planeamento factorial para a optimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo E Pb POR ETAAS", [em linha], Química Nova, Vol.25, num.2, pag. 246-253, 2002 [referência de 10 de Março de 2009]. Disponível na Internet em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n2/10452.pdf>

Peters S. M., Timmerhaus D. K., West E. R., "Plant design and economics for chemical engineers", Mc Graw Hill, 5ª ed., 2003.

Programa PERP, Purity p-xylene. In *Developments in para-Xylene Technology* [em linha]: Julho de 1997 [referência de 2 de Junho de 2009]. Disponível na Internet em: < http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/96s7-abs.pdf >

ProSim, Sebenta. Simulator ProSim. In *ProSimPlus – Steady State process simulation and optimization* [em linha]: 2008 [referência de 3 de Junho de 2009]. Disponível na Internet em: <http://www.prosim.net/PDF/brochures/en_prosimplus.pdf>.

PSE (Process System Enterprises Limited), "An equation-oriented approach" [em linha], [referência de 3 de Junho de 2009]. Disponível na Internet em: <http://www.psenet.com/gproms/technologies/index.html#eo>

Relvas, S., Fernandes, C. M., Matos A. H., Nunes, P. C., "Integração de Processos – Uma metodologia de optimização energética e ambiental", PolarPress,Lda, 2002.

Reuben, G. B., Plotkin, S. J., Witicoff, A. H., "Industrial Organics Chemicals", Wiley-IEEE, 2ªed., 2004.

Sadighi S., Mohaddecy S.R. S., Ghabouli O., Bahmani M., "Revamp of naphtha hydrotreating process in an Iranian refinery", *Petroleum & Coal*, vol.51, pag. 45-50, 7 de Janeiro de 2009. Disponível na Internet em: < www.vurup.sk/pc >

Seider, D. W., Seader, D. J., Lewin, R. D., "Products & Process Design Principles", John Wiley and Sons, Inc, 2ªed., 2004, Nova Iorque.

Sevas Educational Society, "Choice of the Process" [em linha], [referência de 2 de Fevereiro de 2009]. Disponível na Internet em :<http://www.sbioinformatics.com/design_thesis/Orthoxylene/orthoxylene_Methods-2520of-2520Production.pdf>

Shokri S., Hayati R., Marvast A. M., Ayazi M., Ganji H., "Real time optimization as a tool for increasing petroleum refineries profits", *Petroleum & Coal*, vol.51 (2), pag. 110-114, 15 de Abril de 2009, Disponível na Internet em: < www.vurup.sk/pc >

Sinnott R. K., Coulson J. M., Richardson J. F., "Chemical engineering design", Elsevier e Coulson & Richardson's chemical engineering series, Vol.6, 4ªed., 2005

Smith V. J., "Colloquium on geology, mineralogy, and human welfare", National Academy of Sciences, 1999, Estados Unidos.

Stojić M. M., Nedeljkov Lj. S., Krstić M. D., Mauhar S., "Simulation of atmospheric crude unit "badger" using AspenPlus", *Petroleum & Coal*, vol.46, pag. 57-62, 28 de Outubro de 2004, Disponível na Internet em: < www.vurup.sk/pc >

Takaishi T., Tsutsumi K., Chubachi K. e Matsumoto A., "Adsorption induced phase transition of ZSM-5 by p-xylene", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, 94(4), pag 601-608.

Tham, M., T.. A Destilação. In *TYPES OF DISTILLATION COLUMNS* [em linha]: Departamento de Química e processos de Engenharia, Universidade de Newcastle, Outubro de 1997 [referência de 10 de Abril de 2009]. Disponível na Internet em: <<http://lorien.ncl.ac.uk/ming/distil/distiltyp.htm>>.

Trochim, M., K. W.. Planeamento factorial. In *Factorial Designs* [em linha]: Outubro de 2006 [referência de 5 de Março de 2009]. Disponível na Internet em: <<http://www.socialresearchmethods.net/kb/expfact.php>>.

UOP LLC ,a), "Isomar – Aromatics", b), "Parex™ – Aromatics", 2006.

UOP LLC, "Aromatics and derivatives – Isomar™ Process", 1999.

Verkatanathram G., [Gadhiraju V., Timmerhaus D. V., eds] "Cryogenic Mixed Refrigerant Processes", Springer, 2008.

Weissermel K., Arpe H-J., Gary C. R. L., "Industrial Organic Chemistry", Wiley-VCH, 4ªed., 2003.

Young S., "Distillation principles and processes", MacMillan and Co, 1922, Londres.

Anexos

Índice

A	- Documentos fornecidos pela refinaria no Porto da Galp	I
B	- Exemplo de cálculo dos caudais mássicos de alimentação às colunas de destilação	III
C	- Exemplo de cálculo da composição mássica de uma alimentação	V
D	- Simulações do processo de produção de paraxileno	VI
E	- Exemplo de cálculo da potência da bomba P0306A/S	VIII
F	- Exemplo de cálculo do custo de operação	IX
G	- Resultados das análises de sensibilidade	XV
H	- Exemplo de cálculo do planeamento experimental	XXIX
I	- Exemplo de cálculo diâmetro de coluna de destilação	XXXIV

Índice de Figuras

Figura H.1 – Gráficos residuais para o plano 2 efectuado à coluna T-0303, onde a resposta é o caudal de dessorvente no produto de base da coluna	XXXII
Figura H.2 – Formato da função <i>desirability</i> , para o caso de uma maximização.....	XXXIII

Índice de Tabelas

Tabela A.1 – Perfil de temperatura da coluna T-0303, de acordo com os diagramas reais	I
Tabela A.2 – Perfil de temperatura da coluna T-0306, de acordo com os diagramas reais	I
Tabela A.3 – Perfil de temperatura da coluna T-0307, de acordo com os diagramas reais	I
Tabela D.1 – Valores desejados e obtidos, e desvio relativo, para os parâmetros analisados, para uma simulação da T-0303 com dados de projecto.....	VI
Tabela D.2 – Valores desejados e obtidos, e desvio relativo, para os parâmetros analisados, para uma simulação do conjunto T-0306 e T-0307, com dados de projecto	VI
Tabela D.3 – Valores desejados e obtidos, e desvio relativo, para os parâmetros analisados, para uma simulação da T-0303 alterando a pressão da coluna.....	VII
Tabela D.4 – Valores desejados e obtidos, e desvio relativo, para os parâmetros analisados, para uma simulação do conjunto T-0306 e T-0307, alterando a pressão.....	VII
Tabela F.1 – Custos anuais das matérias-primas do processo de produção de p-xileno.....	IX
Tabela F.2 – Custos anuais das matérias-primas do processo de produção de p-xileno.....	X
Tabela F.3 – Consumo horário e anual de FO e FG para as fornalhas das unidades 300 e 400.....	XII
Tabela G.1 – Resultados da análise de sensibilidade para a T_{F3}	XVI
Tabela G.2 – Resultados da análise de sensibilidade para a T_{COND3}	XVII
Tabela G.3 – Resultados da análise de sensibilidade para a $\%W3$	XVIII
Tabela G.4 – Resultados da análise de sensibilidade para a Q_{H301}	XIX
Tabela G.5 – Resultados da análise de sensibilidade para a T_{F6}	XX
Tabela G.6 – Resultados da análise de sensibilidade para a T_{COND6}	XXI
Tabela G.7 – Resultados da análise de sensibilidade para a $\%DEST6$	XXII
Tabela G.8 – Resultados da análise de sensibilidade para a $\%W6$	XXIII
Tabela G.9 – Resultados da análise de sensibilidade para a Q_{H302}	XXIV
Tabela G.10 – Resultados da análise de sensibilidade para a T_{F7}	XXV
Tabela G.11 – Resultados da análise de sensibilidade para a T_{COND7}	XXV
Tabela G.12 – Resultados da análise de sensibilidade para a $\%W7$	XXVI
Tabela G.13 – Resultados da análise de sensibilidade para a $\%TOLUENQ$	XXVI
Tabela G.14 – Resultados da análise de sensibilidade para a $\%1LIQFRIO$	XXVII
Tabela G.15 – Resultados da análise de sensibilidade para a $\%Vaporizado_{E306}$	XXVII
Tabela G.16 – Resultados da análise de sensibilidade para a $T_{S, E306}$	XXVIII
Tabela G.17 – Resultados da análise de sensibilidade para a ΔT_{E307}	XXVIII
Tabela H.1 – Intervalo das variáveis T_{F3} , T_{COND3} , $\%W3$ e Q_{H301} para o plano da coluna T-0303.....	XXIX
Tabela H.2 – Nomenclatura aplicada a T_{F3} , T_{COND3} , $\%W3$ e Q_{H301} para o plano da coluna T-0303.....	XXIX
Tabela H.3 – Matriz do plano de Plackett Burman aplicado à coluna T-0303 com 7 factores codificados.....	XXX
Tabela H.4 – Efeitos dos factores do plano efectuado à coluna T-0303, sobre o caudal de dessorvente removido na base da coluna	XXXI
Tabela H.5 – Valores de $t_{calculado}$ para os factores do plano efectuado à coluna T-0303...XXXI	XXXI
Tabela I.1 – Valores de caudal e densidade do líquido e gás no topo da coluna T-0303XXXX	XXXX

A - Documentos fornecidos pela refinaria no Porto da Galp

Os diagramas P&I, Flowsheets e Diagramas com dados reais foram disponibilizados e permitiram o enquadramento dos equipamentos em cada unidade, quer na 0300 quer na 0400. A primeira, U0300, é respectiva ao Parex onde se enquadram as colunas T-0303, T-0306, T-0307, T-0308, T-0309, T-0311 e a segunda, U0400, relativa ao reactor de isomerização e à coluna T-0471, entre outras colunas.

Dado que os diagramas reais possuem o perfil de temperatura, a indicação da temperatura para um dado andar é apresentada nas tabelas A.1, A.2 e A.3, para as colunas T-0303 T-0306 e T-0307, respectivamente. De salientar que o primeiro andar é respectivo à base da coluna, de acordo com o diagrama.

Tabela A.1 – Perfil de temperatura da coluna T-0303, de acordo com os diagramas reais

Andar	Temperatura (°C)
1	213,82
6	210,77
26	202,24
36	181,01
46	155,43
56	151,09
61	149,54
65	135,66

Tabela A.2 – Perfil de temperatura da coluna T-0306, de acordo com os diagramas reais

Andar	Temperatura (°C)
1	199,82
6	197,44
21	28,05
31	154,08
46	142,26
50	139,73

Tabela A.3 – Perfil de temperatura da coluna T-0307, de acordo com os diagramas reais

Andar	Temperatura (°C)
1	145,24
57	120,83
60	115,63

Os diagramas P&I, empregam os símbolos de acordo com a ISA, onde os instrumentos são representados por círculos, com letras e números, onde a primeira letra representa a variável (P, pressão; T, temperatura; F, caudal; L, nível) e as letras seguintes representam a função, em termos de simbologia de instrumentação, por exemplo, R indica que é um registador (ESTS, 2007). Estes apresentam ainda alguma informação extra sobre alguns equipamentos, na zona superior do dado documento em pesquisa.

Os diagramas considerados de Flowsheet do processo, designados por PFD's, são realmente úteis, no sentido de possuírem os valores de projecto da temperatura, pressão, caudal e determinadas especificações das colunas de destilação. A partir destes foram retiradas as informações denominadas de projecto.

Por fim os diagramas que contêm os dados reais têm informação respectiva a um momento efectivo na produção de paraxileno. Nestes, as unidades utilizadas são °C, m³.h⁻¹ e Gauge, para a temperatura, caudal e pressão, respectivamente.

No global, no que é relativo à identificação de cada equipamento, esta é alcançada tendo em conta a primeira letra, isto é, no caso de um aquecedor a nomenclatura será um E, seguido da malha em questão. Note-se que as letras e o seu significado são coerentes na língua inglesa, onde por exemplo uma bomba é descrita pela letra P, pois em inglês refere-se como *pump*.

Além dos documentos anteriores, também as especificações dos equipamentos inerentes ao processo de produção de p-xileno foram disponibilizadas.

Por fim, neste conjunto de informações também se enquadram as composições mássicas de uma dada corrente envolvente quer na unidade 0300 quer na U0400 e a carga de xilenos, a produção de paraxileno entre outros compostos e os consumos das fornalhas, ao longo do ano de 2008.

B – Exemplo de cálculo dos caudais mássicos de alimentação às colunas de destilação

Tendo em conta os dados inseridos no ficheiro “BMat300_400.xls”, presente no anexo A, realizaram-se os balanços mássicos às três colunas de destilação.

Iniciando o exemplo com a coluna T-0307, sabe-se que a produção no dia 1 de Abril de 2008 de paraxileno e de tolueno é de 375,499 e 3,029ton.dia⁻¹, respectivamente. O tempo de funcionamento do processo é de 24 horas, o que faz com que a produção horária de paraxileno e de tolueno equivalha a 15,6458 e 0,1262 ton.h⁻¹, respectivamente. Tendo as produções horárias e as composições mássicas à saída da coluna T-0307 quer do paraxileno quer do tolueno, determina-se o caudal de produto de base e de topo da coluna. Iniciando o cálculo do caudal de produto de base, sabe-se que o paraxileno produzido provém desta corrente, logo utiliza-se a expressão (B.1).

$$\text{Paraxileno produzido} = WF_7 \times x_{PX,WF7} = 15,646\text{ton.h}^{-1} \quad (\text{B.1})$$

Sabendo que a composição mássica de paraxileno, $x_{PX,WF7}$, é 0,9969, e substituindo na expressão anterior vem que o caudal de produto de base equivale a:

$$WF_7 = \frac{15,646}{0,9969} = 15,694\text{ton.h}^{-1}$$

Na mesma linha de raciocínio o caudal de destilado é calculado, sabendo que a composição mássica de tolueno, $x_{TOL,TOLUENQ}$, na corrente é de 0,9102, vem um caudal de destilado equivalente a 0,139ton.h⁻¹.

Seguidamente através de um balanço material, calcula-se a carga da coluna T-0307 que equivale ao destilado da coluna T-0306, presente na expressão (B.2). O balanço é o seguinte:

$$F_7 = \text{TOLUENQ} + WF_7 = 15,694 + 0,139 = 15,833\text{ton.h}^{-1} \quad (\text{B.2})$$

Relativamente à coluna T-0306, foi assumido, de acordo com um parecer técnico, o caudal de alimentação à coluna de 62,78ton.h⁻¹, logo realizou-se um balanço de massa para determinar o produto de base, W_{F6} . Após o balanço de massa constata-se que o produto de base é de 46,947ton.h⁻¹.

Por fim, resta a determinação dos caudais envolvidos na coluna T-0303, e neste caso realizaram-se algumas considerações, dentre as quais:

- No produto de topo da T-0306 a composição de dessorvente, $x_{D_6,PD}$, era nula, assumindo-se que o paraxileno existente era no destilado;
- No produto de topo da T-0303 a composição em para-dietilbenzeno, $x_{PROD_3,PD}$, era nula, contendo somente paraxileno, para efeito de cálculo

Deste modo, realizando um balanço ao paraxileno existente, isto é, o que entra no Parex e o que sai no extracto e refinado, resulta a expressão (D.3).

$$P \times x_{P,PX} = F_3 \times x_{PX,F3} + F_6 \times x_{PX,F6} \quad [\text{ton}_{PX} \cdot \text{h}^{-1}] \quad (\text{D.3})$$

Onde:

P – Caudal de carga ao Parex [ton.h⁻¹];

F₃ – Caudal de alimentação da coluna T-0303 [ton.h⁻¹];

F₆ – Caudal de alimentação da coluna T-0306 [ton.h⁻¹];

$x_{P,PX}$, $x_{PX,F3}$, $x_{PX,F6}$ – Composições mássicas de paraxileno na carga do Parex, na alimentação da coluna T-0303 e na alimentação da coluna T-03036, respectivamente.

Contudo a aproximação de que apenas o produto de topo contém paraxileno faz com que se efectuem aproximações, estas são as representadas em (B.4) e (B.5).

$$F_3 \times x_{PX,F3} = PROD_3 \times x_{PX,PROD3} \quad (B.4)$$

$$F_6 \times x_{PX,F6} = DEST_6 \times x_{PX,DEST6} \quad (B.5)$$

Onde:

$PROD_3$ – Caudal do produto de topo da coluna T-0303 [ton.h⁻¹];

$DEST_6$ – Caudal de destilado da coluna T-0306 [ton.h⁻¹];

$x_{PX,PROD3}$, $x_{PX,DEST6}$ – Composições mássicas de paraxileno nos produtos de topo da coluna T-0303 e T-0306, respectivamente.

Como se conhecem as composições mássicas (à excepção da composição da alimentação da T-0303) e o caudal de alimentação da coluna T-0306, existem 2 variáveis desconhecidas e uma equação, logo realiza-se um balanço global, como descrito na expressão (B.6).

$$P = PROD_3 + DEST_6 \quad (B.6)$$

Para determinar o caudal de alimentação à coluna T-0303, efectua-se um sistema, com as expressões (B.3) e (B.6) substitui-se pelos valores conhecidos, da seguinte forma:

$$\begin{cases} P \times x_{P,PX} = F_3 \times x_{PX,F3} + F_6 \times x_{PX,F6} \\ P = PROD_3 + DEST_6 \end{cases} \Leftrightarrow$$

$$\begin{cases} P \times 0,1863 = PROD_3 \times 0,0224 + (15,694 \times 0,9969 + 0,139 \times 0,0682) \\ P = PROD_3 + 15,833 \end{cases} \Leftrightarrow$$

$$\begin{cases} P = 93,53 \text{ton.h}^{-1} \\ D_3 = 77,42 \text{ton.h}^{-1} \end{cases}$$

Note-se que a adopção do destilado da coluna T-0306 é o conjunto do destilado e produto de base da coluna T-0307, é uma melhor estimativa, visto que se recorre apenas a uma equação. De salientar que o valor utilizado para o produto de base da coluna T-0303 foi de 77,290ton.h⁻¹, devido a diferenças nos algarismos para cálculo, e optou-se por este último visto que foi o previsto de acordo com o disponibilizado.

Calculado o destilado da coluna e sabendo que o produto de base desta coluna é de 123,95 ton.h⁻¹, somando o produto de base com o de topo obtém-se a alimentação, equivalente a 201,24ton.h⁻¹.

C – Exemplo de cálculo da composição mássica de uma alimentação

Dado a ausência de informação da composição à entrada das colunas de destilação e visto que os caudais e composições mássicas das correntes de saída, e o caudal da corrente de alimentação, de uma dada coluna se encontram disponíveis, a composição da corrente de entrada é determinada por um balanço mássico ao componente.

De seguida exemplifica-se para a corrente de alimentação da coluna T-0306, F_6 em $\text{ton}\cdot\text{h}^{-1}$, a estimativa da fracção mássica do paraxileno na mesma, x_{PX,F_6} , sendo os restantes componentes calculados de forma idêntica. Para o dado cálculo dispõe-se dos seguintes dados:

$$F_6 = 62,780 \text{ton}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$\text{DEST}_6 = 15,833 \text{ton}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$\text{WF}_6 = 46947 \text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$x_{\text{PX},\text{WF}_6} = 0$$

$$x_{\text{PX},\text{DEST}_6} = 0,9878$$

De salientar que a fracção mássica, tendo em conta a base de cálculo dos caudais, para o p-xileno na destilado da coluna T-0306 é cerca de 98,8% (%m/m), logo a diferença entre o valor calculado para a alimentação da coluna T-0307 e o valor retirado das análises do destilado da coluna T-0306, para o p-xileno, é mínima.

Deste modo realiza-se um balanço material ao paraxileno na coluna T-0306, de acordo com a expressão (C.1).

$$F_6 \cdot x_{F_6,\text{PX}} = \text{DEST}_6 \cdot x_{\text{PX},\text{DEST}_6} + \text{WF}_6 \cdot x_{\text{PX},\text{WF}_6} \quad (\text{C.1})$$

Substituindo pelos dados anteriores, a equação anterior, e resolvendo em ordem a x_{PX,F_6} , vem:

$$x_{\text{PX},F_6} = \frac{15,833 \times 0,9878}{62,780} = 0,249$$

Note-se que os dados de caudal das correntes são os reais, consultar exemplo de cálculo anterior, e os de composição correspondem ao dia 1 e 2 de Abril de 2008, para o produto de topo e de base, respectivamente. Caso exista uma modificação, quer no caudal quer na composição, o cálculo anterior tem de se repetir mediante as alterações nas condições anteriormente referidas.

D – Simulações do processo de produção de paraxileno

A simulação que foi considerada como mais adequada foi seleccionada de um conjunto de simulações realizadas.

O primeiro grupo de simulações é relativo à utilização dos dados de projecto, à excepção dos caudais mássicos e fracções mássicas das correntes envolvidas no processo e a razão de refluxo de topo da coluna T-0307, que possuem os mesmos valores do que os utilizados na simulação considerada como situação actual.

Nas tabelas D.1 e D.2, apresentam-se os resultados mais relevantes para a coluna T-0303 e o conjunto de colunas T-0306 e T-0307, respectivamente.

Tabela D.1 – Valores desejados e obtidos, e desvio relativo, para os parâmetros analisados, para uma simulação da T-0303 com dados de projecto

Variável	Valor		Desvio relativo (%)
	Desejado	Obtido	
T _{REFINADO}	177	174,2	1,58
T _{F3}	191	186	2,62
Q _{E302}	1217160	1328392,16	9,14
T _{V3}	143	143	0,00
T _{base3}	214	213	0,47
Q _{E312}	12272000	15985968	30,26
T _{PROD3}	147	150	2,04
R.R _{base3}	43	43	0,00

Tabela D.2 – Valores desejados e obtidos, e desvio relativo, para os parâmetros analisados, para uma simulação do conjunto T-0306 e T-0307, com dados de projecto

Variável	Valor		Desvio relativo (%)
	Desejado	Obtido	
T _{EXTRACTO}	177	174,2	1,58
T _{F6}	193	198	2,59
Q _{E304}	829000	835171,7	0,74
T _{V6}	148	151	2,03
T _{base6}	217	211	2,76
Q _{E313}	5942000	7633261	28,46
T _{DEST6}	127	127	0,00
T _{F7}	145	150	3,45
Q _{E308}	544360	663355,8	21,86
Q _{E310}	103320	178241	72,51
T _{V7}	122	126	3,28
T _{base7}	163	164	0,61
Q _{E314}	1416000	1416757	0,05
T _{COND7}	66	61	7,58
Q _{E307}	448560	462232	3,05
Q _{E306}	1038400	1053367	1,44
R.R _{topo7}	85	87	2,35
TOLUENQ	139	141	1,44
X _{Tol,TOLUENQ}	91,02	92,19	1,28
WF7	15694	15692	0,01
X _{PX,WF7}	99,69	99,62	0,07

O segundo grupo de simulações é relativo à utilização dos mesmos dados que na simulação considerada de actual, mas alterando a pressão no topo e base da coluna de destilação.

Nas tabelas D.2 e D.3, apresentam-se para a coluna T-0303 e para o conjunto das colunas T-0306 e T-0307 os resultados mais relevantes, bem como o seu desvio relativo ao valor desejado.

Tabela D.3 – Valores desejados e obtidos, e desvio relativo, para os parâmetros analisados, para uma simulação da T-0303 alterando a pressão da coluna

Variável	Valor		Desvio relativo (%)
	Desejado	Obtido	
T _{REFINADO}	177	172	2,82
T _{F3}	191	186	2,62
Q _{E302}	1217160	1572917,8	29,23
P _{topo3}	1,4	1,3	7,14
P _{base3}	2	1,9	5,00
ΔP ₃	0,6	0,6	0,00
T _{V3}	136	140	2,94
T _{base3}	214	211	1,40
Q _{E312}	12272000	16234650	32,29
T _{PROD3}	149	147	1,34
R.R _{base3}	43	42,4	1,40

Tabela D.4 – Valores desejados e obtidos, e desvio relativo, para os parâmetros analisados, para uma simulação do conjunto T-0306 e T-0307, alterando a pressão

Variável	Valor		Desvio relativo (%)
	Desejado	Obtido	
T _{EXTRACTO}	177	172	2,82
T _{F6}	193	196	1,55
Q _{E304}	829000	838823	1,18
P _{topo6}	1,4	1,15	17,86
P _{base6}	1,9	1,65	13,16
ΔP ₆	0,5	0,5	0,00
T _{V6}	140	143	2,14
T _{base6}	200	205	2,50
Q _{E313}	5942000	7779987	30,93
T _{DEST6}	108	108	0,00
T _{F7}	145	140	3,45
Q _{E308}	544360	545033,7	0,12
Q _{E310}	103320	242009,1	134,23
P _{topo7}	1,4	1,1	21,43
P _{base7}	1,9	1,38	27,37
ΔP ₇	0,5	0,28	44,00
T _{V7}	116	115	0,86
T _{base7}	145	150	3,45
Q _{E314}	1416000	1437505	1,52
T _{COND7}	50	45	10,00
Q _{E307}	448560	469231,2	4,61
Q _{E306}	1038400	1038577	0,02
R.R _{topo7}	85	87	2,35
TOLUENQ	139	140	0,72
X _{Tol,TOLUENQ}	91,02	96,33	5,83
WF7	15694	15693	0,01
X _{PX,WF7}	99,69	99,65	0,04

E – Exemplo de cálculo da potência da bomba P0306A/S

Visto que a potência obtida para a bomba P0306A/S respeita um valor de 2027,17kW, face a um valor de projecto de 250kW, neste exemplo de cálculo pretende-se exemplificar como se realizou a validação da respectiva bomba.

A potência de uma bomba, P' [kW], tem em conta o caudal volumétrico, Q [m³.h⁻¹], a altura manométrica, H [m.c.a], e o rendimento, que geralmente advém da curva da bomba.

A expressão (E.1), de acordo com SCHNEIDER – Motobombas, permite o cálculo da potência de uma bomba (P).

$$P[\text{cv}] = \frac{Q[\text{m}^3/\text{h}] \times H(\text{m.c.a}) \times 0,37}{\text{rendimento}} \quad (\text{E.1})$$

Para a bomba em questão, sabe-se que a potência de projecto é de 250kW, o que equivale a 335,26cv, que o caudal volumétrico é de 809m³.h⁻¹, e que a altura manométrica respeita 79,53 metros de coluna de água. Este último valor teve em conta a pressão de entrada e de saída da bomba de 2 e de 9,8bar, respectivamente.

Com todos estes valores substitui-se na expressão anterior para determinar qual o rendimento da bomba de projecto, deste modo vem:

$$\text{rendimento} = \frac{809 \times 79,53 \times 0,37}{335,26} = 71,0\%$$

Sabendo o valor de rendimento da bomba, efectuou-se um cálculo auxiliar com um caudal volumétrico idêntico ao da simulação efectuada, equivalente a 8040,46m³.h⁻¹. Isto é, manteve-se o rendimento, e a altura manométrica constante e apenas se determinou a potência respectiva a um caudal volumétrico referido anteriormente, desta forma vem:

$$P = \frac{8040,46 \times 79,53 \times 0,37}{71} = 3332,39\text{cv} = 2484,96\text{kW}$$

Demonstra-se que a potência obtida, para um rendimento de 71%, é na ordem dos 2000kW, logo a potência obtida na bomba P0306A/S, apesar de extraordinária foi influenciada pelo caudal volumétrico.

Bibliografia consultada:

Manual técnico da SCHNEIDER – Motobombas, “Potência absorvida (bhp) e rendimento (η) das bombas” [referência de 18 de Setembro de 2009]. Disponível na Internet em:
< http://www.schneider.ind.br/_slg/uploads/e5d64e58b111958f1b9d06c59a93adfe.pdf>

F – Exemplo de cálculo do custo de operação

Neste exemplo de cálculo retrata-se a determinação do custo de operação para a unidade de destilação da coluna T-0303, para o processo simulado e adoptado como actual. A abordagem seleccionada apoiou-se na presente no Peters et al, e deste modo nos custos de operação existem três tipos, os custos variáveis, os fixos e ainda as despesas legais.

Os custos variáveis compreendem os custos relativos das matérias-primas, da laboração, da supervisão, das utilidades, do laboratório, da manutenção e reparação e dos custos suplementares.

Os custos fixos englobam a depreciação, o financiamento, as taxas locais, os seguros bem como as rendas.

De referir que para a determinação destes custos a produção é constante, logo todos os custos são mantidos constantes ao longo do ano.

De seguida cada componente dos custos variáveis é avaliado para o processo em causa.

Custos variáveis

Para realizar um balanço económico para os custos variáveis teve-se em conta o funcionamento das unidades U0300 e U0400. Isto é, como o custo da matéria prima tem em conta a produção dos produtos inerentes às duas unidades, as utilidades das unidades têm de ser tratadas em conjunto. Um enquadramento das fornalhas, bombas, permutadores quer com água de arrefecimento quer com vapor a alta pressão (12bar) foi efectuada de modo a não comprometer o custo de produção por tonelada de p-xileno.

Custo das matérias-primas:

Primeiramente tem de se discriminar as matérias-primas, neste caso, é a mistura de xilenos e o hidrogénio para o reactor de isomerização.

Sabe-se que o custo da mistura de xilenos por tonelada é de 651,40€, e que o seu consumo no dia 1 de Abril de 2008 é de 541,87ton, o que equivale a 120.011.200,12€ num ano.

Quanto ao hidrogénio, para o mesmo dia, consome-se 13,80ton a um custo de 250€/ton¹, e o seu custo anual diz respeito a 1.172.745,00€.

A soma entre os dois anteriores custos, permite atingir o custo total das matérias-primas e que equivale a 121.183.945,12 €.

De referir que o número de dias de funcionamento equivale a 340 dias, e deste modo, como se pode verificar na tabela posterior, determina-se o custo total anual das matérias-primas, considerando que o consumo é constante e que não ocorrem variações no preço de compra no ano respectivo.

Tabela F.1 – Custos anuais das matérias-primas do processo de produção de p-xileno

Matéria-prima	Preço unitário	Quantidade (ton.dia ⁻¹)	Preço por ano
Mistura xilenos (ton)	651,40 €	541,87	120.011.200,12€
Hidrogénio	250,00 €	13,80	1.172.745,00€
Total			121.183.945,12 €

Custo de laboração:

Este custo pode ser desprezado visto que a laboração existente não irá ser alterada.

Custo de Supervisão:

Estes representam 15% do total dos custos de laboração, mas como no caso anterior estes custos também não são considerados.

Custo das Utilidades:

As utilidades existentes no processo de produção compreendem a electricidade gasta nas bombas centrífugas, o fuel óleo e o fuel gás utilizado nas fornalhas, vapor a alta pressão (12bar) e água de arrefecimento. De referir que os exemplos abaixo são referentes à actualidade, dados concernentes às simulações dos dados reais. Para efeito exemplificativo realiza-se o cálculo de utilidades para um só processo, neste caso para coluna T-0303. Contudo esta coluna não apresenta gastos nem de água de arrefecimento nem de vapor, logo será apresentado um exemplo referente à coluna T-0307 para estas utilidades.

- *Custos electricidade:*

Este foi calculado tendo em conta que o custo por kWh era de 0,094€. Os equipamentos que foram considerados como consumidores de energia eléctrica foram as bombas centrífugas.

Neste caso como o exemplo é respectivo à coluna T-0303, apenas se possui no processo duas bombas. Deste modo sabendo a potência dos equipamentos referido, o tempo de funcionamento, determina-se o custo anual da energia eléctrica assumindo 340 dias de operação.

Tabela F.2 – Custos anuais das matérias-primas do processo de produção de p-xileno

Equipamento	Potência (kW)	Tempo de funcionamento diário (h)	Energia anual (kWh)	Custo anual (€)
P0306A/S	2027,17	24	16541707	1554920,48
P0307A/S	68,23	24	556757	52335,14
Total	2095,40	48,00	17098464,00	1607255,62

O custo total anual para a coluna T-0303 em electricidade é de 1607255,62€.

- *Custos Fuel:*

Estes custos representam os gastos com o fuel óleo e o fuel gás utilizados nas fornalhas, tendo em conta que primeiramente se utiliza o fuel óleo e depois para preencher a taxa de transferência de calor utiliza-se então o fuel gás.

Neste contexto apresentam-se os dados cedidos, de poder calorífico inferior (PCI) e do custo do combustível, quer para o fuel óleo (FO) quer para o fuel gás (FG):

$$\text{PCI}_{\text{FO}} = 9.628.064,6 \text{ kcal.ton}^{-1}$$

$$\text{Custo}_{\text{FO}} = 344,6 \text{ €.ton}^{-1}$$

$$\text{PCI}_{\text{FG}} = 12.516.483,93 \text{ kcal.ton}^{-1}$$

$$\text{Custo}_{\text{FG}} = 460,99 \text{ €.ton}^{-1}$$

De salientar que neste exemplo de cálculo os valores utilizados são os reais, isto é, tem-se em conta as eficiências das fornalhas. O calor real tem em conta o calor ideal e o rendimento da fornalha, de acordo com a expressão (F.1).

$$Q_{\text{real}} = \frac{Q_{\text{ideal}}}{\eta_{\text{fornalha}}} \quad (\text{F.1})$$

Exemplificando para a fornalha H-0301, e recorrendo à expressão (F.1) sabendo que o rendimento equivale a 0,8276 e que o calor ideal (de projecto) é de 12184200kcal.h⁻¹, vem um calor real:

$$Q_{\text{real,H-0301}} = \frac{12184200}{0,8276} = 14722330\text{kcal.h}^{-1}$$

O mesmo se realiza para a fornalha H-0302, com uma eficiência de 0,8328 e calor ideal de 5990040kcal.h⁻¹, obtendo-se um calor real, $Q_{\text{real,H-0302}}$, de 7192651kcal.h⁻¹.

Para o conhecimento da fracção de fuel gás e de óleo que se utiliza como combustível de queima numa dada fornalha adoptou-se o seguinte método:

- Do ficheiro “BMAT300_400.xls” retiraram-se os consumos de fuel óleo e fuel gás para a unidade 300, no dia 1 de Abril de 2008, equivalentes a 44,939 e 19,574 ton.dia⁻¹, respectivamente;
- Calculou-se o calor total cedido pela queima do fuel óleo e gás na unidade 300. Este cálculo efectua-se recorrendo ao poder calorífico inferior e ao consumo de cada combustível na dada unidade. Assim, calculando o calor cedido pela queima do fuel óleo, utiliza-se a expressão (F.2).

$$\begin{aligned} Q_{\text{FO,unidade 300}} &= \text{PCI}_{\text{FO}} \times \text{Consumo}_{\text{unidade 300}} = 9628064,6 \times 44,939 = \\ &= 432675593,2\text{kcal.dia}^{-1} = 18028149,72\text{kcal.h}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{F.2})$$

O mesmo se realiza para o fuel gás, obtendo-se um calor de 10208235,68kcal.h⁻¹.

Em suma, o calor total real na unidade 300 equivale à soma das duas parcelas de calor respectivas ao fuel óleo e fuel gás, perfazendo um total de 28236385,4kcal.h⁻¹.

Na unidade 300 existem 3 fornalhas, a H-0301, H-0302 e H-0303 e esta última apenas consome fuel gás.

Dos ficheiros referentes à fornalha H-0303 vem que o calor real corresponde a 263631kcal.h⁻¹, logo o calor possível de ceder pela queima de fuel gás às fornalhas H-0301 e H-0302 equivale a 7384550,28kcal.h⁻¹.

Nas fornalhas o combustível primário, isto é, o combustível que é utilizado primeiramente é o fuel óleo. Depois, a restante taxa de calor necessária de transferir é através da queima do fuel gás.

Como se sabe qual o calor disponível através da queima quer do FO quer do FG, realizou-se um sistema de equações, que foram posteriormente resolvidas pela ferramenta do Excel, *Solver*.

O sistema de equações refere-se às expressões (F.3) e (F.4). O x_1 representa a fracção de fuel óleo utilizado para a queima na fornalha H-0301, e $(1-x_1)$ é a fracção de queima relativa ao FG.

Enquanto a expressão (F.3) é referente ao calor cedido na unidade 0300 pelo FO a expressão (F.4) é relativa ao calor disponível para as três fornalhas, pela queima de FG.

$$Q_{FO,unidade300} = x_1 \times Q_{H301} + x_2 \times Q_{H302} \quad (F.3)$$

$$Q_{FG,unidade300} = (1 - x_1) \times Q_{H301} + (1 - x_2) \times Q_{H302} + Q_{H303} \quad (F.4)$$

O sistema foi resolvido pelo Solver, tendo como incógnitas as fracções de fuel óleo das fornalhas H-0301 e H-0302, x_1 e x_2 , com o objectivo de minimizar o resíduo ao quadrado do somatório das equações (F.3) e (F.4).

O resultado obtido respeita um x_1 de 0,988 e um x_2 de 0,423.

Consequentemente, com as fracções é possível determinar o consumo de FO e FG para cada uma das fornalhas e, assim calcular o consumo anual. Estes cálculos apenas foram efectuados para a unidade 300, para discriminar o consumo de FO e FG para as fornalhas do processo a otimizar. As fornalhas inerentes à unidade 400 não foram discriminadas quanto ao consumo de cada fuel, apenas se determinou neste caso, de acordo com o consumo no dia 1 de Abril, o consumo anual. A unidade 400 compreende as fornalhas H-0401, H-0402, H-0471 e H-0472.

O consumo anual de cada combustível para cada unidade, é descrito na Tabela F.3.

Tabela F.3 – Consumo horário e anual de FO e FG para as fornalhas das unidades 300 e 400.

Equipamento	Consumo FO (ton/h)	Consumo FG (ton/h)	Consumo anual FG (ton)	Consumo anual FO (ton)
Unidade 300				
H-0302	0,36	0,30	2424	2944
H-0301	1,51	0,01	110	12335,06
H-0303	---	0,02	172	---
Total	1,87	0,33	2705,85	15279,26
Unidade 400				
Total	3,16	0,74	6041,12	25768,60
Total	5,03	1,07	8746,97	41047,86

Posteriormente ao cálculo do consumo anual, e sabendo o custo do combustível por tonelada, efectua-se um produto entre estes dois parâmetros obtendo o custo total do fuel óleo para a fornalha H-0301, de acordo com a expressão (F.5).

$$\text{Custo}_{FO,H-0301} = FO_{\text{consumido},H-0301} \times \text{Custo}_{FO} (\text{€/ton}) \quad (F.5)$$

Substituindo pelos valores conhecidos, vem:

$$\text{Custo}_{FO,H-0301} = 12335,06 \times 344,6 = 4.250.661,68 \text{€} \cdot \text{ano}^{-1}$$

A mesma metodologia se aplica ao fuel gás, sendo o custo total anual deste na fornalha H-0301 equivalente a 50.510,24€.

Em suma, o gasto total em fuel na unidade de destilação T-0303 equivale à soma dos gastos do fuel gás e fuel óleo, perfazendo um custo anual de 4.301.173,22€.

- *Custos Vapor:*

Este custo diz respeito apenas ao reebulidor E-0307, da coluna T-0307. O custo por tonelada de vapor a alta pressão equivale a 34,018€. Neste caso existe recuperação do condensado, assim também se entra com o ganho do condensado.

Inicialmente determina-se o consumo de vapor na dada unidade e multiplica-se pelo seu custo, de acordo com a expressão (F.6).

$$\text{Custo}_{\text{anual vapor}} = \text{Consumo}_{\text{vapor}} \times \text{Custo}_{\text{vapor}} (\text{€/ton}) \quad (F.6)$$

Sabendo que o consumo actual de vapor concerne a 9636,96ton.ano⁻¹, substituindo na expressão anterior vem:

$$\text{Custo}_{\text{anual vapor}} = 9636,96 \times 34,018 = 327830,11 \text{€}$$

Como existe a recuperação total de condensado, admissão efectuada, ao custo do vapor deve-se retirar o custo ganho pelo condensado. O condensado produzido, admitindo que todo o vapor condensa é de $9639,96 \text{ton.ano}^{-1}$, é aproveitado a $4,163 \text{€} \cdot \text{ton}^{-1}$.

Deste modo, utiliza-se a mesma expressão que foi utilizada para o custo anual de vapor e determina-se o ganho anual de condensado, que equivale a $40118,66 \text{€}$.

Sendo assim, é necessário retirar ao custo anual de vapor o ganho anual de condensado, e a este resultado denomina-se de custo de vapor.

$$\text{Custo}_{\text{vapor}} = 327830,11 - 40118,66 = 287.711,44 \text{€} \cdot \text{ano}^{-1}$$

Conclui-se que o custo de vapor para o permutador E-0307 equivale a $287.711,44 \text{€}$ por ano de operação, a uma produção constante.

- *Custos de água de arrefecimento:*

Este custo exemplifica-se para o permutador E-0308 existente na coluna T-0307. O custo por tonelada da água de arrefecimento equivale a $0,023 \text{€}$. O método é idêntico ao anterior, custo de vapor, e apresenta-se na expressão (F.7).

$$\text{Custo}_{\text{anual água arrefecimento} \cdot \text{E-0308}} = 350217000 \times 0,023 = 8.054.991 \text{€} \quad (\text{F.7})$$

O custo total anual de água de arrefecimento diz respeito aos gastos nos permutadores E-0308 e E-0309, sendo um total de 8271761€ .

Por fim os custos de cada coluna de destilação são somados, para obter o custo total das utilidades. Relativamente à coluna T-0303, os custos totais calculam-se recorrendo à expressão (F.8).

$$\text{Custo}_{\text{total,utilidades na T-0303}} = \text{Custo}_{\text{electricidade,T-0303}} + \text{Custo}_{\text{fuel,T-0303}} \quad (\text{F.8})$$

Substituindo na expressão anterior os valores conhecidos, vem:

$$\text{Custo}_{\text{total,utilidades na T-0303}} = 1607255,62 + 4301173,22 = 5.908.428,83 \text{€}$$

Para as restantes colunas a mesma metodologia foi aplicada, somando-se as parcelas respectivas de cada coluna.

Custo de Laboratório:

Estes geralmente correspondem a 10-20% dos custos de laboração, neste caso adoptava-se uma taxa de 15%, mas este custo já se encontra no momento actual, logo foi desprezado.

Custo de manutenção e reparação:

Esta parcela dos custos variáveis, depende do capital fixo de investimento, sendo geralmente 7% do mesmo, contudo o capital fixo de investimento só existe no caso de uma nova aquisição e portanto esta parcela será discutida após o cálculo do capital fixo de investimento.

Custos suplementares:

Esta quota dos custos variáveis é, de acordo com o Peters et al, 15% do custo de manutenção e reparação. Pela mesma razão que o custo anterior não foi apresentado neste segmento, este também não será aqui discutido, sendo posteriormente na determinação do capital fixo de investimento.

Um outro tipo de custos de operação é, como referido anteriormente o custo fixo associado a uma dada produção. Os custos fixos englobam a depreciação, o financiamento, as taxas locais, os seguros bem como as rendas. De salientar que neste caso apenas se irá considerar o financiamento, a manutenção e despesas suplementares, pois as taxas locais, os seguros e as rendas já se encontram incluídos na situação actual, não acrescentando qualquer valor a uma variação do processo ou aquisição de equipamento, por exemplo.

Apesar dos custos anteriores se estimarem através do capital fixo de um projecto, verifica-se que os custos fixos do projecto 2 e 3 são os mesmos, no valor de 31707€, relativo a manutenção e despesas suplementares. Para possibilitar uma base de comparação semelhante na situação actual com as restantes, também se adoptou que os custos fixos do projecto 1 equivalem a 31707€.ano⁻¹.

Face à outra parcela dos custos de operação, as despesas gerais, que dizem respeito a custos de distribuição, marketing e publicidade, investigação e desenvolvimento entre outros, serão desprezadas pois considera-se que já se encontram presentes no momento actual.

Bibliografia consultada:

Peters S. M., Timmerhaus D. K., West E. R., "Plant design and economics for chemical engineers", Mc Graw Hill, 5ª ed., 2003.

G – Resultados das análises de sensibilidade

A fraca reprodutibilidade do AspenPlus aquando uma análise de sensibilidade, impossibilitou o uso desta ferramenta. Contudo uma análise de sensibilidade manual foi efectuada, isto é, introduziu-se valor a valor de uma dada variável e efectuou-se uma simulação com cada um dos valores admitidos para a gama a estudar. Este anexo expõe os valores obtidos, aquando a variação de um dado parâmetro. Expõem-se os ensaios para cada parâmetro admitido como variável, bem como o método e tolerância utilizado para cada ensaio, visto que mediante certas condições o simulador não convergia sendo necessário diminuir a tolerância e alterar o método.

Nas tabelas G.1, G.2, G.3 e G.4 demonstram-se os valores obtidos quando variado a T_{F3} , T_{COND3} , %W3 e Q_{H301} , parâmetros da T-0303, respectivamente.

Nas tabelas G.5, G.6, G.7, G.8 e G.9 apresentam-se os valores obtidos das simulações aquando a variação da T_{F6} , T_{COND6} , %DEST6, %W6 e Q_{H302} , parâmetros da T-0306, respectivamente.

Quanto aos ensaios da variação dos parâmetros inerentes ao processo de destilação na coluna T-0307, constam nas tabelas G.10, G.11, G.12, G.13, G.14, G.15, G.16 e G.17, para a T_{F7} , T_{COND7} , %W7, %TOLUENQ, %1LIQFRIO, %Vaporizado_{E306}, $T_{S, E306}$ e ΔT_{E307} , respectivamente.

Anexos – Simulação da Produção de Paraxileno

Tabela G.1 – Resultados da análise de sensibilidade para a T_{F3}

Método	Tolerância	T_{F3} (°C)	Q_{E302} (kcal.h ⁻¹)	Q_{E312} (kcal.h ⁻¹)	$P_{P0306A/S}$ (kW)	$P_{P0307A/S}$ (kW)	V3 (kg.h ⁻¹)	PROD3 (kg.h ⁻¹)	WF3 (kg.h ⁻¹)	$X_{PDEB,WF3}$
Wegstein	0,001	183	987567,9	-15730983	64,01032	2027,175	170448,8	77290,01	123950,9	0,9957
Wegstein	0,001	184	1100959	-15844709	64,43021	2027,195	171683	77290	123952,1	0,9957
Wegstein	0,001	185	1214567	-15958542	64,84925	2027,166	172914,6	77290	123950,1	0,9957
Wegstein	0,001	186	1328392	-16072565	65,26969	2027,17	174150,9	77289,79	123950,3	0,9957
Wegstein	0,001	187	1442436	-16187819	65,6889	2027,181	175383,2	77288,16	123951	0,9957
Wegstein	0,001	188	1556698	-16302024	66,11469	2027,175	176637,1	77290,03	123950,6	0,9957
Wegstein	0,001	189	1671179	-16450000	66,53577	2027,193	177876,6	77288,86	123952	0,9957
Wegstein	0,001	190	1785880	-16531568	66,95895	2027,19	179122,8	77288,86	123951,8	0,9957
Wegstein	0,001	191	1900801	-16647121	67,38414	2027,181	180375,4	77289,98	123951,1	0,9957
Wegstein	0,001	192	2015944	-16761600	67,80593	2027,182	181617,6	77288,5	123951,1	0,9957
Wegstein	0,0001	193	2131307	-16878102	68,23353	2027,166	182878,3	77290,01	123950	0,9957
Wegstein	0,001	194	2246894	-16995391	68,66494	2027,212	184150,2	77288,48	123953,1	0,9957
Wegstein	0,001	195	2362703	-17110449	69,08701	2027,188	185395,6	77290	123951,5	0,9957
Wegstein	0,001	196	2478735	-17226621	69,51416	2027,181	186655	77289,75	123951	0,9957
Wegstein	0,001	197	2478735	-17226832	69,5144	2027,184	186656,6	77290	123951,3	0,9957
Wegstein	0,001	198	2711474	-17460008	70,37061	2027,191	189183,6	77289,13	123951,8	0,9957

Anexos – Simulação da Produção de Paraxileno

Tabela G.2 – Resultados da análise de sensibilidade para a T_{COND3}

Método	Tolerância	T_{COND3} (°C)	Q_{E302} (kcal.h ⁻¹)	Q_{E312} (kcal.h ⁻¹)	$P_{P0306A/S}$ (kW)	$P_{P0307A/S}$ (kW)	V3 (kg.h ⁻¹)	PROD3 (kg.h ⁻¹)	WF3 (kg.h ⁻¹)	$X_{PDEB,WF3}$
Wegstein	0,001	102	2131307	-16875156	2027,171	64,00842	172801,4	77290	123950,4	0,9957
Wegstein	0,001	103	2131307	-16874888	2027,179	64,40472	173746,7	77289,49	123950,9	0,9957
Wegstein	0,001	104	2131307	-16875151	2027,179	64,80707	174706,8	77289,99	123950,8	0,9957
Wegstein	0,001	105	2131307	-16875792	2027,198	65,21604	175683,4	77290	123952,2	0,9957
Wegstein	0,001	106	2131307	-16875715	2027,186	65,63083	176673,7	77290	123951,3	0,9957
Wegstein	0,001	107	2131307	-16876001	2027,187	66,04733	177665,3	77288,9	123951,4	0,9957
Wegstein	0,001	108	2131307	-16875928	2027,184	66,47099	178674,8	77288,35	123951,2	0,9957
Wegstein	0,001	109	2131307	-16878877	2027,227	66,90808	179722,4	77289,99	123954,3	0,9957
Wegstein	0,001	110	2131307	-16877431	2027,181	67,34128	180751,7	77289,37	123951,1	0,9957
Wegstein	0,001	111	2131307	-16877120	2027,175	67,78508	181809,4	77290	123950,7	0,9957
Wegstein	0,0001	112	2131307	-16878102	2027,166	68,23353	182878,3	77290,01	123950	0,9957
Wegstein	0,001	113	2131307	-16878612	2027,171	68,6897	183965,7	77290	123950,3	0,9957
Wegstein	0,001	114	2131307	-16878885	2027,179	69,15165	185066,1	77290	123950,8	0,9957
Wegstein	0,001	115	2131307	-16879263	2027,174	69,62052	186182,9	77289,65	123950,6	0,9957
Wegstein	0,001	116	2131307	-16880076	2027,191	70,09813	187321,4	77289,37	123951,6	0,9957
Wegstein	0,001	117	2131307	-16880067	2027,183	70,57917	188466,1	77290,01	123951,1	0,9957
Wegstein	0,001	118	2131307	-16880681	2027,232	71,07123	189638,9	77290,02	123954,6	0,9957
Wegstein	0,001	119	2131307	-16881823	2027,176	71,56896	190824,4	77290,01	123950,6	0,9957
Wegstein	0,001	120	2131307	-16881157	2027,181	72,06998	192014,5	77289,43	123951	0,9957
Wegstein	0,001	121	2131307	-16881799	2027,18	72,58306	193236	77289,75	123950,9	0,9957
Wegstein	0,001	122	2131307	-16882280	2027,178	73,10298	194473,1	77289,99	123950,8	0,9957

Tabela G.3 – Resultados da análise de sensibilidade para a %W3

Método	Tolerância	%W3	Q _{E302} (kcal.h ⁻¹)	Q _{E312} (kcal.h ⁻¹)	P _{P0306A/S} (kW)	P _{P0307A/S} (kW)	V3 (kg.h ⁻¹)	PROD3 (kg.h ⁻¹)	WF3 (kg.h ⁻¹)	X _{PDEB,WF3}
Wegstein	0,001	0,015989	2131307	-17577575	2838,0905	70,801836	190457,243	77290,0005	123950,3	0,9957
Wegstein	0,001	0,017055	2131307	-17424489	2660,7027	70,240214	188798,652	77290,0035	123950,46	0,9957
Wegstein	0,001	0,018121	2131307	-17289277	2504,183	69,744081	187333,991	77289,4559	123950,5	0,9957
Wegstein	0,001	0,019187	2131307	-17169202	2365,0533	69,303094	186032,616	77289,1422	123950,47	0,9957
Wegstein	0,001	0,020253	2131307	-17061775	2240,5772	68,908395	184868,202	77288,817	123950,87	0,9957
Wegstein	0,001	0,021319	2131307	-16965516	2128,54	68,554757	183825,428	77289,7912	123950,66	0,9957
Wegstein	0,0001	0,022385	2131307	-16878102	2027,1664	68,233534	182878,294	77290,0099	123949,99	0,9957
Wegstein	0,001	0,023451	2131307	-16798842	1935,0538	67,942106	182019,412	77290,0258	123952,33	0,9957
Wegstein	0,001	0,024517	2131307	-16726035	1850,9055	67,674664	181231,1	77290,0001	123951,51	0,9957
Wegstein	0,001	0,025583	2131307	-16656725	1773,7733	67,427577	180502,774	77288,7966	123950,95	0,9957
Wegstein	0,001	0,026649	2131307	-16597765	1702,8243	67,204747	179847,384	77290,0123	123951,43	0,9957
Wegstein	0,001	0,027715	2131307	-16542561	1637,3139	66,998973	179240,63	77290,0421	123950,13	0,9957
Wegstein	0,001	0,028781	2131307	-16489518	1576,6704	66,804555	178667,871	77290,0001	123950,14	0,9957
Wegstein	0,001	0,029847	2131307	-16441019	1520,3577	66,626155	178142,487	77290,0009	123950,05	0,9957
Wegstein	0,001	0,030913	2131307	-16395757	1467,9306	66,459536	177652,017	77290,0033	123950,14	0,9957
Wegstein	0,001	0,031979	2131307	-16353571	1418,997	66,30427	177194,935	77290,017	123950,06	0,9957
Wegstein	0,001	0,033045	2131307	-16314220	1373,2246	66,159405	176768,597	77290,0023	123950,42	0,9957
Wegstein	0,001	0,034111	2131307	-16277145	1330,3144	66,022853	176366,636	77290,0003	123950,86	0,9957
Wegstein	0,001	0,035177	2131307	-16242427	1289,9903	65,895326	175991,144	77289,9962	123949,91	0,9957
Wegstein	0,001	0,036243	2131307	-16209819	1252,0573	65,775084	175637,662	77290,0916	123950,95	0,9957
Wegstein	0,001	0,037309	2131307	-16179012	1216,2837	65,661799	175303,957	77290,0184	123951,29	0,9957

Tabela G.4 – Resultados da análise de sensibilidade para a Q_{H301}

Método	Tolerância	Q_{H301} (kcal.h ⁻¹)	Q_{E302} (kcal.h ⁻¹)	Q_{E312} (kcal.h ⁻¹)	P _{P0306A/S} (kW)	P _{P0307A/S} (kW)	V3 (kg.h ⁻¹)	PROD3 (kg.h ⁻¹)	WF3 (kg.h ⁻¹)	X _{PDEB,WF3}
Wegstein	0,001	14721330	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,076	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14721430	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77289,891	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14721530	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,004	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14721630	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77289,978	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14721730	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,025	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14721830	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,049	123950,65	0,9957
Wegstein	0,0001	14721930	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,109	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14722030	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,048	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14722130	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,063	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14722230	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,136	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14722330	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77289,968	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14722430	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77289,961	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14722530	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77289,965	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14722630	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,075	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14722730	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,037	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14722830	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,041	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14722930	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,037	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14723030	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,035	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14723130	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,033	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14723230	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,031	123950,65	0,9957
Wegstein	0,001	14723330	2131307	-16877122	2027,1762	68,229829	182867,41	77290,03	123950,65	0,9957

Tabela G.5 – Resultados da análise de sensibilidade para a T_{F6}

Método	Tolerância	T_{F6} (°C)	DEST6 (kg.h ⁻¹)	WF6 (kg.h ⁻¹)	$X_{PX,DEST6}$	$X_{PDEB6,WF6}$	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	$X_{PX,WF7}$	$X_{TOL,TOLUENQ}$
Wegstein	0,001	188	15093,40	47686,62	0,9875	0,9810	14958,53	134,88	0,9964	0,9784
Wegstein	0,001	189	15166,86	47613,17	0,9875	0,9826	15031,55	135,31	0,9964	0,9776
Wegstein	0,001	190	15240,41	47539,59	0,9876	0,9841	15104,66	135,75	0,9965	0,9768
Wegstein	0,001	191	15314,13	47465,88	0,9876	0,9856	15177,94	136,19	0,9965	0,9758
Wegstein	0,001	192	15387,93	47392,08	0,9877	0,9871	15251,39	136,62	0,9965	0,9738
Wegstein	0,001	193	15461,84	47318,17	0,9877	0,9887	15324,78	137,06	0,9965	0,9729
Wegstein	0,001	194	15535,86	47244,16	0,9877	0,9902	15398,31	137,48	0,9965	0,9709
Wegstein	0,001	195	15610,00	47170,02	0,9878	0,9918	15471,89	137,90	0,9965	0,9686
Wegstein	0,001	196	15684,25	47095,75	0,9878	0,9934	15545,89	138,31	0,9965	0,9656
Wegstein	0,001	197	15758,60	47021,39	0,9878	0,9949	15619,92	138,71	0,9965	0,9625
Wegstein	0,0001	198	15833,06	46946,94	0,9878	0,9965	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,001	199	15898,55	46881,45	0,9837	0,9970	15751,78	146,12	0,9925	0,9319
Wegstein	0,001	200	15964,61	46815,40	0,9797	0,9972	15814,41	149,56	0,9884	0,9156
Wegstein	0,001	201	16031,09	46748,90	0,9756	0,9974	15882,91	149,53	0,9843	0,9153

Tabela G.6 – Resultados da análise de sensibilidade para a T_{COND6}

Método	Tolerância	T_{COND6} (°C)	DEST6 (kg.h ⁻¹)	WF6 (kg.h ⁻¹)	$X_{PX,DEST6}$	$X_{PDEB6, WF6}$	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	$X_{PX,WF7}$	$X_{TOL,TOLUENQ}$
Wegstein	0,001	99	15272,8	47507,19	0,9876	0,9847	15136,86	135,9427	0,9965	0,9764
Wegstein	0,001	100	15326,6	47453,43	0,9876	0,9859	15190,29	136,2603	0,9965	0,9756
Wegstein	0,001	101	15380,8	47399,17	0,9877	0,9870	15244,21	136,5832	0,9965	0,9742
Wegstein	0,001	102	15435,5	47344,48	0,9877	0,9881	15298,58	136,9027	0,9965	0,9734
Wegstein	0,001	103	15490,8	47289,22	0,9877	0,9893	15353,5	137,2258	0,9965	0,9722
Wegstein	0,001	104	15546,5	47233,52	0,9877	0,9905	15408,96	137,547	0,9965	0,9707
Wegstein	0,001	105	15602,8	47177,2	0,9878	0,9916	15464,88	137,8637	0,9965	0,9689
Wegstein	0,001	106	15659,6	47120,42	0,9878	0,9928	15521,31	138,1769	0,9965	0,9666
Wegstein	0,001	107	15716,9	47063,13	0,9878	0,9940	15578,35	138,4896	0,9965	0,9642
Wegstein	0,001	108	15774,7	47005,3	0,9878	0,9953	15635,92	138,802	0,9965	0,9618
Wegstein	0,0001	109	15833,1	46946,94	0,9878	0,9965	15693,95	139,1162	0,9964	0,9593
Wegstein	0,001	110	15884,7	46895,27	0,9846	0,9969	15745,92	139,0931	0,9932	0,9586
Wegstein	0,001	111	15937,2	46842,81	0,9813	0,9971	15791,15	146,1271	0,9901	0,9330
Wegstein	0,001	112	15990,3	46789,66	0,9781	0,9973	15844,59	149,5502	0,9868	0,9143
Wegstein	0,001	113	16044,1	46735,89	0,9748	0,9974	15897,09	149,5238	0,9835	0,9149
Wegstein	0,001	114	16098,5	46681,45	0,9715	0,9975	15948,09	150,0426	0,9801	0,9121
Wegstein	0,001	115	16153,5	46626,44	0,9682	0,9975	16004,21	150,0424	0,9767	0,9142
Wegstein	0,001	116	16209,1	46570,88	0,9649	0,9976	16062,16	149,994	0,9734	0,9126
Wegstein	0,001	117	16265,3	46514,59	0,9615	0,9976	16117,41	149,9633	0,9700	0,9139
Wegstein	0,001	118	16322,1	46457,77	0,9582	0,9976	16173,59	149,8936	0,9666	0,9129
Wegstein	0,001	119	16379,5	46400,4	0,9548	0,9976	16231,17	149,8812	0,9631	0,9147

Tabela G.7 – Resultados da análise de sensibilidade para a %DEST6

Método	Tolerância	%DEST6	DEST6 (kg.h ⁻¹)	WF6 (kg.h ⁻¹)	X _{PX,DEST6}	X _{PDEB6, WF6}	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	X _{PX,WF7}	X _{TOL,TOLUENQ}
Wegstein	0,001	0,16827	12789,25	49991,01	0,9857	0,9358	12667,95	121,25856	0,9952	0,9839
Wegstein	0,001	0,17351	13189,82	49589,68	0,9861	0,9434	13066,2	123,62361	0,9954	0,9838
Wegstein	0,001	0,17875	13590,11	49190,09	0,9864	0,9511	13464,1	125,98708	0,9956	0,9834
Wegstein	0,001	0,18399	13989,93	48790,09	0,9867	0,9589	13861,58	128,34908	0,9958	0,9829
Wegstein	0,001	0,18923	14395,44	48380,4	0,9870	0,9670	14264,69	130,74581	0,9960	0,9820
Broyden	0,001	0,19447	14788,15	47992,44	0,9873	0,9748	14655,09	133,06998	0,9963	0,9805
Broyden	0,001	0,19971	15186,36	47592,4	0,9876	0,9830	15050,93	135,43035	0,9964	0,9774
Broyden	0,001	0,20495	15583,91	47196,08	0,9878	0,9912	15446,17	137,75981	0,9965	0,9693
Broyden	0,001	0,21019	15963,18	46816,36	0,9797	0,9972	15813,29	149,5877	0,9885	0,9164
Broyden	0,001	0,21543	16318,42	46460,33	0,9584	0,9976	16168,01	149,9712	0,9668	0,9182
Broyden	0,001	0,22067	16678,31	46099,51	0,9377	0,9977	16528,71	149,6497	0,9457	0,9172
Broyden	0,001	0,22591	17041,21	45749,62	0,9176	0,9978	16942,18	98,98924	0,9229	0,9718
Broyden	0,001	0,23115	17410,16	45347,86	0,8984	0,9978	17315,19	95,063846	0,9033	0,9708
Broyden	0,001	0,23639	17780,84	44984,69	0,8798	0,9978	17686,55	94,287532	0,8844	0,9706
Broyden	0,001	0,24163	18154,2	44624,08	0,8615	0,9978	18060,49	93,901828	0,8659	0,9705

Tabela G.8 – Resultados da análise de sensibilidade para a %W6

Método	Tolerância	%W6	DEST6 (kg.h ⁻¹)	WF6 (kg.h ⁻¹)	X _{PX,DEST6}	X _{PDEB6, WF6}	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	X _{PX,WF7}	X _{TOL,TOLUENQ}
Wegstein	0,001	0,293	15850,39	46929,62	0,9867	0,9966	15711,26	139,1134	0,9953	0,9593
Wegstein	0,001	0,300	15847,92	46932,06	0,9869	0,9966	15708,79	139,1139	0,9955	0,9593
Wegstein	0,001	0,307	15845,57	46934,42	0,9870	0,9966	15706,47	139,1127	0,9956	0,9593
Wegstein	0,001	0,314	15843,31	46936,68	0,9872	0,9966	15704,21	139,1132	0,9958	0,9593
Wegstein	0,001	0,321	15841,15	46938,93	0,9873	0,9966	15702,1	139,1125	0,9959	0,9593
Wegstein	0,001	0,329	15838,78	46941,24	0,9874	0,9966	15699,76	139,1117	0,9961	0,9593
Wegstein	0,001	0,336	15836,8	46943,24	0,9876	0,9965	15697,73	139,1142	0,9962	0,9593
Wegstein	0,001	0,343	15834,89	46945,11	0,9877	0,9965	15695,8	139,1146	0,9963	0,9593
Wegstein	0,0001	0,350	15833,06	46946,94	0,9878	0,9965	15693,95	139,1162	0,9964	0,9593
Wegstein	0,001	0,357	15831,05	46948,94	0,9878	0,9965	15691,97	139,1048	0,9964	0,9594
Wegstein	0,001	0,364	15829,11	46950,89	0,9878	0,9964	15690,41	139,0967	0,9964	0,9595
Wegstein	0,001	0,371	15827,23	46952,77	0,9878	0,9964	15688,19	139,0845	0,9964	0,9596
Wegstein	0,001	0,378	15825,42	46954,59	0,9878	0,9963	15687,8	139,0841	0,9964	0,9596
Wegstein	0,001	0,385	15823,67	46956,33	0,9878	0,9963	15684,87	139,0667	0,9964	0,9597
Wegstein	0,001	0,392	15821,98	46958,02	0,9878	0,9963	15684,28	139,0653	0,9964	0,9597
Wegstein	0,001	0,400	15820,12	46959,88	0,9878	0,9962	15681,16	139,0464	0,9964	0,9599
Wegstein	0,001	0,407	15818,55	46961,49	0,9878	0,9962	15680,43	139,0437	0,9964	0,9599
Wegstein	0,001	0,414	15817,02	46962,96	0,9878	0,9962	15678,07	139,0299	0,9964	0,9600
Wegstein	0,001	0,421	15815,54	46964,46	0,9878	0,9961	15677,74	139,0296	0,9965	0,9600
Wegstein	0,001	0,428	15814,12	46965,87	0,9878	0,9961	15675,2	139,0145	0,9965	0,9601
Wegstein	0,001	0,435	15812,72	46967,28	0,9878	0,9961	15673,73	139,0079	0,9965	0,9602

Tabela G.9 – Resultados da análise de sensibilidade para a Q_{H302} .

Método	Tolerância	Q_{H302} (kcal.h ⁻¹)	DEST6 (kg.h ⁻¹)	WF6 (kg.h ⁻¹)	$X_{PX,DEST6}$	$X_{PDEB6,WF6}$	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	$X_{PX,WF7}$	$X_{TOL,TOLUENQ}$
Wegstein	0,001	7190000	15827,58	46952,42	0,9878	0,9964	15688,48	139,09	0,9964	0,9595
Wegstein	0,001	7190500	15828,61	46951,39	0,9878	0,9964	15689,51	139,09	0,9964	0,9595
Wegstein	0,001	7191000	15829,65	46950,35	0,9878	0,9964	15690,49	139,10	0,9964	0,9595
Wegstein	0,001	7191500	15830,69	46949,31	0,9878	0,9965	15691,57	139,10	0,9964	0,9594
Wegstein	0,001	7192000	15831,72	46948,28	0,9878	0,9965	15692,55	139,11	0,9964	0,9594
Wegstein	0,001	7192500	15832,76	46947,24	0,9878	0,9965	15693,63	139,12	0,9964	0,9594
Wegstein	0,001	7193000	15833,69	46946,31	0,9878	0,9965	15694,58	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,001	7193500	15834,60	46945,40	0,9877	0,9965	15695,48	139,12	0,9963	0,9593
Wegstein	0,001	7194000	15835,51	46944,49	0,9876	0,9965	15696,39	139,12	0,9963	0,9593
Wegstein	0,001	7194500	15836,41	46943,59	0,9876	0,9965	15697,30	139,12	0,9962	0,9593
Wegstein	0,001	7195000	15837,32	46942,68	0,9875	0,9965	15698,20	139,12	0,9962	0,9593
Wegstein	0,001	7195500	15838,23	46941,77	0,9875	0,9965	15699,11	139,12	0,9961	0,9593
Wegstein	0,001	7196000	15839,13	46940,87	0,9874	0,9966	15700,01	139,12	0,9960	0,9593
Wegstein	0,001	7196500	15840,04	46939,96	0,9874	0,9966	15700,92	139,12	0,9960	0,9593
Wegstein	0,001	7197000	15840,95	46939,05	0,9873	0,9966	15701,83	139,11	0,9959	0,9593
Wegstein	0,001	7197500	15841,85	46938,15	0,9872	0,9966	15702,74	139,11	0,9959	0,9593
Wegstein	0,001	7198000	15842,76	46937,24	0,9872	0,9966	15703,64	139,11	0,9958	0,9593
Wegstein	0,001	7198500	15843,67	46936,33	0,9871	0,9966	15704,56	139,11	0,9958	0,9593
Wegstein	0,001	7199000	15844,57	46935,42	0,9871	0,9966	15705,46	139,11	0,9957	0,9593
Wegstein	0,001	7199500	15845,48	46934,52	0,9870	0,9966	15706,37	139,11	0,9956	0,9593
Wegstein	0,001	7200000	15846,39	46933,61	0,9870	0,9966	15707,27	139,11	0,9956	0,9593

Tabela G.10 – Resultados da análise de sensibilidade para a T_{F7}

Método	Tolerância	T_{F7} (°C)	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	$X_{PX,WF7}$	$X_{TOL,TOLUENQ}$
Wegstein	0,01	132	15701,45	131,58	0,9961	0,9791
Wegstein	0,01	133	15700,71	132,34	0,9961	0,9784
Wegstein	0,01	134	15700,33	133,10	0,9961	0,9786
Wegstein	0,01	135	15699,18	133,88	0,9962	0,9746
Wegstein	0,01	136	15698,44	134,63	0,9963	0,9767
Wegstein	0,01	137	15697,76	135,39	0,9963	0,9750
Wegstein	0,01	138	15696,88	136,16	0,9964	0,9738
Wegstein	0,01	139	15696,28	136,92	0,9964	0,9704
Wegstein	0,001	140	15696,21	137,66	0,9964	0,9670
Wegstein	0,01	141	15694,71	138,39	0,9964	0,9636
Wegstein	0,0001	142	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,01	143	15693,19	139,83	0,9964	0,9545
Wegstein	0,01	144	15692,43	140,55	0,9964	0,9498
Wegstein	0,01	145	15691,68	141,27	0,9964	0,9449
Wegstein	0,01	146	15691,00	141,97	0,9965	0,9392
Wegstein	0,01	147	15690,30	142,68	0,9965	0,9333
Wegstein	0,01	148	15689,61	143,38	0,9965	0,9274
Wegstein	0,01	149	15688,91	144,09	0,9965	0,9215
Wegstein	0,01	150	15688,21	144,80	0,9965	0,9157
Wegstein	0,01	151	15687,52	145,52	0,9965	0,9099
Wegstein	0,01	152	15686,81	146,23	0,9965	0,9042

Tabela G.11 – Resultados da análise de sensibilidade para a T_{COND7}

Método	Tolerância	T_{COND7} (°C)	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	$X_{PX,WF7}$	$X_{TOL,TOLUENQ}$
Wegstein	0,01	35	15698,21	134,8875	0,996268	0,97653
Wegstein	0,001	36	15697,79	135,3049	0,996302	0,976362
Wegstein	0,01	37	15697,31	135,7274	0,99633	0,974573
Wegstein	0,001	38	15696,95	136,1529	0,996352	0,974159
Wegstein	0,001	39	15696,5	136,5802	0,996373	0,972862
Wegstein	0,001	40	15696,07	137,0065	0,996393	0,9714
Wegstein	0,001	41	15695,61	137,4316	0,996409	0,969276
Wegstein	0,001	42	15695,61	137,8368	0,996423	0,966094
Wegstein	0,001	43	15695,34	138,2598	0,996428	0,963644
Wegstein	0,001	44	15694,34	138,695	0,996429	0,962167
Wegstein	0,0001	45	15693,95	139,1162	0,996432	0,959328
Wegstein	0,001	46	15693,56	139,5398	0,996435	0,956436
Wegstein	0,001	47	15693,18	139,966	0,996436	0,953498
Wegstein	0,001	48	15692,87	140,3911	0,996438	0,949998
Wegstein	0,001	49	15692,38	140,8328	0,996438	0,947509
Wegstein	0,001	50	15692,04	141,2659	0,996439	0,944268
Wegstein	0,001	51	15691,72	141,7067	0,99644	0,941065
Wegstein	0,001	52	15691,15	142,1538	0,99644	0,938186
Wegstein	0,001	53	15690,89	142,5842	0,996441	0,933122
Wegstein	0,001	54	15690,63	143,0528	0,996441	0,931706
Wegstein	0,001	55	15689,16	143,5053	0,996442	0,928473

Tabela G.12 – Resultados da análise de sensibilidade para a %W7

Método	Tolerância	%W7	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	X _{PX,WF7}	X _{TOL,TOLUENQ}
Wegstein	0,001	0,14531	15664,83	170,05	0,9969	0,8234
Wegstein	0,001	0,15004	15670,32	165,15	0,9969	0,8452
Wegstein	0,001	0,15477	15675,83	160,55	0,9968	0,8661
Wegstein	0,001	0,15950	15682,46	156,21	0,9968	0,8847
Wegstein	0,001	0,16423	15678,58	152,14	0,9967	0,9094
Wegstein	0,001	0,16896	15684,49	148,23	0,9967	0,9251
Wegstein	0,001	0,17369	15688,06	144,53	0,9966	0,9408
Wegstein	0,001	0,17842	15691,38	140,99	0,9965	0,9541
Wegstein	0,001	0,18315	15695,60	137,60	0,9964	0,9633
Wegstein	0,001	0,18788	15698,90	134,33	0,9962	0,9706
Wegstein	0,001	0,19261	15701,88	131,17	0,9960	0,9735
Wegstein	0,001	0,19734	15704,89	128,15	0,9958	0,9747
Wegstein	0,001	0,20207	15707,87	125,26	0,9957	0,9754
Wegstein	0,001	0,20680	15710,61	122,50	0,9955	0,9755
Wegstein	0,001	0,21153	15713,14	119,88	0,9953	0,9753
Wegstein	0,001	0,21626	15715,69	117,35	0,9952	0,9751
Wegstein	0,001	0,22099	15718,00	114,94	0,9950	0,9744
Wegstein	0,001	0,22572	15720,41	112,63	0,9949	0,9745
Broyden	0,001	0,23045	15722,62	110,41	0,9947	0,9742
Broyden	0,001	0,23518	15724,76	108,28	0,9946	0,9738
Broyden	0,001	0,23991	15726,82	106,23	0,9945	0,9737

Tabela G.13 – Resultados da análise de sensibilidade para a %TOLUENQ

Método	Tolerância	%TOLUENQ	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	X _{PX,WF7}	X _{TOL,TOLUENQ}
Wegstein	0,001	0,008985	15725,35	107,66	0,9946	0,9827
Wegstein	0,001	0,009364	15721,18	111,93	0,9948	0,9829
Wegstein	0,001	0,009743	15716,62	116,49	0,9951	0,9830
Wegstein	0,001	0,010122	15712,06	121,04	0,9954	0,9829
Wegstein	0,001	0,010501	15707,44	125,59	0,9957	0,9823
Wegstein	0,001	0,010880	15702,93	130,15	0,9960	0,9809
Wegstein	0,001	0,011259	15698,38	134,70	0,9963	0,9770
Wegstein	0,0001	0,011638	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,001	0,012017	15688,91	143,32	0,9964	0,9330
Wegstein	0,001	0,012396	15683,49	147,55	0,9964	0,9964
Wegstein	0,001	0,012775	15679,08	151,76	0,9964	0,8848
Wegstein	0,001	0,013154	15675,49	155,96	0,9964	0,8597
Wegstein	0,001	0,013533	15668,27	160,14	0,9964	0,8376
Wegstein	0,001	0,013912	15664,79	164,37	0,9965	0,8172
Wegstein	0,001	0,014291	15660,35	168,66	0,9965	0,8010
Wegstein	0,001	0,014670	15656,94	172,80	0,9965	0,7765
Wegstein	0,001	0,015049	15653,32	177,04	0,9965	0,7586
Wegstein	0,001	0,015428	15650,15	181,28	0,9965	0,7406
Wegstein	0,001	0,015807	15644,24	185,54	0,9965	0,7275
Wegstein	0,001	0,016186	15642,40	189,74	0,9965	0,7092
Wegstein	0,001	0,016565	15637,37	193,15	0,9965	0,6975

Tabela G.14 – Resultados da análise de sensibilidade para a %1LIQFRIO

Método	Tolerância	%1LIQFRIO	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	X _{PX,WF7}	X _{TOL,TOLUENQ}
Wegstein	0,001	0,182	15683,21	150,12	0,9967	0,9158
Wegstein	0,001	0,190	15684,97	148,99	0,9967	0,9199
Wegstein	0,001	0,198	15685,69	147,87	0,9967	0,9246
Wegstein	0,001	0,205	15686,68	146,87	0,9966	0,9257
Wegstein	0,001	0,213	15687,18	145,78	0,9966	0,9356
Wegstein	0,001	0,221	15688,51	144,65	0,9966	0,9392
Wegstein	0,001	0,229	15690,15	143,50	0,9966	0,9418
Wegstein	0,001	0,237	15691,15	142,38	0,9965	0,9471
Wegstein	0,001	0,244	15693,04	141,34	0,9965	0,9481
Wegstein	0,001	0,252	15693,10	140,25	0,9965	0,9551
Wegstein	0,0001	0,260	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,001	0,268	15695,54	137,95	0,9964	0,9614
Wegstein	0,001	0,276	15696,44	136,81	0,9963	0,9653
Wegstein	0,001	0,283	15698,38	135,80	0,9963	0,9669
Wegstein	0,001	0,291	15698,54	134,63	0,9962	0,9701
Wegstein	0,001	0,299	15699,54	133,45	0,9962	0,9717
Wegstein	0,001	0,307	15700,75	132,27	0,9961	0,9727
Wegstein	0,001	0,315	15701,98	131,08	0,9960	0,9735
Wegstein	0,001	0,322	15702,97	130,04	0,9960	0,9742
Wegstein	0,001	0,330	15704,19	128,86	0,9959	0,9746
Wegstein	0,001	0,338	15705,37	127,67	0,9958	0,9747

Tabela G.15 – Resultados da análise de sensibilidade para a %Vaporizado_{E306}

Método	Tolerância	%Vaporizado _{E306}	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	X _{PX,WF7}	X _{TOL,TOLUENQ}
Wegstein	0,001	0,1745	15733,50	99,53	0,9940	0,9726
Wegstein	0,001	0,1845	15729,57	103,51	0,9943	0,9734
Wegstein	0,001	0,1945	15725,60	107,49	0,9945	0,9739
Wegstein	0,001	0,2045	15721,63	111,47	0,9948	0,9744
Wegstein	0,001	0,2145	15717,66	115,44	0,9950	0,9751
Wegstein	0,001	0,2245	15713,70	119,41	0,9953	0,9754
Wegstein	0,001	0,2345	15709,72	123,38	0,9955	0,9751
Wegstein	0,001	0,2445	15705,71	127,35	0,9958	0,9750
Wegstein	0,001	0,2545	15701,71	131,32	0,9960	0,9733
Wegstein	0,001	0,2645	15697,73	135,26	0,9963	0,9693
Wegstein	0,0001	0,2745	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,001	0,2845	15689,94	142,90	0,9965	0,9452
Wegstein	0,001	0,2945	15686,40	146,69	0,9966	0,9310
Wegstein	0,001	0,3045	15682,64	150,43	0,9967	0,9148
Wegstein	0,001	0,3145	15678,91	154,16	0,9968	0,8980
Wegstein	0,001	0,3245	15675,20	157,87	0,9968	0,8813
Wegstein	0,001	0,3345	15671,56	161,58	0,9968	0,8640
Wegstein	0,001	0,3445	15666,74	165,30	0,9969	0,8491
Wegstein	0,001	0,3545	15664,32	168,94	0,9969	0,8289
Wegstein	0,001	0,3645	15660,41	172,62	0,9969	0,8126
Wegstein	0,001	0,3745	15657,58	176,34	0,9969	0,7987

Tabela G.16 – Resultados da análise de sensibilidade para a $T_{S, E306}$

Método	Tolerância	$T_{S, E306}$ (°C)	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	$X_{PX,WF7}$	$X_{TOL,TOLUENQ}$
Wegstein	0,001	154	15718,48	114,58	0,9950	0,9750
Wegstein	0,001	155	15715,99	117,03	0,9951	0,9751
Wegstein	0,001	156	15713,66	119,48	0,9953	0,9751
Wegstein	0,001	157	15711,17	121,94	0,9955	0,9753
Wegstein	0,001	158	15708,66	124,40	0,9956	0,9755
Wegstein	0,001	159	15706,22	126,86	0,9958	0,9748
Wegstein	0,001	160	15703,73	129,33	0,9959	0,9747
Wegstein	0,001	161	15701,24	131,80	0,9961	0,9734
Wegstein	0,001	162	15698,83	134,27	0,9962	0,9710
Wegstein	0,001	163	15696,55	136,71	0,9963	0,9659
Wegstein	0,0001	164	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,001	165	15692,17	141,48	0,9965	0,9490
Wegstein	0,001	166	15689,88	143,87	0,9966	0,9410
Wegstein	0,001	167	15687,16	146,25	0,9966	0,9316
Wegstein	0,001	168	15686,43	148,61	0,9967	0,9210
Wegstein	0,001	169	15684,96	150,97	0,9967	0,9097
Wegstein	0,001	170	15681,01	153,34	0,9968	0,9003
Wegstein	0,001	171	15679,07	155,70	0,9968	0,8895
Wegstein	0,001	172	15676,13	158,07	0,9968	0,8790
Wegstein	0,001	173	15673,50	160,42	0,9968	0,8683
Wegstein	0,001	174	15670,31	162,7915	0,9969	0,8578

Tabela G.17 – Resultados da análise de sensibilidade para a ΔT_{E307}

Método	Tolerância	ΔT_{E307} (°C)	WF7 (kg.h ⁻¹)	TOLUENQ (kg.h ⁻¹)	$X_{PX,WF7}$	$X_{TOL,TOLUENQ}$
Wegstein	0,0001	13	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,0001	14	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,0001	15	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,0001	16	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,0001	17	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,0001	18	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,0001	19	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,0001	20	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,0001	21	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,0001	22	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,0001	23	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,0001	24	15693,95	139,12	0,9964	0,9593
Wegstein	0,001	25	15723,29	109,76	0,9947	0,9742
Wegstein	0,001	26	15723,30	109,76	0,9947	0,9743
Broyden	0,001	26,4	15723,28	109,76	0,9947	0,9743

H – Exemplo de cálculo do planeamento experimental

Planeamento Plackett Burman:

Este método de “crivagem” foi aplicado para avaliar quais as variáveis que afectam uma dada resposta.

Para efeito exemplificativo utiliza-se o plano efectuado à coluna T-0303, plano 1, sendo a resposta o caudal diário de p-dieltilbenzeno removido pela base da coluna, em ton.dia⁻¹.

Primeiramente, seleccionam-se as variáveis a estudar, para discriminar o intervalo de cada uma a analisar. Deste modo vem a seguinte tabela com as variáveis discriminadas bem como as suas gamas de trabalho.

Tabela H.1 – Intervalo das variáveis T_{F3} , T_{COND3} , %W3 e Q_{H301} para o plano da coluna T-0303

Variável	T_{F3} (°C)	T_{COND3} (°C)	%W3	Q_{H301} (kcal.h ⁻¹)
Intervalo	183-194	102-122	0,015989-0,037309	14721330-14723330

Sabendo que cada uma das variáveis assume apenas dois níveis, inicia-se a codificação dos factores, de modo a atribuir ao nível mais elevado o valor de +1 e ao nível menos elevado o valor -1. Esta codificação realiza-se empregando a expressão (1.5), sendo a seguinte:

$$x_i = \frac{X_i - \bar{X}}{\Delta X / 2},$$

Onde:

x_i – Valor do factor após codificação;

X_i – Valor do factor expresso em unidades de medição correntes;

$\bar{X}, \Delta X$ – média e amplitude dos valores de X para os dois níveis considerados, expressa em unidades de medição correntes;

Exemplificando para a variável T_{F3} , vem:

$$x_1 = \frac{183 - 188,5}{11/2} = -1$$

O mesmo se aplica para o nível +1, para o qual o X_i seria 194°C ao invés de 183. Em suma apresenta-se de seguida a nomenclatura utilizada para cada variável, para a posterior elaboração do plano.

Tabela H.2 – Nomenclatura aplicada a T_{F3} , T_{COND3} , %W3 e Q_{H301} para o plano da coluna T-0303

Variável	T_{F3} (°C)	T_{COND3} (°C)	%W3	Q_{H301} (kcal.h ⁻¹)
Nomenclatura	x_1	x_2	x_3	x_4

Após ter todas as variáveis codificadas, constrói-se uma matriz, tendo em conta que o plano seleccionado foi um de 8 ensaios, visto que se possui 4 variáveis. Neste tipo de método o plano, por exemplo, com 8 ensaios apenas pode contemplar no máximo 7

factores, e deve-se incluir factores fictícios no mesmo. No presente caso efectuou-se um plano de N=8 (número de ensaios) com 3 factores fictícios representados de x_6 e x_7 .

Na construção da matriz, os sinais na primeira linha, que correspondem ao primeiro ensaio, devem ser “+ + + - + - -”, e os das restantes linhas são obtidos deslocando os da linha anterior uma coluna para a direita, exceptuando a última linha, onde todos os sinais devem ser “-“. A matriz para a coluna T-0303, com a resposta referida anteriormente, é a seguinte:

Tabela H.3 – Matriz do plano de Plackett Burman aplicado à coluna T-0303 com 7 factores codificados

Ensaio	Resposta	x_1	x_2	x_3	x_4	(x_5)	(x_6)	(x_7)
1	2961,947	1	1	1	-1	1	-1	-1
2	2925,737	-1	1	1	1	-1	1	-1
3	2925,697	-1	-1	1	1	1	-1	1
4	2962,008	1	-1	-1	1	1	1	-1
5	2961,994	-1	1	-1	-1	1	1	1
6	2961,957	1	-1	1	-1	-1	1	1
7	2962,023	1	1	-1	1	-1	-1	1
8	2962,005	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

Elaborada a matriz e completando com a resposta em causa, calcula-se a interacção (Σ_i) e o efeito (E_i) de cada factor. A interacção é o somatório do produto entre o nível do factor e a resposta obtida nesse nível para os ensaios do respectivo plano. Para o factor x_1 , a interacção é a seguinte:

$$\begin{aligned} \Sigma_1 &= (+1) \times 2961,947 + (-1) \times 2925,737 + (-1) \times 2925,697 + (+1) \times 2962,008 + \\ &+ (-1) \times 2961,994 + (+1) \times 2961,957 + (+1) \times 2962,023 + (-1) \times 2962,005 = \\ &= 75,503 \end{aligned}$$

O efeito de um factor não é mais do que a razão entre a interacção, anteriormente calculada para o factor x_1 , e o número de sinais “+” dessa mesma coluna. Como o número de sinais “+” é equivalente a 4 o efeito é de 18,126.

No sentido de eliminar os efeitos sem significado estatístico, procede-se a um teste t de student, comparando o valor de t_{cal} com o t, retirado das tabelas de estatística, para um intervalo de confiança de 95% e dois graus de liberdade (equivale ao número de factores fictícios). Contudo para calcular o t para cada factor, necessita-se da variância do erro experimental V_ε , e esta é determinada pela expressão (1.7), já apresentada, sendo:

$$V_\varepsilon = \frac{\sum_{f=1}^{n_f} E^2 f}{n_f},$$

Onde:

E_f – Efeito do factor fictício;

n_f – Número de factores fictícios

Para melhor compreensão, expõem-se para cada factor os efeitos respectivos, na Tabela H.4.

Tabela H.4 – Efeitos dos factores do plano efectuado à coluna T-0303, sobre o caudal de dessorvente removido na base da coluna

	x_1	x_2	x_3	x_4	(x_5)	(x_6)	(x_7)
Σ_i	72,503	0,035	-72,691	-72,439	-0,077	0,024	-0,025
Efeito	18,126	0,009	-18,173	-18,110	-0,019	0,006	-0,006

Para uma comparação dos efeitos dos factores sobre a dada resposta, é frequente elaborar gráficos dos efeitos em ordem aos respectivos factores.

De seguida, e lembrando que os factores fictícios são o (x_5) , (x_6) e o (x_7) , a variância do erro experimental é determinada e equivale a 0,00015. Este cálculo resume-se à utilização da expressão anterior, como de seguida exemplificado:

$$V_{\epsilon} = \frac{(-0,019)^2 + (0,006)^2 + (-0,006)^2}{3} = 0,00015$$

A etapa final do método é a realização do teste estatístico, com o t de student. Para tal, o t_{cal} determina-se da seguinte forma:

$$t_{cal i} = \frac{E_i}{\sqrt{V_{\epsilon}}}$$

Exemplificando para o factor x_1 , o $t_{cal 1}$, equivale a:

$$t_{cal 1} = \frac{18,126}{\sqrt{0,00015}} = 1476,770$$

Este cálculo foi efectuado para todos os factores e, na Tabela H.5 apresentam-se os valores de $t_{calculado}$ para cada um dos factores, à excepção dos fictícios.

Tabela H.5 – Valores de $t_{calculado}$ para os factores do plano efectuado à coluna T-0303

Factor	x_1	x_2	x_3	x_4
t_{cal}	1476,770	0,713	-1480,611	-1475,461

Com um intervalo de confiança de 95% e com três graus de liberdade, vem da tabela de t-student um valor de 3,182. De seguida compara-se cada valor de $t_{calculado}$ com o anterior. Como apenas o factor x_2 apresenta um valor inferior a 3,182 constata-se que é o factor não significativo na remoção de dessorvente. Os restantes factores são significantes, para um intervalo de confiança de 95% ou um nível de probabilidade de 0,05.

Bibliografia consultada:

Lopes C. M. M. J., "Planeamento experimental", Sebenta de matemática aplicada à engenharia química, 2004, ISEP.

Planeamento factorial completo 2^k :

O planeamento factorial completo foi auxiliado pelo Minitab15. Deste modo neste exemplo apenas se evidenciam os gráficos relativos à validação do modelo, gráficos residuais e o método de optimização disponível na dada ferramenta computacional.

Deste modo esta secção foi separada em duas partes, na parte 1 demonstram-se os gráficos residuais para o plano 1 e na parte 2 descreve-se o método de optimização do Minitab15.

1. Validação do modelo

Para todos os planos efectuados, se recorreu à elaboração dos gráficos dos resíduos de modo a validar o modelo aplicado. Todos os planos são válidos e portanto todas as

conclusões retiradas ao longo do trabalho são autênticas. Para efeito exemplificativo apenas se apresentam os gráficos residuais para o plano 1.

Na Figura H.1 visualizam-se os quatro gráficos residuais possíveis de se realizar no Minitab15.

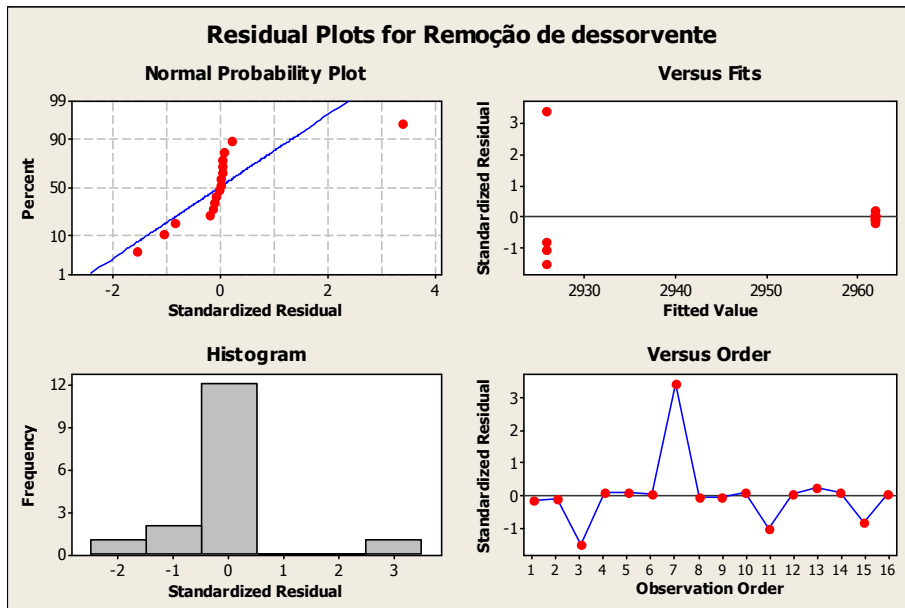


Figura H.1 – Gráficos residuais para o plano 2 efectuado à coluna T-0303, onde a resposta é o caudal de dessorvente no produto de base da coluna

Estes gráficos presentes na figura anterior, traçaram-se após a selecção das interacções e efeitos significantes sobre a resposta, de modo a verificar se a sua influência era efectivamente válida para o modelo aplicado.

Tendo em conta o gráfico da probabilidade normal, verifica-se que os pontos tendem sobre a linha de probabilidade, logo são normalmente distribuídos o que permite afirmar que o modelo é válido.

O histograma da frequência em ordem ao resíduo *standard*, apesar de não possuir uma forma de sino certa, pode-se dizer que é normalmente distribuído, contudo com menos de 50 ensaios deve-se utilizar o gráfico de probabilidade normal em detrimento deste.

Para verificar se a ordem dos efeitos admitidos influencia os resultados, e no caso de uma experiência com ensaios não aleatórios, o gráfico relativo aos resíduos em função da ordem de observação é o indicado. Deste constata-se que os resíduos estão aleatoriamente perto do zero, logo não existe uma evidência de que os termos adoptados como não significantes estão errados.

Um outro gráfico residual presente na figura anterior é do resíduo em função dos valores ajustados, onde se verifica que os resíduos estão dispersos sobre o zero.

Deste modo, pode-se afirmar que o plano 1 é válido perante os efeitos e interacções considerados de significantes sobre a remoção de dessorvente na base da coluna T0303.

2. Método de optimização do Minitab15

Como já referido, utilizou-se a optimização no Minitab15 pelo *Response Optimizer*.

Este programa permite determinar o óptimo global, que é o melhor de todas as soluções óptimas locais. A solução óptima global não é mais do que a melhor combinação dos níveis dos factores para alcançar as devidas respostas.

Dado que para o plano 1 se optimizou a remoção, necessita-se apenas de definir o mínimo possível e qual o valor pretendido para optimizar. O método de procura é o gradiente reduzido, e apoia-se sobre uma função designada de *desirability*.

Quanto mais perto se situar do valor pretendido o seu valor se aproxima da unidade e quanto menor, mais perto de zero se situa. O valor obtido desta função permite averiguar se o óptimo alcançado é fidedigno.

Em todos os casos de optimização efectuados a função possuiu valores superiores a 0,7, e foram admitidos como fiáveis.

No presente caso, como se pretende maximizar a remoção de dessorvente a função *desirability*, d , tem a forma presente na Figura H.2.

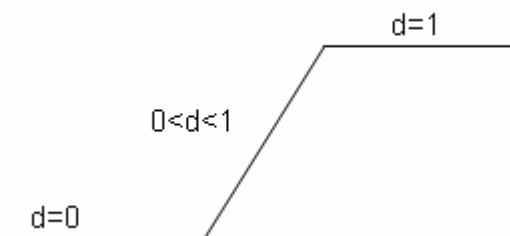


Figura H.2 – Formato da função *desirability*, para o caso de uma maximização.

I – Exemplo de cálculo diâmetro de coluna de destilação

O diâmetro da coluna é geralmente determinado para que a velocidade do vapor seja entre 60 e 80% da velocidade de inundação, v_F .

Para determinar a velocidade de inundação deve-se primeiramente calcular o valor de Ψ pela expressão (I.1), onde L e G são os caudais mássicos de líquido e vapor no ponto da coluna considerado. O ρ_L e o ρ_G correspondem à massa volúmica das correntes de líquido e gás num dado ponto da coluna a considerar.

$$\Psi = \frac{L}{G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,5} \quad (I.1)$$

O resultado da expressão (I.1) permite, mediante um diagrama que relaciona os limites de inundação para uma dada coluna, quantificar a velocidade de inundação, v_F .

O diagrama anteriormente referido difere para o tipo de coluna, e no caso de colunas de pratos necessita-se ainda do espaçamento entre eles e no caso de uma coluna de enchimento o tipo de enchimento é essencial. As unidades das variáveis presentes em (I.1) diferem quanto ao diagrama disponível.

Geralmente do diagrama discutido retira-se um factor, que designa-se de A, e é representado por uma equação, como na expressão (I.2).

$$A = v_F \times \left(\frac{20}{\sigma} \right)^{0,2} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G} \right)^{0,5} \quad (I.2)$$

A expressão anterior poderá variar mediante a referência consultada. Após determinar a velocidade de inundação, admite-se que a velocidade do gás é 80% da anterior (Peters *et al*, 2003).

Determinada a velocidade do gás, em $m.s^{-1}$, converte-se para velocidade superficial do gás, G' , através da densidade do gás, ρ_G , em $kg.m^3$. A conversão a realizar é a presente na expressão (I.3).

$$G' = v_{op} \times \rho_G \quad (I.3)$$

Seguidamente a área da secção recta é determinada pela razão entre o caudal de gás e a velocidade superficial do gás, de acordo com a expressão (I.4).

$$A_T = \frac{G}{G'} \quad (I.4)$$

À área anterior deve-se estabelecer uma margem de aproximadamente 12%, de acordo com Douglas, para os distribuidores.

Por fim o diâmetro determina-se recorrendo à expressão (I.5).

$$D = \left(\frac{4A_T}{\pi} \right)^{0,5} \quad (I.5)$$

Esta é a típica formulação aquando a determinação do diâmetro de uma coluna.

Exemplificando para a coluna T-0303, para o ensaio 1C, do AspenPlus retiram-se os caudais mássicos de gás, G, e de líquido, L, para uma mesma zona da coluna. Note-se que

esta coluna é de refluxo total e portanto as propriedades do líquido no topo da coluna foram assumidas como as do produto de saída no 5º prato.

Na posterior tabela, expõem-se os valores de caudais mássicos para o topo da coluna T0303, e as massas volúmicas respectivas.

Tabela I.1 – Valores de caudal e densidade do líquido e gás no topo da coluna T-0303

Parâmetro	Topo coluna
L (kg.h ⁻¹)	216746,779
G (kg.h ⁻¹)	180610,894
ρ _L (kg.m ⁻³)	724,82
ρ _G (kg.m ⁻³)	4,68

Determinou-se o factor Ψ para o topo da coluna e corresponde a 0,0964.

Assumindo um espaçamento de 0,61m, do diagrama consultado do Douglas, retira-se o valor A, da expressão (I.2), e este equivale a 0,344ft.s⁻¹.

A correcção da tensão superficial foi admitida tendo em conta que corresponde a 15dyn.cm⁻¹, de acordo com os resultados do AspenPlus.

Deste modo, substituindo os valores da tensão, da densidade do líquido e do gás e o valor de A na expressão (I.2), vem:

$$v_F = \left(\frac{15}{20}\right)^{0,2} \left(\frac{4,68}{724,82 - 4,68}\right)^{-0,5} \times 0,344 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow v_F = 4,03\text{ft.s}^{-1}$$

Deste modo, para as condições assumidas no topo da coluna a velocidade de inundação equivale a 1,405m.s⁻¹, e admitindo que a velocidade de vapor, v_{nF}, é 80% da velocidade de inundação, o valor de v_{nF} é de 0,984m.s⁻¹. A velocidade superficial do gás equivale a 16572,884kg.(m⁻².h⁻¹).

Seguidamente a área da secção recta é determinada:

$$A_T = \frac{180610,894}{16572,884} = 10,89\text{m}^2$$

Admitindo uma margem de 12%, a área da secção recta corresponde a 12,38m². Utilizando este valor para o cálculo do diâmetro vem:

$$D = \left(\frac{4 \times 12,38}{\pi}\right)^{0,5} = 3,97\text{m} \cong 4\text{m}$$

Este cálculo foi efectuado à situação actual da coluna T-0303 e averiguou-se que o diâmetro actual também é de 4m, logo não existe alteração na dada coluna.

No caso da coluna T-0307, o diâmetro é retirado do AspenPlus dado que se especifica as alturas e tipos de enchimento, e este não varia nas situações optimizadas.

Bibliografia consultada:

Douglas, M. J., "Conceptual Design of Chemical Processes", McGraw-Hill, 1988, Parte IV, pag.453, Figura A.3-2.