

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Mestrado em Engenharia Química

Ramo Optimização Energética na Indústria Química

Reconfiguração das Colunas de Separação de Xilenos

Venília Sousa Craveiro

Dezembro de 2009

Orientadores: Dr^o Luís Manuel Silva

Eng^a Maria do Ceú Pereira

Co-orientador: Eng^a Ana Rita Marques

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à Eng^a Ana Rita Marques e à Eng^a Maria do Céu Pereira por tornarem possível a realização desta tese, pela atenção e disponibilidade oferecidas.

Ao Eng^o Luís Silva por todo o apoio, pela ajuda e pelas dicas que revelaram ser indispensáveis na realização deste trabalho, e um muito obrigada pelas longas horas de dúvidas e correcções.

Ao Eng^o Carlos Reis pelos esclarecimentos preciosos e ao Eng^o Christopher Sá pelo seu espírito de incentivo e motivação ao longo do trabalho.

Por fim, e não menos importante, ao meus pais, à Célia e ao Bruno pelo apoio incondicional, sem eles nada seria possível.

Resumo

A procura de novas configurações que originem processos mais simples, com menos manutenção e com menores consumos energéticos, torna-se, nos dias de hoje, uma preocupação das indústrias mundiais. O principal objectivo deste trabalho consiste em encontrar uma alternativa viável à configuração existente das colunas de xilenos, no complexo aromático da Refinaria de Matosinhos-Leça da Galp Energia.

As colunas de separação de xilenos possíveis de reconfigurar são três: a T-0103, a T-0471 e a T-0472. A coluna T-0103 situa-se na unidade da pré-destilação e separa os compostos C_8 dos C_9+ . As colunas T-0471 e T-0472 pertencem à unidade de fraccionamento dos xileno; a T-0471 é caracterizada pela corrente de topo rica numa mistura de xilenos, que alimenta a unidade de separação de para-xileno, e corrente de fundo alimenta a coluna T-0472, onde se separa o orto-xileno dos C_9+ .

Um conhecimento profundo dos processos de destilação e das configurações das colunas são elementos fundamentais para a avaliação das reconfigurações propostas. Neste trabalho utilizou-se o simulador Aspen Plus 2006, quer nas simulações das condições reais, testando-se assim a capacidade deste em recriar a realidade, quer nas simulações das configurações alternativas. O trabalho finaliza com uma análise económica dos custos fixos da instalação para a hipótese de configuração proposta, e ainda com algumas sugestões de implementação.

Conclui-se que a hipótese de reconfiguração mais viável consiste num processo de separação de xilenos que iniciar-se-á com a coluna de destilação T-0471, separando pelo corte lateral uma corrente rica em xilenos que segue para as unidades Parex e Isomar, e pelo fundo uma corrente com orto-xileno e C_9+ . Esta corrente de fundo da coluna T-0471 alimentará a coluna T-0103, que tem como objectivo a remoção de uma corrente composta somente por orto-xileno. Actualmente esta destilação é executada pela coluna T-0472, mas esta apresenta dimensões físicas impossíveis de separar com eficácia a nova corrente de alimentação, assim sendo foi eliminada na reconfiguração proposta.

Esta reconfiguração origina uma redução económica, porque se elimina a fornalha H-0402 e se reduz o número de bombas no circuito. Na factura anual da fábrica são eliminados 50k€ relativos à energia eléctrica das bombas e 1,4M€ relativos à redução do combustível.

Abstract

Searches for new configurations that originate simple processes, with less maintenance and less energetic costs, become nowadays a major concern of all global industries.

The main goal of this work was to find a viable alternative to configure xylene columns, in aromatic complex of the Refinaria de Matosinhos-Leça of Galp Energia.

Three Xylene columns reconfiguration are possible: T-0103, T-0471 and T-0472. The first one is situated in pre-distillation unit and separates C_8 compounds from C_9+ compounds. The second and third belong to xylene unit. Column T-0471 is characterized by a top flow rich in a mixture of xylene, which feeds the separation unit of para-xylene. This column T-0471 has a bottom flow that feeds third tower which splits ortho-xylene from C_9+ compounds. In this work the program used for simulation of real conditions was Aspen Plus 2006, testing of re-enacting real circumstances and alternative configurations. Finishing this work figures an economic analysis for fixed costs of installation according to configuration hypotheses proposal, and a few suggestions for implementation.

In all reconfigurations, best operation conditions were chosen in order to obtain the finest final results. Thus, it is concluded that the most viable hypothesis consists on deleting the column T-0472. The process of separating xylenes will start with column T-0471, separating a mixture of xylenes through a side stream that follows to Parex and Isomar units, and a bottom stream with ortho-xylene and C_9+ . This bottom stream feeds column T-0103 to separate a stream with only ortho-xylene. Initially, this distillation was performed by T-0472 column, but physical dimensions make it impossible to separate current proposal.

In conclusion, separations made today by three distillation columns can be performed successfully using only two, T-0471 and T-0103. This leads to an economic saving because furnace H-0402 can be eliminated and is possible to reduce the number of pumps in the circuit.

Índice

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Complexo Aromático	1
1.1.2 Descrição do Processo	4
1.1.3 Unidades Principais da Fábrica dos Aromáticos	6
1.1.4 Unidades Parex e Isomar	7
1.1.5 Consumo de Para-xileno	11
1.2 Destilação	12
1.2.1 Colunas de Pratos	13
1.2.2 Colunas de Enchimento	16
1.3 Objectivos do Trabalho	19
1.4 Estrutura do Trabalho	20
2 SIMULAÇÃO	21
2.1 Simulador	21
2.1.1 Tipo de coluna	22
2.1.2 Modelos e Métodos	23
2.1.3 Condição de Inundação	27
2.2 Modelização das colunas da Fábrica de Aromáticos	30
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1 Simulação das Condições Reais	35
3.2 Reconfigurações	46
3.2.1 Hipótese 1.1	47
3.2.2 Hipótese 1.2	52
3.2.3 Hipótese 1.3	54
3.2.4 Hipótese 2	57
3.3 Análise Económica	59
4 CONCLUSÕES e SUGESTÕES para Implementação Futura	63
Referências Bibliográficas	65
ANEXOS	67
Anexo A	67
Anexo B	80
Anexo C	90
Anexo D	94
Anexo E	96

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Consumo mundial de Benzeno.....	1
Figura 1.2 – Consumo mundial de Xilenos.....	2
Figura 1.3 – Configuração de um complexo aromático moderno.....	3
Figura 1.4 – Representação esquemática da Fábrica dos Aromáticos da Refinaria de Matosinhos.....	5
Figura 1.5 – Isomerização de xilenos.....	9
Figura 1.6 – Dealquilação do etilbenzeno.....	9
Figura 1.7 – Isomerização do etilbenzeno.....	9
Figura 1.8 – Ciclo típico Parex-Isomar.....	10
Figura 1.9 – Procura, produção e utilização mundial de para-xileno.....	11
Figura 1.10 – Preços de para-xileno e de nafta nos anos de 1990 até 2010.....	11
Figura 1.11 – Representação esquemática de uma coluna de pratos.....	13
Figura 1.12 – Condições operacionais de pratos.....	15
Figura 1.13 – Representação real de um prato Koch Flexitray (a). Representação de um tipo de cápsula utilizada neste prato (b).....	16
Figura 1.14 – Representação esquemática de uma coluna mista.....	17
Figura 1.15 – Representação de um enchimento Mellapak.....	19
Figura 2.1 – Diagrama de fluxos para o RadFrac.....	22
Figura 2.2 – Diagrama guia para escolha do método a utilizar.....	25
Figura 2.3 – Representação gráfica da relação entre eficiência e factor de inundação.....	28
Figura 2.4 – Representação gráfica do factor F em função da AEPT.....	30
Figura 2.5 – Representação simplificada das colunas T-0103, T-0471 e T-0472.....	34
Figura 3.1 – Representação esquemática da coluna T-0103 no simulador.....	35
Figura 3.2 – Fracções mássicas reais e obtidas pelo simulador no topo da coluna T-0103.....	36
Figura 3.3 – Representação gráfica do factor de inundação em função da razão de <i>boilup</i> para a coluna T-0103.....	37
Figura 3.4 – Representação gráfica da eficiência em cada andar da coluna T-0103.....	38

Figura 3.5 – Representação esquemática da coluna T-0471 no simulador.....	38
Figura 3.6 – Fracções reais e do simulador da corrente de topo da coluna T-0471.....	39
Figura 3.7 – Fracções reais e do simulador da corrente lateral da coluna T-0471.....	40
Figura 3.8 – Fracções reais e do simulador da corrente de fundo da coluna T-0471.....	41
Figura 3.9 – Representação gráfica do factor e da capacidade de inundação em função da razão de <i>boilup</i> na coluna T-0471.....	41
Figura 3.10 – Representação esquemática da eficiência em cada prato da coluna T- 0471.	42
Figura 3.11 – Representação gráfica da variação da altura equivalente dos pratos teóricos com o andar, para a coluna T-0471.....	42
Figura 3.12 – Representação esquemática da coluna T-0472 no simulador.....	43
Figura 3.13 – Fracções reais e do simulador da corrente de topo da coluna T-0472.....	44
Figura 3.14 – Fracções reais e do simulador da corrente de fundo da coluna T-0472.....	44
Figura 3.15 – Representação gráfica da capacidade de inundação da coluna T-0472 em função da razão de <i>boilup</i>	45
Figura 3.16 – Representação gráfica da altura equivalente ao prato teórico em cada andar da coluna T-0472.	45
Figura 3.17 – Representação esquemática das hipóteses de reconfiguração simuladas.	46
Figura 3.18 – Representação esquemática da hipótese 1.1.....	48
Figura 3.19 – Composição da corrente de alimentação à coluna T-0471, na hipótese 1.1...	48
Figura 3.20 – Composição da corrente do corte lateral da coluna T-0471, na hipótese 1.1.	49
Figura 3.21 – Composição da corrente de fundo da coluna T-0471, na hipótese 1.1.	50
Figura 3.22 – Representação gráfica do factor e da capacidade de inundação em função da razão de <i>boilup</i> para a hipótese1.1.	50
Figura 3.23 – Representação gráfica da eficiência em cada andar da coluna T-0471, na hipótese 1.1.....	51
Figura 3.24 – Representação gráfica da AEPT para cada andar da coluna T-0471, na hipótese 1.1.....	51
Figura 3.25 – Composição da corrente de destilado da coluna T-0472, na hipótese 1.2.....	52
Figura 3.26 – Composição da corrente de fundo da coluna T-0472, na hipótese 1.2.	53
Figura 3.27 – Representação gráfica da capacidade de inundação em função da razão de <i>boilup</i> , na hipótese1.2.	53

Figura 3.28 – Representação esquemática da hipótese 1.3.....	54
Figura 3.29 – Composição da corrente de destilado da coluna T-0103, na hipótese 1.3.....	55
Figura 3.30 – Composição da corrente de fundo da coluna T-0103, na hipótese 1.3.	55
Figura 3.31 – Representação gráfica do factor de inundação em função da razão de <i>boilup</i> , na hipótese 1.3.	56
Figura 3.32 – Representação gráfica de eficiência em cada andar da coluna T-0103, na hipótese 1.3.....	56
Figura 3.33 – Composição da corrente de alimentação à coluna T-0103, na hipótese 2.....	57
Figura 3.34 – Composição da corrente de topo da coluna T-0103, na hipótese 2.	58
Figura 3.35 – Composição da corrente de fundo da coluna T-0103, na hipótese 2.	58
Figura 3.36 – Representação gráfica do factor de inundação em função da razão de <i>boilup</i> para a coluna T-0103, na hipótese 2.....	59
Figura 3.37 – Representação esquemática das bombas principais do complexo aromático.....	60
Figura 3.38 – Representação esquemática das bombas utilizadas na hipótese 1.3.....	60
Figura 3.39 – Representação gráfica dos custos anuais da bombas P-0106 e P-0107.....	61
Figura A.1 – Perfis dos caudais de líquido e de vapor no interior da coluna T-0103.....	69
Figura A.2 – Perfil de temperaturas na coluna T-0103.	69
Figura A.3 – Perfil de pressões na coluna T-0103.....	69
Figura A.4 – Fracções mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0103.....	70
Figura A.5 – Fracções mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0103.....	70
Figura A.6 – Representação gráfica do factor de inundação em cada andar da coluna T-0103.....	70
Figura A.7 – Perfis dos caudais de líquido e de vapor no interior da coluna T-0471.....	73
Figura A.8 – Perfil de temperaturas na coluna T-0471.	73
Figura A.9 – Perfil da pressões na coluna T-0471.....	73
Figura A.10 – Fracções mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0471.....	74
Figura A.11 – Fracções mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0471.....	74
Figura A.12 – Representação gráfica do factor de inundação em cada andar da coluna T-0471.....	75
Figura A.13 – Representação gráfica da capacidade de inundação em cada andar da coluna T-0471.	75

Figura A.14 – Perfis dos caudais de líquido e de vapor no interior da coluna T-0472.....	77
Figura A.15 – Perfil de temperaturas na coluna T-0472.	78
Figura A.16 – Perfil da pressões na coluna T-0472.....	78
Figura A.17 – Fracções mássicas dos componentes ao longo da coluna T-0472.....	78
Figura A.18 – Fracções mássicas dos componentes ao longo da coluna T-0472.....	79
Figura A.19 – Representação gráfica da capacidade em cada andar da coluna T-0472.....	79
Figura B.1 – Perfis de caudal de líquido e de vapor no interior da coluna T-0471, na hipótese 1.1.....	81
Figura B.2 – Perfil de temperaturas na coluna T-0471, na hipótese 1.1.....	81
Figura B.3 – Perfil de pressões na coluna T-0471, na hipótese 1.1.	81
Figura B.4 – Fracções mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0471, na hipótese 1.1.....	82
Figura B.5 – Fracções mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0471, na hipótese 1.1.....	82
Figura B.6 – Representação gráfica do factor de inundação em cada andar da coluna T-0471, na hipótese 1.1.	82
Figura B.7 – Representação gráfica da capacidade de inundação em cada andar da coluna T-0471, na hipótese 1.1.....	83
Figura B.8 – Perfis dos caudais de líquido e de vapor no interior da coluna T-0472, na hipótese 1.2.....	84
Figura B.9 – Perfil de temperaturas da coluna T-0472, na hipótese 1.2.....	85
Figura B.10 – Fracções mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0472, na hipótese 1.2.....	85
Figura B.11 – Fracções mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0472, na hipótese 1.2.....	85
Figura B.12 – Representação gráfica da capacidade de inundação em cada andar da coluna T-0472, na hipótese 1.2.....	86
Figura B.13 – Representação gráfica da altura equivalente do prato teórico ao longo da coluna T-0472, na hipótese 1.2.....	86
Figura B.14 – Perfis dos caudais de líquido e de vapor no interior da coluna T-0103, na hipótese 1.3.....	87
Figura B.15 – Perfil de temperaturas na coluna T-0103, na hipótese 1.3.....	88
Figura B.16 – Perfil de pressões na coluna T-0103, na hipótese 1.3.	88

Figura B.17 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0103, na hipótese 1.3.....	88
Figura B.18 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0103, na hipótese 1.3.....	89
Figura B.19 – Representação gráfica do factor de inundação em cada andar da coluna T-0103, na hipótese 1.3.	89
Figura C.1 – Perfis dos caudais de líquido e de vapor no interior da coluna T-0103, na hipótese 2.....	91
Figura C.2 – Perfil de temperaturas na coluna T-103, na hipótese 2.	91
Figura C.3 – Perfil de pressões na coluna T-103, na hipótese 2.....	91
Figura C.4 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0103, na hipótese 2.....	92
Figura C.5 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0103, na hipótese 2.....	92
Figura C.6 – Representação esquemática do factor de inundação em cada andar da coluna T-103, na hipótese 2.....	93
Figura D.1 – Diagrama de fases da corrente de fundo da coluna T-0102.....	94
Figura D.2 – Diagrama de fases da corrente de topo da coluna T-0103.....	94
Figura D.3 – Diagrama de fases da corrente de fundo da coluna T-0401.....	95
Figura D.4 – Diagrama de fases da corrente do corte lateral da coluna T-0471.....	95
Figura D.5 – Diagrama de fases da corrente de alimentação da coluna T-0472.....	95

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Especificações da matéria-prima à unidade Parex.....	8
Tabela 1.2 – Especificações da matéria-prima da unidade Isomar.....	10
Tabela 2.1 – Nomenclatura de correntes.....	31
Tabela 2.2 – Composições mássicas reais das correntes.....	32
Tabela 2.3 – Condições operatórias das correntes.....	32
Tabela 2.4 – Especificações técnicas das colunas de destilação.....	33
Tabela 3.1 – Valores das utilidades e do custo do combustível para todas as fornalhas na situação actual.	61

Tabela 3.2 – Valores das utilidades e do custo do combustível para as fornalhas presentes na hipótese 1.3.....	62
Tabela A.1 – Valores reais da coluna T-0103.....	67
Tabela A.2 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0103 na simulação das condições reais.	68
Tabela A.3 – Sumário da coluna T-0103.	71
Tabela A.4 – Valores reais de todas da coluna T-0471.....	72
Tabela A.5 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0471 na simulação dos condições reais.	72
Tabela A.6 – Sumário da coluna T-0471.	76
Tabela A.7 – Valores reais da coluna T-0472.....	76
Tabela A.8 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0472 na simulação das condições reais..	77
Tabela A.9 – Sumário da coluna T-0472.	79
Tabela B.1 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0471, hipótese 1.1.	80
Tabela B.2 – Sumário da coluna T-0471, na hipótese 1.1.....	83
Tabela B.3 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0472, na hipótese 1.2.	84
Tabela B.4 – Sumário da coluna T-0472, na hipótese 1.2.....	86
Tabela B.5 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0103, na hipótese 1.3.	87
Tabela B.6 – Sumário da coluna T-0103, na hipótese 1.3.....	89
Tabela C.1 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0103, na hipótese 2.	90
Tabela C.2 – Sumário da coluna T-0103, na hipótese 2.....	93
Tabela E.1 – Especificações das bombas P-0106 e P-0107 do complexo aromático.....	96
Tabela E.2 – Valores dos parâmetros obtidos no cálculo do custo eléctrico das bombas.	96
Tabela E.3 – Valores utilizados no cálculo do custo do combustível na situação actual..	97
Tabela E.4 – Valores utilizados no cálculo do custo do combustível na situação hipótese 1.3.	97

Nomenclatura

Símbolos

a	parâmetro da equação de estado SRK	J mol^{-1}
A	caudal mássico de alimentação	ton h^{-1}
AEPT	altura equivalente do prato teórico	m
A_N	Área <i>net</i> do prato	m^2
b	parâmetro da equação de estado SRK	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
B	caudal mássico de <i>Boilup</i>	ton h^{-1}
c	parâmetro da equação de estado SRK	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
C_S	factor da capacidade	
C_{SB}	constante de Souder e Brown no ponto de inundação	
dH	diâmetro hidráulico	m
D	caudal mássico de destilado	ton h^{-1}
E_{ff}^V	eficiência de vaporização	
E_{ff}^M	eficiência de Murphree	
F	caudal mássico de fundo	ton h^{-1}
FF	factor de inundação	
h_{ct}	altura de líquido na piscina do prato na transição de regimes	m
K	razão entre líquido e vapor	
k	coeficiente de interacção binária da equação de estado SRK	
l	parâmetro da equação de estado SRK	
N_S	número de sequência de destilação	
P	pressão	MPa
P_B	potência <i>brake horsepower</i> da bomba	BHp
P_C	potência de consumo da bomba	Hp
P_f	produtos finais	

P_T	potência teórica da bomba	kW
Q_G	caudal volumétrico do gás	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
R_g	constante dos gases	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
R	caudal mássico de refluxo	ton h^{-1}
T	temperatura termodinâmica	$^{\circ}\text{C}$
$u_{N, \text{flood}}$	velocidade do gás no ponto de inundação	m s^{-1}
u_N	velocidade do gás	m s^{-1}
V_m	volume molar	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_S	velocidade superficial do vapor no enchimento	m s^{-1}
x	fracção molar na fase líquida	
y	fracção molar na fase gasosa	
z_{RA}	factor de compressibilidade Rackett's	

Letras Gregas

ω	factor acentrico	
ρ	densidade	kg m^{-3}
σ	tensão superficial	N m^{-1}
η_P	eficiência da bomba	
η_M	eficiência do motor eléctrico da bomba	

Índices Inferiores

c	crítico
i, j	componentes

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Complexo Aromático

Define-se complexo aromático como uma combinação de unidades processuais utilizadas para converter nafta, proveniente de várias origens, e gasolina pirolisada em petroquímicos intermédios como o benzeno, o tolueno e os xilenos, sendo este conjunto denominado de BTX.

O benzeno é utilizado na produção de mais de duzentos e cinquenta produtos diferentes, destacando-se pela sua importância o etilbenzeno, o cumeno, e o ciclohexano. Na figura seguinte visualiza-se a transformação do benzeno, no ano de 2001, e mostra para os produtos supracitados acima as suas utilizações finais. ^[1]

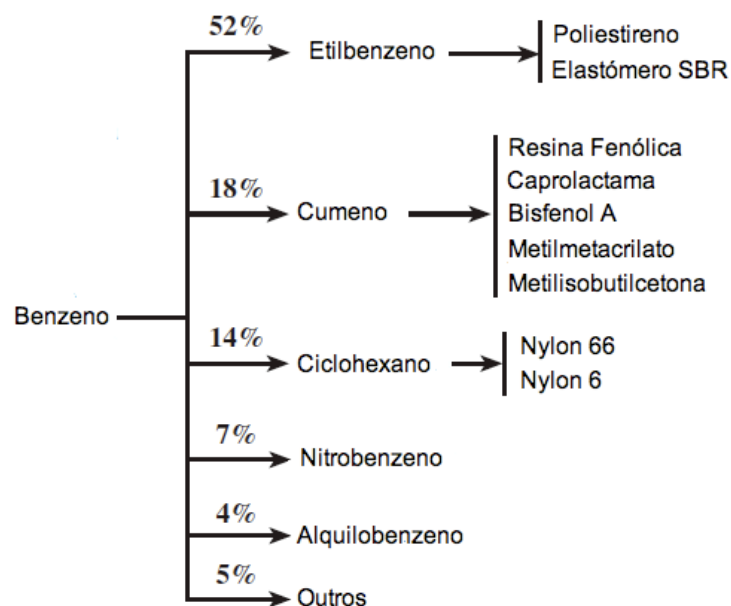


Figura 1.1 – Consumo mundial de Benzeno. ^[1]

O produto de xilenos, também conhecido por mistura de xilenos, contém quatro isómeros C_8 diferentes: para-xileno, orto-xileno, meta-xileno, e etilbenzeno. O seu consumo mundial pode ser observado na figura 1.2. Uma pequena quantidade de xilenos é aplicada directamente em solventes, todavia a maioria dos xilenos são processados dentro do complexo para a produção de um ou mais isómeros individuais. ^[1]

O isómero com maior valor acrescentado é o para-xileno, cuja utilização é quase exclusiva à produção de fibras poliéster, resinas e filmes. O orto-xileno é usado para a produção de anidrido ftálico, vulgarmente conhecido como plastificante. É de salientar que o benzeno pode ser obtido através da produção de para-xileno, dependendo da tecnologia utilizada.

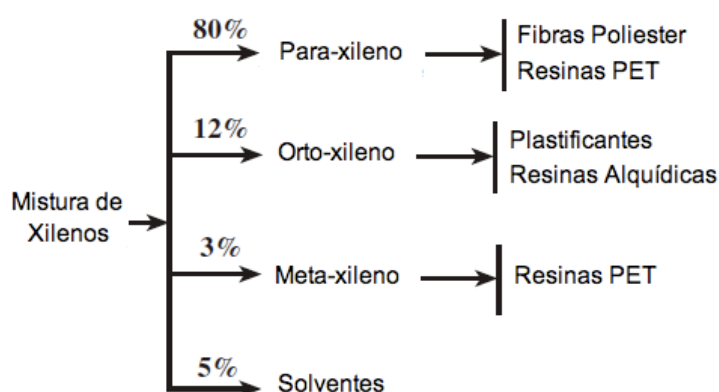


Figura 1.2 – Consumo mundial de Xilenos. ^[1]

O tolueno recuperado através do complexo aromático é usado em solventes e derivados, mas é sobretudo aplicado na produção de benzeno e xilenos. A importância do tolueno tem aumentado significativamente, visto que a produção de xilenos pode ser obtida através do desproporcionamento e transalquilação do tolueno com os aromáticos C_9 (p ex. processo TatorayTM). ^[1,2]

1.1.1 Configuração típica de um Complexo Aromático.

A configuração de um complexo aromático depende da matéria-prima disponível, do produto desejado, e da quantidade de capital investido. Um complexo moderno totalmente integrado projectado para produzir benzeno, para-xileno e orto-xileno através da nafta, contém tipicamente os seguintes processos tecnológicos da UOP (Universal Oil Products), que se representam na figura 1.3 ^[1,2].

- Processo de hidrotratamento da Nafta (NHT) – Remove contaminantes de enxofre e de azoto da nafta.
- Processo CCR Platforming™ – Selectivamente transforma nafta em aromáticos (BTX) e hidrogénio de elevada pureza.
- Processo ED Sulfolane™ – Retira benzeno e tolueno do reformado através de destilação extractiva (extracção líquido-líquido simples também poderá ser aplicada dependendo da matéria-prima utilizada).
- Processo Tatoray™ – Converte o tolueno e os aromáticos pesados em xilenos e benzeno por transalquilação e desproporcionamento.
- Processo UOP THDA – Hidrodesalquilação térmica do tolueno e de aromáticos pesados em benzeno.
- Processo Parex™ – Separa para-xileno com elevada pureza proveniente de uma mistura de isómeros aromáticos C₈, através de separação por adsorção.
- Processo Isomar™ – Restabelece o equilíbrio numa mistura de isómeros através da isomerização do xileno e conversão do etilbenzeno em benzeno ou xilenos.

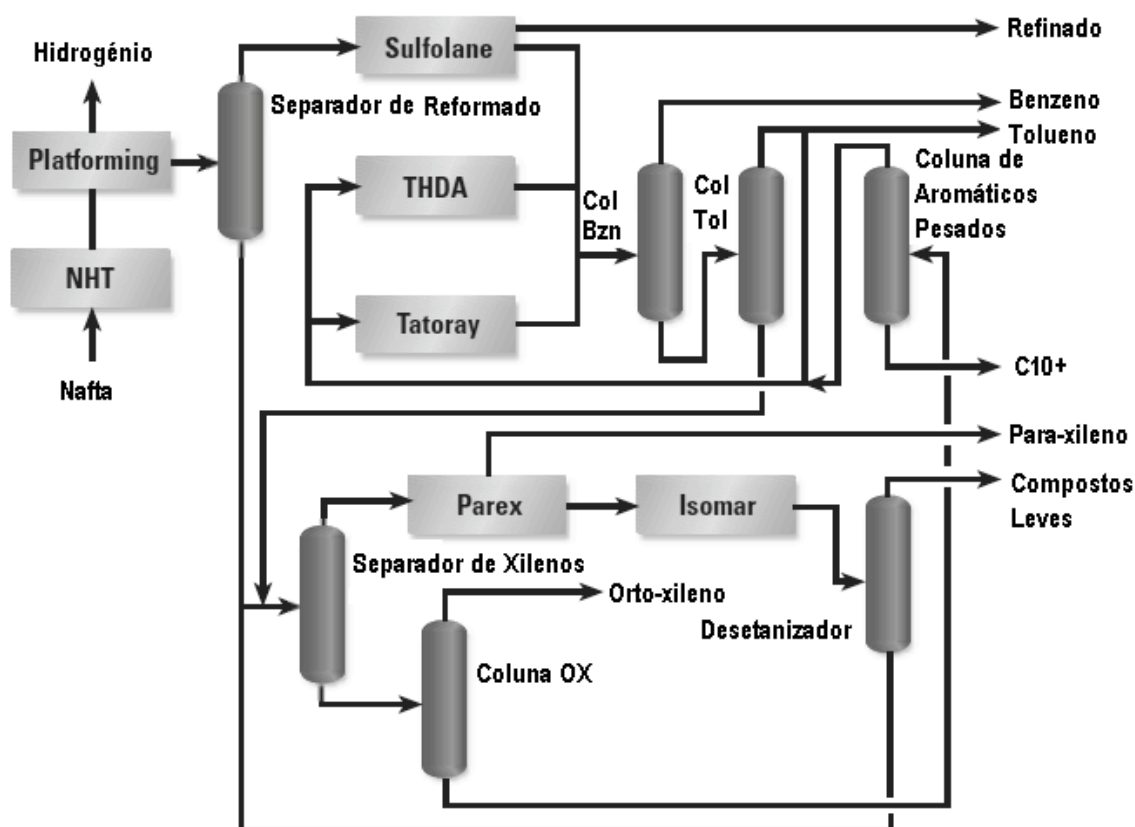


Figura 1.3 – Configuração de um complexo aromático moderno. ^[1]

A incorporação de uma unidade Tatoray no complexo aromático origina uma maior quantidade de para-xileno obtida, podendo ser mais do que o dobro, para uma determinada quantidade matéria-prima. Assim, este processo é utilizado quando o para-xileno é o produto principal. Se existir necessidade de produzir benzeno, este pode ser conseguido através de um ajuste no ponto de ebulição da nafta alimentada e será introduzido o processo THDA para maximizar o composto, substituindo a unidade Tatoray. Os custos de produção serão mais elevados com a introdução desta unidade.

Aproximadamente metade dos complexos aromáticos da UOP estão configurados de modo a produzir para-xileno e orto-xileno. A razão de produção entre orto-xileno e para-xileno varia normalmente entre 0,2 e 0,6. O mercado de meta-xileno é, nos dias de hoje, pequeno mas a crescer rapidamente, visto que pode ser convertido em ácido isoftálico, que juntamente com o ácido tereftálico proveniente do para-xileno, é transformado em resinas PET. ^[1,2]

1.1.2 Descrição do Processo

Os principais produtos do complexo aromático ilustrado na figura 1.3 são o benzeno, o para-xileno, e o orto-xileno. Outros produtos também poderão ser obtidos tais como uma fracção de tolueno, uma mistura de xilenos ou aromáticos C₉+. Para além disso, algum reformado pode ser desviado para incorporar gasolinas com elevado índice de octano, em vez de ser usado na produção de petroquímicos. ^[1,2]

A nafta é tratada primeiramente para remover componentes de enxofre e azoto, sendo então enviada para a unidade de Platforming, onde os parafínicos e nafténicos são convertidos em aromáticos. Platforming é o único processo que cria anéis aromáticos a partir de compostos não-aromáticos. As outras unidades do complexo ou separam os componentes aromáticos em produtos individuais ou convertem várias espécies aromáticas em produtos aromáticos de elevado valor. A unidade CCR Platforming é concebida para funcionar com elevado rigor, produzindo reformado, de modo a maximizar a produção de aromáticos. Esta operação também permite reduzir o teor de impurezas não-aromáticas na fracção de C₈ no reformado, eliminando a necessidade de extracção dos C₈ aromáticos. Esta unidade também é uma importante fornecedora de hidrogénio. ^[1,2]

No caso particular da refinaria de Matosinhos, o reformado é enviado para a unidade de pré-destilação (UN-0100). A fracção C₆+ segue para a unidade Arosolvan (UN-0200) para extracção do benzeno e do tolueno. Esta unidade extrai os aromáticos e uma corrente livre de aromáticos que pode ser transformada em solventes parafínicos, misturada com a gasolina ou usada com matéria-prima numa unidade de etileno.

A fracção de C₈, proveniente da unidade de pré-destilação, é tratada com argila de modo a reduzir as olefinas e encaminhada para a coluna de xilenos, sendo esta a primeira etapa da secção de recuperação de xilenos. A corrente de topo da coluna de xilenos é enviada para a unidade Parex para recuperar o para-xileno. O fundo é enviado para a coluna de Orto-xileno onde será retirado pelo topo este produto com elevada pureza e pelo fundo uma corrente de aromáticos pesados.^[1,2]

O refinado da Parex é enviado para a unidade Isomar onde o para-xileno adicional é produzido através do estabelecimento do equilíbrio químico entre os isómeros de xileno. O etilbenzeno presente no refinado da Parex é convertido em xileno adicional na unidade Isomar. O fundo do desetanizador da Isomar é reciclado para a coluna de xilenos. Deste modo, todos os aromáticos C₈ estão continuamente a serem reciclados na etapa do complexo correspondente à recuperação de xilenos, até que saiam do complexo como para-xileno, orto-xileno, ou benzeno. O gás retirado da Isomar é exportado para o sistema de fuel e o líquido é enviado para a coluna de separação de xilenos.^[1,2] As unidades Parex e Isomar serão descritas com mais rigor no subcapítulo 1.1.4.

Através da figura seguinte é possível visualizar todas as unidades de compõem a Fábrica dos Aromáticos da Refinaria de Matosinhos, e respectivos produtos.

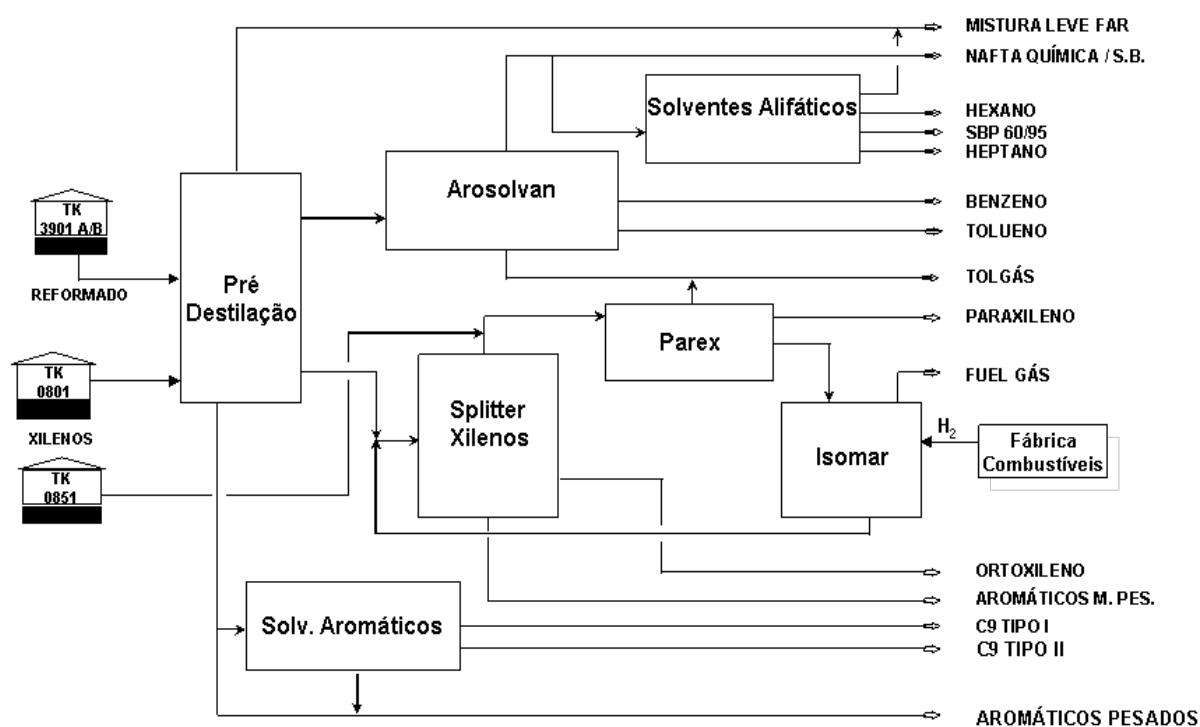


Figura 1.4 – Representação esquemática da Fábrica dos Aromáticos da Refinaria de Matosinhos.

1.1.3 Unidades Principais da Fábrica dos Aromáticos

O presente trabalho irá focar somente algumas unidades da Fábrica dos Aromáticos.

A primeira unidade é designada por unidade de pré-destilação (UN-0100) e é composta por três colunas de destilação em sequência directa, denominadas por T-0101, T-0102 e T-0103.

A alimentação à unidade é feita através de uma mistura de dois reformados que são perfeitamente homogeneizados no tanque de alimentação (TK 3901 A/B). A primeira coluna, T-0101, apresenta como corrente de topo um destilado líquido composto por C_5 e algum vestígio de benzeno. A sua corrente de fundo é direccionada para a coluna T-0102, que irá separar pelo topo compostos C_6 e C_7 (benzeno, tolueno e não aromáticos). Esta corrente irá para a unidade de Extração (UN-0200)

A corrente de fundo da T-0102 alimenta a coluna T-0103, que separa os aromáticos C_8 , na corrente de topo, dos hidrocarbonetos C_9+ , na corrente de fundo.

O produto de topo desta coluna é enviado ao acumulador D-0103 por duas vias diferentes. Na primeira a corrente de topo aquece as correntes de fundo das colunas T-0101 e T-0102, e retornando ao acumulador D-0103 depois de arrefecida no aero-arrefecedor E-0115B. Na segunda a corrente de topo entra directamente no acumulador D-0103, depois de condensar no aero-arrefecedor E-0115A. A corrente que sai do D-0103 é dividida em duas correntes, uma que é enviada para a coluna através da bomba P-0107 e a outra é direccionada para a coluna de destilação T-0471 depois de aquecer a corrente de entrada da T-0101 e de passar pelas torres de argila R-0151. Parte do destilado não é enviado para essa coluna, sendo armazenado em diversos tanques, depois de arrefecido com água no permutador de calor E-0119. Parte do produto de fundo da coluna depois de passar pela bomba P-0106 é dividido em duas correntes, uma que entra na fornalha H-0101 que providencia o aquecimento necessário à coluna e outra corrente que é enviada à unidade 0500, depois de aquecer a corrente de entrada da T-0101.

A coluna de fraccionamento de xilenos (T-0471) recebe o produto de fundo do desetanizador da unidade Isomar (T-0401), depois de tratado em torres de argila, e o produto final de topo da coluna T-0103, e produz o caudal de alimentação à unidade Parex (topo) e um caudal de orto-xileno (fundo).

A coluna T-0471 apresenta a peculiaridade de possuir uma corrente de saída originada por um corte lateral, que se situa próximo do topo da coluna. Esta corrente é constituída maioritariamente por xilenos e é enviada para um acumulador D-0471. Deste irá seguir para a unidade Parex (UN-0300). A corrente de topo da coluna T-0471 é arrefecida no aero-arrefecedor E-0471 e entra directamente na coluna como refluxo, passando por um acumulador D-0472 e pela bomba de refluxo P-0471.

O produto de fundo da coluna T-0471 é dividido em duas correntes, depois de bombeado pela P-0472. Uma pequena corrente é enviada para a fornalha H-0471, que aquece a coluna em questão, e o restante produto é utilizado como alimentação à coluna T-0472.

A coluna T-0472 é denominada coluna de orto-xileno por ter como principal objectivo a separação do orto-xileno pelo topo e pelo fundo os compostos C_9+ .

A corrente de topo, depois de arrefecida no E-0472 e de passar pelo acumulador D-0473 e pela bomba P-0473, é dividida em corrente de refluxo, retornando à coluna, e em destilado líquido. Esta corrente é novamente arrefecida agora pelo aero-arrefecedor E-0474 e armazenada nos tanques TK-812A/B/C. A corrente de fundo, da coluna em questão, passa pela bomba P-0474 e é dividida numa pequena corrente que é enviada à fornalha H-0472 e numa outra corrente cujo destino final é o armazenamento no tanque TK-5102A/B. Antes de ser armazenada é arrefecida no permutador E-0473.

É de notar que as colunas T-0103, T-0471 e T-0472 são as únicas colunas de destilação estudadas mais em detalhe neste trabalho.

1.1.4 Unidades Parex e Isomar

O processo UOP ParexTM é um método inovador de separação por adsorção que tem como objectivo a recuperação de para-xileno a partir de uma mistura de xilenos. Os isómeros de meta e para-xileno possuem pontos de ebulição tão próximos que torna impraticável a sua separação por destilação convencional. O processo Parex providencia um método eficiente para a recuperação de para-xileno, utilizando um zéolito adsorvente que é selectivo ao para-xileno. Ao contrário da cromatografia convencional, o processo Parex simula o movimento em contra-corrente da alimentação líquida e do leito sólido do adsorvente. A alimentação e os produtos entram e saem do leito continuamente mantendo as composições constantes e permitindo o seu funcionamento contínuo. Esta técnica é também denominada de Leito Móvel Simulado. O processo Parex é energeticamente eficiente, mecanicamente simples e possui uma elevada fiabilidade. [2]

A qualidade do para-xileno, condicionada pela exigência do mercado, aumentou significativamente nos últimos vinte anos. Quando o processo Parex foi introduzido em 1971, a pureza que era vendida no mercado era de 99,2% em massa. Em 1992, esta percentagem já atingia o valor 99,7% em massa. Todas as unidades Parex construídas após 1991 já estavam dimensionadas para produzir para-xileno com 99,9% em massa. [1]

A maioria das misturas de xilenos utilizadas na produção de para-xileno é proveniente da nafta petrolífera através do reformado catalítico. As impurezas não-aromáticas na alimentação de uma unidade Parex aumentam quer o consumo de utilidades, quer as

dimensões desta mesma unidade. No entanto, não afectam a pureza do para-xileno ou o desempenho da recuperação da unidade.

A matéria-prima utilizada na Parex deve ser previamente fraccionada de modo a isolar a fracção de C₈ aromáticos e tratada com argila para proteger o adsorvente. Se a unidade Parex estiver integrada numa refinaria ou numa fábrica de etileno, estas duas etapas estão inseridas no complexo. ^[1,3]

Em geral, a alimentação à Parex deve apresentar as especificações descritas na tabela:

Tabela 1.1 – Especificações da matéria-prima à unidade Parex. ^[1]

Propriedade	Especificação
Para-xileno, min %	18
Etilbenzeno, max %	20
Tolueno, max %	0,5
C9 e hidrocarbonetos aromáticos com pontos de ebulição mais elevados, max, %	1,5
Hidrocarbonetos não-aromáticos, max, %	0,3
Nitrogénio, max, mg/kg	1,0
Enxofre, max, mg/kg	1,0
Acidez	Nenhum ácido livre
Aparência	*
Densidade, 20°C, g/cm ³	0,865-0,872
Cor, max, escala Pt/Co	20
Escala de Destilação, a 101,3 kPa (760mmHg)	
Pressão, max, °C	5
Temperatura inicial de destilação, min, °C	137
Temperatura sem humidade, max, °C	143

* Líquido claro sem sedimentos e sem turvação quando observado a 18,3-25,6°C.

Nota: Percentagens em massa

O processo UOP IsomarTM é usado para maximizar a recuperação de um isómero de xileno em particular proveniente de uma mistura de isómeros aromáticos C₈. Esta unidade restabelece o equilíbrio entre os isómeros de xileno, figura 1.5, proporcionando a formação de para-xileno adicional através dos isómeros orto e meta. ^[1,4]

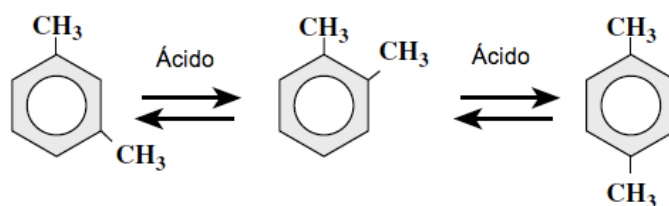


Figura 1.5 – Isomerização de xilenos. ^[1]

Os dois principais tipos de catálise na isomerização de xilenos são: catálise de dealquilação do etilbenzeno e de isomerização do etilbenzeno. A principal função de ambos os tipos é restabelecer, como referido anteriormente, o equilíbrio entre os isómeros da mistura de xilenos. Contudo diferem na maneira de manusear o etilbenzeno na alimentação. Na primeira via catalítica, representada na figura 1.6, converte-se o etilbenzeno num co-produto valioso que é o benzeno. Na segunda rota, ilustrada na figura 1.7, converte-se o etilbenzeno em orto-xileno adicional.

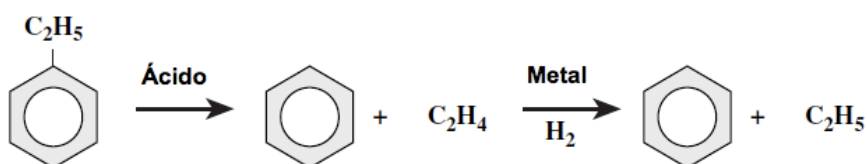


Figura 1.6 – Dealquilação do etilbenzeno. ^[1]

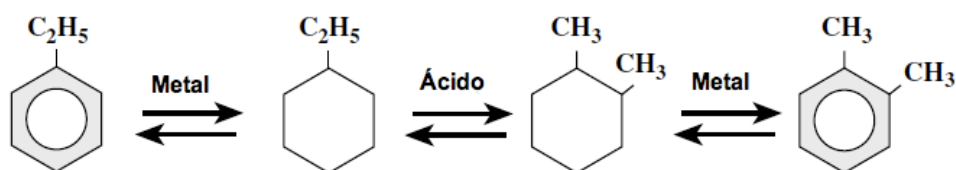


Figura 1.7 – Isomerização do etilbenzeno. ^[1]

Uma grande fracção da corrente que alimenta o ciclo Parex-Isomar é retirada da unidade Isomar, pelo fundo do desetanizador. Assim, um ciclo típico é projectado (figura 1.8) apresentando a razão entre reciclado e alimentação igual a 2,5:3,5. ^[1,4]

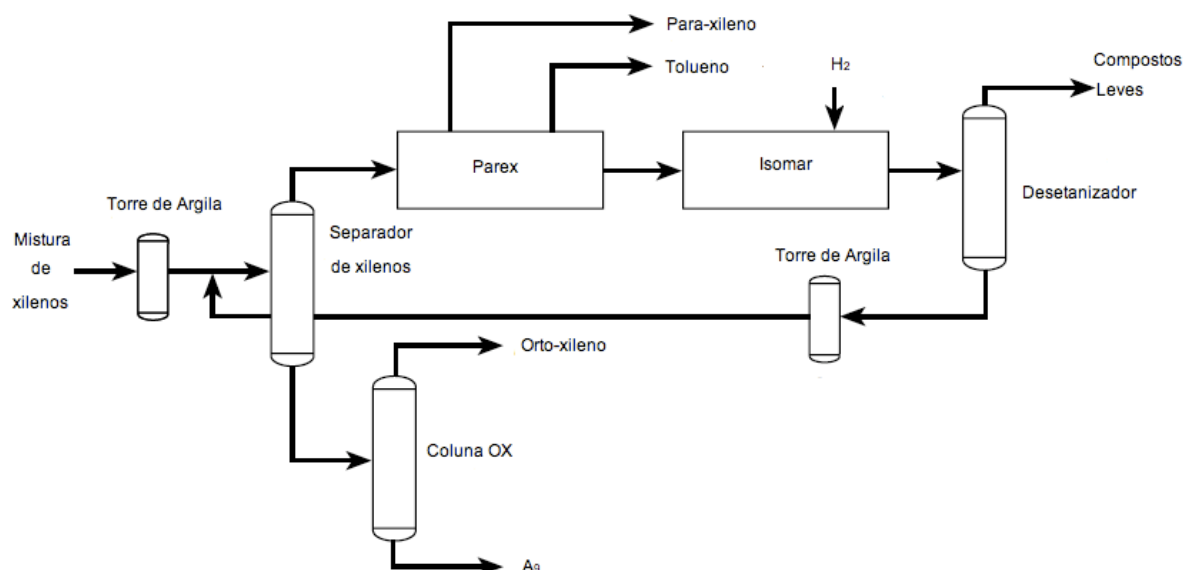


Figura 1.8 – Ciclo típico Parex-Isomar. ^[1]

A matéria-prima que alimenta a unidade Isomar consiste no refinado que provém da unidade Parex. Por vezes, a introdução de uma mistura de xilenos directamente nessa unidade pode ser desaconselhável, ou a unidade Isomar pode ser utilizada em conjunto com o fraccionamento para produzir orto-xileno. Em ambos os casos, a alimentação em qualquer unidade Isomar deve satisfazer alguns pré-requisitos presentes na tabela 1.2.^[1] Os compostos não-aromáticos na alimentação da Isomar são craqueados em compostos mais leves e removidos do ciclo Parex-Isomar. Esta remoção de impurezas elimina a necessidade de as extrair na mistura de xilenos, e conseqüentemente reduz-se as dimensões da unidade de Extração de Aromáticos.

Tabela 1.2 – Especificações da matéria-prima da unidade Isomar. ^[1]

Contaminantes	Efeito	Limite, Max
Água	Promove a corrosão, desactiva o catalisador, irreversível	200 ppm
Cloreto total	Aumenta o cracking e a função do ácido, reversível	2 ppm
Nitrogénio total	Neutraliza o ácido, desactiva o catalisador, irreversível	1 ppm
Enxofre total	Atenua a actividade do metal, aumenta o cracking, reversível	1 ppm
Chumbo	Envenena os centros activos do ácido e do metal, irreversível	20 ppb
Cobre	Envenena os centros activos do ácido e do metal, irreversível	20 ppb
Arsénio	Envenena os centros activos do ácido e do metal, irreversível	2 ppb

1.1.5 Consumo de Para-xileno

A partir da década de 90, criaram-se condições que encorajaram os produtores a expandir as suas capacidades de produção, levando a um mercado sobre-desenvolvido no final desta mesma década. No ano de 2001, a produção mundial de para-xileno excedeu a sua procura em 4,5 milhões de toneladas por ano. A figura 1.9 destaca a diferença entre a procura e a produção de para-xileno deste 1999 até à estimativa para o ano de 2010. [5]

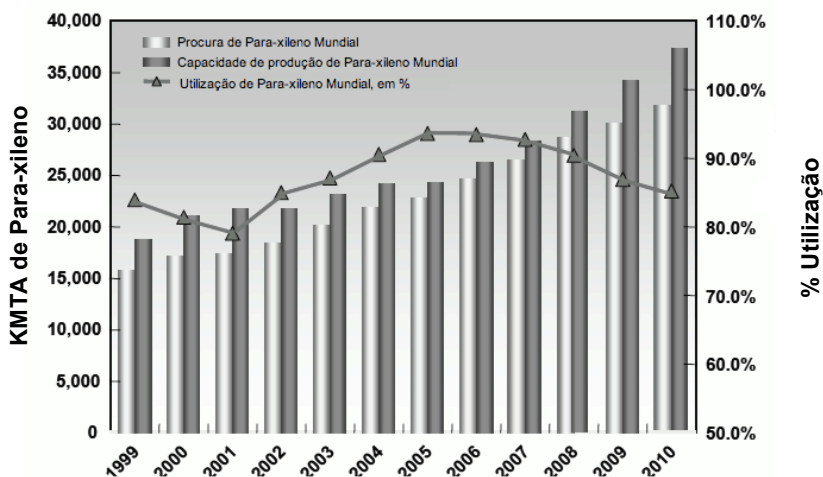


Figura 1.9 – Procura, produção e utilização mundial de para-xileno. [5]

Na figura seguinte apresentam-se os preços da nafta e de para-xileno ao longo dos últimos anos e as perspectivas até ao ano de 2010, mostrando os períodos de maior e menor rentabilidade para os produtores. [5]

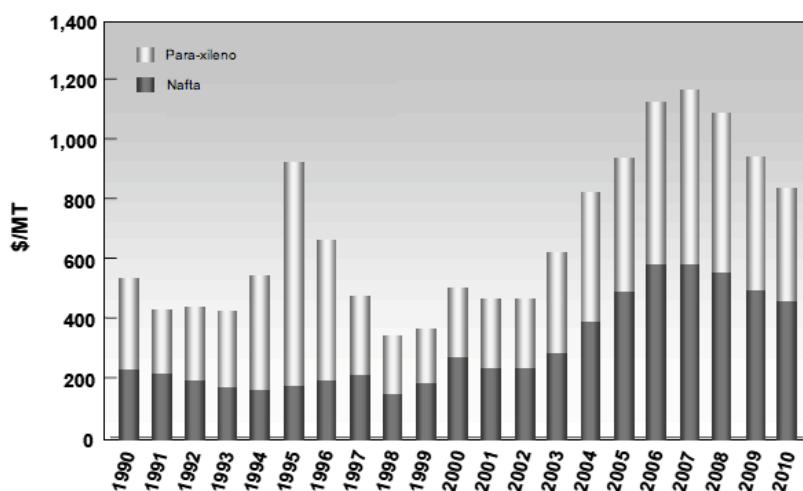


Figura 1.10 – Preços de para-xileno e de nafta nos anos de 1990 até 2010. [5]

A conjuntura correspondente a menores margens prolongou-se ainda por alguns anos até 2002, durante os quais os produtores tiveram dificuldades em cobrir os custos de operação. Esta situação conduziu a uma certa relutância dos produtores em aderir a novos projectos de produção de para-xileno. [5]

1.2 Destilação

Este sub-capítulo irá tratar o processo de separação designado de destilação, visto que é o principal processo utilizado nas unidades do complexo aromático abordado neste trabalho.

A destilação é, aliás, o processo de separação mais utilizado na indústria química, normalmente utilizada para separar misturas em dois ou mais produtos (vapor ou líquido) com diferentes composições. Este processo é uma operação de etapas em equilíbrio. Em cada etapa, a fase de vapor está em contacto com a fase líquida e a transferência de massa provém do vapor transformado a líquido e o líquido a vapor. O componente menos volátil concentra-se na fase líquida, enquanto que o componente mais volátil concentra-se no vapor. A separação realizar-se-á utilizando múltiplos estágios em série com reciclagem. As colunas de destilação podem possuir diferentes interiores, tais como pratos ou enchimento.

Antes de se iniciar a descrição dos interiores das colunas, é importante referir algumas considerações básicas de sequências de colunas destilação. Considerando um caso geral de destilação que se utiliza uma alimentação com multicomponentes e que será separada em P_f produtos finais, produtos quase puros e/ou misturas de componentes, obter-se-á através de seguinte expressão matemática o número de sequências possíveis. O número de colunas de destilação a utilizar é igual a $(P_f - 1)$. [6]

$$N_s = \frac{[2!(P_f - 1)]!}{P_f!(P_f - 1)!} \quad (\text{eq. 1.1})$$

Deste modo, constata-se que as alternativas de sequências possíveis e o número de colunas de destilação são directamente proporcionais ao número de produtos finais desejados.

Transportando esta informação para a situação real neste trabalho, será possível determinar *a priori* o número de colunas a utilizar. No caso de estudo, os produtos finais são: uma mistura rica em xilenos, o orto-xileno e os C_9+ . Assim, só será necessário utilizar duas colunas de destilação e duas sequências possíveis.

1.2.1 Colunas de Pratos

As colunas que se seguem são cilindros verticais onde o contacto entre o líquido e o vapor se dá em pratos, esquematizado na figura 1.11. ^[7]

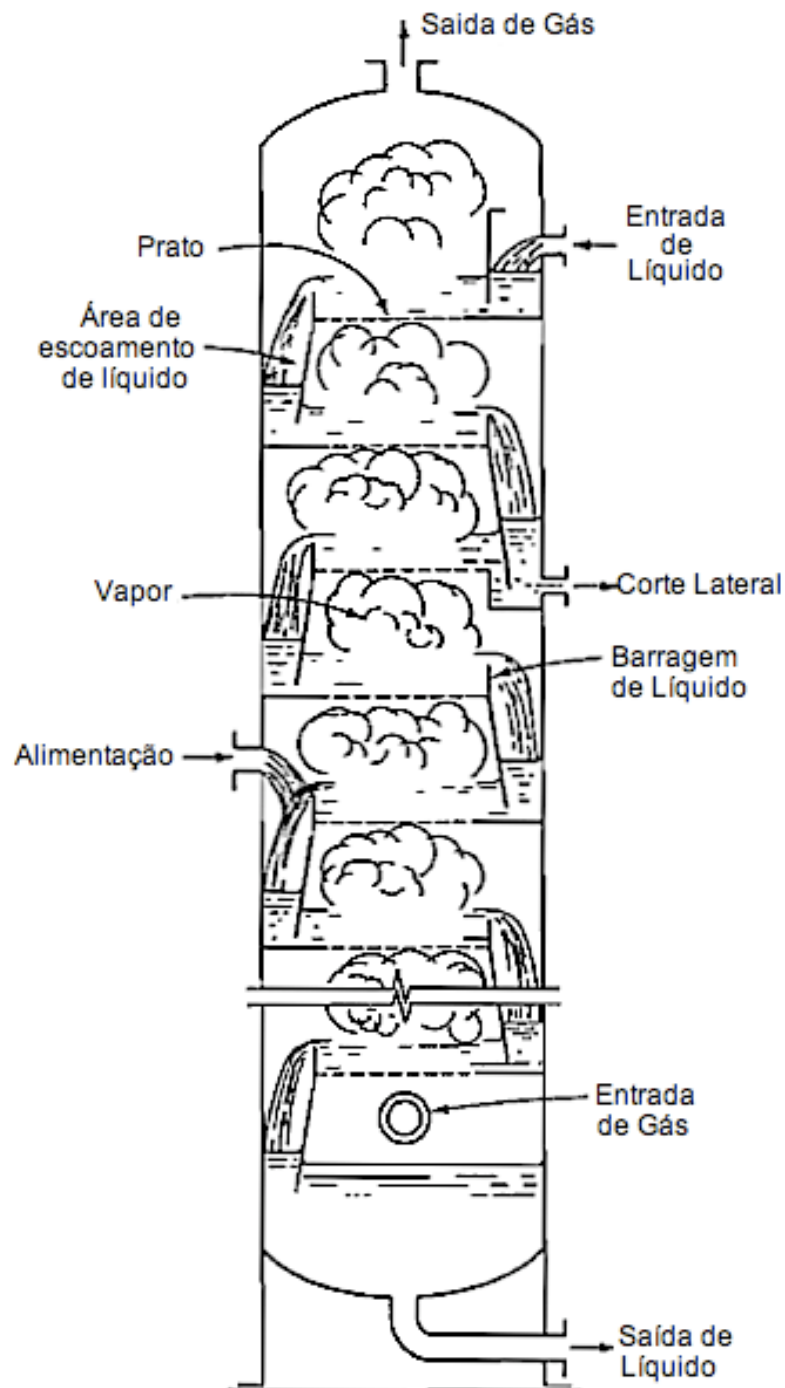


Figura 1.11 – Representação esquemática de uma coluna de pratos. ^[7]

O líquido entra no topo e percorre a coluna no sentido descendente por acção da gravidade. Este circuito é feito percorrendo todos os pratos e todas as áreas específicas para a passagem do líquido de um prato para o prato abaixo. O gás percorre a coluna no sentido ascendente, devido à diferença de pressão, através de orifícios nos pratos. O líquido ao encontrar o gás nos pratos provoca pressão sobre este e o gás ao libertar-se passa para o prato imediatamente acima.^[7]

O efeito principal ao longo da coluna é o contacto em contra-corrente do líquido com o vapor. Cada prato da coluna é considerado um andar e em cada andar ocorre difusão interfases e separação de fluidos.

O número de andares de equilíbrio (pratos teóricos) numa coluna de destilação é dependente somente da dificuldade da separação desejada e é determinado pelos balanços materiais e relações de equilíbrio. A eficiência do andar ou prato, e conseqüentemente o número de andares reais, é determinado pelo modelo mecânico e pelas condições de operação. Por outro lado, o diâmetro da coluna depende das quantidades de líquido e de gás que percorrem a coluna por unidade de tempo. A partir do momento em que os andares teóricos já foram determinados, o problema principal no projecto de uma coluna é a escolha de dimensões e regimes que levam às melhores condições para a separação.

Para a obtenção de elevadas eficiências dos andares, é necessário que o tempo de contacto seja suficientemente longo para permitir que ocorra difusão, que a superfície entre fases seja larga e que a turbulência seja intensa para que se obtenha coeficientes elevados de transferência de massa. De maneira a obter longos tempos de contacto, a piscina de líquido em cada prato deve ser funda para que as bolhas de gás demorem mais tempo a emergir do líquido. Quando as bolhas de gás atravessam lentamente os orifícios dos pratos, a superfície interfacial por unidade de volume de gás é pequena, logo grande parte do gás ao passar pelo prato não interage com líquido. Por outro lado, quando a velocidade do gás é relativamente elevada, este dispersa-se pelo líquido melhorando a agitação e favorecendo a área de superfície interfacial. Por conseguinte, elevadas eficiências nos pratos requerem velocidade de gás moderadamente grandes e piscinas de líquido com relativa profundidade.^[7]

Contudo, estas condições conduzem a um conjunto de dificuldades. Através da figura 1.12, poderá constatar-se a zona na qual uma coluna deve operar de maneira estável e satisfatória. Todas as condições presentes na figura dependem directamente dos caudais de vapor e de líquido.^[8]

Quando o caudal de vapor é elevado, relativamente ao caudal de líquido, ocorre a situação denominada de arrastamento, isto é, o líquido é arrastado pelo vapor para o prato acima.

A inundação ocorre quando o líquido é arrastado coluna acima e quando o aumento da pressão devido ao excesso de vapor provoca uma retenção de líquido nas áreas de

escoamento deste, causando assim um aumento de líquido no prato acima. É através da condição de inundação que se determina o caudal máximo de vapor permitido na coluna. ^[7,8] Este parâmetro é crucial no dimensionamento e caracterização de uma coluna de destilação e será descrito mais pormenorizadamente no capítulo 2.

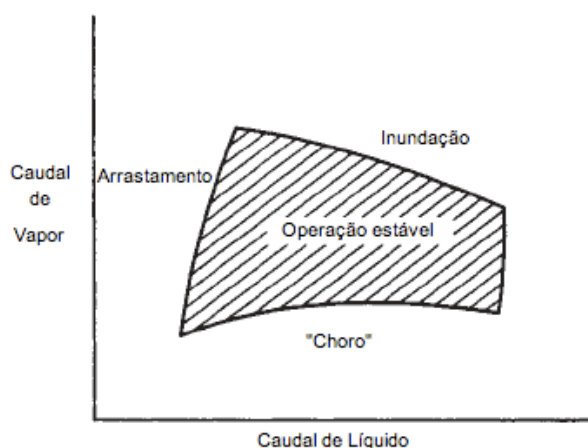


Figura 1.12 – Condições operacionais de pratos. ^[8]

A condição causada pelo baixo caudal de vapor é chamada de “choro”(weeping). Este ocorre quando a pressão exercida pelo vapor é insuficiente para segurar o líquido no prato, levando a que este inunde as perfurações do prato. O “choro” excessivo origina outra situação grave, o líquido em todos os pratos irá seguir directamente para a base da coluna, efeito dominó, e a coluna deverá ser reiniciada. Esta condição será indicada pela coluna quando esta apresentar uma descarga de pressão e uma eficiência de separação muito reduzida. O “choro” determina o caudal mínimo de vapor. ^[7,8]

Todos os tipos de pratos estão sujeitos, de alguma forma, a essas condições.

Uma grande variedade de pratos tem sido e continuam a ser utilizados. Durante a primeira metade do século XX, praticamente todas as colunas eram preenchidas com pratos cujas cápsulas eram denominadas de *bubble-caps*.^[9] Todavia, as novas instalações possuem cápsulas Sieve ou cápsulas registadas por vendedores, tais como o caso das Koch Flexitray Valve[®] produzidas pela Koch-Glitsch, presentes no complexo aromático estudado.

Este tipo de pratos, comercializados desde 1952, distribui uniformemente o vapor e são aplicáveis em diferentes valores de operação. Além disso, favorecem a eficiência visto que proporcionam contacto íntimo entre o líquido e o vapor, originando uma redução na razão de refluxo para uma coluna com determinado diâmetro, e ainda possibilitam a utilização de uma coluna mais pequena para um determinado caudal de alimentação. ^[10]

O vapor à saída da válvula é direccionado horizontalmente, em vez de verticalmente como no caso dos pratos Sieve, reduzindo assim a condição de arrastamento. Este aspecto do prato também beneficia a sua durabilidade, dado que o fluxo de vapor horizontal reduz os chamados pontos mortos onde os sólidos irão depositar-se. [11]

Para caracterizar o comportamento destas cápsulas deverá aceder-se a manuais do fabricante. Todavia, para o cálculo da eficiência do prato poderá aproximar-se a um prato Sieve com 6 milímetros de diâmetro de perfurações.

A figura 1.13 apresenta duas perspectivas das cápsulas. A primeira corresponde à vista superior de um prato, e a segunda representa uma cápsula levantada do Tipo A0.

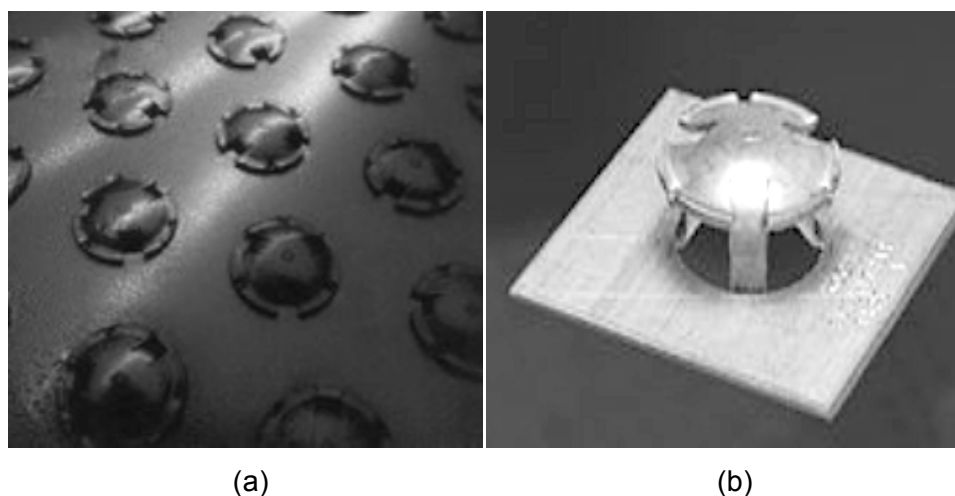


Figura 1.13 – Representação real de um prato Koch Flexitray (a)^[10]. Representação de um tipo de cápsula utilizada neste prato (b)^[10].

1.2.2 Colunas de Enchimento

As colunas de enchimento são equipamentos relativamente comuns encontrados em operações de absorção, desabsorção, destilação, transferência de calor e outras. A transferência de massa entre fases é promovida pelo enchimento no interior da coluna, sendo este o responsável pelo contacto íntimo entre as fases em toda a extensão de cada leito. [9] O projecto de colunas de enchimento é um problema basicamente semelhante ao projecto de colunas de pratos, envolvendo considerações ligadas à operação mecânica e eficiência do equipamento. Na figura 1.14 está representada uma coluna com enchimento e pratos. Os factores mecânicos de maior interesse nas colunas de enchimentos são: a queda de pressão, a capacidade da coluna, os distribuidores e os suportes. Os factores relacionados com a eficiência do equipamento são: a distribuição e a redistribuição do líquido. [12]

Vários tipos de enchimento são utilizados nas colunas de destilação, contudo os mais usuais nos dias de hoje são do tipo enchimento estruturado, isto é, todos aqueles que podem ser colocados na coluna de uma forma ordenada ou arrumada, diminuindo a queda de pressão na coluna. No entanto, este tipo de enchimento é dividido em dois grandes grupos: os tradicionais e os de alta eficiência. No primeiro grupo, enchimento estruturado tradicional, estão incluídos os anéis de Raschig, maiores que 75 mm, e as grades, que podem ser de metal, plástico, cerâmica ou madeira. Estes enchimentos devem ser arrumados na coluna de forma organizada, a fim de apresentar um bom desempenho com baixa perda de carga. No grupo do enchimento estruturado de alta eficiência pertencem todos aqueles que foram desenvolvidos no início da década de 60 e caracterizam-se por uma baixíssima perda de carga associada a uma elevada taxa de transferência de massa. São usados quando uma ou ambas as características referidas anteriormente são determinantes. Este tipo de enchimento é geralmente bem mais caro, por unidade de volume, que os outros enchimentos. Entretanto, como são mais eficientes, o volume de enchimento a ser aplicado é menor. ^[12]

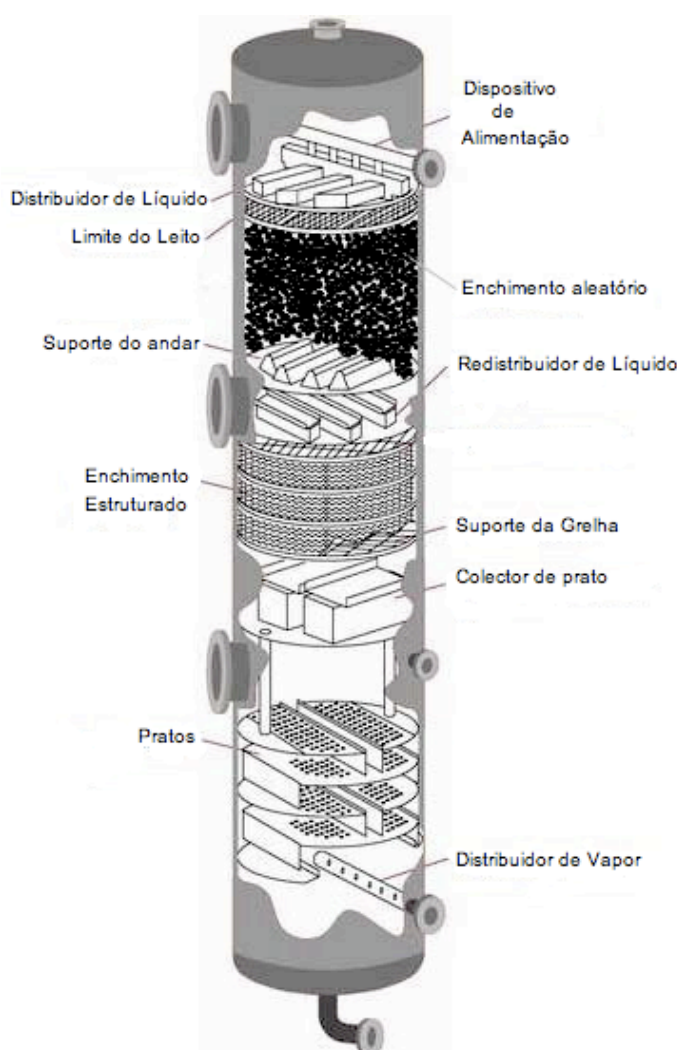


Figura 1.14 – Representação esquemática de uma coluna mista. ^[13]

A escolha de um enchimento é um passo de elevada importância no projecto de uma coluna de destilação. Esta escolha é, na maioria das vezes, determinada pela natureza do líquido envolvido no processo. O enchimento deve apresentar algumas qualidades, tais como: alta porosidade e alta área específica, baixa perda de carga, resistência química e mecânica, formato irregular de modo a evitar escoamento preferencial, baixo custo e baixo peso específico. À medida que a dimensão característica do enchimento aumenta, a capacidade máxima e a altura equivalente dos pratos teóricos (AEPT) também aumentam, mas o custo por unidade de volume e perda de carga diminuem. Então, para um determinado serviço, o tamanho do enchimento influencia no diâmetro e na altura da coluna, na perda de carga total e no custo de enchimento. Um aumento na altura da coluna é frequentemente mais oneroso do que um aumento no diâmetro, devido às construções, estruturas internas, tubulações e suportes. Em suma, a eficiência, a perda de carga e a capacidade do enchimento estão directamente ligados à área superficial e à porosidade apresentadas por estes enchimentos e a escolha da dimensão característica óptima passa pela minimização do custo de operação da coluna em função do tamanho da partícula. ^[12]

As colunas de enchimento apresentam a grande vantagem, em relação às colunas de pratos, de promoverem um contacto entre líquido-vapor eficiente sem causar quedas de pressão assinaláveis. Assim, colunas de enchimento promovem uma maior eficiência para a mesma altura de coluna.

O enchimento estruturado de alta eficiência presente nas colunas de destilação do complexo aromático é fabricado pela Sulzer Chemtech e é denominado de Mellapak. Este é formado por lâminas verticais texturizadas e onduladas com um determinado ângulo de inclinação. A montagem das lâminas é feita com a inversão de lâminas intercaladas, dando um formato de colmeia e promovendo uma alta área superficial devido aos canais inclinados. Este tipo de enchimento é dividido consoante o seu tamanho, sendo que o utilizado nas colunas deste complexo é o Mellapak 250X, representado na figura 1.15, apresentando uma área superficial de $250\text{m}^2/\text{m}^3$, um coeficiente de vazios igual a 97%, uma densidade média de $190\text{ kg}/\text{m}^3$ e ângulos de 60° . ^[14]

O enchimento Mellapak 250X garante um excelente desempenho em colunas com diâmetros até 15 metros e é preferencialmente utilizado em colunas cuja pressão varia desde o vácuo até pressões moderadas e em colunas que funcionam parcialmente com pratos e com enchimento.

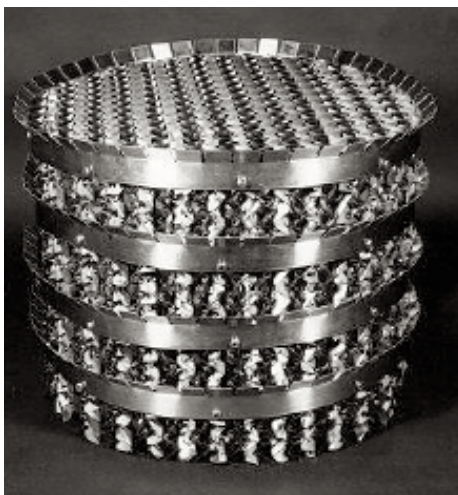


Figura 1.15 – Representação de um enchimento Mellapak. ^[14]

As colunas de enchimento, tal como as colunas de pratos, apresentam limitações nas quantidades de líquido e de vapor presentes no seu interior. A condição de inundação, parâmetro igualmente importante nestas colunas encontra-se descrito no capítulo 2

1.3 Objectivos do Trabalho

Pretendeu-se com este trabalho reconfigurar as colunas de destilação referentes aos xilenos e pertencentes à Fábrica dos Aromáticos da Refinaria de Matosinhos Galp Energia.

A primeira etapa da reconfiguração consistiu em recriar as condições reais de operação através do recurso a um simulador, que neste caso foi o Aspen Plus 2006 da Aspen Technology Inc.

Após verificar-se que o simulador previa correctamente a situação real, reconfigurou-se o complexo aromático com base na necessidade de separar o orto-xileno. Se este produto não for retirado da fábrica, então reconfigurou-se o complexo eliminando a coluna T-0103 ou a T-0471, e a coluna T-0472. A coluna separadora de xilenos que irá permanecer (T-0103 ou T-0472) deverá ser capaz de substituir a coluna eliminada e separar a mistura mantendo as mesmas composições da corrente à entrada da unidade Parex (UN-0300). Através do simulador, verificou-se a viabilidade dos processos em termos de operação mecânica da coluna.

Se ocorrer a necessidade de continuar a separar o orto-xileno, então deve-se verificar o desempenho da coluna T-0472 com uma nova corrente de alimentação. A coluna deverá separar o orto-xileno dos compostos C_9+ com o mesmo grau de separação da situação real.

Se esta coluna não possuir a capacidade física necessária, reconfigura-se o processo com a coluna T-0103, separando-se assim o orto-xileno pelo topo da coluna.

A última etapa do trabalho resultou na análise económica da reconfiguração.

É de salientar que toda a reconfiguração é baseada em dados relativos ao mês de Abril de 2008, sendo este um mês que apresentou valores estáveis e concordantes.

1.4 Estrutura do Trabalho

Além da introdução este trabalho apresenta mais três capítulos. O capítulo 2 apresenta o simulador Aspen Plus 2006 e o seu modo de funcionamento. Neste capítulo faz-se uma descrição do simulador, referem-se o tipo de coluna de destilação utilizada pelo simulador e ainda os métodos e modelos aplicados. Ainda no segundo capítulo serão indicados alguns dados iniciais das colunas de destilação. Os resultados obtidos e a discussão destes mesmos resultados são apresentados no capítulo 3. O último capítulo é exclusivamente dedicado às conclusões e sugestões relacionadas com a implementação da nova configuração das unidades 0100 e 0400 da Fábrica dos Aromáticos.

Capítulo 2

SIMULAÇÃO

2.1 Simulador

A utilização de simuladores de processos a nível industrial apresenta grandes vantagens, visto que estes permitem:

- prever o comportamento de um processo;
- projectar melhor instalações piloto e/ou industriais;
- analisar simultaneamente vários casos alterando valores de variáveis;
- otimizar condições operatórias de instalações já existentes ou novas;
- acompanhar uma instalação em toda a sua vida útil, provendo as alterações necessárias por via económica ou de aumento de escala (ampliações).^[15]

O Aspen Plus 2006, o simulador utilizado em todo o trabalho, permite uma previsão do comportamento de um processo usando relações básicas de engenharia, tais como balanços de massa e energia, equilíbrio de fases, equilíbrio químico e cinética. Para tal, utiliza dados termodinâmicos consistentes, condições operatórias realistas e ainda modelos rigorosos de dimensionamento de equipamento.

Este simulador aplica-se em processos gerais, processos petrolíferos, processamento de gás, separação de ar, processos químicos, electrólitos, farmacêuticos, sólidos, químicos especiais, hidro-metalurgia e piro-metalurgia.

Para a reconfiguração das colunas de xilenos, foi utilizado o “flowsheet”, especificação inicial do simulador, visto que este simula processos e inclui estudos de sensibilidade e optimização, podendo-se integrar análise de custos, estimativas de parâmetros de propriedades, análise de dados/pseudocomponentes e ainda gerar tabelas de propriedades. Inicialmente, deverá definir-se blocos, correntes e conexões no simulador. As especificações de entrada incluem:

- opções globais de simulação;
- componentes químicos e pseudocomponentes;
- métodos e dados usados em cálculos de propriedades físicas;

- condições de alimentação;
- condições operatórias e/ou de projecto para cada bloco de operação unitária no diagrama.

2.1.1 Tipo de coluna

Os blocos destinados à destilação apresentam métodos rápidos mas pouco eficientes, dado que não necessitam de um grande número de variáveis iniciais. Assim sendo, optou-se por um bloco de separação por multi-andares, denominado de RadFrac.

Este consiste num método de simulação rigorosa de todos os tipos de fraccionamento em multi-andares de equilíbrio líquido-vapor. Este tipo de coluna pode simular quer uma destilação, como também absorção, ou ainda destilação extractiva e até azeotrópica. Este é aplicado para sistemas com duas fases, três fases, com fases fortemente não ideais, com sólidos em cada andar, fases em equilíbrio, com reacções no interior da coluna, com duas fases líquidas ambas envolvendo reacções químicas com cinéticas diferentes, com precipitação de sais, e ainda para sistemas com electrólitos. ^[16]

O método RadFrac calcula temperaturas, caudais e perfis de fracções molares. Aceita razão de refluxo, número teórico de pratos, temperaturas, caudais, purezas, recuperação de componentes, eficiências (incluindo a de Murphree), e propriedades das correntes, como caudal volumétrico e viscosidade, em qualquer ponto da coluna. Tem a capacidade de projectar pratos de vários tipos e enchimentos quer aleatórios, quer estruturados.

A representação esquemática que se segue, na figura 2.1, mostra a rede de fluxos de uma coluna RadFrac. Esta coluna, ao contrário de muitos blocos de colunas presentes no simulador, possibilita a saída de uma ou mais correntes laterais.

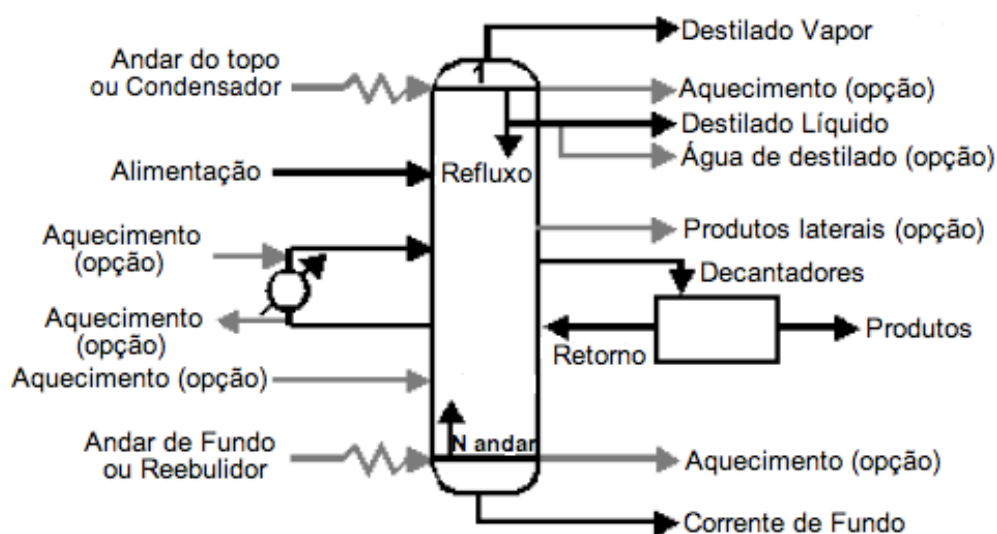


Figura 2.1 – Diagrama de fluxos para o RadFrac. ^[16]

O bloco RadFrac pode ser simulado através de dois modos denominados de “Equilibrium” e “Rate-Based”. A abordagem tradicional para a resolução de colunas de destilação utiliza o conceito de equilíbrio ou andares teóricos, presente no modo “Equilibrium”. Este conceito assume que as fases líquido e vapor à saída de cada andar estão em equilíbrio termodinâmico, contudo na prática esse equilíbrio só se verifica nas interfaces de separação das fases. A eficiência é então utilizada para contabilizar esses desvios do equilíbrio termodinâmico, mas a existência de factores empíricos muito limitados podem tornar os métodos de previsão muitas vezes não confiáveis. Em colunas de enchimento, a AEPT é geralmente utilizado no lugar do andar de equilíbrio, todavia também poderá ser difícil de prever com precisão. ^[16]

O modo “Rate-Based”, baseado na taxa destilação, é uma abordagem fundamental, rigorosa, e que evita inteiramente as aproximações de eficiência e de AEPT.

O “RateSep”, o modo “Rate-based” do bloco RadFrac utilizado neste trabalho, modela simultaneamente a transferência de massa e de calor e contabiliza as interações de multi-componentes entre espécies simultaneamente difusas. Para sistemas não-reactivos, os cálculos do modo “rate-based” incluem:

- Balanços mássicos e de calor em torno de fases de vapor e líquido;
- Modelos de taxas de transferência de calor e de massa para determinar a transferência de interfase;
- Relações de equilíbrio líquido-vapor aplicadas na interface;
- Correlações para estimar os coeficientes de massa e de transferência de calor e as áreas interfaciais;

O “RateSep” resolve muitas mais equações para um determinado modelo do que no modo “equilibrium”, no entanto é necessário ter em conta algumas das especificações utilizadas no modo “equilibrium” que deixarão de ser utilizadas neste modo. Além disso, utiliza uma abordagem eficiente, baseada em Newton de correcção simultânea.

Em suma, o modo “RateSep” elimina a necessidade de especificar a eficiência e a altura equivalente dos pratos teóricos. Pode também calcular o diâmetro da coluna baseando-se na aproximação à inundação, reduzindo-se assim o risco de se utilizar colunas sobredimensionadas e evitando-se más decisões de investimento.

2.1.2 Modelos e Métodos

No Aspen Plus é necessário efectuar a escolha do tipo de eficiência a utilizar na coluna. Esta pode ser de vaporização ou de Murphee.

A eficiência de Vaporização é definida como: ^[16]

$$Eff_i^v = \frac{y_{i,j}}{K_{i,j}x_{i,j}} \quad (\text{eq. 2.1})$$

A eficiência de Murphee é definida como: ^[16]

$$Eff_{i,j}^M = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{K_{i,j}x_{i,j} - y_{i,j+1}} \quad (\text{eq. 2.2})$$

Nas expressões matemáticas anteriores:

K representa o valor da razão de equilíbrio líquido-vapor, x a fracção molar do líquido, y a fracção molar do vapor, Eff^v a eficiência de vaporização, Eff^M a eficiência de Murphee, i o índice do componente e, por fim, j o índice do andar.

Um dos passos mais importantes no simulador é a escolha do método de propriedades, que consiste numa colecção de métodos e modelos que o Aspen Plus utiliza para calcular propriedades termodinâmicas e de transporte.

As propriedades termodinâmicas são as seguintes: razões de equilíbrio líquido-vapor, entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e volume. As propriedades de transporte são as seguintes: viscosidade, condutividade térmica, coeficiente de difusão e tensão superficial.

A figura 2.2 serve de guia na escolha do método.

A escolha recaiu sobre o método SRK. A equação cúbica de estado Soave-Redlich-Kwong é a base do método de propriedade SRK e também do RK-SOAVE, sendo utilizada para todas as propriedades termodinâmicas com a opção de melhorar o volume molar de líquidos utilizando um acerto no volume.

O método SRK apresenta as seguintes opções: ^[15]

- a utilização do método Peneloux-Rauzy para a correcção do volume molar de líquido melhora a precisão deste valor.
- a utilização da tabela NBS Vapor para calcular as propriedades da água melhora os resultados.
- a utilização de regras de mistura Kabadi-Danner quando se opera com sistemas água-hidrocarbonetos
- a utilização de um coeficiente entre composição e a fugacidade torna a convergência da equação mais rápida
- pode-se modificar parâmetros l_{ij} , elemento de temperatura nas equações, no modelo SRK-ML

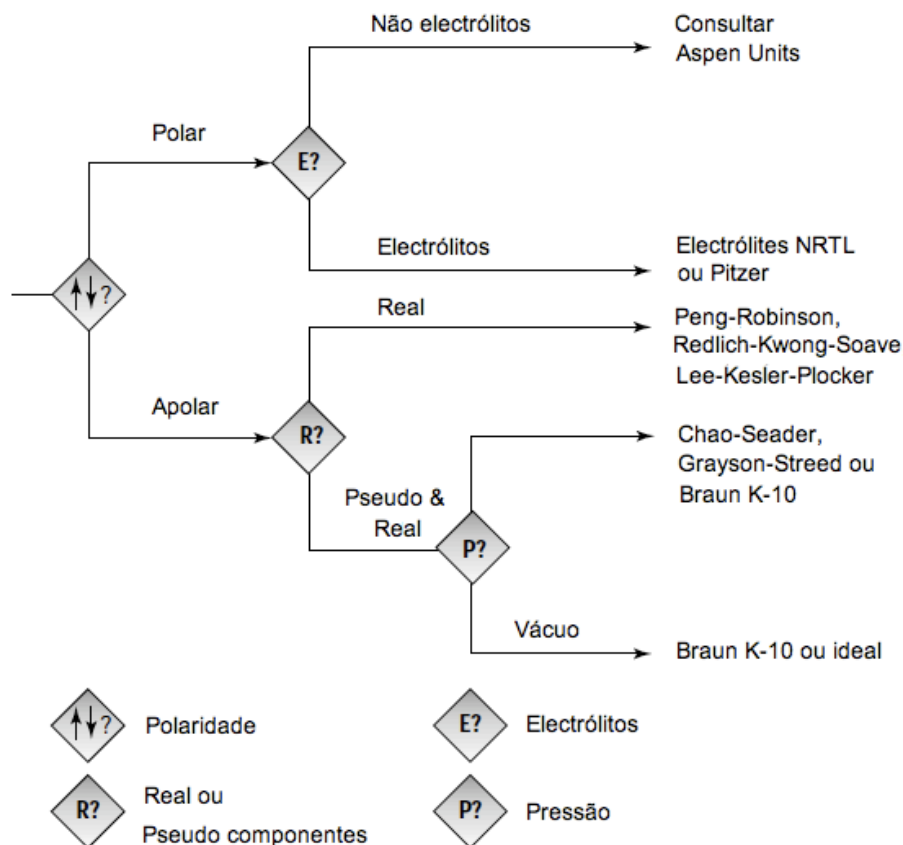


Figura 2.2 – Diagrama guia para escolha do método a utilizar. [15]

A equação Soave-Redlich-Kwong foi introduzida em 1972 e pode descrever ambas as fases líquido e vapor. A sua equação é dada por: [15]

$$p = \frac{R_g T}{V_m + c - b} - \frac{a}{(V_m + c)(V_m + c + b)} \quad (\text{eq. 2.3})$$

onde:

$$a = a_0 + a_1 \quad (\text{eq. 2.4})$$

O termo a_0 representa um termo quadrático base de mistura e é dado por:

$$a_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{eq. 2.5})$$

no qual:

$$k_{ij} = \frac{k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} + k_{ij}^{(3)}}{T}; \quad k_{ij} = k_{ji} \quad (\text{eq. 2.6})$$

a_1 é um termo adicional assimétrico (polar):

$$a_1 = \sum_{i=1}^n x_i \left(\sum_{j=1}^n x_j \left((a_i a_j)^{1/2} l_{j,i} \right)^{1/3} \right) \quad (\text{eq. 2.7})$$

onde:

$$l_{ij} = \frac{l_{ij}^{(1)} + l_{ij}^{(2)} + l_{ij}^{(3)}}{T}; \quad \text{no geral } l_{ij} \neq l_{ji}; \quad l_{jw} = l_{wj} = 0 \quad (\text{eq. 2.8})$$

Na equação 2.3 estão presentes termos cujas equações são:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{eq. 2.9})$$

$$c = \sum_i x_i c_i \quad (\text{eq. 2.10})$$

$$a_i = f(T, T_{ci}, P_{ci}, \omega_i) \quad (\text{eq. 2.11})$$

$$b_i = f(T, T_{ci}, P_{ci}) \quad (\text{eq. 2.12})$$

$$c_i = 0,40768 \left(\frac{R_g T_{ci}}{P_{ci}} \right) (0,29441 - z_{RAi}) \quad (\text{eq. 2.13})$$

A entalpia, a entropia, a energia de Gibbs e o volume de água são calculados a partir das tabelas de vapor.

As propriedades totais são fracções molares médias desses valores com as propriedades calculadas pelas equações de estado para outros componentes. O coeficiente de fugacidade não é afectado.

Quando se utiliza o método SRK deve-se seleccionar o método STMNBS2 para a água livre. Este método utiliza a tabela de vapor NBS/NRC 1984 para o cálculo de propriedades termodinâmicas e para as propriedades de transporte utiliza as correlações presentes na Associação Internacional Para Propriedades de Vapor (IAPS).^[15]

2.1.3 Condição de Inundação

O Aspen Plus possui uma capacidade extensiva em avaliar, dimensionar e em desempenhar cálculos de quedas de pressão para colunas em pratos e com enchimento. Existem duas formas distintas de caracterizar a coluna: Tray/Packing Sizing ou Tray/Packing Rating. Em ambas as formas, o simulador divide a coluna em secções. Cada secção pode ter um prato ou enchimento diferente e ainda diferentes diâmetros. Esta função torna o simulador muito versátil dado que a coluna T-0471 possui pratos e enchimento.

Os cálculos do simulador são baseados em procedimentos recomendados pelo proprietário, quando estes estão disponíveis, ou em métodos reconhecidos na literatura.

O Aspen Plus apresenta parâmetros de dimensão e de desempenho, tais como: diâmetro da coluna, factor de inundação e aproximação à sua capacidade máxima, dimensão da área de escoamento do líquido e queda de pressão. Estes parâmetros são baseados na carga da coluna, nas propriedades de transporte, na geometria dos pratos e nas características do enchimento.

Os pratos das colunas de xilenos utilizam cápsulas do tipo Koch Flexitray[®], cujo método está presente no manual Bulletin 960-1, da Koch Engineering Company Inc.

O parâmetro, nas colunas de pratos, que influencia substancialmente uma separação numa dada coluna é a inundação. Segundo Kister^[9], a inundação é definida como uma excessiva acumulação de líquido no interior da coluna e é causada por principalmente por dois factores. O primeiro, designado por spray, ocorre na presença de caudais de líquido baixos, e os pratos, em termos de líquido, são constituídos maioritariamente por gotas. À medida que a velocidade de vapor aumenta, estas gotas de líquido são arrastadas para o prato acima. Esta situação é a mais comum de ocorrer numa coluna de destilação. A segunda situação ocorre na presença de um elevado caudal de líquido nos pratos, elevando assim o nível de piscina. À medida que a velocidade de vapor aumenta, a piscina de líquido poderá atingir o prato acima se o espaçamento entre pratos for reduzido. Existem outros mecanismos de inundação, muito menos comuns, que são causados pelo mau funcionamento das áreas de escoamento do líquido.

mecanismos de inundação, muito menos comuns, que são causados pelo mau funcionamento das áreas de escoamento do líquido.

O verdadeiro ponto de inundação é difícil de determinar experimentalmente, mas pode ser detectado pelo aumento brusco da queda de pressão e pela diminuição acentuada da eficiência. A figura seguinte demonstra a relação entre o factor de inundação e a eficiência.

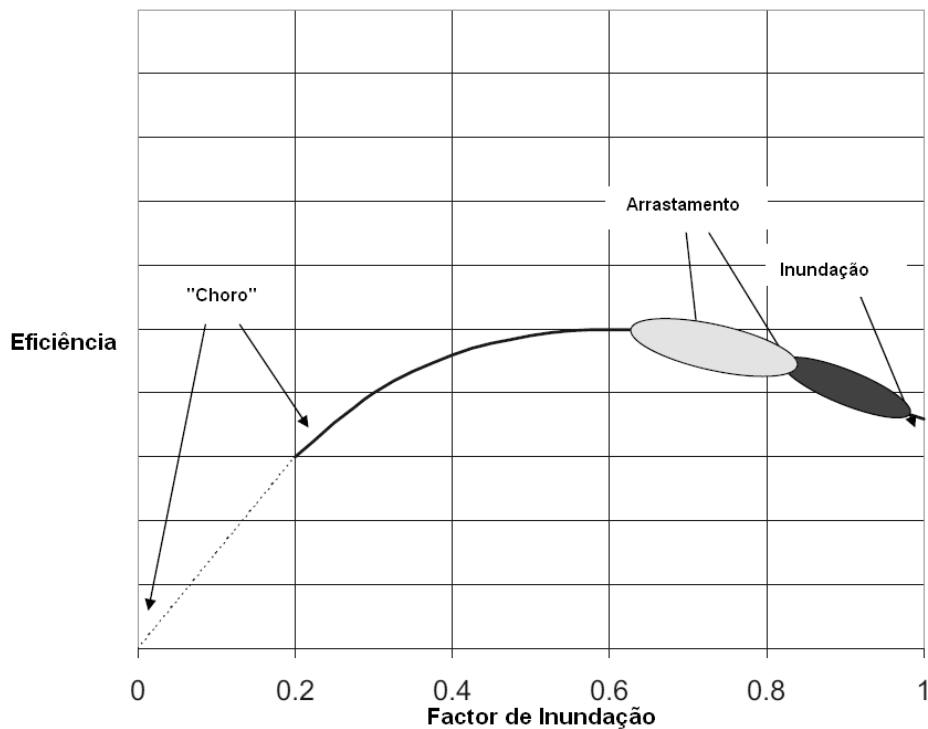


Figura 2.3 – Representação gráfica da relação entre eficiência e factor de inundação. [17]

É possível constatar que a eficiência máxima é obtida quando o factor de inundação for igual a 0,6.

Como referido anteriormente, o Aspen Plus calcula os factores de inundação, designados por FF. Segundo Fair, cujo modelo é utilizado no simulador, a velocidade de inundação do prato é calculada por: [18]

$$u_{N, \text{flood}} = c_{SB} \left(\frac{\sigma}{20} \right)^{0,2} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad (\text{eq. 2.14})$$

Para pratos o factor de inundação é dado por:

$$FF = \frac{u_N}{u_{N, \text{flood}}} \quad (\text{eq. 2.15})$$

onde a velocidade superficial do vapor baseada na área *net* do prato (A_N é a área total descontando a área de escoamento do líquido) é dada por:

$$u_N = \frac{Q_G}{A_N} \quad (\text{eq. 2.16})$$

Segundo a correlação de Fair, o factor de capacidade do prato é dado por: ^[19]

$$C_{SB} = 0,144 \left[\frac{d^2 H \sigma}{\rho_L} \right]^{0,125} \left[\frac{\rho_V}{\rho_L} \right]^{0,1} \left[\frac{5}{h_{ct}} \right]^{0,5} \quad (\text{eq. 2.17})$$

Nas colunas com enchimento a inundação não será tão fácil de caracterizar, visto que observar a acumulação do líquido nos espaços vazios do enchimento é mais difícil de o arrastamento nos pratos. Este encharcamento provoca uma má transferência entre o líquido e o vapor, reduzindo assim a eficiência de separação, e uma retenção de líquido elevado provoca um aumento na queda de pressão.

O Aspen Plus, para enchimentos estruturados Mellapak, calcula a aproximação à capacidade máxima de inundação, em fracção. A capacidade máxima, de um enchimento deste tipo, ocorre quando o processo atinge uma queda de pressão de 12mbar por metro de enchimento^[16]. A ocorrência desta condição possibilita uma operação estável, mas a carga de gás é superior à quantidade que será necessária para alcançar a máxima eficiência de separação. A carga de gás correspondente à capacidade máxima é 5 a 10% inferior ao ponto de inundação. A Sulzer, fabricante do enchimento estruturado utilizado, recomenda valores entre 0,5 e 0,8 para a capacidade de inundação.

O simulador calcula o factor capacidade através da seguinte equação: ^[16]

$$C_S = V_S \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V}} \quad (\text{eq. 2.18})$$

Este factor capacidade se multiplicado pela raiz quadrada da massa volúmica do vapor origina o factor F, que está representado na figura seguinte em função da altura equivalente do prato teórico.

Pode-se constatar que uma coluna de destilação atinge o ponto de inundação com AEPT mais baixos, se a eficiência de separação for menor.

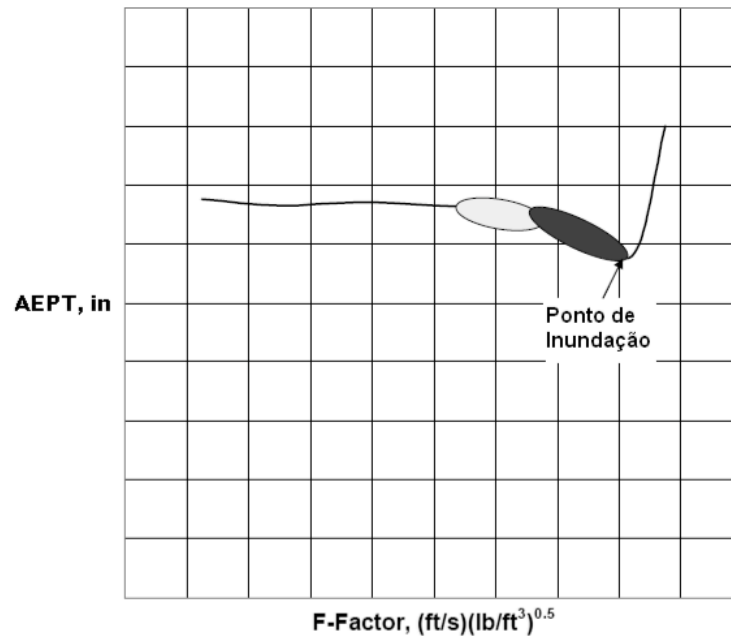


Figura 2.4 – Representação gráfica do factor F em função da AEPT. [17]

2.2 Modelização das colunas da Fábrica de Aromáticos

No subcapítulo que se segue serão apresentadas as características das colunas de destilação, necessárias para a simulação do seu funcionamento real. Após validação irá estudar-se a reconfiguração destas colunas.

As primeiras características a serem apresentadas correspondem às correntes de entrada e saída das colunas. As correntes ao longo do processo de recuperação de para-xileno e orto-xileno vão ser constituídas por diferentes compostos.

Ainda assim, todos os compostos presentes neste processo são:

- Compostos não-aromáticos;
- Benzeno;
- Tolueno;
- Etilbenzeno;
- Para-xileno;
- Meta-xileno;
- Orto-xileno;
- Compostos C₉+

Através da análise do comportamento das misturas na destilação, é possível verificar que os compostos não-aromáticos puderam assumir a forma de n-octano, sendo substituído por este em todas as simulações e reconfigurações.

Os compostos C_9+ para efeitos de simulação no Aspen Plus foram substituídos por: 53,06% de 1,2,4 trimetilbenzeno, 33,70% de 1 metil-3-etilbenzeno e 9,24% de 1,2 dimetil-4-etilbenzeno (percentagens mássicas). Estas percentagens foram fornecidas inicialmente, todavia esses dados iniciais indicavam compostos similares, mas que não pertenciam à base de dados do simulador.

A tabela que se segue apresenta a nomenclatura atribuída às correntes utilizadas neste trabalho.

Tabela 2.1 – Nomenclatura de correntes.

Designação	Corrente
F102	Produto de fundo da coluna T-0102.
A103	Alimentação da coluna T-0103.
D103	Produto de topo, destilado, da coluna T-0103.
F103	Produto de fundo da coluna T-0103.
R103	Refluxo da coluna T-0103.
B103	<i>Boilup</i> da coluna T-0103.
F401	Produto de fundo da coluna T-0401, proveniente da unidade 0400 (Isomar).
A471	Alimentação da coluna T-0471, mistura das correntes D103 e F401.
D471	Produto de topo, destilado, da coluna T-0471.
CL471	Produto retirado do corte lateral da coluna T-0471.
F471	Produto de fundo da coluna T-0471.
R471	Refluxo da coluna T-0471.
B471	<i>Boilup</i> da coluna T-0471.
A472	Alimentação da coluna T-0472.
D472	Produto de topo, destilado, da coluna T-0472.
F472	Produto de fundo da coluna T-0472.
R472	Refluxo da coluna T-0472.
B472	<i>Boilup</i> da coluna T-0472

A tabela 2.2 indica as composições, em fracção mássica, de algumas correntes. As correntes em falta, foram caracterizadas por balanços mássicos, globais e aos componentes.

Tabela 2.2 – Composições mássicas reais das correntes.

	D103	F103	F401	D471	D472	F472
N/ Aromáticos	0,02824	0,00412	0,12818	0,31510	0,00366	0,00260
Benzeno	0,00010			0,00085		
Tolueno	0,00025		0,00432	0,01275		
Etilbenzeno	0,14909		0,12310	0,12453	0,00002	
Para-xileno	0,17974		0,16700	0,14153	0,00109	
Meta-xileno	0,41062		0,40094	0,32303	0,00691	
Orto-xileno	0,23177	0,00117	0,17396	0,08223	0,98595	0,00113
C₉+	0,00044	0,99471	0,00250		0,00237	0,99628

Para iniciar uma simulação é necessário conhecer as condições operatórias das destilações, desde as temperaturas das correntes, passando pelos caudais até à queda de pressão na coluna. Todas estas condições podem ser consultadas na tabela seguinte.

Tabela 2.3 – Condições operatórias das correntes.

		Propriedades Físicas			
		T (°C)	P (kg/cm ²)	Q (ton/h)	V (m ³ /h)
Correntes	A103	164,00	5,10	37,36	43,17
	D103	204,68	4,60	22,34	25,75
	F103	245,84	5,50	15,69	15,91
	R103				138,21
	B103				1000,00
	F401	169,00	12,20	78,68	92,09
	A471	168,90	1,80	101,02	117,84
	D471	138,95	1,50	0,00	0,00
	CL471	150,00			109,03
	F471	180,19	2,30	6,28	7,13
	R471				283,09
	B471				540,00
	A472	150,00	2,10	6,28	7,13
	D472	145,36	1,40	5,31	
	F472	183,38	2,10	0,85	0,87
	R472				10,53
B472				35,6	

De seguida, apresentam-se as características mecânicas das colunas, imprescindíveis para a avaliação do desempenho das mesmas. A tabela 2.4 indica a altura, o diâmetro e algumas especificações dos pratos e enchimento. É de salientar que a numeração dos andares é feita em concordância com o Aspen Plus, e inicia-se a contagem pelo andar de topo. No entanto, o simulador contabiliza o condensador e o rebulidor como andar, isto é, o condensador será o andar número 1 e o rebulidor N+2, sendo N o número da andares.

Tabela 2.4 – Especificações técnicas das colunas de destilação.

		Colunas		
		T-0103	T-0471	T-0472
Capacidade (m³)		858,4	1132,0	49,6
Altura (m)		70,13	68,10	42,00
Diâmetro (m)		3,900	4,575	1,220
Nº de Andares		100	130	62
Andar da Alimentação		50	35 ou 51 ou 65	31
Pratos	Tipo de Pratos	Koch Flexitray Valve A , T	Koch Flexitray Valve A , T	
	Fabricante	Koch International	Koch International	
	Andar Inicial	1	1	
	Andar Final	100	100	
	Espaçamento entre Pratos (mm)	610	457	
	Nº de Passagens nos Pratos	4	4	
	Material	C.S.	C.S.	
Enchimento	Tipo		Enchimento Estrutural	Enchimento Estrutural
	Modelo		Mellapak	Mellapak
	Fabricante		Sulzer	Sulzer
	Andar Inicial		101	1
	Andar Final		130	62
	Dimensões		250X	250X

A representação esquemática seguinte tem o intuito de simplificar a visualização das colunas de destilação, importantes neste trabalho, e as suas ligações.

Na realidade esta configuração não é assim tão simples. Assim sendo, para uma simulação mais fácil e com resultados mais coerentes, as três colunas foram trabalhadas separadamente.

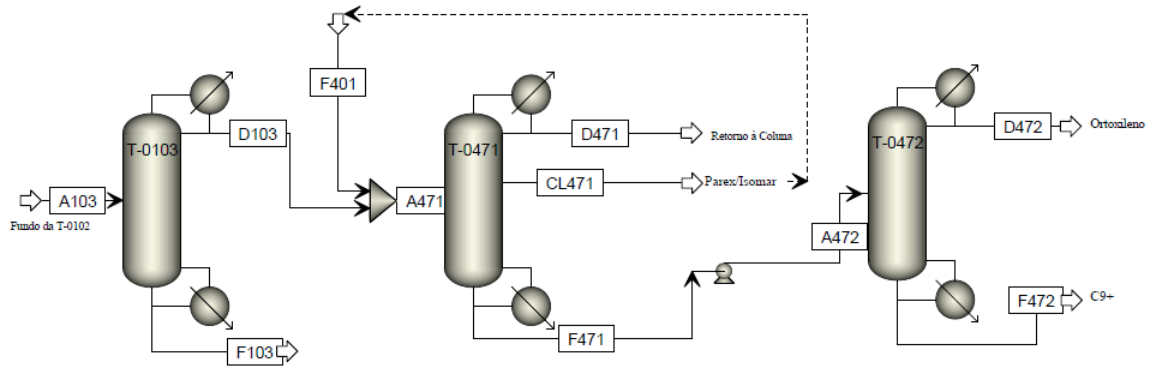


Figura 2.5 – Representação simplificada das colunas T-0103, T-0471 e T-0472.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Simulação das Condições Reais

O primeiro objectivo deste trabalho consistia em verificar a veracidade dos resultados do simulador Aspen Plus, visto este ser o instrumento principal a utilizar no estudo da reconfiguração das colunas. Este objectivo foi alcançado quando se procedeu à comparação dos dados reais das colunas de destilação com os dados obtidos pelo simulador, para as mesmas condições operatórias.

Quer nestas primeiras simulações, quer nas efectuadas para encontrar uma nova reconfiguração satisfatória, as colunas T-0103, T-0471 e T-0472 foram simuladas separadamente. Foi escolhido este modo operatório visto simplificar o “flowsheet” das unidades de separação e agilizar as suas simulações, evitando-se assim a utilização de mais blocos (necessários nas correntes que trocam calor), e diminuindo o número de erros nos cálculos do simulador.

A figura 3.1 exhibe a coluna T-0103, a primeira coluna do circuito dos xilenos, e as suas respectivas correntes no simulador.

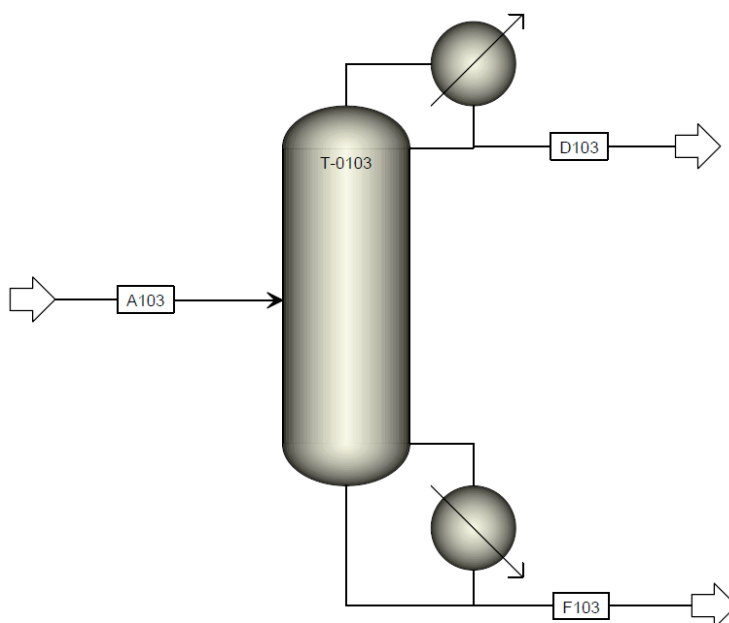


Figura 3.1 – Representação esquemática da coluna T-0103 no simulador.

Para a simulação da coluna T-0103 admitiu-se que a corrente que a alimenta, isto é a corrente A103, apresenta valores de temperatura, pressão, caudal mássico e composição iguais aos registados no presente. Além disso, assumiu-se que a corrente de topo da coluna, D103, possui um caudal mássico igual ao valor real e que a pressão de topo e de fundo da coluna serão também as registadas actualmente (valores tabelados nos anexos). Deste modo, podem-se comparar os valores da composição da corrente de destilado, real e a obtida através do simulador, visíveis na figura seguinte. Esta comparação é efectuada através das fracções mássicas dos componentes mais representativos, dado que o caudal mássico foi fixo.

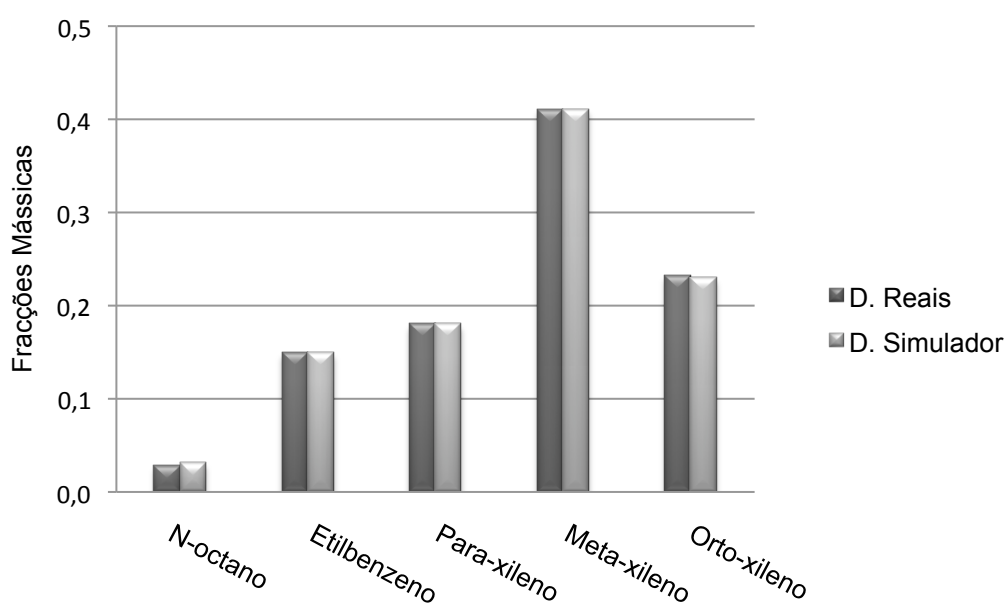


Figura 3.2 – Fracções mássicas reais e obtidas pelo simulador no topo da coluna T-0103.

Por observação da figura 3.2 pode-se constatar que as fracções mássicas obtidas no simulador dos componentes etilbenzeno, para-xileno e meta-xileno apresentam valores iguais aos reais. Para o orto-xileno verifica-se um decréscimo de 1% do valor da sua fracção real, enquanto que o componente n-octano apresenta uma fracção simulada acrescida em 10%. Contudo, esta última variação não é significativa, visto ser o terceiro componente menos representativo da corrente. Os componentes benzeno e tolueno também fazem parte da corrente de topo da coluna T-0103, mas apresentam fracções mássicas muito pequenas comparativamente com os restantes componentes, razão pela qual não estão presentes na figura anterior.

A corrente de fundo da coluna T-0103, designada por F103, é representada por 99,5% (percentagem mássica) de C_9+ , quer nos resultados obtidos pelo simulador, quer nos dados

reais. Deste modo, fechando o balanço material à coluna são encaminhadas 375 ton/dia de uma corrente rica em C_9+ para a unidade 0500, a unidade dos Solventes Aromáticos.

Assim, pode-se concluir que o Aspen Plus descreve satisfatoriamente a coluna T-0103, obtendo-se resultados muito próximos da realidade em termos de composições, de temperaturas e de pressões das correntes de saída. Contudo, as razões de *boilup* e de refluxo obtidas na simulação apresentam valores discordantes dos reais. Estas diferenças têm origem no factor de inundação da coluna, parâmetro fundamental para o bom funcionamento da coluna de destilação mencionado no capítulo 2. Assim, para um valor aceitável do factor de inundação (nomeadamente igual 0,75) a coluna deve possuir um caudal de *boilup* inferior a 300 ton/h (assinalado na figura 3.3) e, conseqüentemente, um caudal de refluxo de 237 ton/h. O gráfico da figura seguinte apresenta o factor de inundação em função da razão de *boilup* num exercício de análise de sensibilidade efectuada pelo Aspen Plus para a coluna T-0103.

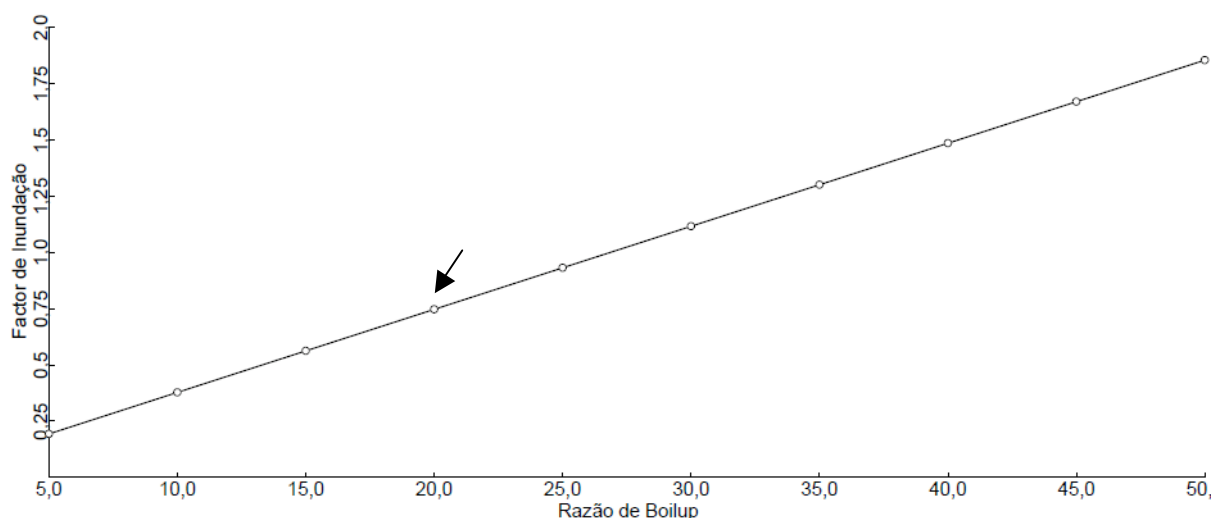


Figura 3.3 – Representação gráfica do factor de inundação em função da razão de *boilup* para a coluna T-0103.

Assim sendo, para um factor de inundação de 0,75 chega-se a uma razão de *boilup* de 20, valor muito abaixo do real, que é de 42. A figura seguinte apresenta o grau de aproximação ao equilíbrio atingido em cada prato, medido através da eficiência de Murphree. O valor mínimo encontrado para a eficiência é de 82,5% no prato do fundo da coluna (andar 101) e o máximo ocorre no prato da alimentação (andar 52) com o valor de 84,2%.

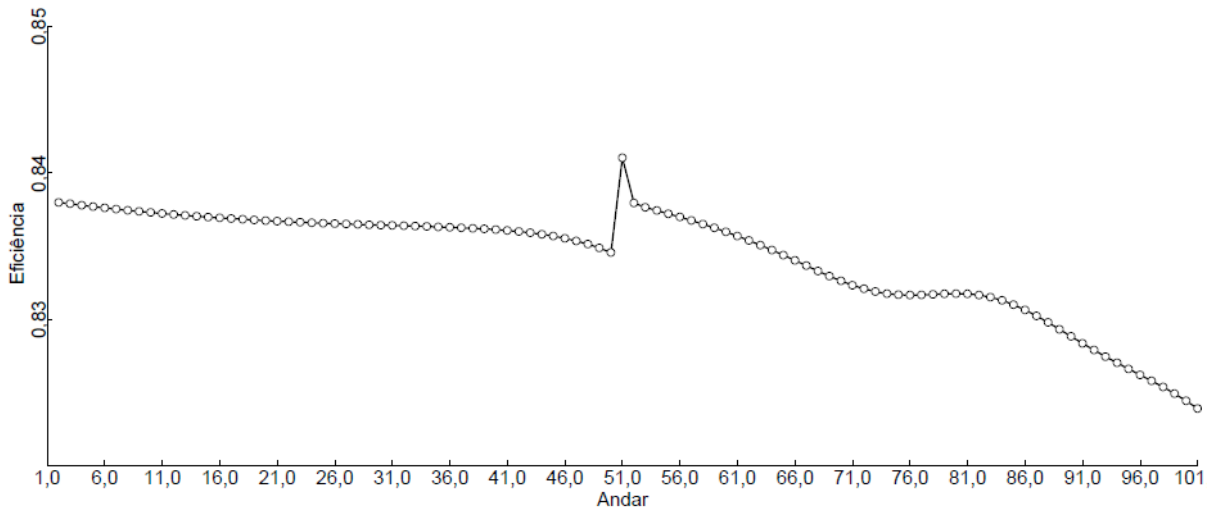


Figura 3.4 – Representação gráfica da eficiência em cada andar da coluna T-0103.

A coluna de destilação contígua à T-0103, a coluna T-0471, possui como corrente de alimentação a união entre a corrente de destilado D103 e a F401. Esta mistura torna-se evidente, na figura 3.5, através de um misturador, uma unidade processual utilizada no simulador cuja única especificação necessária para o seu funcionamento é a indicação do valor da pressão de saída.

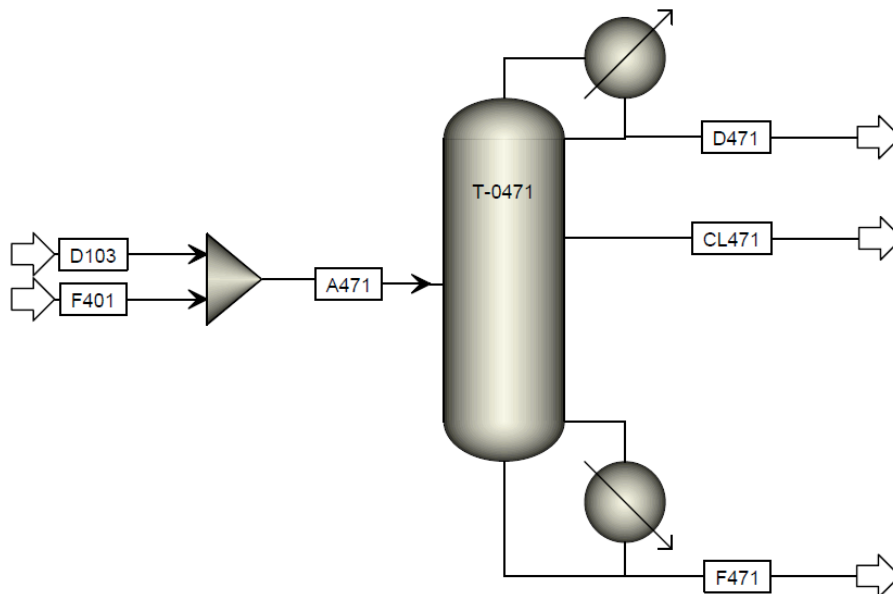


Figura 3.5 – Representação esquemática da coluna T-0471 no simulador.

Numa fase inicial, a simulação da coluna T-0471 ocorreu com as correntes D103 e F401 sujeitas às condições reais, isto é, com a temperatura, pressão, caudal mássico e composições reais. No entanto, esta coluna também foi simulada utilizando os dados obtidos na simulação da coluna T-0103 para a corrente D103 e verificou-se que os resultados eram idênticos, utilizando-se assim estes últimos na obtenção dos resultados simulados e que se comparam com os reais nas figuras 3.6 a 3.8. Alguns outros dados reais são necessários para efectuar a simulação, tais como a temperatura e pressão de alimentação, caudais de topo ou fundo e corte lateral, pressões de topo e fundo e razões de refluxo ou *boilup*.

A figura 3.6 indica as fracções dos principais componentes da corrente de topo da coluna T-0471. É notória a discrepância entre os valores reais e os obtidos no simulador, apresentando erros entre 5 e 116% no caso do tolueno que, não obstante, apresenta um teor insignificante. Não sendo esta uma corrente de elevada importância, dado que a corrente de destilado é totalmente enviada à coluna como refluxo, os resultados obtidos não afectam directamente o processo de destilação seguinte.

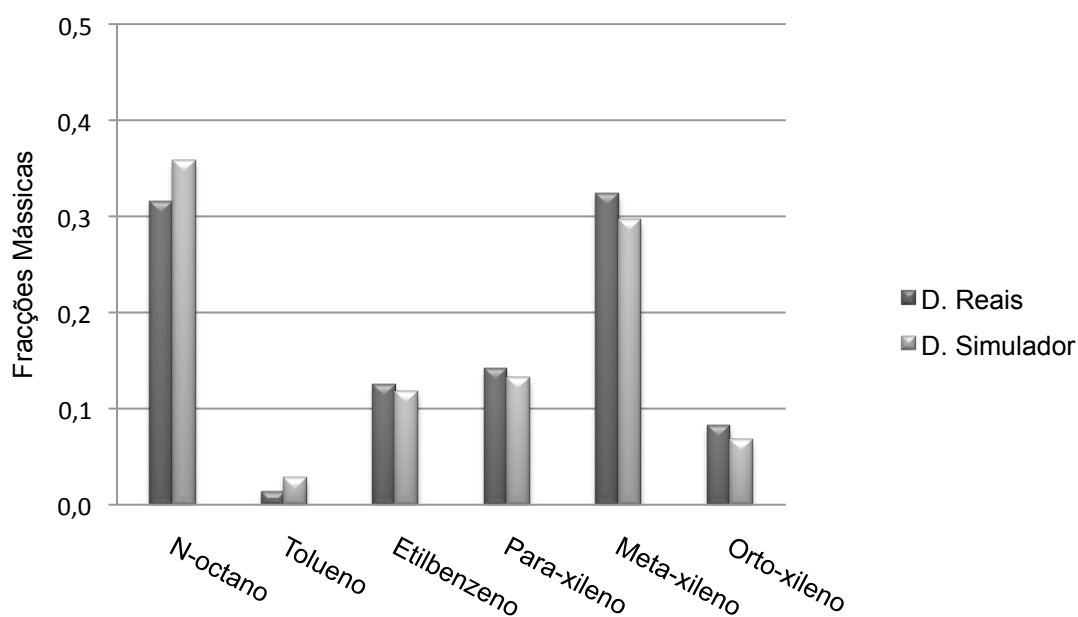


Figura 3.6 – Fracções reais e do simulador da corrente de topo da coluna T-0471.

A corrente relativa ao corte lateral da coluna, CL471, está representada através das fracções mássicas dos seus componentes principais na figura 3.7. A variação máxima obtida é de 2% correspondente ao orto-xileno. É de salientar a extrema relevância desta corrente,

visto que é aquela que alimenta as unidades Parex e Isomar, e as suas composições devem seguir as normas de especificação da UOP, mencionadas anteriormente no capítulo 1. Esta corrente antes de seguir para essas unidades, passa por um acumulador que pode ser alimentado com uma corrente rica em xilenos. Esta corrente não foi considerada em todas as simulações, visto representar uma pequena percentagem da alimentação da coluna T-0471, rondando os 1,6%, sendo somente utilizada quando existe disponibilidade em armazém ou quando a corrente do corte lateral não possui as especificações necessárias.

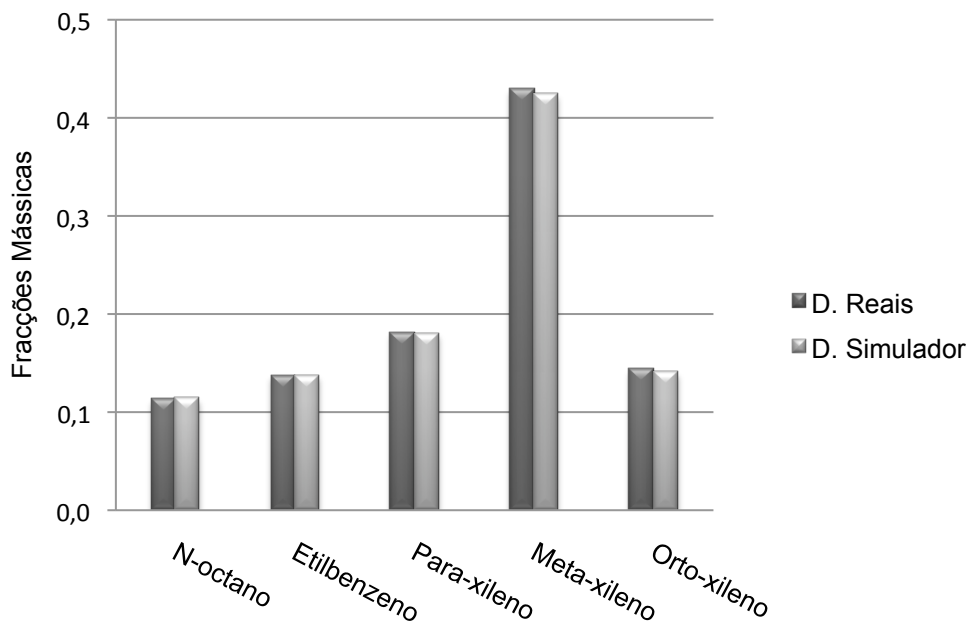


Figura 3.7 – Frações reais e do simulador da corrente lateral da coluna T-0471.

A figura 3.8 apresenta a fracção mássica do orto-xileno na corrente de fundo da coluna T-0471, que na simulação vê o seu valor aumentado em 4%, e os C_9+ , que decrescem 81%. Este decréscimo acentuado tem origem na corrente real do topo da coluna T-0103 que apresenta uma maior quantidade de C_9+ , logo a corrente de fundo da T-0471 deverá apresentar uma maior composição destes componentes, e, ainda mais importante, pode dever-se à quantidade de orto-xileno obtido pelo simulador que é inferior à real alterando assim as composições desta corrente de fundo. Esta corrente corresponde aproximadamente a 6% da corrente total de entrada na coluna e passa a ser a alimentação da coluna T-0472.

Apesar desta corrente de fundo apresentar uma discrepância considerável na fracção mássicas dos C_9+ , pode-se concluir que o simulador é capaz de representar a separação desejada, com especial relevância para a corrente CL471.

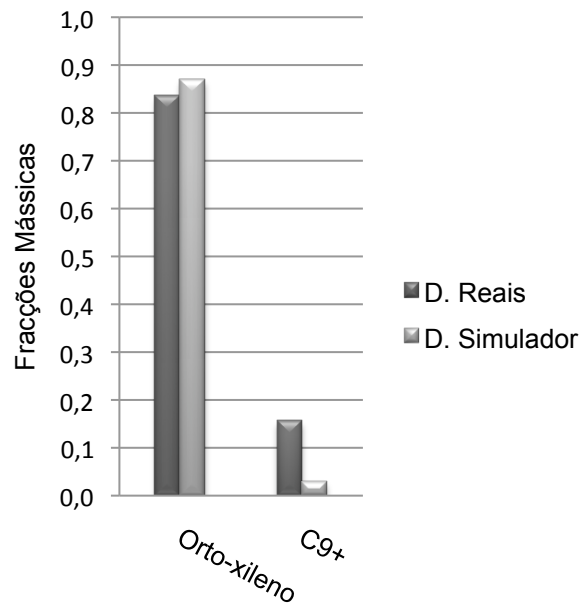


Figura 3.8 – Frações reais e do simulador da corrente de fundo da coluna T-0471.

Todavia, a simulação da coluna T-0471 apresenta um valor de razão de *boilup* inferior ao real. Na situação actual, esta razão é de 63, o que equivale a um caudal de *boilup* igual a 393 ton/h, enquanto que o simulador só permite um caudal 207 ton/h para esta separação, apresentando um factor inundação de 0,77 nos pratos e uma capacidade de inundação de 0,52 no enchimento. Para estas mesmas condições de aproximação à inundação obtém-se um caudal de refluxo de 220 ton/h, em oposição às 139 ton/h reais. O gráfico seguinte demonstra a relação directa entre a razão de *boilup* e o factor e a capacidade de inundação nos pratos e no enchimento, respectivamente.

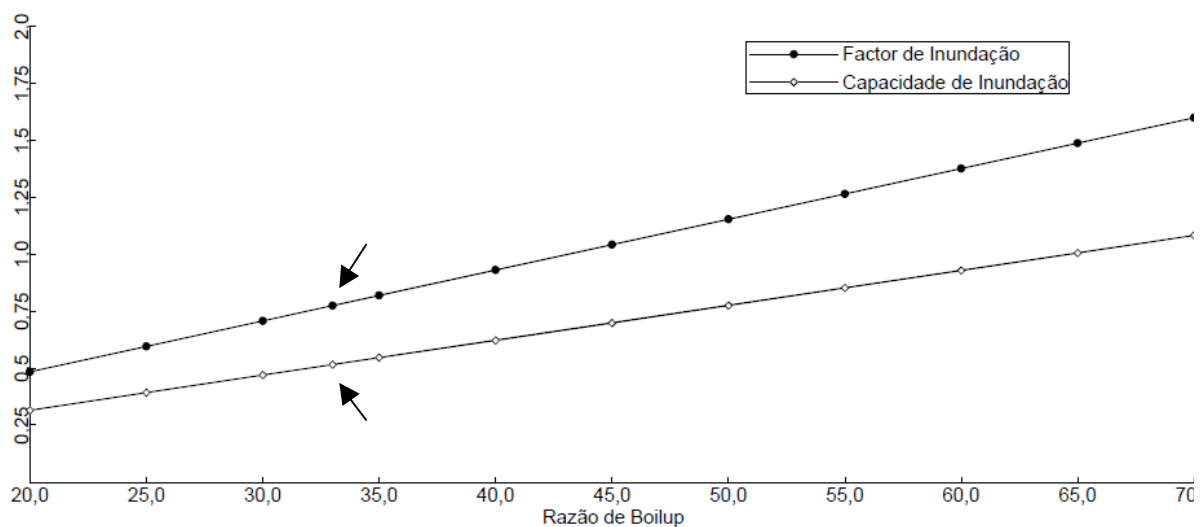


Figura 3.9 – Representação gráfica do factor e da capacidade de inundação em função da razão de *boilup* na coluna T-0471.

Para a secção da coluna T-0471 constituída por pratos é possível representar graficamente a eficiência de Murphree em cada andar, como se pode constatar na figura 3.10.

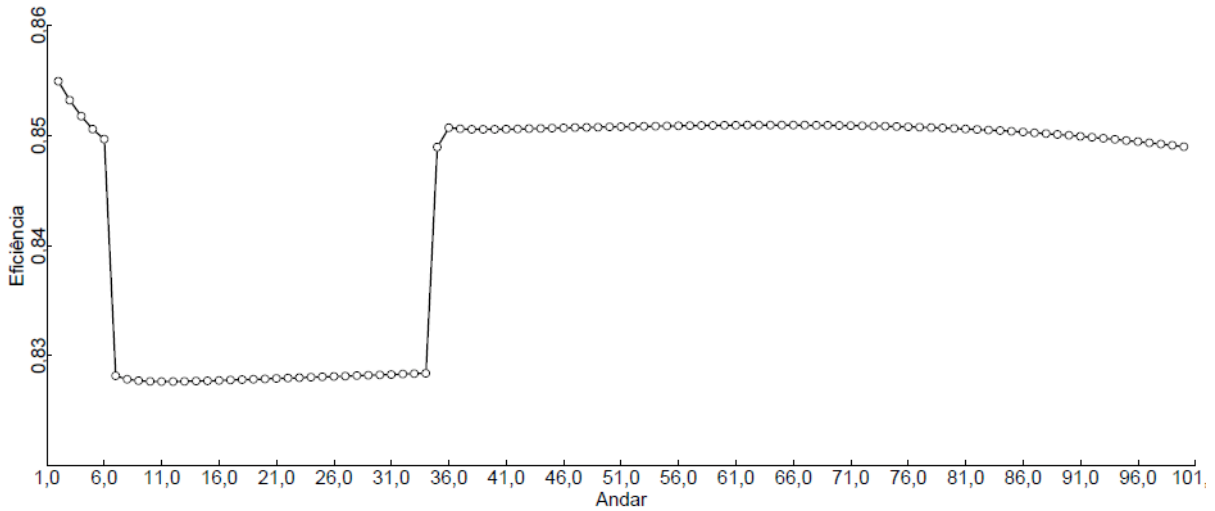


Figura 3.10 – Representação esquemática da eficiência em cada prato da coluna T-0471.

A eficiência máxima, cujo valor é de 85,5% é atingida no prato do topo da coluna e o valor mínimo é atingido na zona da coluna entre a alimentação e o corte lateral e é de 82,7%.

A coluna T-0471 também apresenta uma secção composta por enchimento, e como tal uma maior ou menor aproximação ao equilíbrio conseguida depende da eficiência do enchimento. Sabendo que a altura equivalente do prato teórico, AEPT é inversamente proporcional à eficiência, pode-se concluir através da figura 3.11 que esta eficiência é menor no andar do fundo quando a AEPT é de 0,432 m e maior no andar 124 com a altura de 0,431 m.

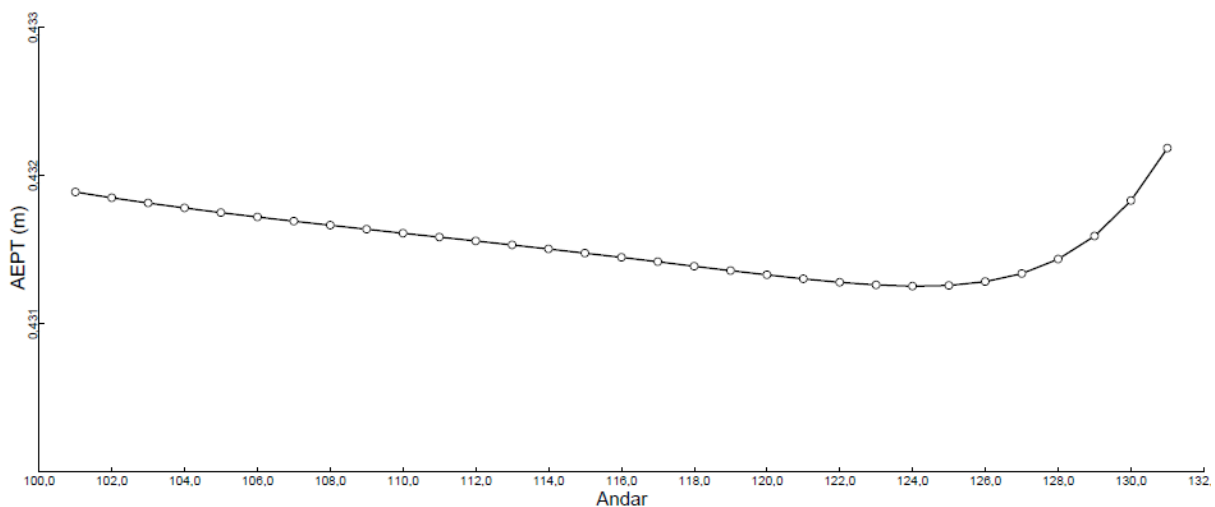


Figura 3.11 – Representação gráfica da variação da altura equivalente dos pratos teóricos com o andar, para a coluna T-0471.

A simulação dos dados reais termina com a simulação da coluna T-0472, que tem por objectivo a separação do composto orto-xileno dos C_9+ , e cujo esquema se representa na figura seguinte.

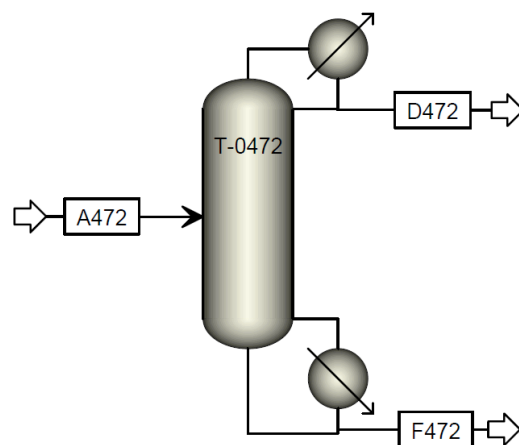


Figura 3.12 – Representação esquemática da coluna T-0472 no simulador.

Inicialmente a sua simulação foi realizada utilizando os valores obtidos pela simulação anterior, ou seja as fracções mássicas da corrente de fundo da coluna T-0471. Todavia, devida à discrepância verificada, uma nova simulação foi realizada utilizando as composições reais da corrente A472, de maneira a garantir simulações mais próximas da realidade. A temperatura de entrada, as pressões de entrada, topo e fundo, e os caudais mássicos utilizados foram os reais.

A corrente de destilado é composta essencialmente por orto-xileno com um teor 98,4%, obtido pelo simulador, valor bastante próximo do real (percentagem 98,6%), conforme se verifica na figura 3.13. A figura 3.14 apresenta a composição da corrente de fundo em ambas as situações, real e simulada. As fracções mássicas do orto-xileno são muito pequenas comparativamente com os C_9+ , onde este último atinge os valores real e simulado de 0,996 e 0,995, respectivamente.

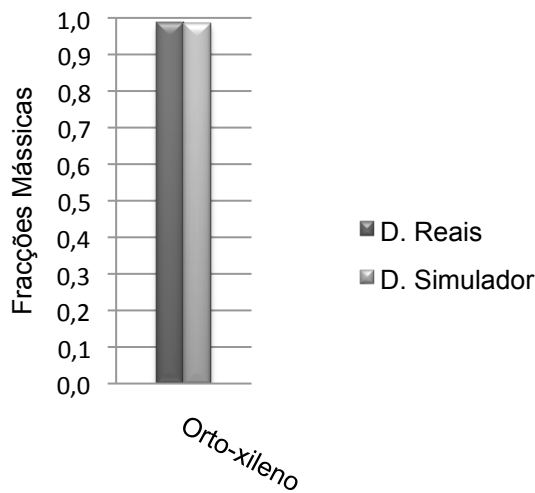


Figura 3.13 – Fracções reais e do simulador da corrente de topo da coluna T-0472.

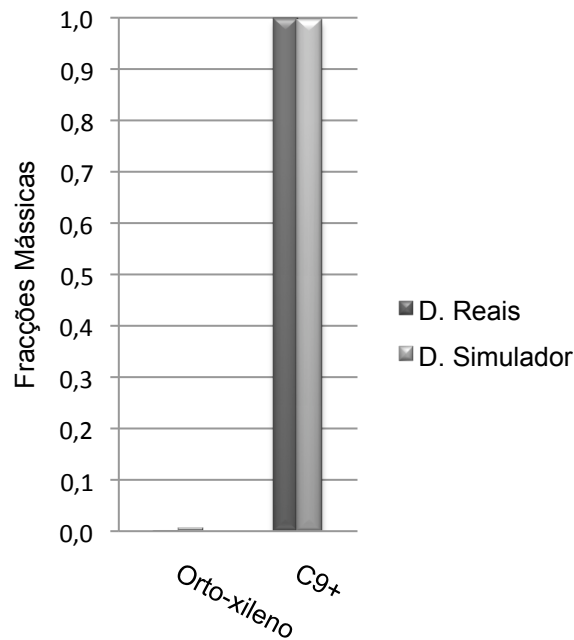


Figura 3.14 – Fracções reais e do simulador da corrente de fundo da coluna T-0472.

Em termos de caudais mássicos diários pode-se constatar que o caudal real do orto-xileno é de 126 ton/dia, e que através do simulador obtém-se o mesmo valor, a menos de diferença de 0,2%. Os compostos C₉+ são separados na coluna T-0472 a um caudal de 23 ton/dia, quer nos dados reais, quer nos resultados obtidos na simulação.

Após a comparação das composições das correntes de saída, pressões e temperaturas, é necessário avaliar também os caudais de refluxo e *boilup* da coluna em questão, de modo a caracterizar o desempenho do simulador. A coluna T-0472 foi a única que atingiu o valor de razão de *boilup* real sem sair fora da gama de valores satisfatórios da capacidade de

inundação, mas comprometendo o valor real do caudal de refluxo. Deste modo, o Aspen Plus calculou o valor de 0,768 para a capacidade de inundação, para uma razão de *boilup* de 26, que corresponde a um caudal de *boilup* real de 25 ton/h. Este resultado vem incluído na figura seguinte que apresenta a relação entre a capacidade de inundação e a razão de *boilup*.

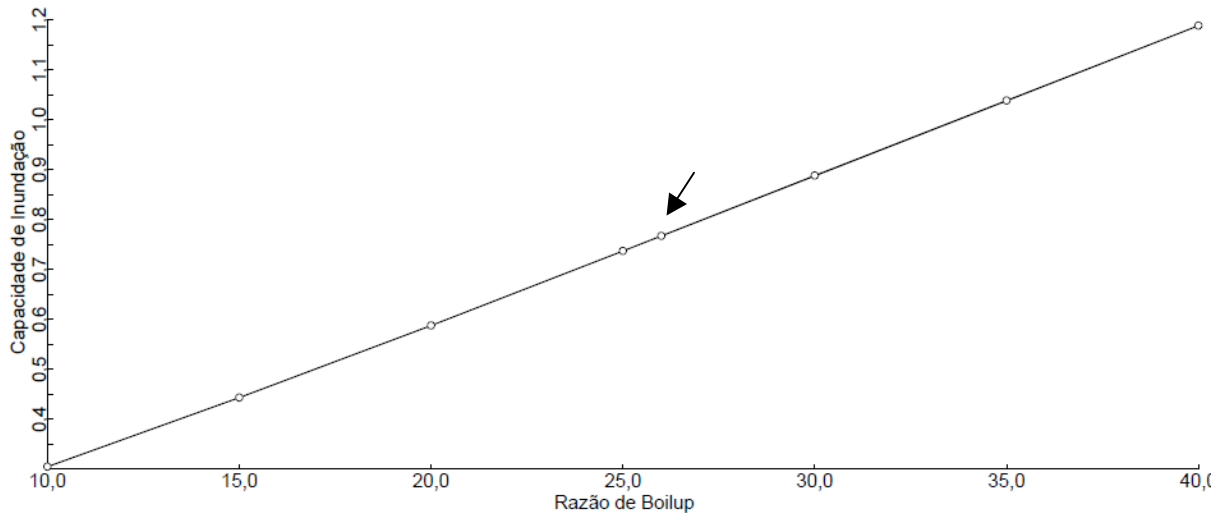


Figura 3.15 – Representação gráfica da capacidade de inundação da coluna T-0472 em função da razão de *boilup*.

Para uma melhor caracterização da coluna, o simulador calcula a altura equivalente ao prato teórico em cada andar, como se pode constatar através da figura 3.16. Assim, pode-se observar que a maior altura é de 0,488m no andar 12 e que o seu valor mais baixo é de 0,446m no andar 51.

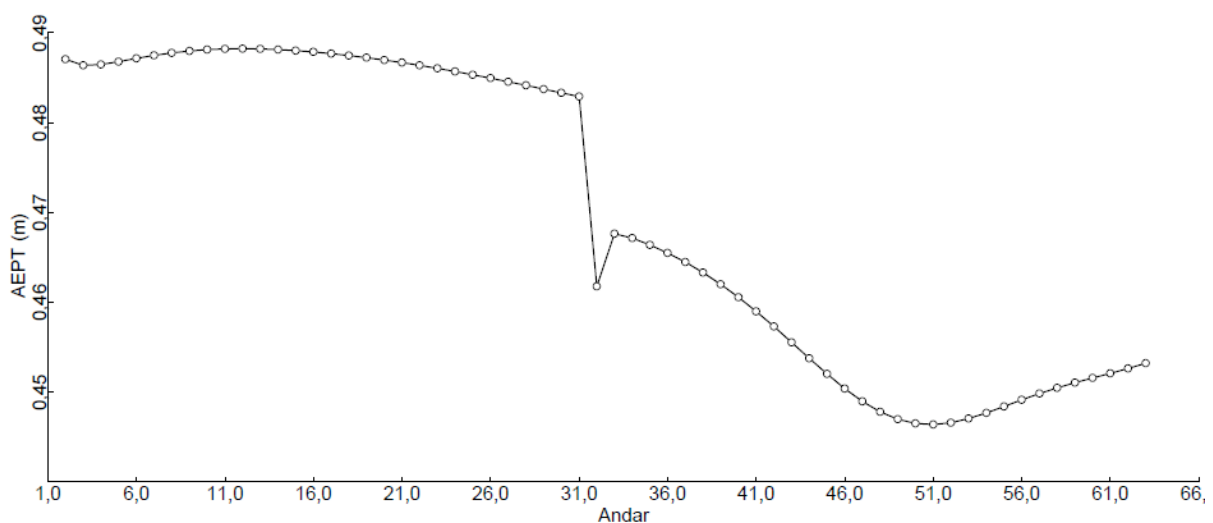


Figura 3.16 – Representação gráfica da altura equivalente ao prato teórico em cada andar da coluna T-0472.

Em qualquer uma das colunas de destilação estudadas os resultados obtidos através do simulador vão ao encontro da separação pretendida, cumprindo determinados valores para especificações como caudais mássicos, temperaturas e pressões, com excepção das razões de *boilup* nas simulações das colunas T-0103 e T-0471. Em suma, pode-se concluir que o Aspen Plus é capaz de recriar as condições reais, assegurando-se assim a credibilidade dos resultados das hipóteses de reconfiguração apresentadas de seguida.

3.2 Reconfigurações

Numa cadeia de destilações, como acontece neste trabalho, o número de colunas a utilizar depende directamente de número de produtos que desejam obter, e este número de colunas irá ditar o número de sequências possíveis.

Foram simuladas várias hipóteses de reconfigurações consoante a necessidade da separação do orto-xileno, como esquematizada na figura 3.17.

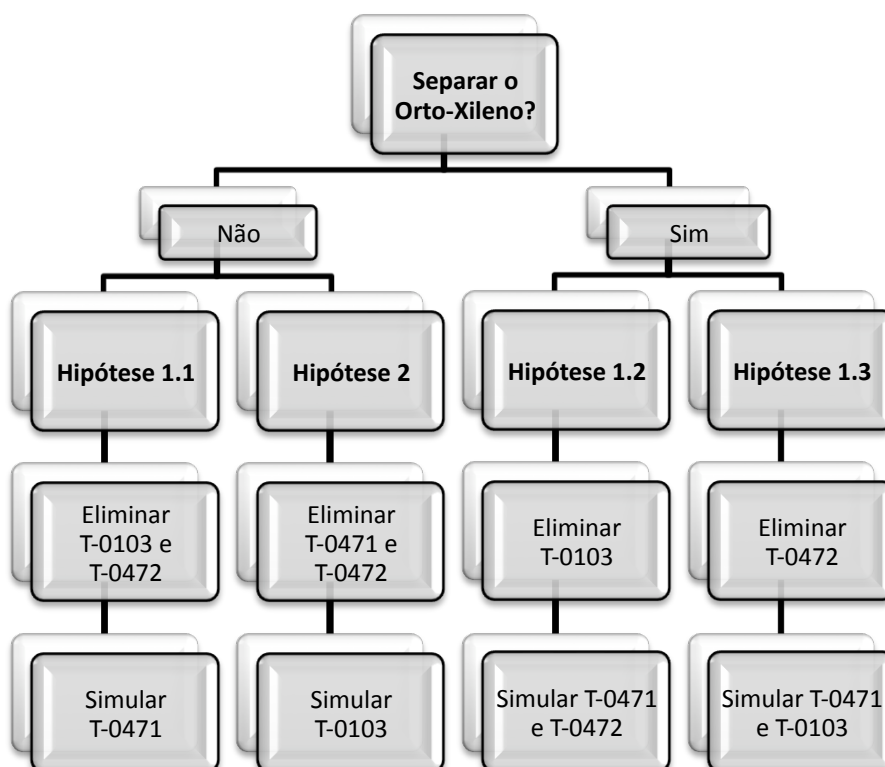


Figura 3.17 – Representação esquemática das hipóteses de reconfiguração simuladas.

Se a produção de orto-xileno for dispensável, isto é, se a procura do mercado deste componente não justificar em termos económicos o funcionamento de uma coluna, estamos perante uma situação onde só existem dois produtos a retirar (uma corrente rica em xilenos e C₉+), logo a cadeia de destilação passa a ser constituída só por uma coluna. A primeira hipótese de reconfiguração, designada de 1.1, consiste na eliminação das colunas T-0103 e T-0472, e na simulação da coluna T-0471, que apresenta um diâmetro maior.

A segunda hipótese de reconfiguração, assinalada como hipótese 2, passa por eliminar as colunas T-0471 e T-0472 e simular a coluna T-0103. Esta hipótese foi considerada porque, apesar desta coluna apresentar um diâmetro inferior à coluna T-0471 e menor número de pratos, possui espaçamento entre pratos maiores originando uma maior altura de coluna.

A coluna T-0472 não foi simulada neste conjunto de hipóteses visto apresentar dimensões físicas notoriamente inferiores às desejadas para a separação em questão.

Na situação contrária, ou melhor, quando existe necessidade de produzir orto-xileno, o número de produtos serão três, o que leva a um número de colunas igual a dois. Existindo disponíveis três colunas de destilação, o número de alternativas possíveis serão seis, contabilizando as diferentes ordens das colunas. Contudo, só foram simuladas duas hipóteses de reconfiguração, visto que as outras ou foram eliminadas inicialmente ou foram descartadas após a obtenção dos primeiros resultados. Assim sendo, a hipótese 1.2 consiste em eliminar a coluna T-0103, e simular a coluna T-0472 introduzindo como corrente de alimentação nesta coluna a corrente de fundo da coluna T-0471 obtida na simulação 1.1. Por fim, a hipótese 1.3 simula a coluna T-0103, utilizando também como corrente de alimentação a corrente de fundo da coluna T-0471 simulada na hipótese 1.1.

3.2.1 Hipótese 1.1

O processo designado por hipótese 1.1 refere-se à destilação na coluna T-0471. Nesta nova reconfiguração, representada na figura 3.18, a alimentação de entrada à coluna é composta pela corrente de fundo da unidade Isomar, F401, e pela corrente de fundo da segunda coluna da unidade pré-destilação, a T-0102, sendo esta a antiga alimentação da coluna T-103, F102.

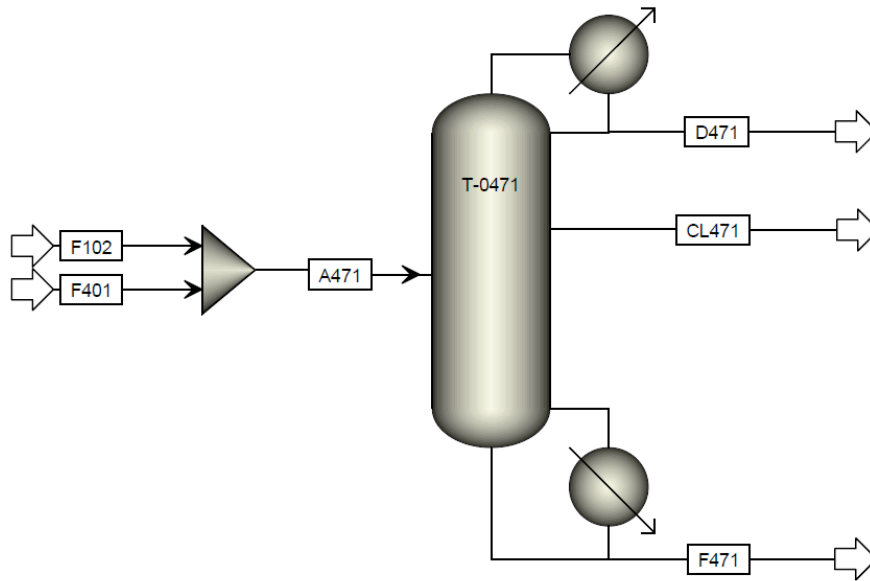


Figura 3.18 – Representação esquemática da hipótese 1.1.

O aumento do caudal mássico dos C_9+ é a única alteração significativa que ocorre com a mudança da corrente de alimentação da coluna T-0471. Inicialmente, a coluna era alimentada com 0,2 ton/h de C_9+ , visto que 14,9 ton/h destes compostos eram retirados no fundo da coluna T-0103 e encaminhado para a unidade 0500. Nesta nova reconfiguração, a alimentação apresenta 15,1 ton/h de C_9+ e as mesmas quantidades iniciais dos restantes compostos, como se pode observar na figura 3.19. O caudal mássico da corrente de alimentação à coluna T-0471 aumenta assim em 15%, passando de 101ton/h a 116 ton/h.

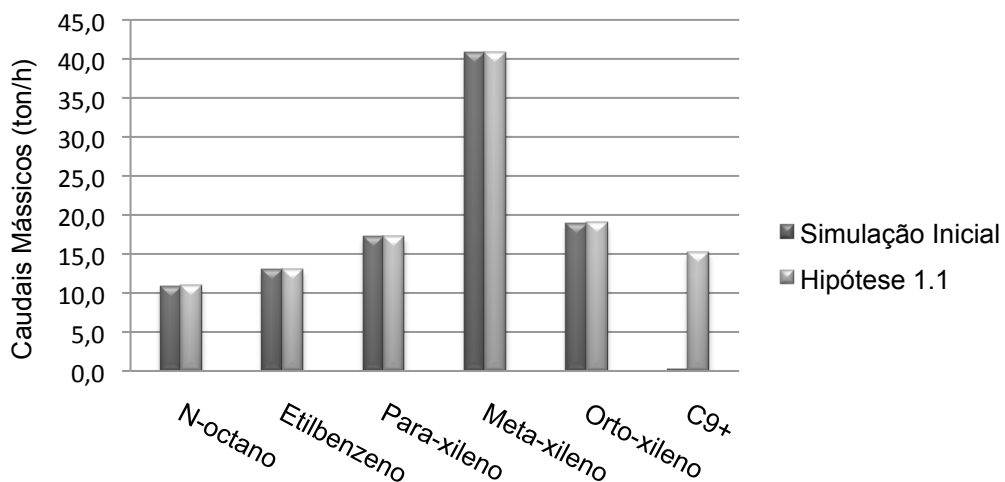


Figura 3.19 – Composição da corrente de alimentação à coluna T-0471, na hipótese 1.1.

As principais correntes de saída desta coluna são a corrente resultante do corte lateral que é enviada à unidade Parex e a corrente de fundo composta por orto-xileno e C₉+. A corrente de topo é enviada novamente à coluna, mantendo-se igual à situação real.

O objectivo principal desta nova coluna é separar a mistura, com o mesmo grau de eficiência obtido anteriormente com as duas colunas a funcionar. Porém, as unidades Parex e Isomar não podem ser alteradas, logo as condições operatórias da corrente CL471 devem ser mantidas as mesmas. Na figura 3.20 representam-se os caudais mássicos dos principais componentes desta corrente lateral, iniciais e na nova reconfiguração, e constata-se que não sofreram alterações significativas. O caudal da corrente CL471 era igual a 94,7 ton/h, na simulação real, e nesta reconfiguração é de 95,5 ton/h, correspondendo a um aumento de 0,8%.

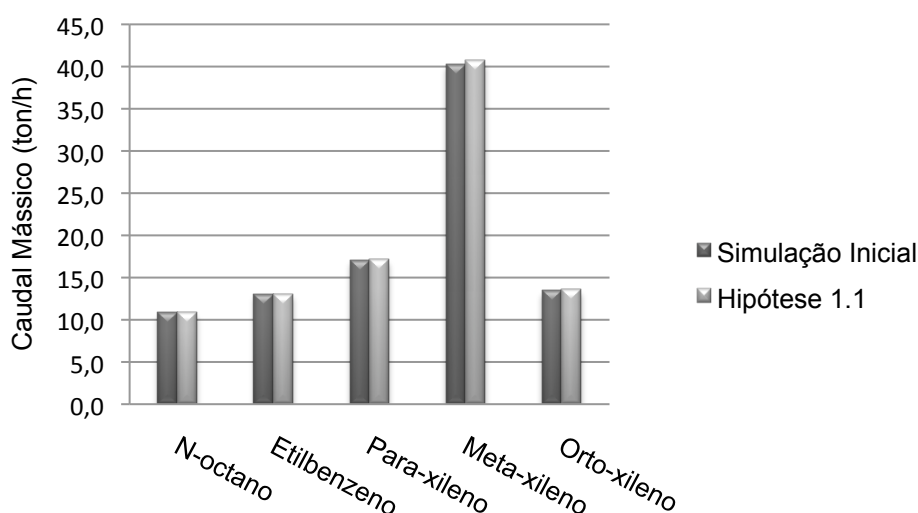


Figura 3.20 – Composição da corrente do corte lateral da coluna T-0471, na hipótese 1.1.

A figura 3.21 apresenta os caudais do orto-xileno e dos C₉+ presentes na corrente de fundo da coluna de separação de xilenos. Na simulação inicial, esta corrente era composta essencialmente por orto-xileno. No entanto, a hipótese 1.1 apresenta uma corrente F471 com elevado caudal mássico de C₉+, passando a ser de 14,9 ton/h em vez de 0,2 ton/h. Esta diferença também é notória no caudal global da corrente, que na configuração inicial apresentava o valor de 6,28 ton/h e aumenta 227%, atingindo 20,54 ton/h.

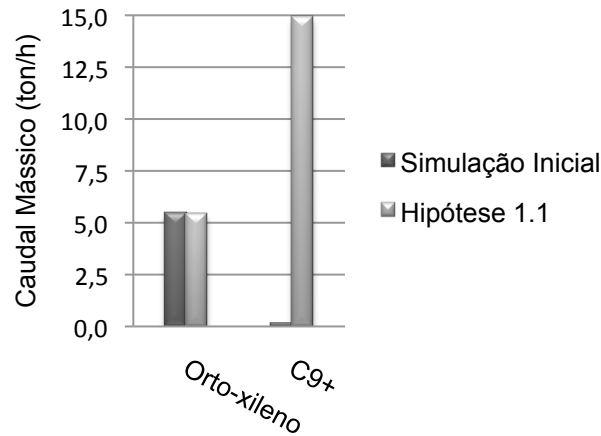


Figura 3.21 – Composição da corrente de fundo da coluna T-0471, na hipótese 1.1.

A coluna T-0471 foi simulada na hipótese 1.1 mantendo algumas das características iniciais de operação, como pressões de entrada, topo e fundo. As temperaturas das correntes da coluna não sofrem alterações com excepção da corrente de fundo, apresentando o valor de 193°C em vez 177°C iniciais.

Para se assegurar que a coluna separa os componentes da maneira desejada e funciona de uma forma segura e estável, é necessário confirmar o factor máximo de inundação. A figura 3.22 permite constatar a existência de uma gama de valores de razão de *boilup* na qual a coluna actua em condições satisfatórias, sem atingir a inundação. Nesta simulação, foi utilizada uma razão de 12, que corresponde a um caudal de *boilup* de 246 ton/h, não por exigência do factor de inundação correspondente, mas sim pelo grau da separação a que a simulação se encontra obrigada.

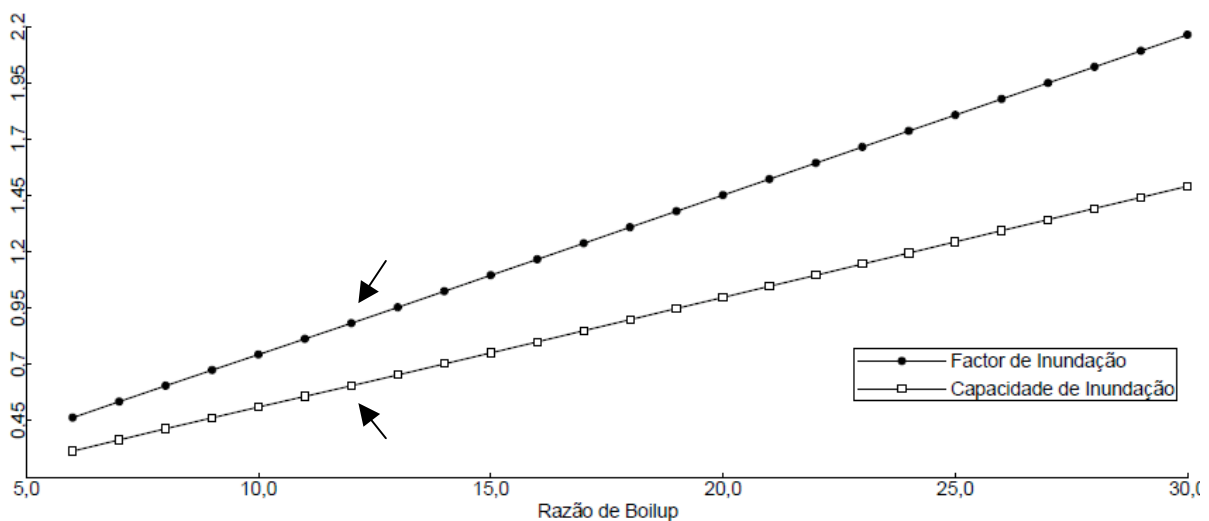


Figura 3.22 – Representação gráfica do factor e da capacidade de inundação em função da razão de *boilup* para a hipótese 1.1.

Em termos da eficiência da destilação, o bloco RadFrac faculta as eficiências em cada andar da coluna, na secção constituída por pratos, e a altura equivalente ao prato teórico, para a secção preenchida com enchimento. Então, o pico da eficiência é atingido no prato do topo com o valor de 85,4%, e o menor valor desta, 82,8%, no andar 34. Estes resultados encontram-se representados na figura 3.23.

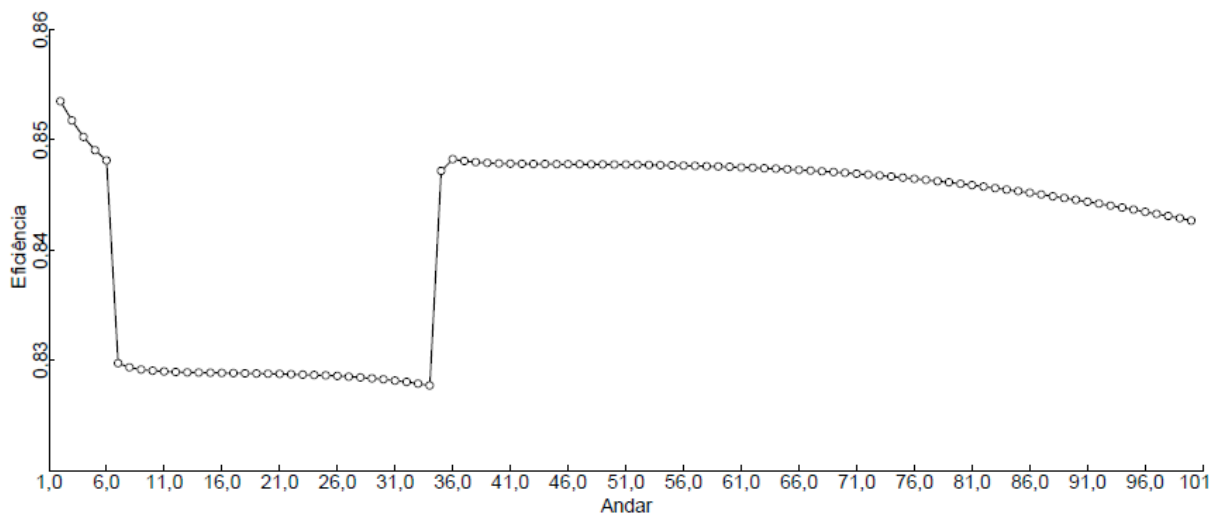


Figura 3.23 – Representação gráfica da eficiência em cada andar da coluna T-0471, na hipótese 1.1.

Por outro lado, no que diz respeito à secção de enchimento, obtém-se uma variação de AEPT que ronda os 0,456m no andar 101, e 0,465m no andar 124, conforme o gráfico da figura 3.24.

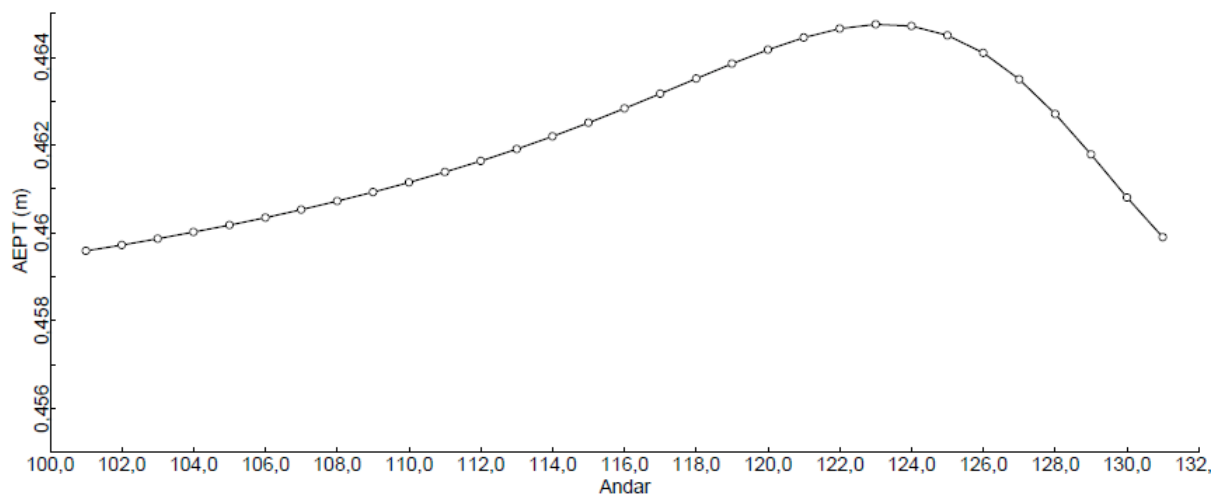


Figura 3.24 – Representação gráfica da AEPT para cada andar da coluna T-0471, na hipótese 1.1.

A nova configuração da coluna T-0471, alimentada com as correntes de fundo das colunas T-0102 e T-0471, apresenta resultados viáveis para desempenhar as separações antes realizadas por esta e pela coluna T-0103. A corrente do corte lateral apresenta as mesmas características, de modo a ser enviada directamente para a unidade Parex sem necessidade de se alterar a corrente, ou as unidades Parex e a Isomar. A corrente de fundo (F0471) poderá alimentar a UN-0500.

3.2.2 Hipótese 1.2

Se se mantiver a necessidade de separar o orto-xileno dos C_9+ , então é necessário incorporar uma coluna de destilação que receba a corrente de fundo da coluna T-0471, função esta desempenhada na situação real pela coluna T-0472. Sabendo que a corrente F471 é aquela que mais sofreu alterações em termos de caudais mássicos e que a coluna T-0472 é a que apresenta menores dimensões, a hipótese 1.2 consiste em verificar se a coluna suporta ou não esta separação.

A coluna T-0472, da mesma forma que a coluna anterior, foi simulada com as mesmas pressões de entrada, topo e fundo. Contudo, para se obter resultados mais favoráveis, foi necessário mudar a variação de pressão na coluna, resultando assim uma coluna que funciona à mesma pressão no topo e no fundo da coluna, situação impossível de realizar na prática, visto haver a necessidade de uma queda de pressão para que o vapor atravesse o interior da coluna. A figura 3.25 apresenta os resultados da corrente de destilado. Esta corrente, na actual situação, é caracterizada pela sua elevada percentagem de orto-xileno, tendo-se obtido na simulação inicial 126 ton/dia de orto-xileno, enquanto que nesta configuração se obteve somente 98 ton/dia. Um hipotético aumento de caudal de destilado nesta simulação provocaria uma maior discrepância nos restantes resultados.

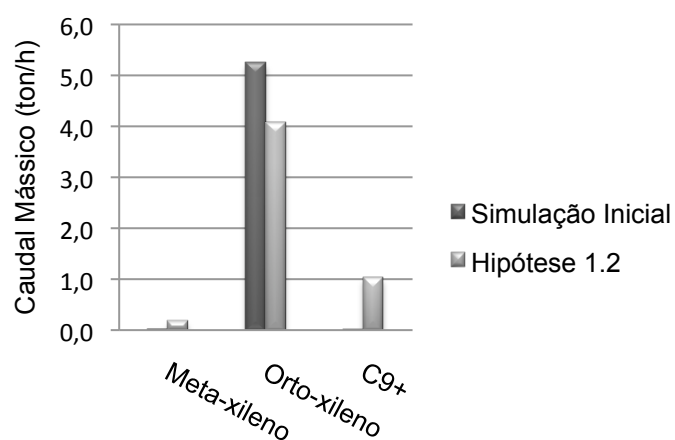


Figura 3.25 – Composição da corrente de destilado da coluna T-0472, na hipótese 1.2.

A corrente de fundo da coluna T-0472, como seria de prever, é rica em C_9+ e apresenta um caudal mássico de 333 ton/dia, muito superior às 23 ton/dia obtidas na simulação inicial.

Deve referir-se que a corrente de fundo da coluna inicial T-0103, enriquecida em C_9+ , é enviada para a unidade 0500 e apresenta um caudal de 360 ton/dia. Assim sendo parte da corrente F472 também poderá ser enviada para a unidade 0500, dependendo da necessidade desta unidade.

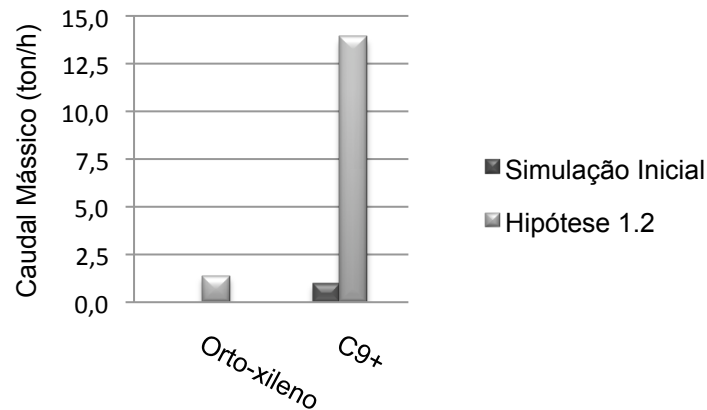


Figura 3.26 – Composição da corrente de fundo da coluna T-0472, na hipótese 1.2.

Estes resultados foram obtidos através da utilização de uma caudal de *boilup* e de refluxo que não comprometa a integridade da coluna de destilação. A relação entre a razão de *boilup* em função da capacidade de inundação da coluna está presente na figura 3.27.

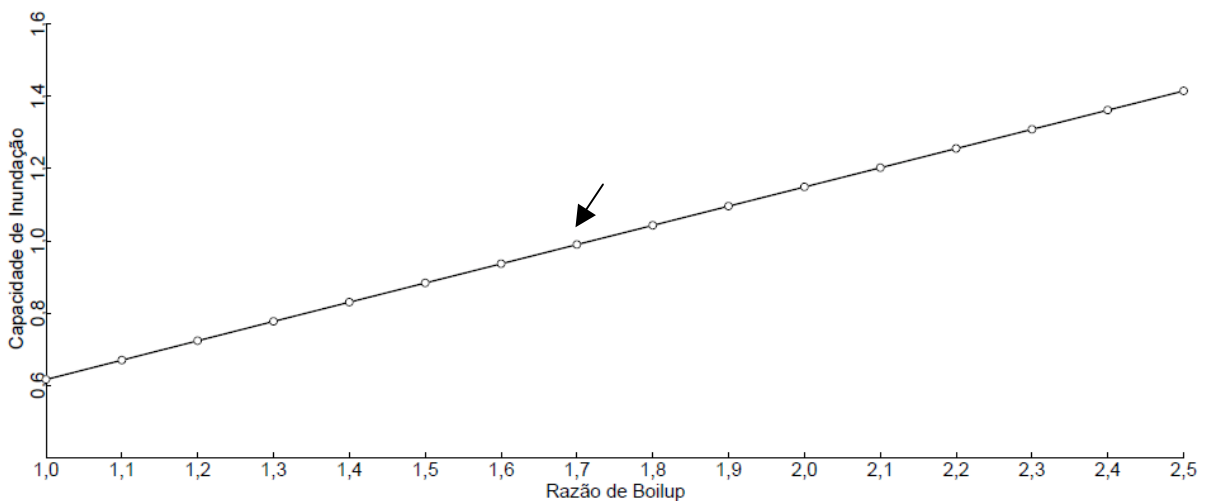


Figura 3.27 – Representação gráfica da capacidade de inundação em função da razão de *boilup*, na hipótese 1.2.

Deste modo, para uma capacidade de inundação no seu limite máximo, igual a 0,99, os resultados obtidos seriam os apresentados. É de notar que este valor da capacidade não é recomendável, mas serve somente para demonstrar que mesmo nas suas condições limite a coluna T-0472 não separa com a eficiência necessária o orto-xileno dos C₉+

3.2.3 Hipótese 1.3

Para contornar o facto da coluna T-0472 não efectuar a separação desejada de orto-xileno, é necessário apresentar uma alternativa processual para esta separação. Esta hipótese 1.3 reutiliza a coluna T-0103 e a representação esquemática das colunas pode ser observada na figura 3.28.

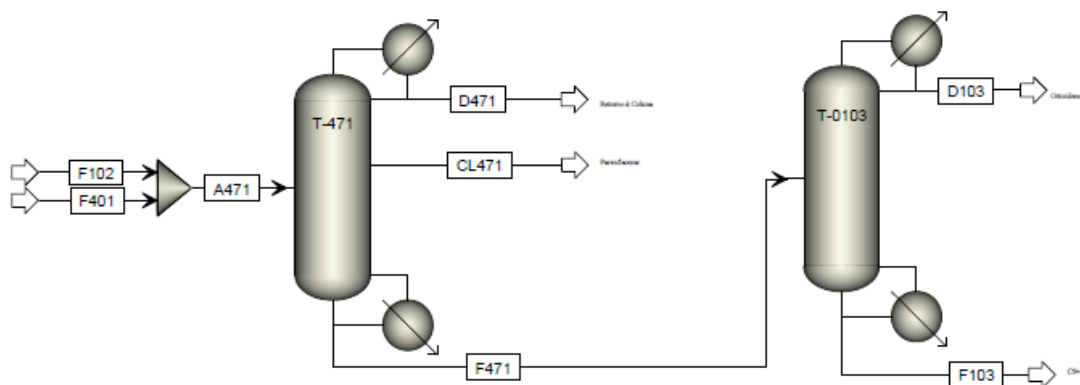


Figura 3.28 – Representação esquemática da hipótese 1.3.

Os resultados obtidos nesta hipótese foram significativamente melhores aos obtidos na hipótese 1.2, quando se separava com a coluna de destilação T-0472 (ver figura 3.25). A corrente de destilado é retirada da coluna com um caudal de orto-xileno igual a 122 ton/dia de acordo com o que se apresenta na figura 3.29.

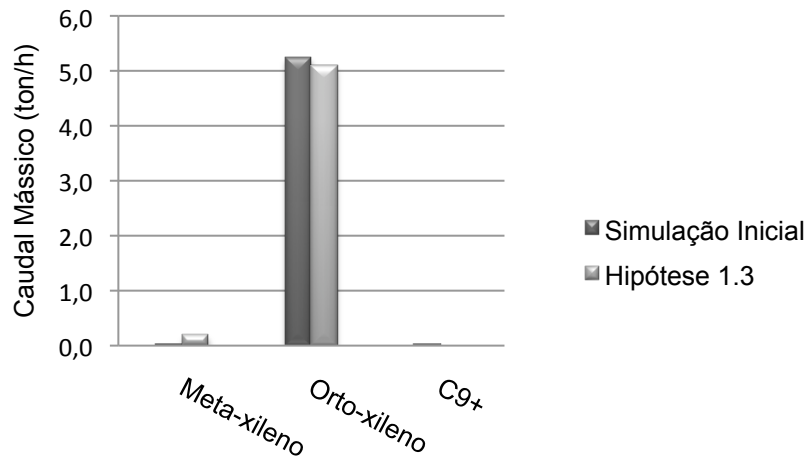


Figura 3.29 – Composição da corrente de destilado da coluna T-0103, na hipótese 1.3.

Todo o C₉+ que é alimentado à coluna sai na corrente de fundo F103 e apresenta um caudal de 357 ton/dia, como se pode constatar na figura seguinte

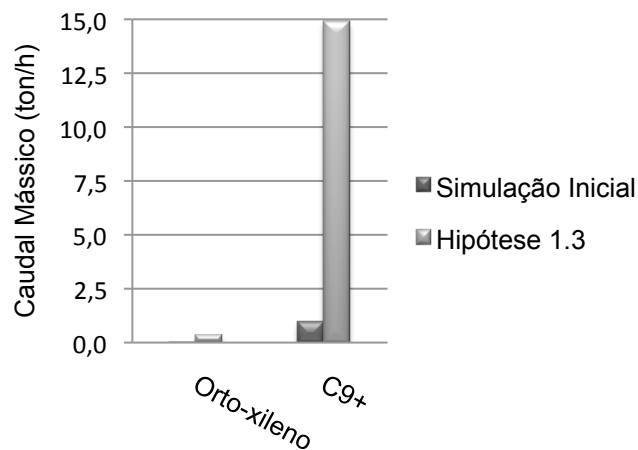


Figura 3.30 – Composição da corrente de fundo da coluna T-0103, na hipótese 1.3.

É de salientar que a coluna foi projectada para funcionar às mesmas pressões de entrada, topo e fundo que a coluna T-0472 actuais. Os caudais de refluxo e de *boilup* foram alterados para melhorar as condições de saída de ambas as correntes e para que a coluna funcione sob condições de aproximação à inundação satisfatórias. De facto, esta coluna encontra-se sobredimensionada para esta tarefa apresentando um diâmetro e/ou número de pratos superiores ao necessários para esta separação. Contudo, este aumento dos caudais internos conduz a um aumento dos custos de operação.

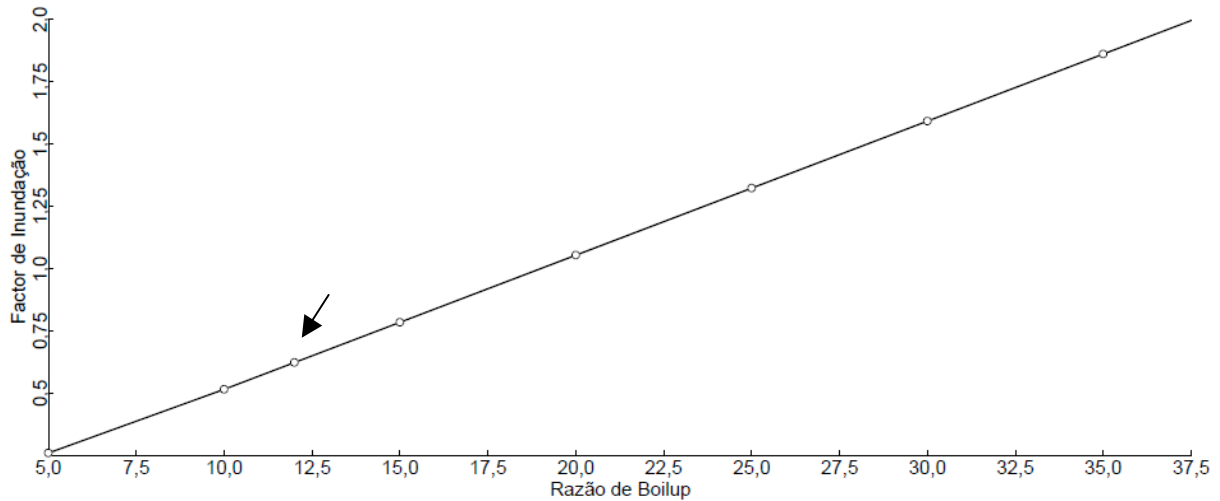


Figura 3.31 – Representação gráfica do factor de inundação em função da razão de *boilup*, na hipótese 1.3.

A figura acima apresenta o valor da razão de *boilup* (igual a 12) utilizado nesta simulação, de modo a garantir um factor de inundação de 0,6, correspondendo a um caudal de *boilup* igual a 183 ton/h, e em consequência, um caudal de refluxo de 157 ton/h.

Nestas condições a coluna T-0103 apresenta, em termos de eficiência, valores entre 83,7% no prato imediatamente acima da alimentação e 84,7% no andar 21.

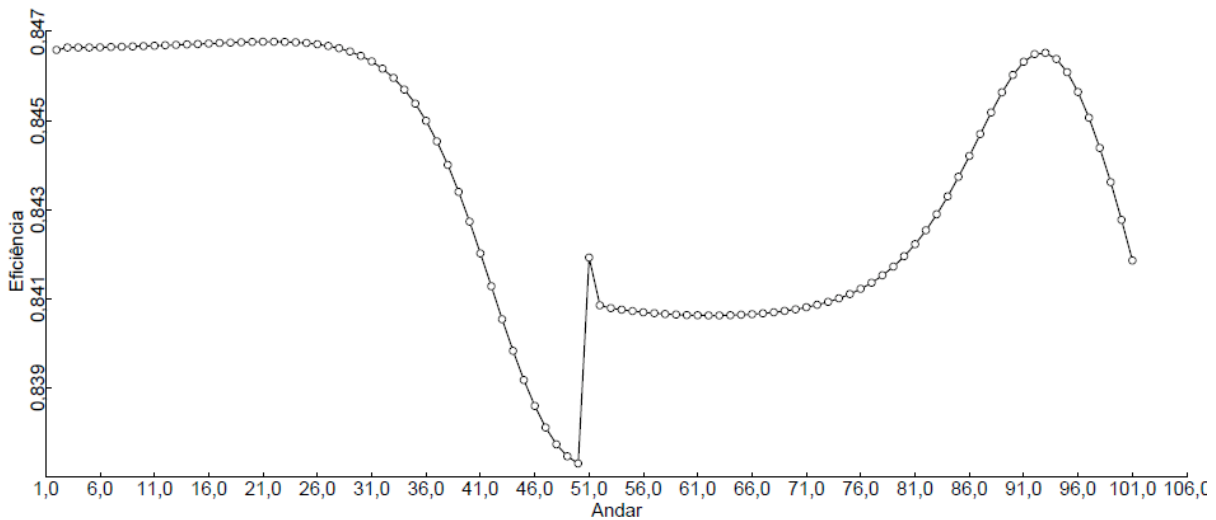


Figura 3.32 – Representação gráfica de eficiência em cada andar da coluna T-0103, na hipótese 1.3.

3.2.4 Hipótese 2

A procura de uma separação com eficiência mais elevada obriga a uma reconfiguração das colunas diferente da proposta na hipótese 1.1. A hipótese 2, apresentada de seguida, consiste em eliminar a coluna T-0471 e T-0472, mantendo-se assim a coluna T-0103.

A alimentação da coluna T-0103 é, na condição actual, composta apenas pela corrente de fundo da coluna T-0102. Nesta configuração, a esta corrente será adicionada agora a corrente de fundo da T-0401, proveniente do ciclo Parex/Isomar, alterando os caudais mássicos dos componentes principais da alimentação. As novas condições da corrente de entrada podem ser consultadas na figura 3.33. O caudal mássico total da corrente de alimentação à coluna T-0103 aumenta em 211%, apresentado o valor de 116 ton/h. O composto que maior alteração sofre é o n-octano que passa de 0,7 ton/h para 10,8 ton/h. A seguir vem o meta-xileno, cujo caudal é incrementado em 344%, atingindo o valor de 40,7 ton/h. Os compostos etilbenzeno, para-xileno e orto-xileno passam a ter caudais iguais a 13, 17 e 19 ton/h, respectivamente. Em contrapartida, os compostos C₉+ são os únicos a não sofrerem alterações, visto que a F401 possui uma fracção muito reduzida nestes compostos.

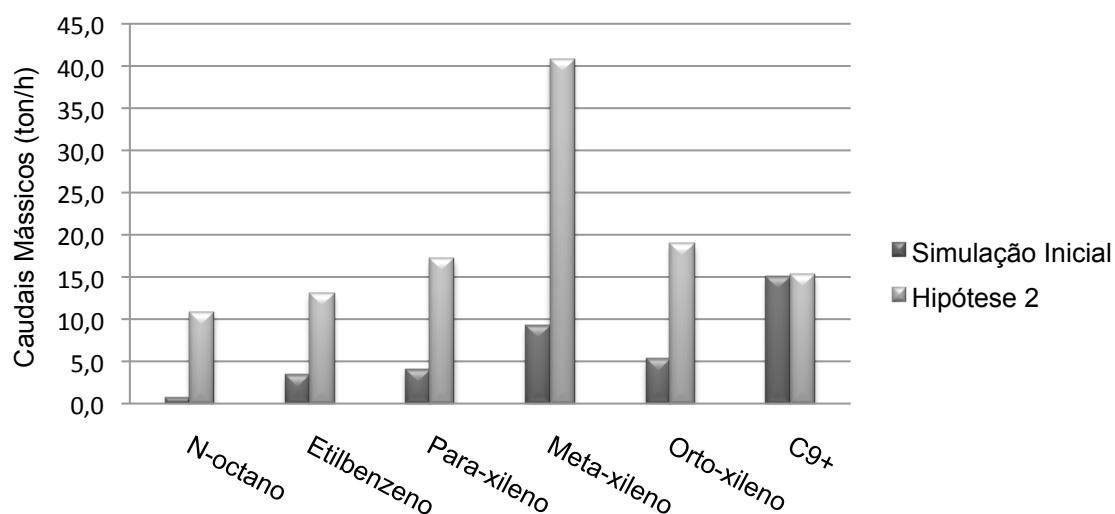


Figura 3.33 – Composição da corrente de alimentação à coluna T-0103, na hipótese 2.

A entrada na unidade Parex deverá ser efectuada através da corrente de topo da coluna T-0103, nesta nova configuração. Esta corrente deverá manter, aproximadamente o mesmo caudal mássico que o da corrente inicial CL471 e as mesmas composições de modo a não infringir as especificações estipuladas pela UOP.

Deste modo, e através da figura 3.34, verifica-se que os caudais mássicos não sofrem alterações significativas, logo as fracções mássicas de cada componente foram mantidas praticamente constantes, com excepção do orto-xileno que aumenta 8%.

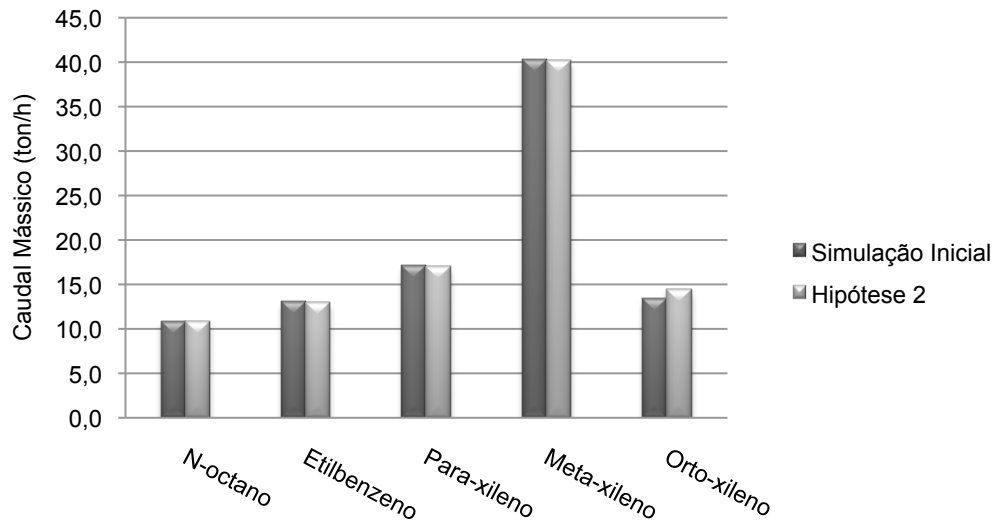


Figura 3.34 – Composição da corrente de topo da coluna T-0103, na hipótese 2.

Nesta hipótese, a corrente de fundo apresenta um caudal superior de orto-xileno que se aproxima das 4,5 ton/h, e um caudal de 15,1 ton/h de C₉+. Estes valores assemelham-se aos resultados obtidos na hipótese 1.1, quando se eliminou a coluna T-0103 mantendo a T-0471.

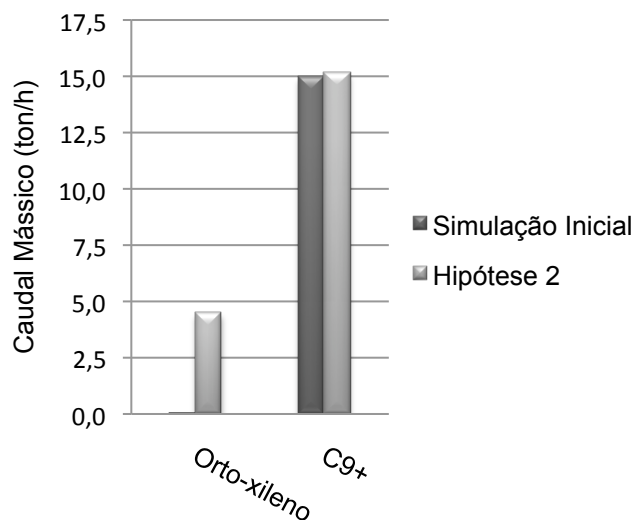


Figura 3.35 – Composição da corrente de fundo da coluna T-0103, na hipótese 2.

Neste ponto da simulação é necessário confirmar se a coluna suporta fisicamente esta separação, observando assim o factor de inundação máximo, visto tratar-se de uma coluna de pratos. Assim sendo, a coluna necessita de uma razão de *boilup* mínima de 19 para atingir esta separação. Contudo, esta razão equivale a um factor de inundação de 0,97, representado na figura 3.36, levando a que para esta separação e com estas condições a coluna T-0103 seja inoperável e ineficaz.

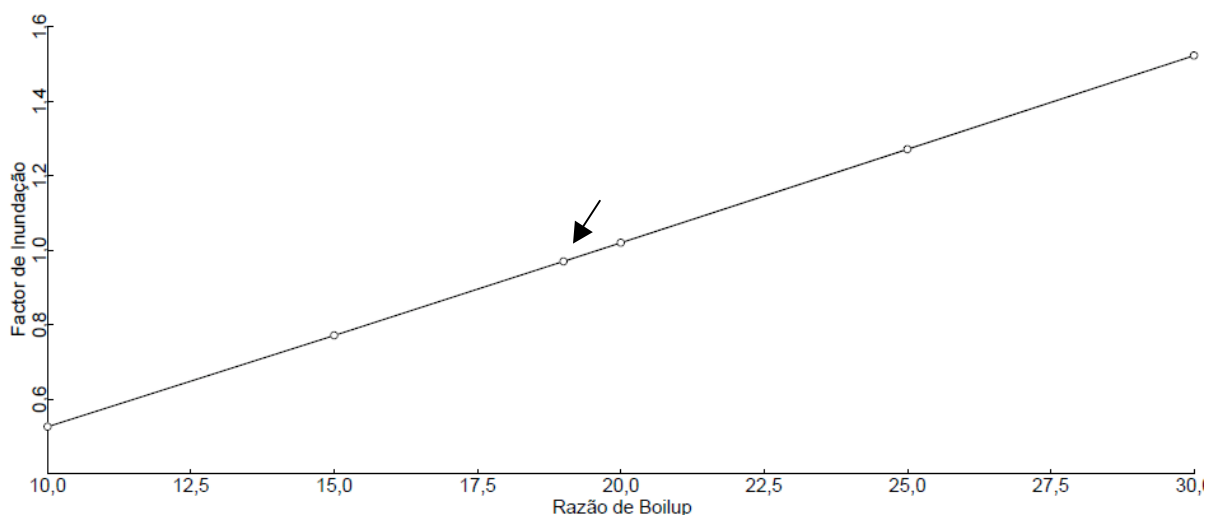


Figura 3.36 – Representação gráfica do factor de inundação em função da razão de *boilup* para a coluna T-0103, na hipótese 2.

Em suma, a hipótese 2 é ineficaz na separação de uma corrente rica em xilenos e outra em C_9+ , para o caudal de alimentação apresentado. Assim, não será necessário proceder à simulação da coluna T-0472 como coluna de separação do orto-xileno, tal como foi experimentada na hipótese 1.2.

3.3 Análise Económica

A estimativa dos custos do equipamento e outros custos relacionados com o investimento de capitais desempenham um papel crucial na escolha da alternativa de projecto.

Contudo, a alternativa principal proposta neste trabalho baseia-se em equipamento já existente, logo não serão analisados os seus custos nem o custo de investimento. Os equipamentos da instalação sujeitos a reconfiguração são as colunas de destilação, as fornalhas, os condensadores, os acumuladores e as bombas.

As bombas são utilizadas frequentemente em projectos químicos para transportar líquidos através de tubagens de um equipamento para outro. As bombas utilizam um motor eléctrico cujo custo deve ser adicionado ao custo do equipamento. Este custo anual, proveniente do gasto energético, será calculado para as bombas que serão retiradas da instalação inicial.

Na análise económica da reconfiguração das colunas de xileno são necessárias especificações de algumas bombas presentes no complexo aromático. A figura seguinte representa as bombas presentes na instalação actual.

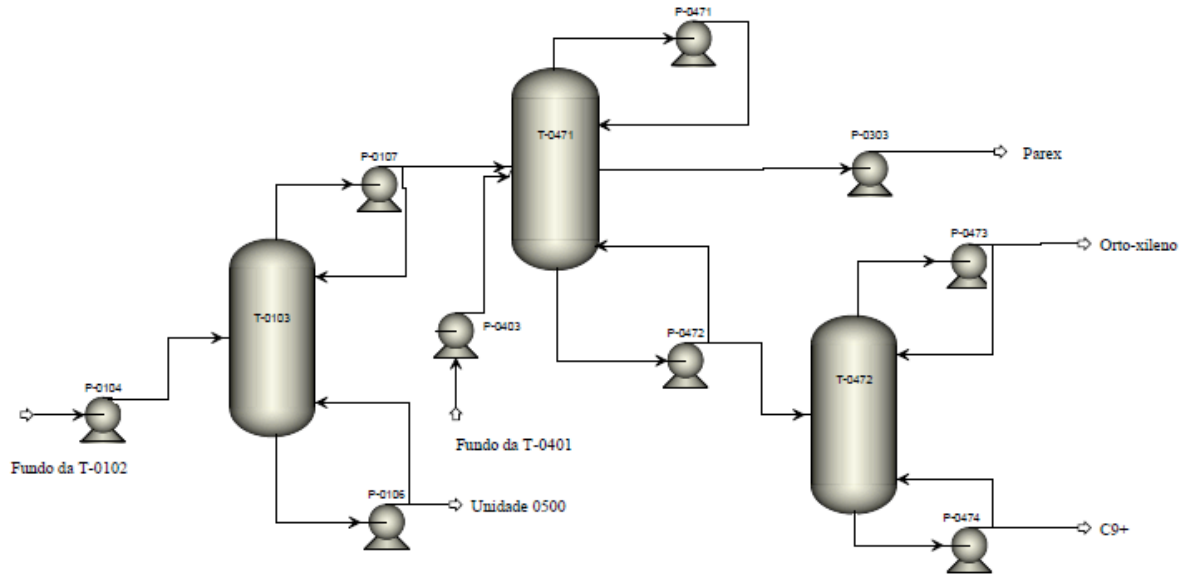


Figura 3.37 – Representação esquemática das bombas principais do complexo aromático.

Contudo, algumas das bombas presentes não foram eliminadas na reconfiguração mais viável, a hipótese 1.3, como se pode constatar na figura 3.38. Somente as bombas eliminadas, a P-0106 e a P-0107, foram utilizadas na análise económica. No anexo E estão tabeladas algumas das suas especificações técnicas e os respectivos cálculos.

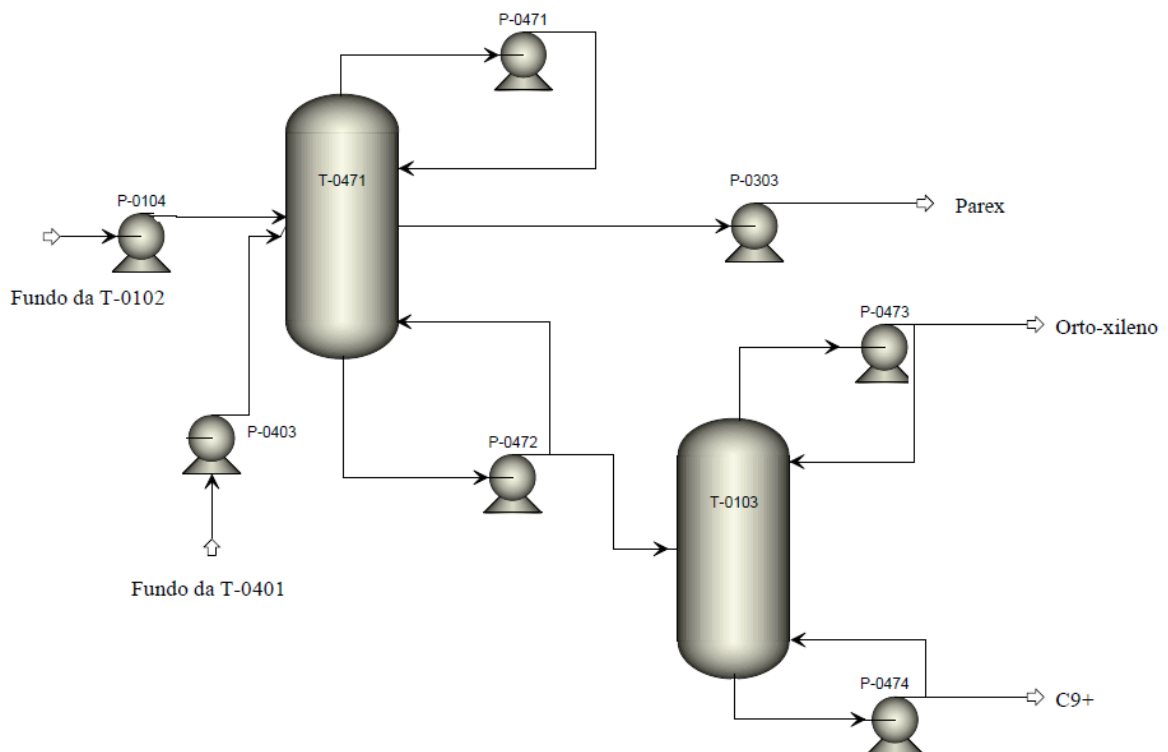


Figura 3.38 – Representação esquemática das bombas utilizadas na hipótese 1.3

O parâmetro importante do motor é a sua potência de consumo, designada por P_C , e obtida através da potência teórica da bomba, P_T , da eficiência da bomba, η_P , e da eficiência do motor eléctrico, η_M . Este parâmetro é utilizado no cálculo do custo eléctrico da cada bomba eliminada, e o total dos custos representa a poupança anual da reconfiguração das unidades 0100 e 0400 do complexo aromático.

As bombas P-0106 e P-0107 representam cerca de 50 k€ da factura anual do circuito de xilenos e os seus custos individuais são apresentados na figura 3.39.

Estes custos relativos às bombas são os únicos custos fixos da instalação, ou melhor, são aqueles que não podem ser alterados através de melhorias energéticas como o caso das fornalhas que fornecem energia às colunas.

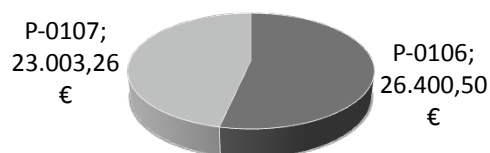


Figura 3.39 – Representação gráfica dos custos anuais da bombas P-0106 e P-0107.

O custo do combustível foi calculado através da utilidade fornecida pelo simulador. Sabendo a necessidade energética das fornalhas para volatilizarem determinadas correntes, é possível comparar essas necessidades reais com as obtidas na reconfiguração denominada de hipótese 1.3. Somente foi calculado o custo para esta hipótese, visto ser a mais recomendável aquando da necessidade da produção de orto-xileno. Todos os cálculos podem ser consultados no anexo E.

A tabela seguinte apresenta o custo anual do combustível para a situação real obtido no simulador. Assim, verifica-se que anualmente as três fornalhas necessitam certas quantidade de combustível que atinge os 10,4M€.

Tabela 3.1 – Valores das utilidades e do custo do combustível para todas as fornalhas na situação actual.

	Utilidade da fornalha MW	Custo do Combustível €/ano
H-0101	23,14	5441028
H-0471	19,04	4477863
H-0472	2,18	511923

A tabela 3.2 demonstra uma redução económica quando a fábrica dos aromáticos possuir a configuração apresentada na hipótese 1.3, isto é, quando se elimina a coluna T-0472. Esta redução é de 1,4 M€ na factura anual.

Tabela 3.2 – Valores das utilidades e do custo do combustível para as fornalhas presentes na hipótese 1.3.

	Utilidade da fornalha MW	Custo do Combustível €/ano
H-0471	22,22	5225068
H-0101	16,00	3762307

Capítulo 4

CONCLUSÕES e SUGESTÕES para Implementação Futura

Na procura de uma reconfiguração das colunas de separação de xilenos foram efectuadas simulações das colunas T-0103, T-0471 e T-0472 operando nas condições reais e utilizando como simulador o Aspen Plus 2006. As colunas foram simuladas separadamente de maneira a simplificar os processos e devido à ausência de dados relativos às trocas de calor presentes nas unidades. Através destas análises pode-se concluir que o simulador prevê o comportamento das colunas de acordo com a realidade, demonstrando ser uma ferramenta de trabalho credível na reconfiguração das colunas, embora com diferenças nas razões de *boilup* das colunas T-0103 e T-0471.

A escolha da reconfiguração mais viável baseia-se em dois parâmetros principais: o grau de separação desejado e a capacidade física da coluna, mais concretamente no fenómeno de inundação. Após a análise destas duas variáveis em todas as hipóteses, conclui-se que a mais indicada consiste em eliminar a coluna T-0472, e respectivos componentes, e alternar a ordem das colunas T-0103 e T-0471. Por outras palavras, o fundo da coluna T-0102, que alimentava anteriormente a coluna T-0103, passará a alimentar a coluna T-0471 juntamente com a corrente de saída da unidade Isomar. A corrente de entrada na Parex continuará a ser feita com a corrente do corte lateral da coluna T-0471, mantendo-se as mesmas condições. A corrente de fundo desta coluna, que anteriormente alimentava a coluna T-0472, passa a entrar na coluna T-0103. Conclui-se que a coluna T-0472 não apresenta as dimensões necessárias para efectuar a nova separação, sendo necessária a T-0103 para desempenhar a função de coluna de separação de Orto-xileno.

Sabendo que o número de colunas de destilação está directamente ligado ao número de produtos desejados, nomeadamente o orto-xileno, os C₉+ e uma corrente rica em xilenos, não será possível eliminar mais do que uma coluna, visto que três produtos requerem duas colunas de destilação.

Em termos quantitativos, será possível recuperar 2278 ton/dia de uma mistura rica em xilenos na coluna T-0471, 122 ton/dia de orto-xileno e 357 ton/dia de C₉+ na coluna T-0103.

Em termos económicos, conclui-se que a reconfiguração proposta é vantajosa, visto que ao eliminar-se uma coluna de destilação e respectivos componentes, como a fornalha e as bombas, elimina-se custos de manutenção, de combustível na fornalha e eléctricos nas bombas. Na nova configuração das unidades 0100 e 0400, as bombas P-0106 e P-0107 são eliminadas, reduzindo-se assim 50 k€ da factura anual da fábrica dos aromáticos, e a eliminação da coluna T-0472 provoca também uma redução de 1,4M€ nos custos dos combustíveis.

Existem alguns aspectos que requerem atenção para a implementação da hipótese escolhida. Em primeiro lugar, é necessário averiguar se as torres de argila AR(R)-0151A/B apresentam capacidade suficiente para tratar um caudal mais elevado. Este tratamento era efectuado à corrente de topo da coluna T-0103, antes da sua entrada na coluna T-0471. Nesta reconfiguração das colunas, as torres de argilas deverão situar-se antes da entrada na coluna T-0471, processando a corrente de fundo da coluna T-0102.

Um aspecto importantíssimo a ter em conta é a reorganização energética da unidade 0100. Sabendo que a fornalha H-0101 adjacente à última coluna da pré-destilação fornece calor a esta coluna directamente e indirectamente às outras duas colunas, visto estarmos perante uma unidade integrada energeticamente, é relevante a sua permanência na unidade 0100. A corrente de topo da coluna T-0103, como referido no capítulo 1, aquece o fundo das colunas T-0101 e T-0102, a corrente de alimentação da T-0101 é aquecida previamente com a corrente de topo da coluna T-0103, e depois com a corrente de fundo da mesma coluna, visto apresentar uma temperatura superior. Esta coluna, a T-0103, é a coluna do processo que apresentava as temperaturas mais elevadas de topo e de fundo, não sendo atingidas na nova reconfiguração. As referidas trocas térmicas deverão ser repensadas e recalculadas de maneira a integrem no novo circuito de xilenos, sem necessidade de utilidades externas.

O ciclo Parex/Isomar também deverá ser analisado, de modo a possibilitar uma nova configuração. Um aumento do caudal mássico da corrente do corte lateral da coluna T-0471 levará a uma eficiência de separação maior, diminuindo-se assim o caudal de fundo desta coluna. Um menor caudal no fundo possibilitaria a utilização da coluna T-0472, como coluna de separação de orto-xileno, em vez da T-0103 referida na hipótese 1.3, reduzindo-se ainda mais os gastos de manutenção do circuito, e rentabilizando a produção de para-xileno.

Referências Bibliográficas

- 1 Meyers , Robert A., 2004. *Handbook of Petroleum Refining Processes*. 3ªedição, McGraw-Hill Handbooks, 848pp.
- 2 UOP, 2006. Aromatics Complex. Illinois, USA: UOP 4680-1 1106AR0S. (versão PDF do documento descarregado em 12 de Fevereiro de 2009)
- 3 UOP, 2006. Isomar. Illinois, USA: UOP 4680-7 1106AR0Ai. (versão PDF do documento descarregado em 2 de Fevereiro de 2009)
- 4 UOP, 2006. Parex Process. Illinois, USA: UOP 4680-11 1106AR0Z. (versão PDF do documento descarregado em 2 de Fevereiro de 2009)
- 5 Wantanachaisaeng P. and Kevin O., 2007. The Aromatics (Thailand) Public Co., Ltd: Capturing Opportunities for Para-xylene Production. UOP. (versão PDF do documento descarregado em 4 de Agosto de 2009)
- 6 Seider, Warren D., Seader, J.D. and Lewin, Daniel R., 2003. *Product & Process Design Principles*. 2ªedição, John Wiley and Sons Inc., 820pp.
- 7 Treybal, Robert E., 1981. *Mass-Transfer Operations*. International Student Edition, McGraw-Hill, 800pp.
- 8 Perry, Robert H. and Green, Don, 1999. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, 2640pp.
- 9 Kister, Henry Z, 1992. *Distillation Design*. McGraw-Hill, Inc., 710pp.

- 10 Koch-Glitsch. "Conventional Trays Flexitray® Valve Tray". 2009.
http://www.kochglitsch.com/products/flexitray_trays.asp (acedido em 20 de Julho de 2009)
- 11 Koch Engineering Company Inc. Design Manual Flexitray® Valve Trays. Bulletin 960-1 (versão PDF do documento descarregado em 23 de Julho de 2009)
- 12 Caldas, Jorge N. e Lacerda, António I, 1988. *Torres Recheadas*. jr. Rio de Janeiro.
- 13 Chemplast UK.Lda. "Trays and Packing". 2006
<http://www.chemplast.co.uk/trays-packings/trays-packings.htm> (acedido em 2 de Setembro de 2009)
- 14 Sermat Caldeiraria e Montagens. Recheios. Itaquaquecetuba, São Paulo. (versão PDF do documento descarregado em 25 de Agosto de 2009)
- 15 Aspen Technology, Inc., 2000. Aspen Plus User Guide. (versão PDF do documento descarregado em 4 de Maio de 2009)
- 16 Aspen Technology, Inc., 2001. Aspen Plus 11.1 Unit Operation Models. (versão PDF do documento descarregado em 26 de Março de 2009)
- 17 Lewis, J. Christopher. 2005. Distillation Column Flooding Predictor. STS-AIChE Energy Forum, University of Texas. Austin. (versão PDF do documento descarregado em 9 de Novembro de 2009)
- 18 Domingues, Tito L, 2005. *Avaliação da Eficiência de Pratos Valvulados com Downcomer e Partos Dualflow em Colunas de Destilação Industriais*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 191pp
- 19 Silva, Sílvia, Nicolaiewsky, E, Costa, C, Santos, L., 2004. Evaluation of Flooding in a Batch Distillation Column. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 9pp

ANEXOS

Anexo A

O primeiro grupo de anexos, mencionado de anexo A, apresenta os dados reais de todas as colunas de destilação e os resultados obtidos nas simulações das colunas operando com a condições reais..

A tabela A.1 refere-se à coluna T-0103 e apresenta os valores reais de temperatura, pressão, caudal mássico e volumétrico e fracções mássica dos componentes das correntes A103, D103 e F103.

A tabela A.2 apresenta, para a mesma coluna, os resultados obtidos no Aspen Plus 2006.

Tabela A.1 – Valores reais da coluna T-0103.

	Situação Real		
	A103	D103	F103
Temperatura °C	164	204,68	245,84
Pressão kg/cm ²	5,10	4,60	5,50
Fracção de Vapor	0	0	0
Caudal Molar kmol/h			
Caudal Mássico ton/h	37,360	22,341	15,690
Caudal Volumétrico m ³ /h	43,170	25,750	15,910
Entalpia MMkcal/h			
Fracção Mássica			
N-OCT-01	0,019	0,028	0,004
BENZE-01	6E-05	1E-04	0
TOLUE-01	1E-04	2E-04	0
ETHYL-01	0,089	0,149	0
P-XYL-01	0,107	0,180	0
M-XYL-01	0,246	0,411	0
O-XYL-01	0,139	0,232	0,001
1:2:4-01	0,228	2E-04	0,568
1-MET-01	0,135	1E-04	0,335
4-ETH-01	0,037	4E-05	0,092

Tabela A.2 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0103 na simulação das condições reais.

	Situação Aspen		
	A103	D103	F103
Temperatura °C	164,00	204,55	245,86
Pressão kg/cm ²	5,10	4,60	5,50
Fracção de Vapor	0	0	0
Caudal Molar kmol/h	333,822	209,986	123,836
Caudal Mássico ton/h	37,360	22,341	15,019
Caudal Volumétrico m ³ /h	51,041	33,644	23,793
Entalpia MMkcal/h	-0,792	0,488	-0,037
Fracção Mássica			
N-OCT-01	0,019	0,031	3E-12
BENZE-01	6E-05	1E-04	1E-18
TOLUE-01	1E-04	2E-04	6E-16
ETHYL-01	0,089	0,149	1E-05
P-XYL-01	0,107	0,180	3E-05
M-XYL-01	0,246	0,411	9E-05
O-XYL-01	0,139	0,229	0,005
1:2:4-01	0,228	5E-08	0,568
1-MET-01	0,135	6E-06	0,335
4-ETH-01	0,037	2E-13	0,092
*** Fase Líquida ***			
Densidade kg/m ³	731,960	664,041	631,225
Viscosidade cP	0,199	0,159	0,123

As figuras seguintes, desde a A.1 até A.6 apresentam os resultados obtidos da coluna T-0103.

A primeira figura apresenta a variação dos caudais mássicos de vapor e de líquido para cada andar da coluna. Na figura A.2 está esquematizado o perfil da temperatura ao longo da coluna, enquanto que na figura A.3 apresenta-se o perfil da pressão.

A figura A.4 e A.5 apresentam as fracções líquidas de cada composto ao longo da coluna. Por último a figura A.6 apresenta as flutuações do parâmetro factor de inundação no painel A de cada prato. Este painel é aquele que apresenta o maior valor do factor de inundação.

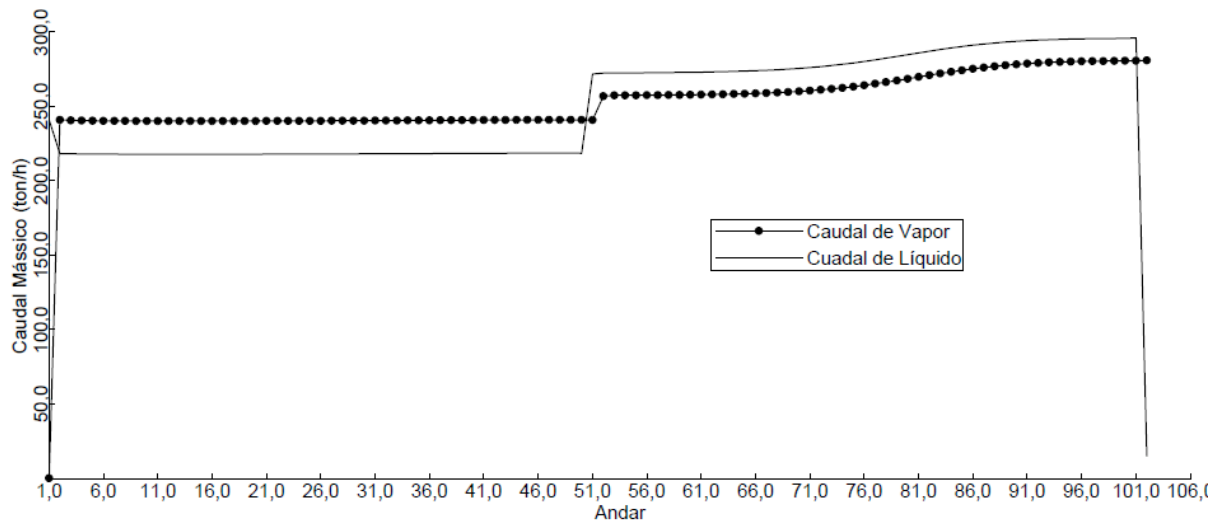


Figura A.1 – Perfis dos caudais de líquido e de vapor no interior da coluna T-0103.

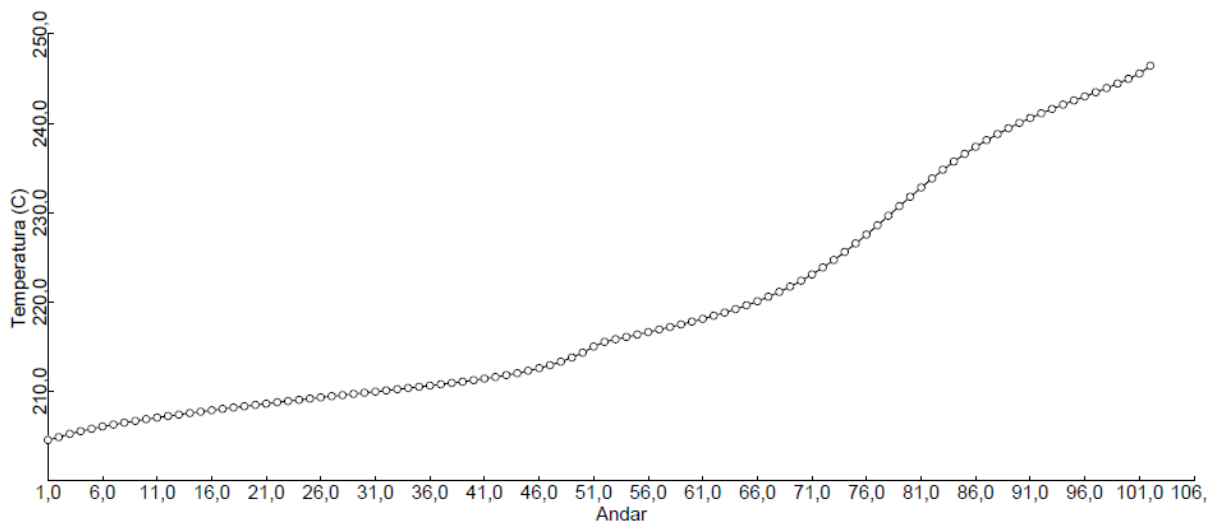


Figura A.2 – Perfil de temperaturas na coluna T-0103.

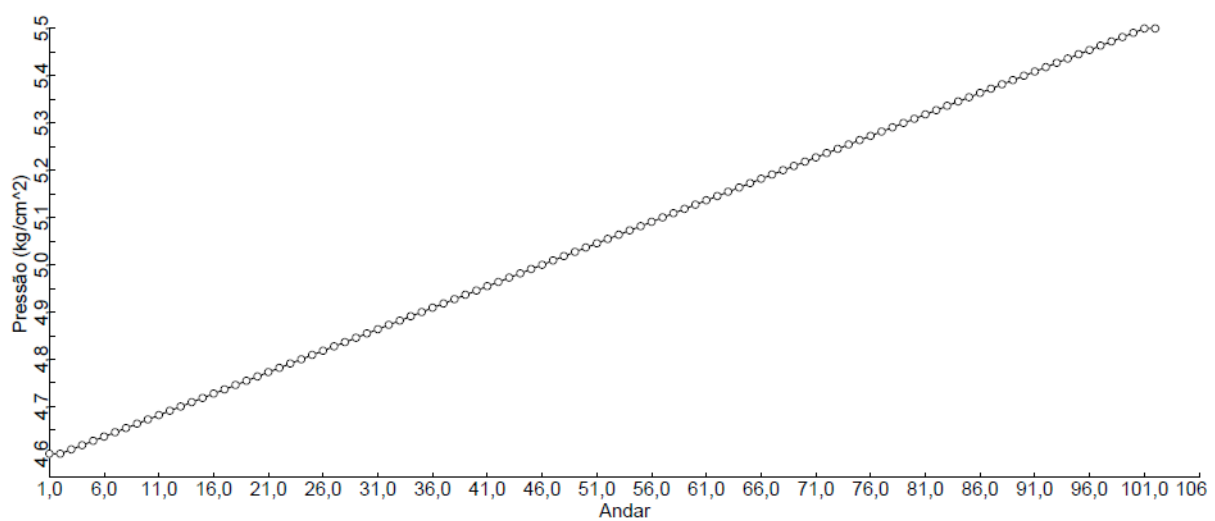


Figura A.3 – Perfil de pressões na coluna T-0103.

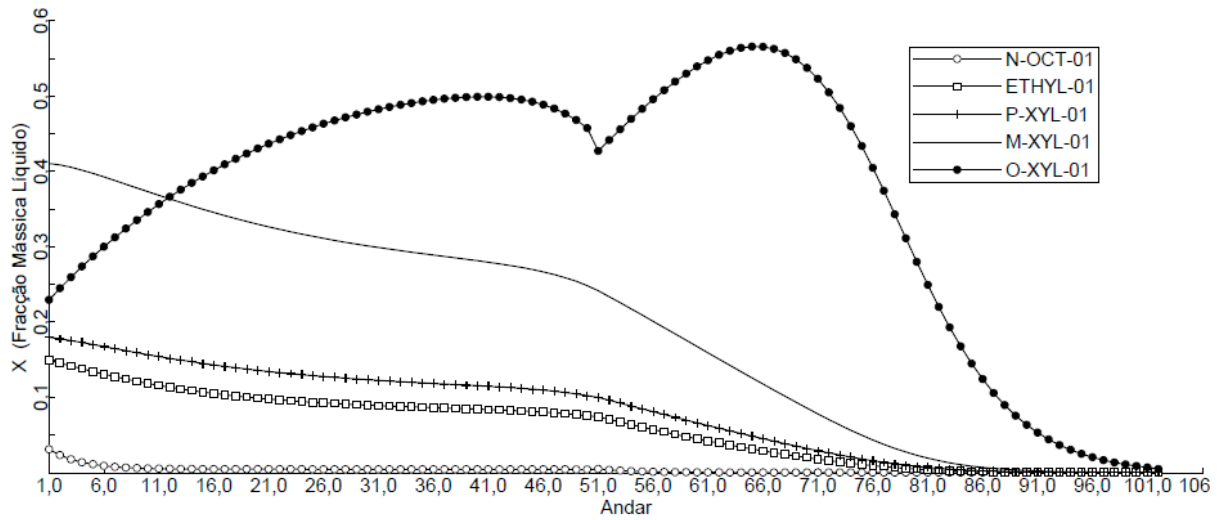


Figura A.4 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0103.

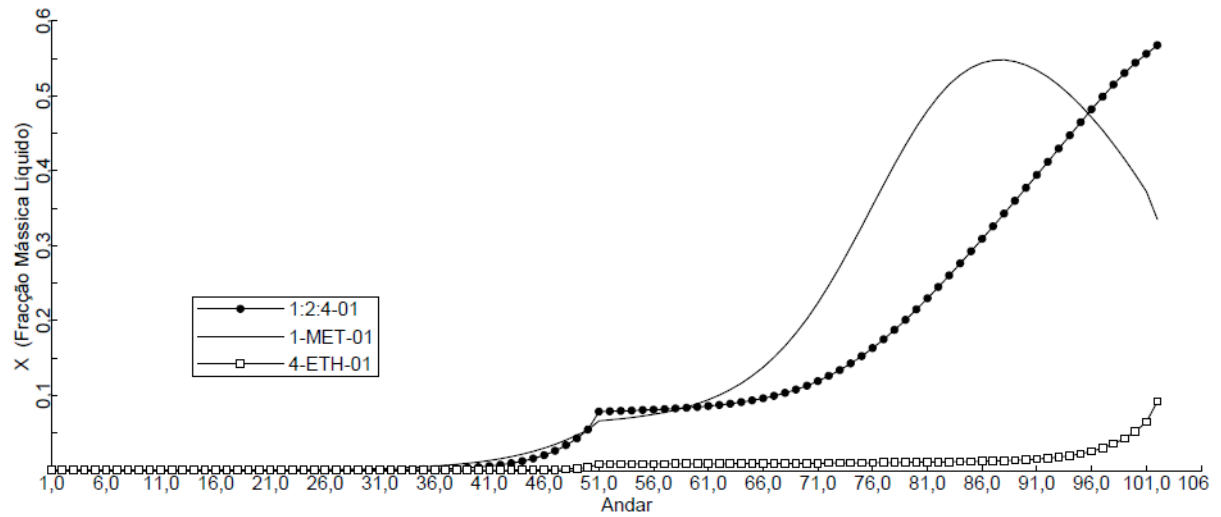


Figura A.5 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0103.

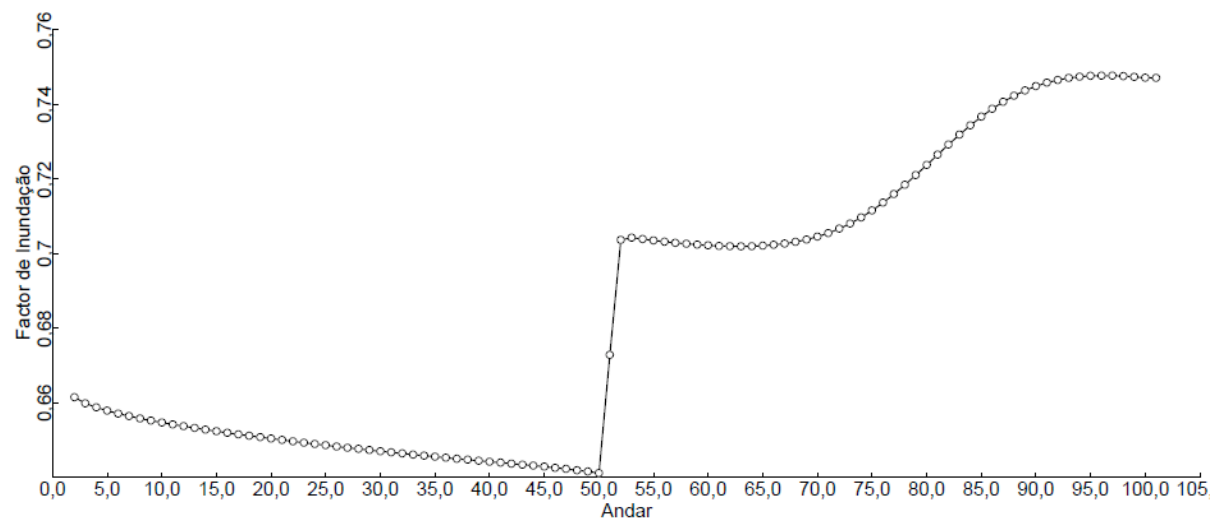


Figura A.6 – Representação gráfica do factor de inundação em cada andar da coluna T-0103.

Finalizando a coluna T-0103, a tabela A.3 apresenta resumidamente algumas condições operatórias importantes da coluna.

Tabela A.3 – Sumário da coluna T-0103.

Condensador/ Andar Topo		
Temperatura	°C	204,551
Trabalho	MW	-21,695
Caudal de Destilado	ton/h	22,341
Caudal de Refluxo	ton/h	236,503
Razão de Refluxo		10,586
Reebulidor/ Andar Fundo		
Temperatura	°C	246,438
Trabalho	MW	23,1406
Caudal de Fundo	ton/h	15,019
Caudal de <i>Boilup</i>	ton/h	300,380
Razão de <i>Boilup</i>		20,000

As tabelas e figuras que se seguem apresentam os resultados da coluna T-0471. Da mesma maneira que para a coluna T-0103, a primeira tabela apresenta os valores reais, agora relativos às correntes D103, F401, D471, CL471 e F471. A tabela A.5 apresenta os resultados das correntes na simulação e a tabela A.6 apresenta um resumo das condições operatórias, obtidas através do simulador, desta coluna. As figuras de A.7 a A.11 apresentam os perfis dos caudais de líquido e de vapor, de temperatura, de pressão e das frações mássicas dos componentes ao longo da coluna.

Tabela A.4 – Valores reais de todas da coluna T-0471.

	Situação Real				
	D103	F401	D471	CL471	F471
Temperatura °C	168	169	136	140	177
Pressão kg/cm ²	10,2	12,2	1,5	1,5	2,3
Fracção de Vapor	0	0	0	0	0
Caudal Molar kmol/h					
Caudal Mássico ton/h	22,341	78,682	0	94,742	6,28
Caudal Volumétrico m ³ /h	25,75	92,09	0	109,03	7,13
Entalpia MMkcal/h					
Fracção Mássica					
N-OCT-01	0,028	0,128	0,315	0,113	0,004
BENZE-01	1E-04	0	0,001	2E-05	0
TOLUE-01	2E-04	0,004	0,013	0,004	0
ETHYL-01	0,149	0,123	0,125	0,137	2E-05
P-XYL-01	0,180	0,167	0,142	0,181	0,001
M-XYL-01	0,411	0,401	0,323	0,429	0,006
O-XYL-01	0,232	0,174	0,082	0,144	0,834
1:2:4-01	2E-04	0,001	0,000	0,000	0,089
1-MET-01	1E-04	8E-04	0,000	0,000	0,053
4-ETH-01	4E-05	2E-04	0,000	0,000	0,014

Tabela A.5 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0471 na simulação dos condições reais.

	Situação Aspen					
	D103	F401	A471	D471	CL471	F471
Temperatura °C	168,00	169,00	168,94	144,87	151,60	177,09
Pressão kg/cm ²	10,20	12,20	1,80	1,50	1,52	2,30
Fracção de Vapor	0	0	0	0	0	0
Caudal Molar	209,985	734,651	944,636	0,009	885,691	58,937
Caudal Mássico	22,341	78,680	101,021	0,001	94,740	6,280
Caudal Volumétrico	31,051	112,569	144,513	0,001	131,700	8,639
Entalpia MMkcal/h	0,025	-3,332	-3,308	0,000	-4,288	0,099
Fracção Mássica						
N-OCT-01	0,031	0,128	0,107	0,357	0,114	7E-17
BENZE-01	1E-04	0	2E-05	0,003	2E-05	7E-35
TOLUE-01	2E-04	0,004	0,003	0,028	0,004	2E-19
ETHYL-01	0,149	0,123	0,129	0,118	0,137	1E-03
P-XYL-01	0,180	0,167	0,170	0,131	0,180	0,016
M-XYL-01	0,411	0,401	0,403	0,295	0,424	0,085
O-XYL-01	0,229	0,174	0,186	0,068	0,141	0,869
1:2:4-01	5E-08	0,001	0,001	4E-07	5E-06	0,017
1-MET-01	6E-06	8E-04	6E-04	7E-06	5E-05	0,009
4-ETH-01	2E-13	2E-04	2E-04	7E-12	2E-10	0,003
*** Fase Líquida						
Densidade kg/m ³	719,503	698,947	699,047	682,335	719,359	726,943
Viscosidade cP	0,192	0,187	0,188	0,203	0,206	0,200

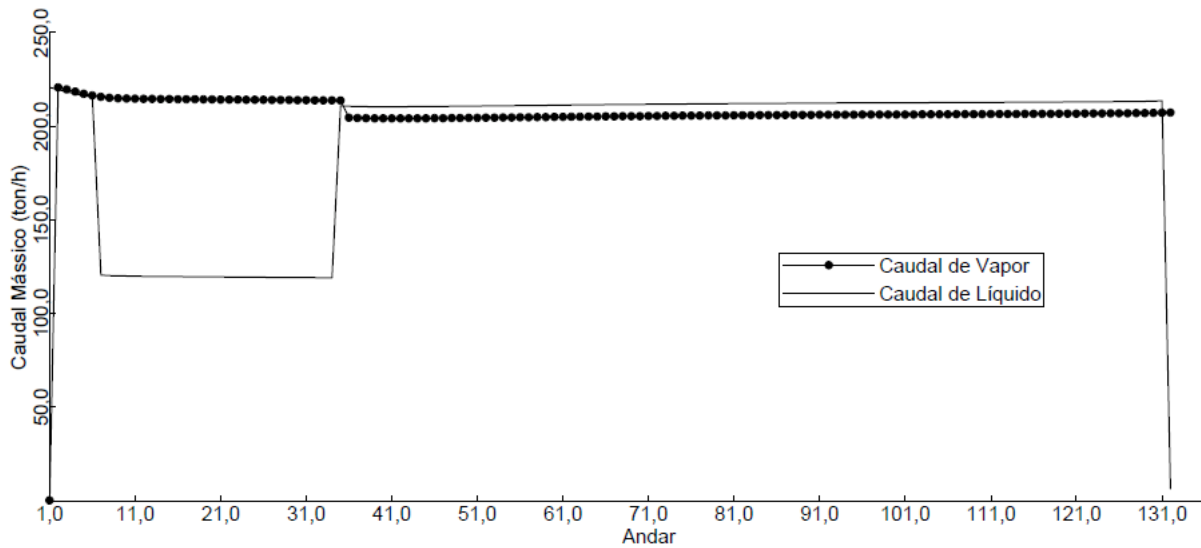


Figura A.7 – Perfis dos caudais de líquido e de vapor no interior da coluna T-0471.

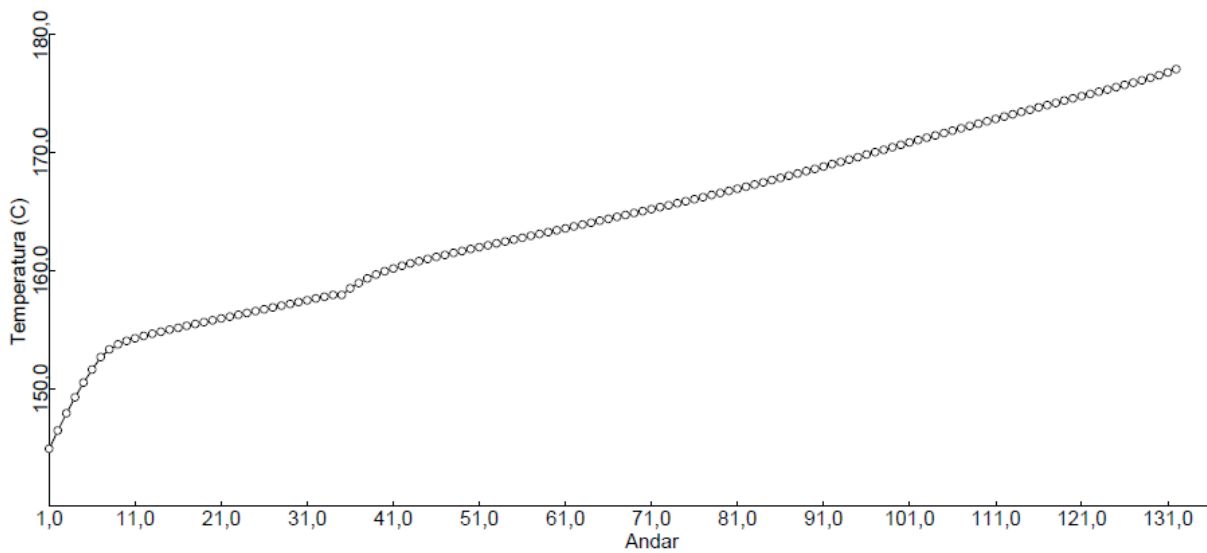


Figura A.8 – Perfil de temperaturas na coluna T-0471.

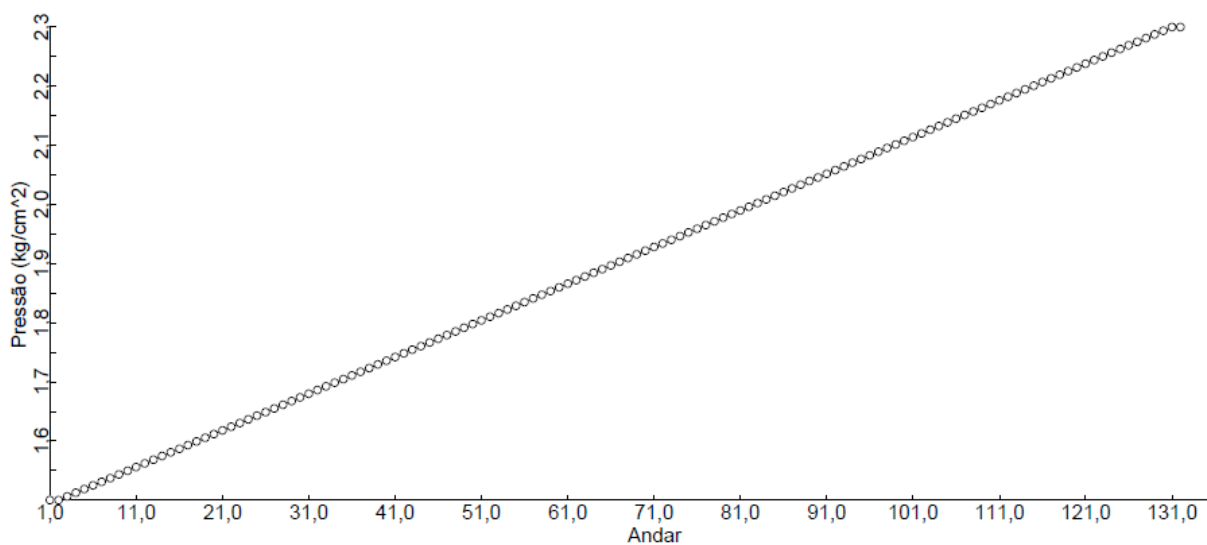


Figura A.9 – Perfil da pressões na coluna T-0471.

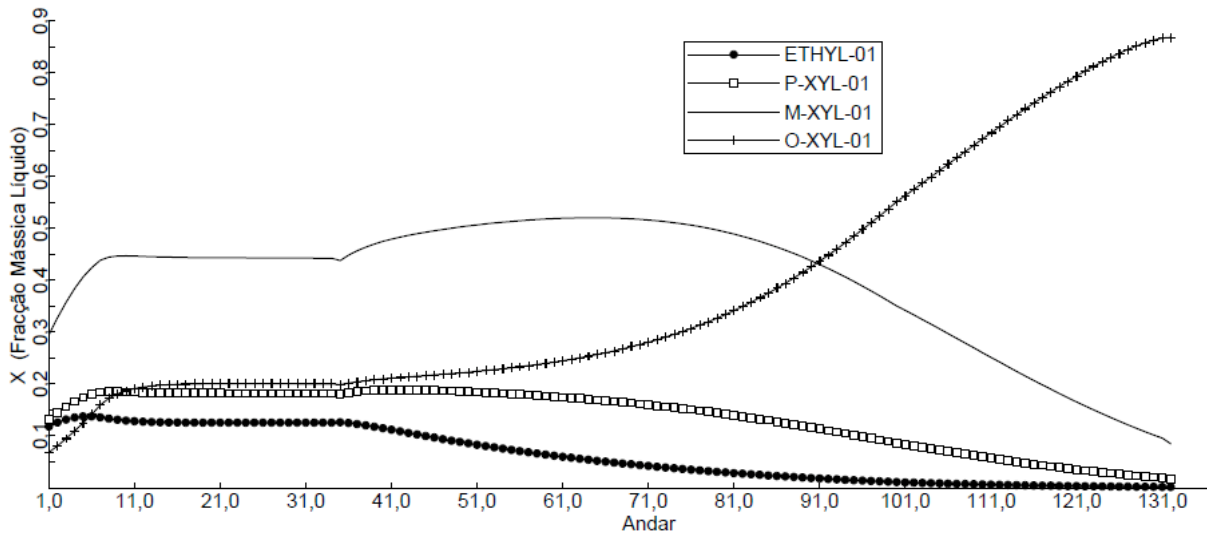


Figura A.10 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0471.

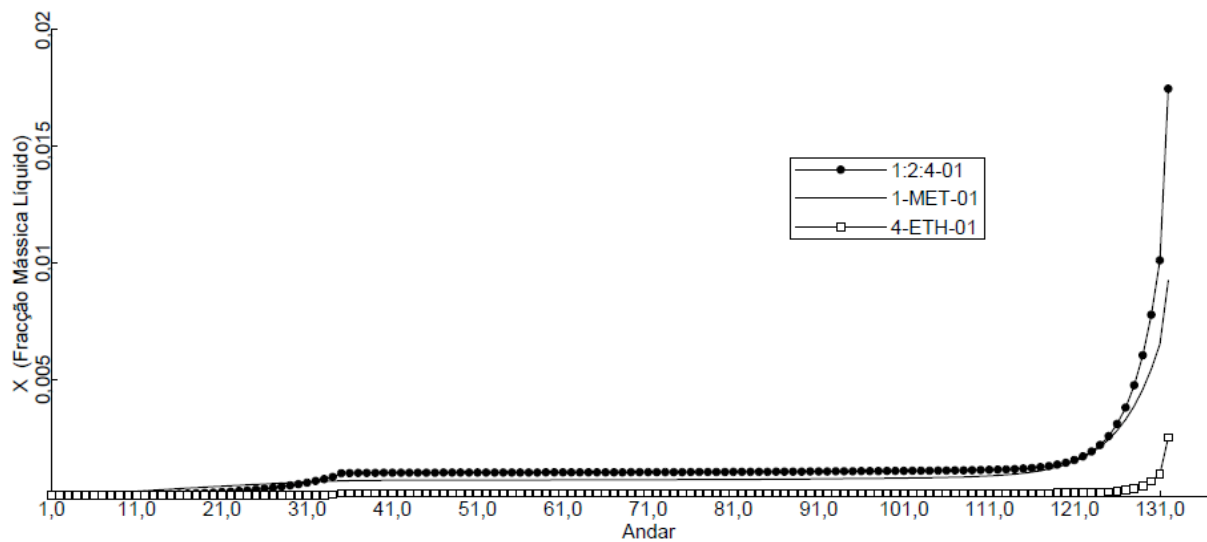


Figura A.11 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0471.

As figuras A.12 e A.13 apresentam os valores do factor de inundação para a parte da coluna preenchida com pratos e os valores da capacidade de inundação para o enchimento, respectivamente.

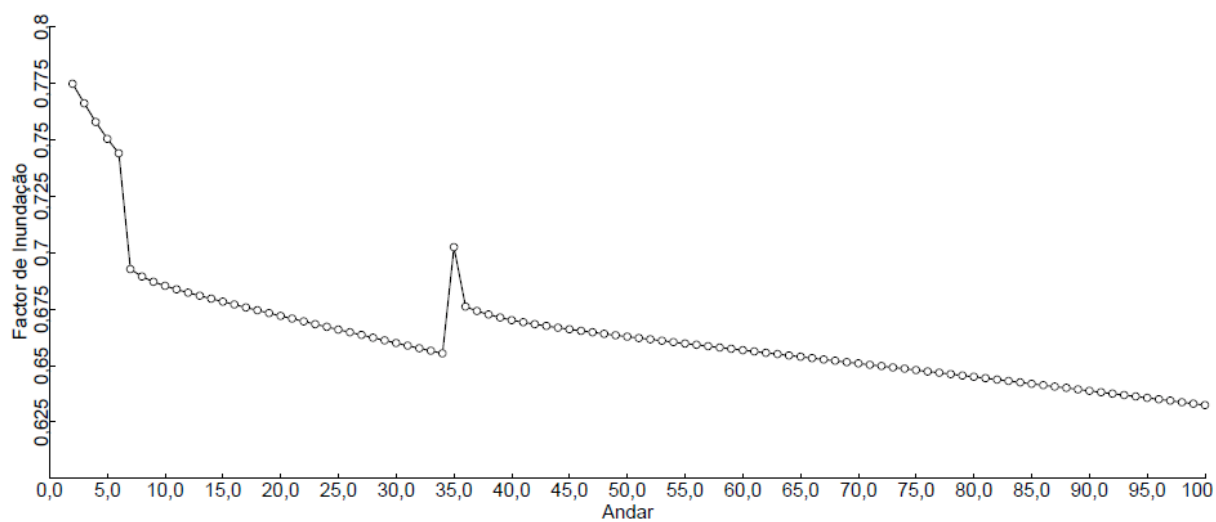


Figura A.12 – Representação gráfica do factor de inundação em cada andar da coluna T-0471.

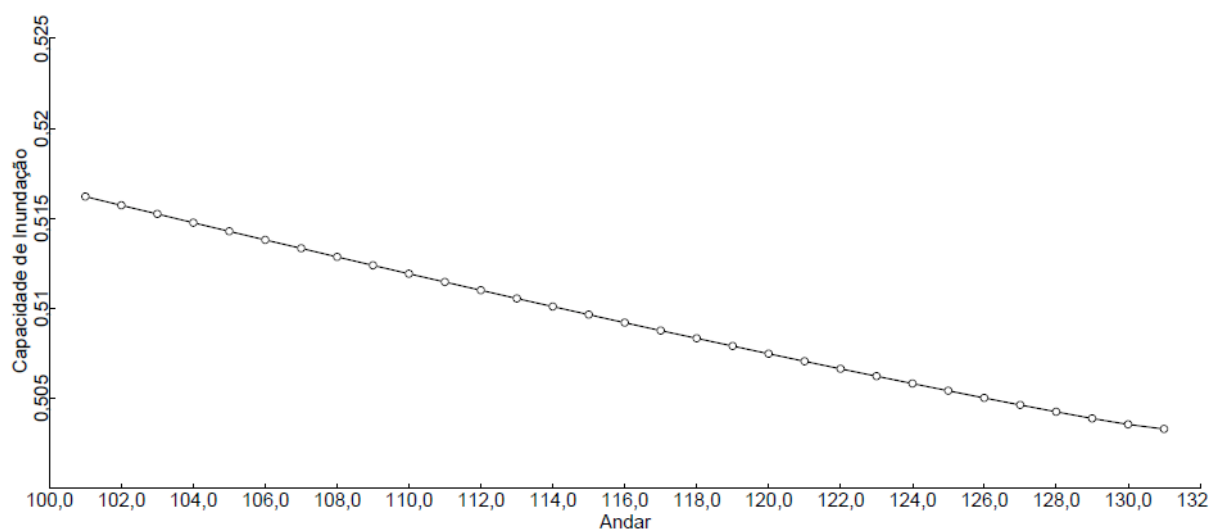


Figura A.13 – Representação gráfica da capacidade de inundação em cada andar da coluna T-0471.

Tabela A.6 – Sumário da coluna T-0471.

Condensador/ Andar Topo		
Temperatura	°C	144,874
Trabalho	MW	-20,070
Caudal de Destilado	ton/h	0,001
Caudal de Refluxo	ton/h	220,676
Razão de Refluxo		220676
Rebulidor/ Andar Fundo		
Temperatura	°C	177,086
Trabalho	MW	19,044
Caudal de Fundo	ton/h	6,280
Caudal de <i>Boilup</i>	ton/h	207,240
Razão de <i>Boilup</i>		33,000

As tabelas e figuras seguintes apresentam os resultados da coluna T-0472. A tabela A.7 apresenta os valores reais, agora relativos às correntes A472, D472 e F472. A tabela A.8 apresenta os resultados dessas mesmas correntes na simulação e a tabela A.9 apresenta um resumo das condições operatórias, obtidas através do simulador. As figuras A.14-A.18, apresentam os perfis dos caudais de líquido e de vapor, de temperatura, de pressão e das fracções mássicas dos componentes ao longo da coluna.

Por último a figura A.19 apresenta a flutuação do parâmetro capacidade de inundação na coluna T-0472.

Tabela A.7 – Valores reais da coluna T-0472.

	Situação Real		
	A472	D472	F472
Temperatura °C	150	145,36	183,38
Pressão kg/cm ²	2,1	1,4	2,1
Fracção de Vapor	0	0	0
Caudal Molar kmol/h			
Caudal Mássico ton/h	6,28	5,32	0,85
Caudal Volumétrico m ³ /h	7,13		0,87
Entalpia MMkcal/h			
Fracção Mássica			
N-OCT-01	0,004	0,004	0,003
BENZE-01	0	0	0
TOLUE-01	0	0	0
ETHYL-01	2E-05	2E-05	0
P-XYL-01	0,001	0,001	0
M-XYL-01	0,006	0,007	0
O-XYL-01	0,834	0,986	0,001
1:2:4-01	0,089	0,001	0,568
1-MET-01	0,053	0,001	0,336
4-ETH-01	0,014	2E-04	0,092

Tabela A.8 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0472 na simulação das condições reais..

	Situação Aspen		
	A472	D472	F472
Temperatura °C	150,00	156,17	197,58
Pressão kg/cm ²	2,1	1,4	2,1
Fracção de Vapor	0	0	0
Caudal Molar kmol/h	57,984	50,068	7,916
Caudal Mássico ton/h	6,28	5,32	0,96
Caudal Volumétrico m ³ /h	8,242	7,047	1,366
Entalpia MMkcal/h	-0,051	0,023	-0,031
Fracção Mássica			
N-OCT-01	0,004	0,004	2E-11
BENZE-01	0	0	0
TOLUE-01	0	0	0
ETHYL-01	2E-05	2E-05	2E-09
P-XYL-01	0,001	0,001	3E-07
M-XYL-01	0,005	0,006	2E-06
O-XYL-01	0,834	0,984	0,005
1:2:4-01	0,089	1E-04	0,582
1-MET-01	0,053	0,004	0,322
4-ETH-01	0,014	9E-09	0,092
*** Fase Líquida ***			
Densidade kg/m ³	761,922	754,919	702,755
Viscosidade cP	0,236	0,229	0,162

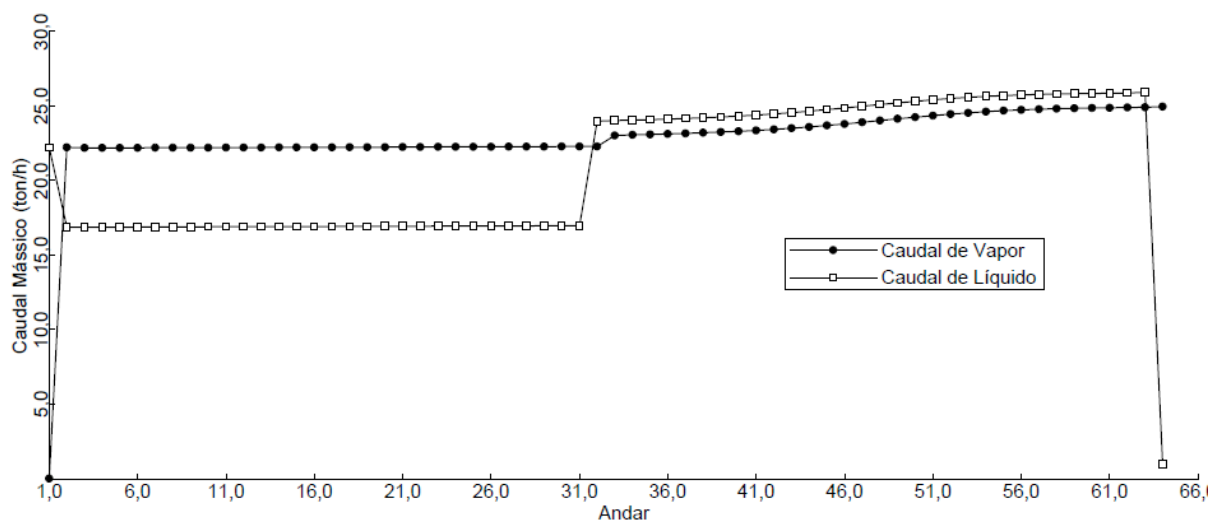


Figura A.14 – Perfis dos caudais de líquido e de vapor no interior da coluna T-0472.

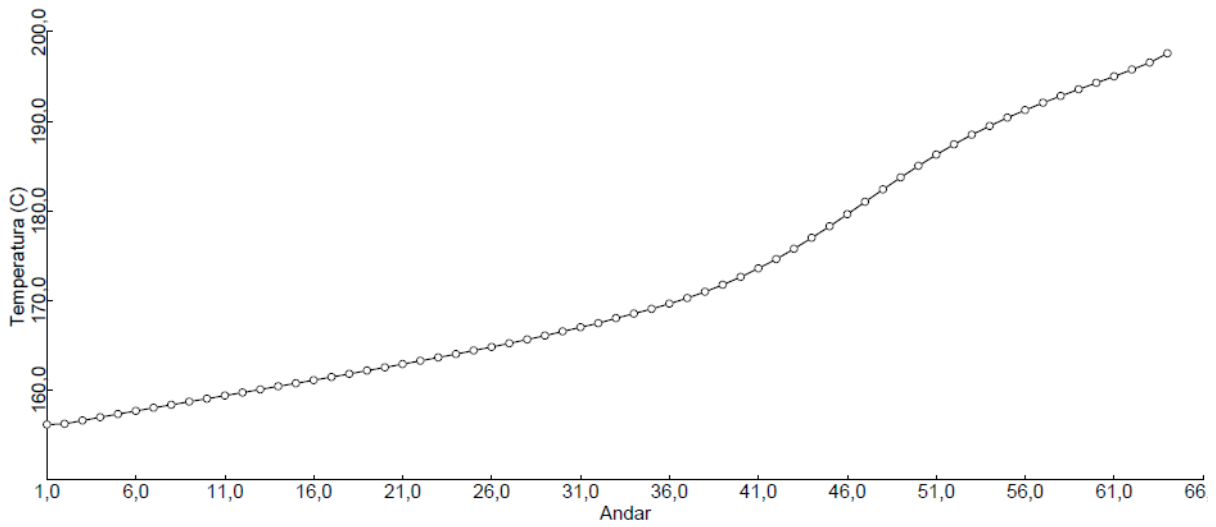


Figura A.15 – Perfil de temperaturas na coluna T-0472.

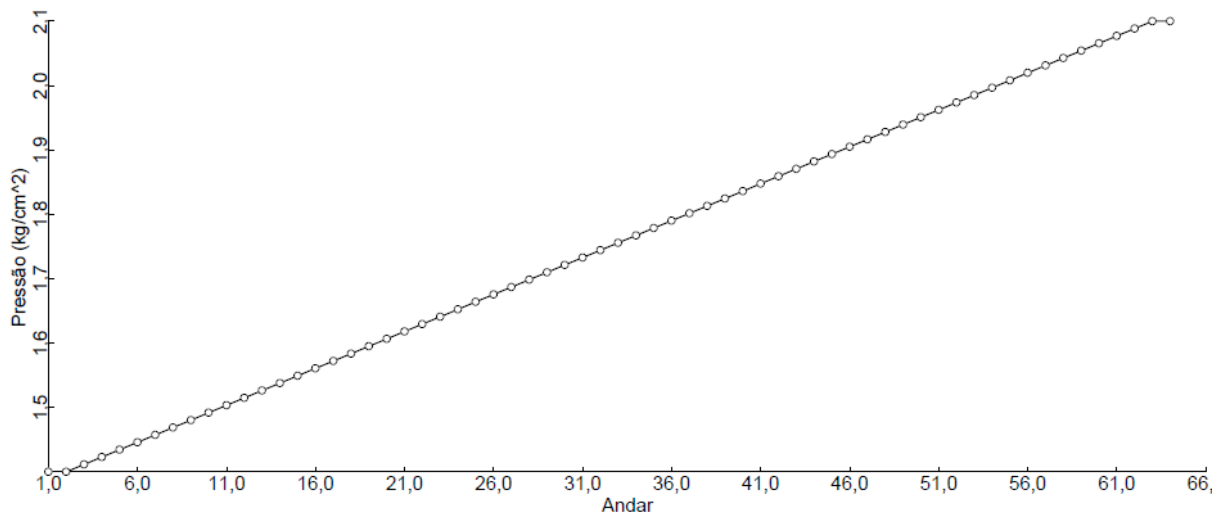


Figura A.16 – Perfil da pressões na coluna T-0472.

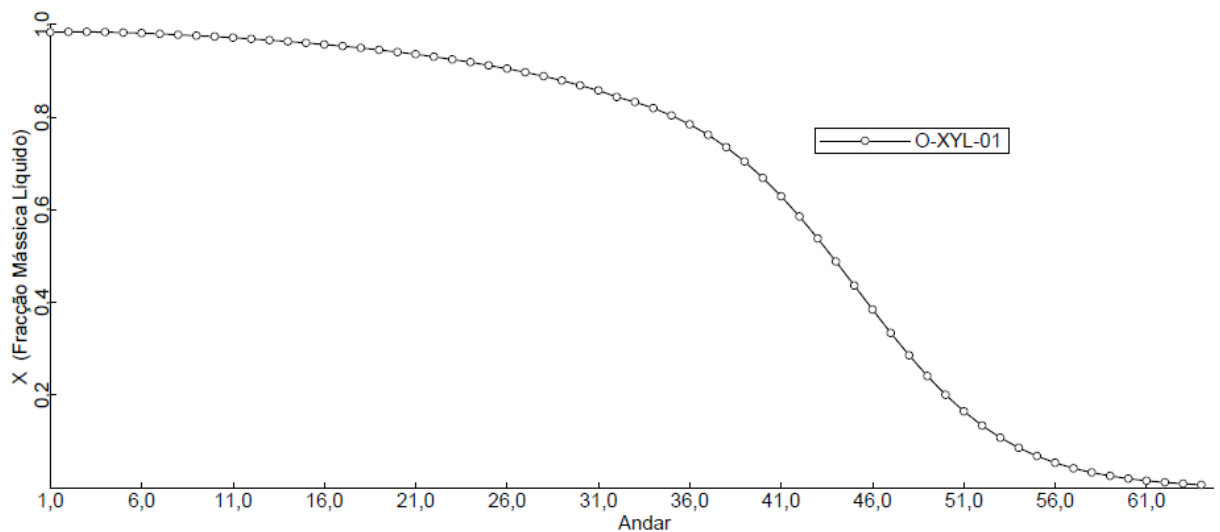


Figura A.17 – Frações mássicas dos componentes ao longo da coluna T-0472.

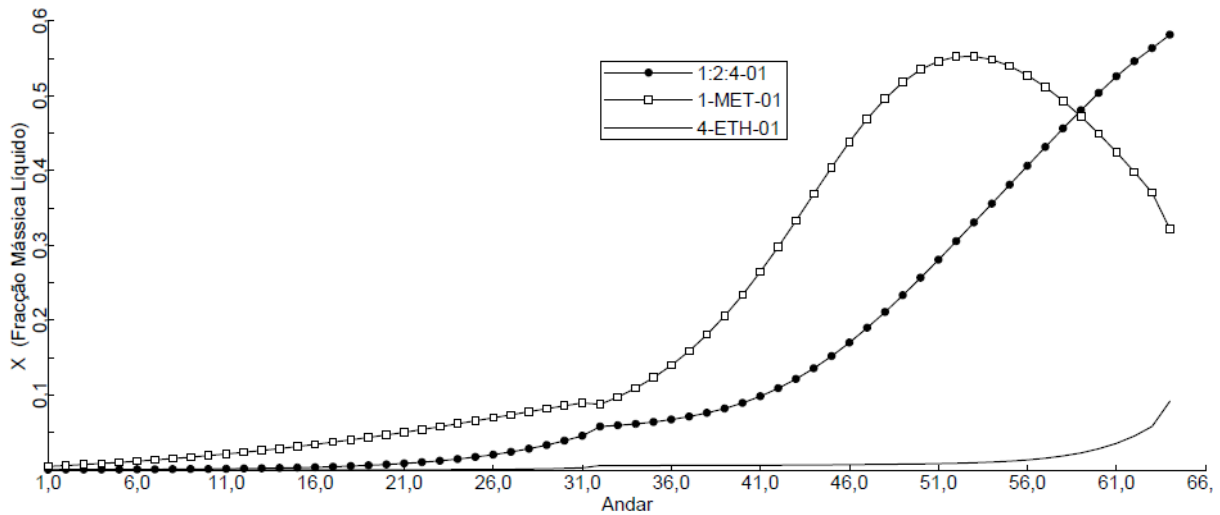


Figura A.18 – Frações mássicas dos componentes ao longo da coluna T-0472.

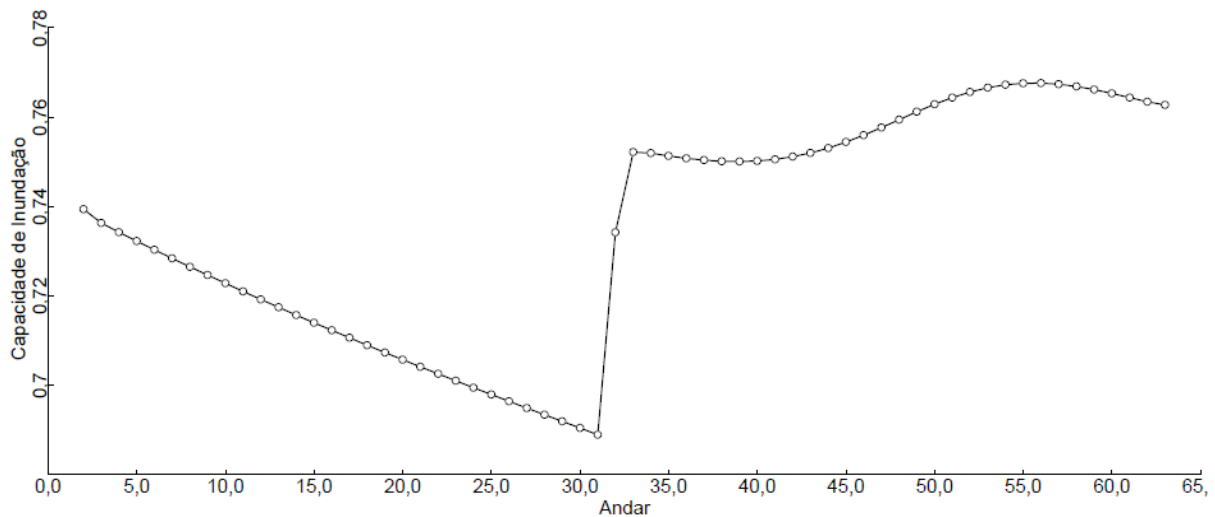


Figura A.19 – Representação gráfica da capacidade em cada andar da coluna T-0472.

Tabela A.9 – Sumário da coluna T-0472.

Condensador/ Andar Topo		
Temperatura	°C	156,174
Trabalho	MW	-2,128
Caudal de Destilado	ton/h	5,320
Caudal de Refluxo	ton/h	16,900
Razão de Refluxo		3,177
Reebulidor/ Andar Fundo		
Temperatura	°C	197,581
Trabalho	MW	2,177
Caudal de Fundo	ton/h	0,960
Caudal de <i>Boilup</i>	ton/h	24,960
Razão de <i>Boilup</i>		26,000

Anexo B

Neste anexo estão presentes todos os resultados obtidos nas simulações da reconfiguração hipótese 1. As tabelas B.1, B.3 e B.5 apresentam valores de temperatura, pressão, caudais mássicos, molares e volumétricos, fracções mássicas para as correntes das colunas T-0471, T-0472 e T-0103, respectivamente. As tabelas B.2, B.4 e B.6 apresentam um resumos das condições operatórias das colunas.

As representações gráficas dos perfis dos caudais de líquido e de vapor, de temperatura, de pressão e de fracções mássicas, para as hipóteses 1.1, 1.2 e 1.3, podem ser observadas nas figuras deste anexo.

Além disso, são apresentados também os factores de inundação e de capacidade das colunas nesta reconfiguração.

Tabela B.1 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0471, hipótese 1.1.

	Hipótese 1.1					
	F102	F401	A471	D471	CL471	F471
Temperatura °C	164	169	167,577	144,915	151,661	193,083
Pressão kg/cm ²	5,1	12,2	1,8	1,5	1,52481	2,3
Fracção de Vapor	0	0	0	0	0	0
Caudal Molar kmol/h	333,809	734,651	1068,460	0,009	892,565	175,886
Caudal Mássico ton/h	37,360	78,680	116,040	0,001	95,500	20,539
Caudal Volumétrico m ³ /h	51,069	112,569	164,378	0,001	132,742	29,029
Entalpia MMkcal/h	-0,797	-3,332	-4,130	0,000	-4,302	-0,372
Fracção Mássica						
N-OCT-01	0,019	0,128	0,093	0,356	0,113	1E-17
BENZE-01	6E-05	0	2E-05	0,003	0,000	2E-18
TOLUE-01	1E-04	0,004	0,003	0,027	0,004	2E-20
ETHYL-01	0,089	0,123	0,112	0,117	0,136	1E-04
P-XYL-01	0,107	0,167	0,148	0,131	0,179	0,002
M-XYL-01	0,246	0,401	0,351	0,297	0,425	0,009
O-XYL-01	0,139	0,174	0,163	0,068	0,141	0,264
1:2:4-01	0,228	0,001	7E-02	1E-05	2E-04	0,419
1-MET-01	0,135	8E-04	0,044	0,000	0,002	0,237
4-ETH-01	0,037	2E-04	1E-02	2E-10	8E-09	0,068
*** Fase Líquida ***						
Densidade kg/m ³	731,563	698,947	705,932	682,498	719,442	707,530
Viscosidade cP	0,199	0,187	0,190	0,203	0,206	0,172

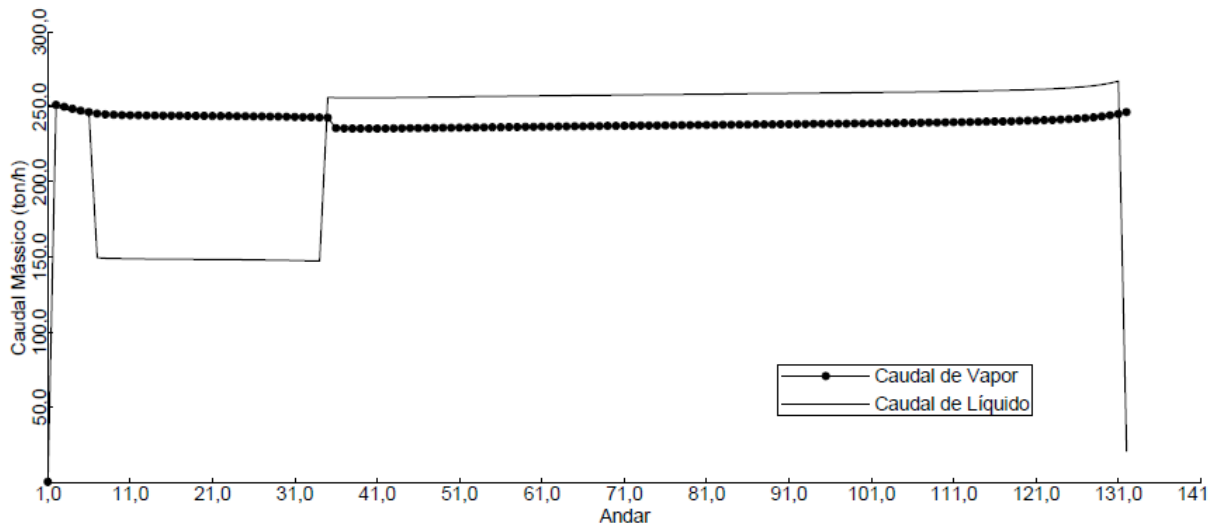


Figura B.1 – Perfis de caudal de líquido e de vapor no interior da coluna T-0471, na hipótese 1.1.

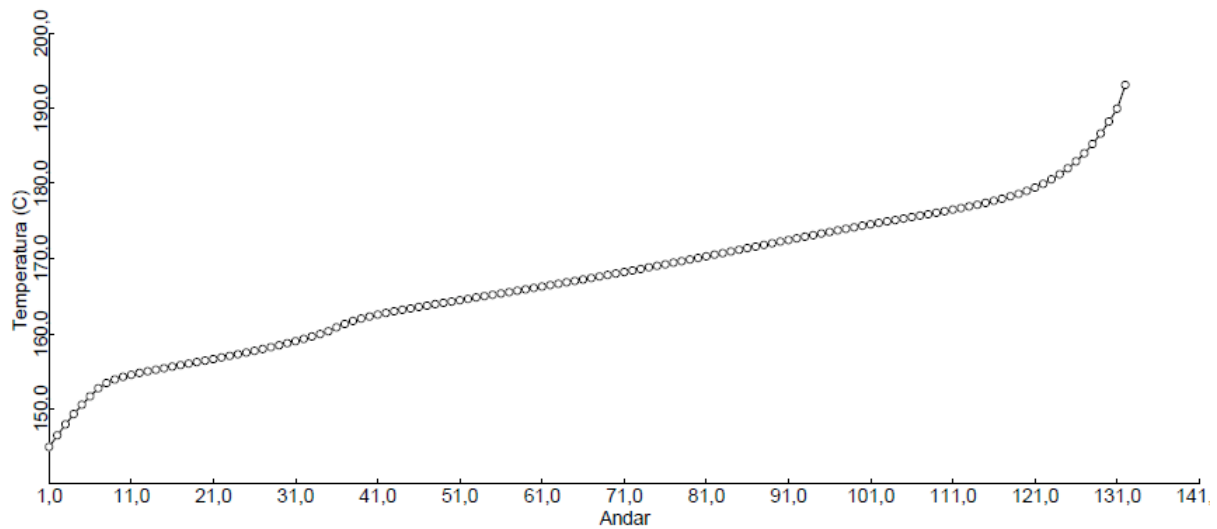


Figura B.2 – Perfil de temperaturas na coluna T-0471, na hipótese 1.1.

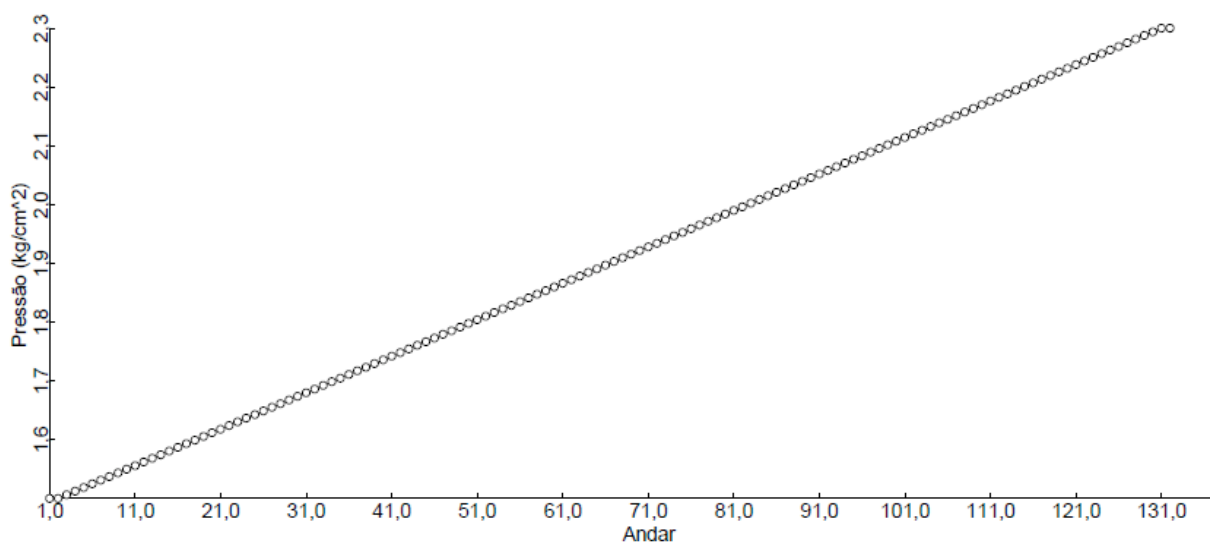


Figura B.3 – Perfil de pressões na coluna T-0471, na hipótese 1.1.

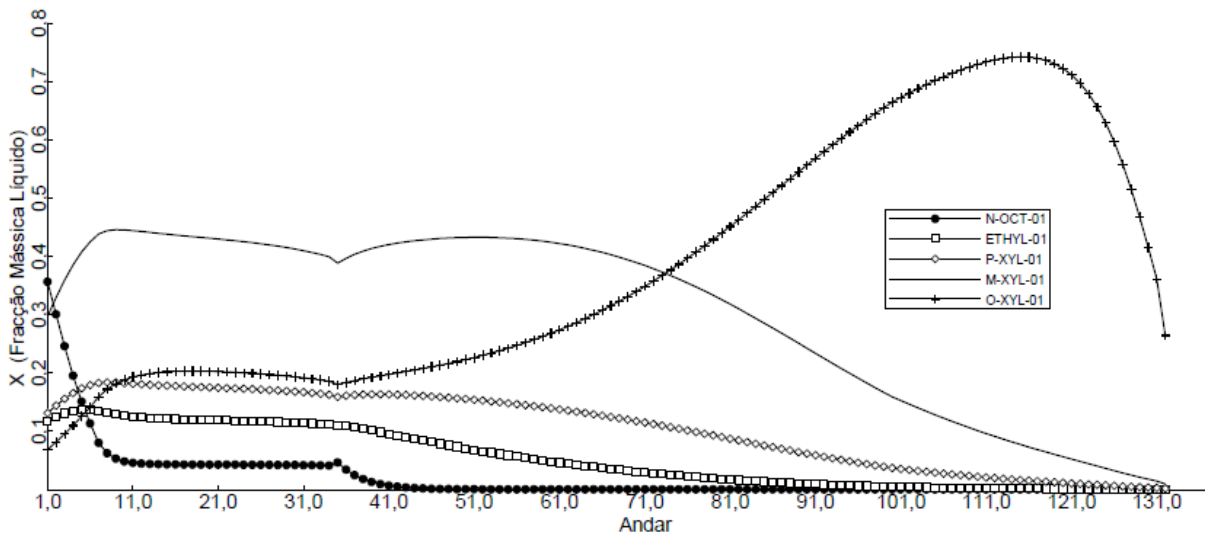


Figura B.4 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0471, na hipótese 1.1.

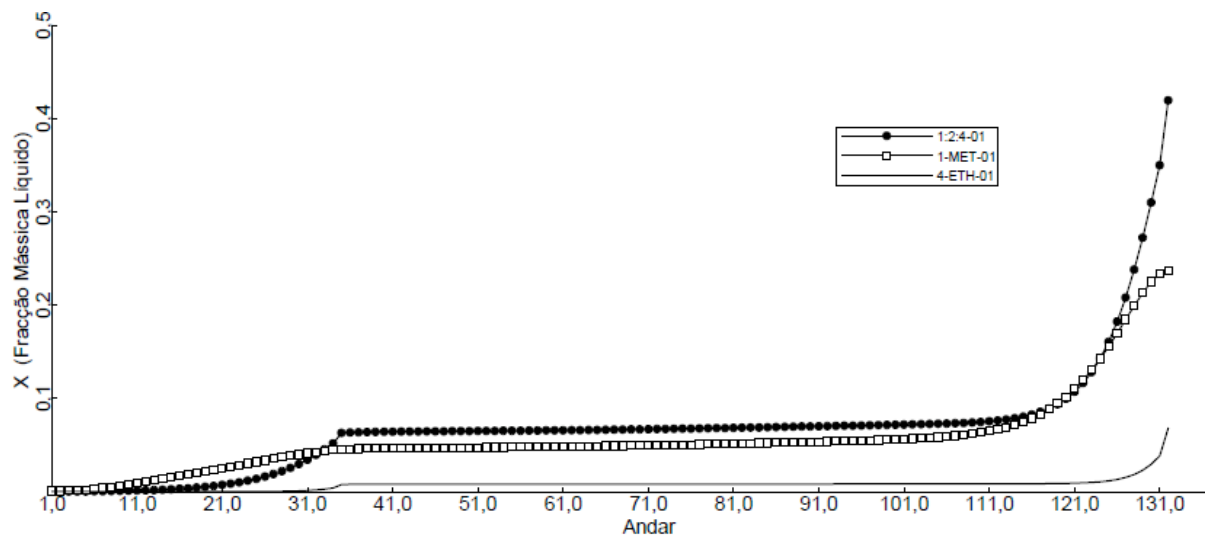


Figura B.5 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0471, na hipótese 1.1.

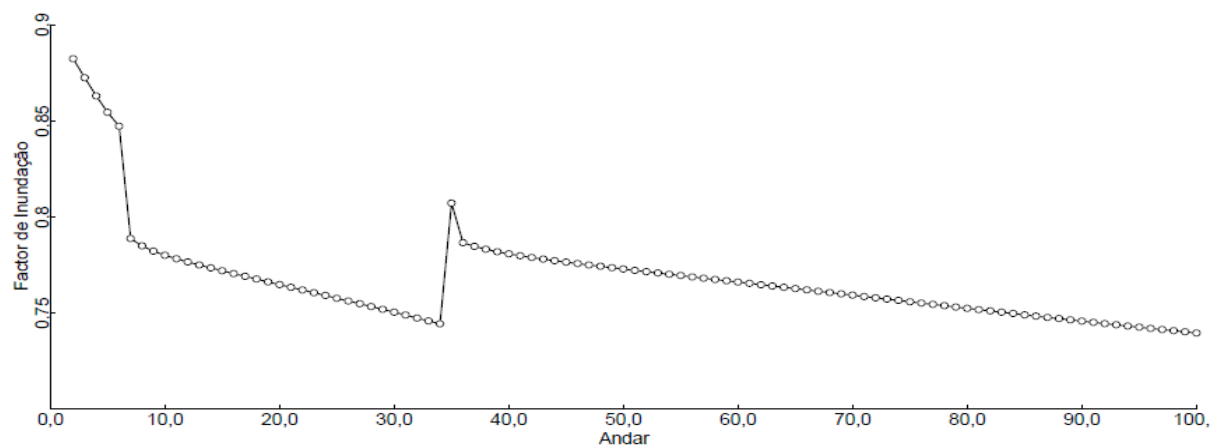


Figura B.6 – Representação gráfica do factor de inundação em cada andar da coluna T-0471, na hipótese 1.1.

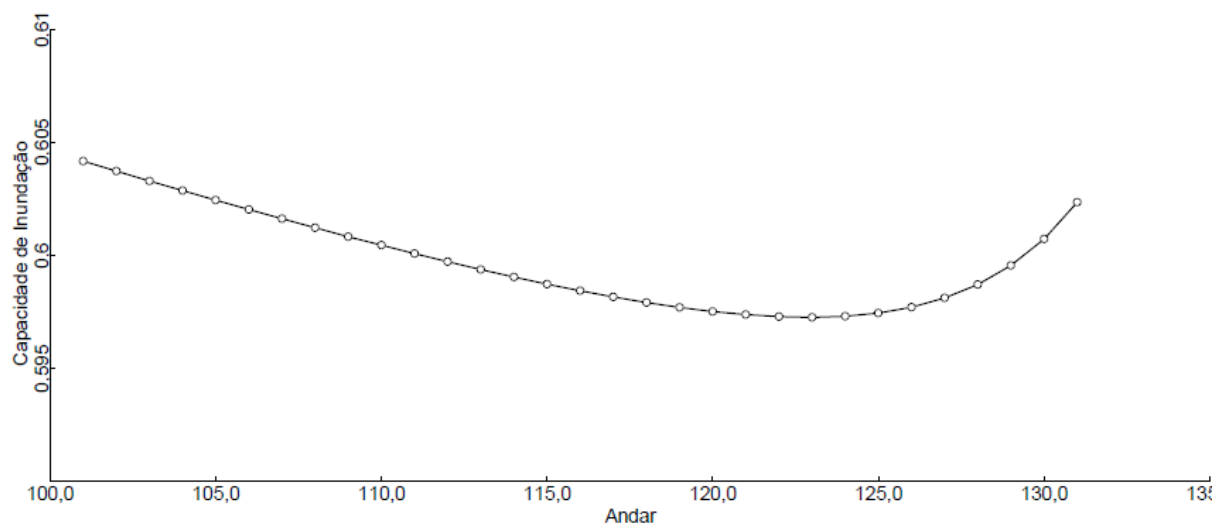


Figura B.7 – Representação gráfica da capacidade de inundação em cada andar da coluna T-0471, na hipótese 1.1.

Tabela B.2 – Sumário da coluna T-0471, na hipótese 1.1.

Condensador/ Andar Topo		
Temperatura	°C	144,915
Trabalho	MW	-22,856
Caudal de Destilado	ton/h	0,001
Caudal de Refluxo	ton/h	251,273
Razão de Refluxo		251273
Reebulidor/ Andar Fundo		
Temperatura	°C	193,083
Trabalho	MW	22,222
Caudal de Fundo	ton/h	20,539
Caudal de <i>Boilup</i>	ton/h	246,468
Razão de <i>Boilup</i>		12,000

Tabela B.3 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0472, na hipótese 1.2.

	Hipótese 1.2		
	A472	D472	F472
Temperatura °C	150,00	158,62	177,57
Pressão kg/cm ²	1,4	1,4	1,4
Fracção de Vapor	0	0	0
Caudal Molar kmol/h	175,886	48,982	126,904
Caudal Mássico ton/h	20,539	5,320	15,219
Caudal Volumétrico m ³ /h	27,020	7,102	20,889
Entalpia MMkcal/h	-0,861	-0,005	-0,603
Fracção Mássica			
N-OCT-01	0	0	0
BENZE-01	0	0	0
TOLUE-01	0	0	0
ETHYL-01	1E-04	4E-04	2E-06
P-XYL-01	0,002	0,006	1E-04
M-XYL-01	0,009	0,034	7E-04
O-XYL-01	0,264	0,766	0,089
1:2:4-01	0,419	0,015	0,561
1-MET-01	0,237	0,177	0,258
4-ETH-01	0,068	7E-10	0,092
*** Fase Líquida ***			
Densidade kg/m ³	760,132	749,090	728,552
Viscosidade cP	0,229	0,221	0,186

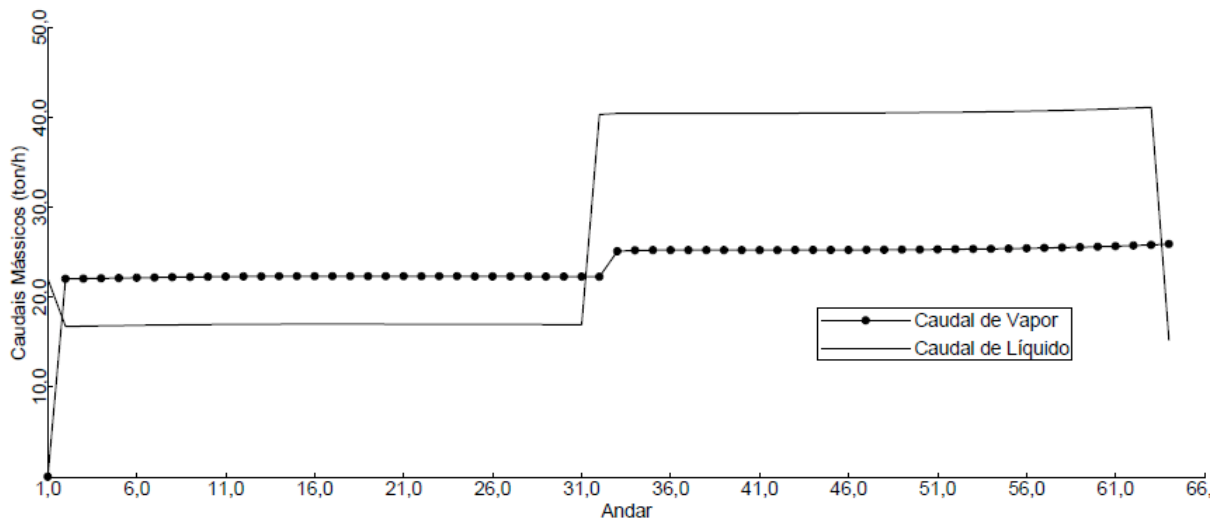


Figura B.8 – Perfis dos caudais de líquido e de vapor no interior da coluna T-0472, na hipótese 1.2.

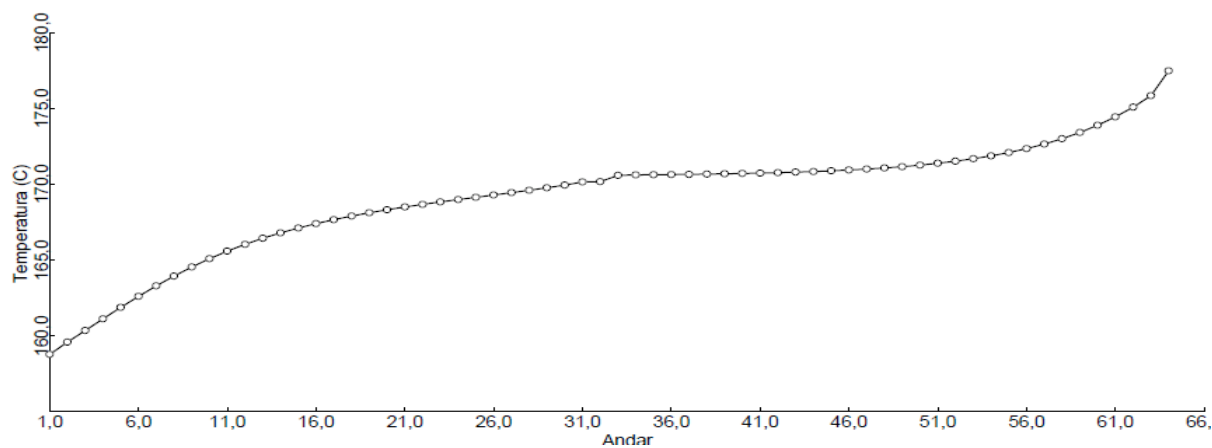


Figura B.9 – Perfil de temperaturas da coluna T-0472, na hipótese 1.2.

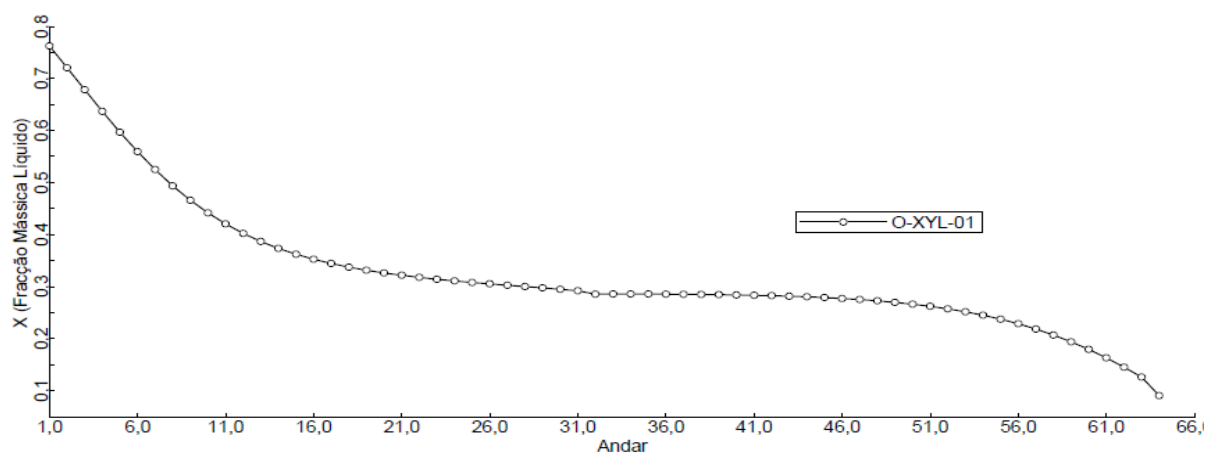


Figura B.10 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0472, na hipótese 1.2.

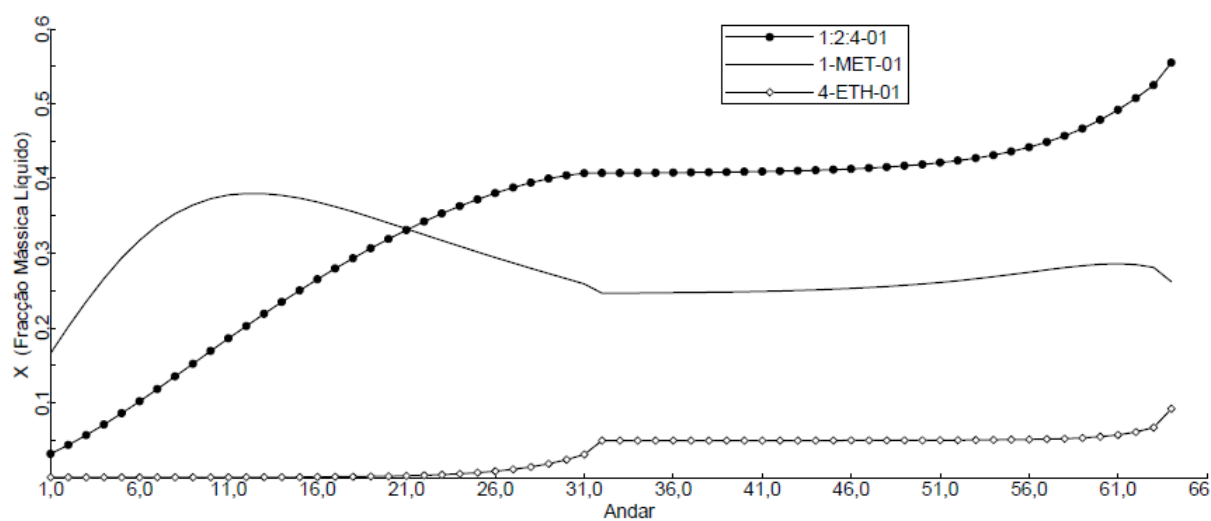


Figura B.11 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0472, na hipótese 1.2.

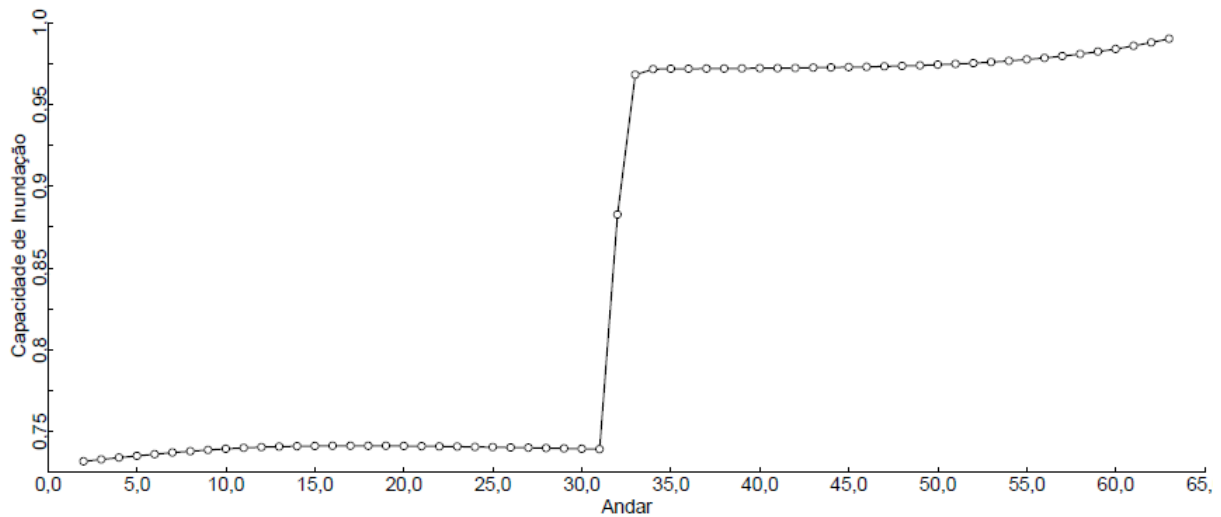


Figura B.12 – Representação gráfica da capacidade de inundação em cada andar da coluna T-0472, na hipótese 1.2.

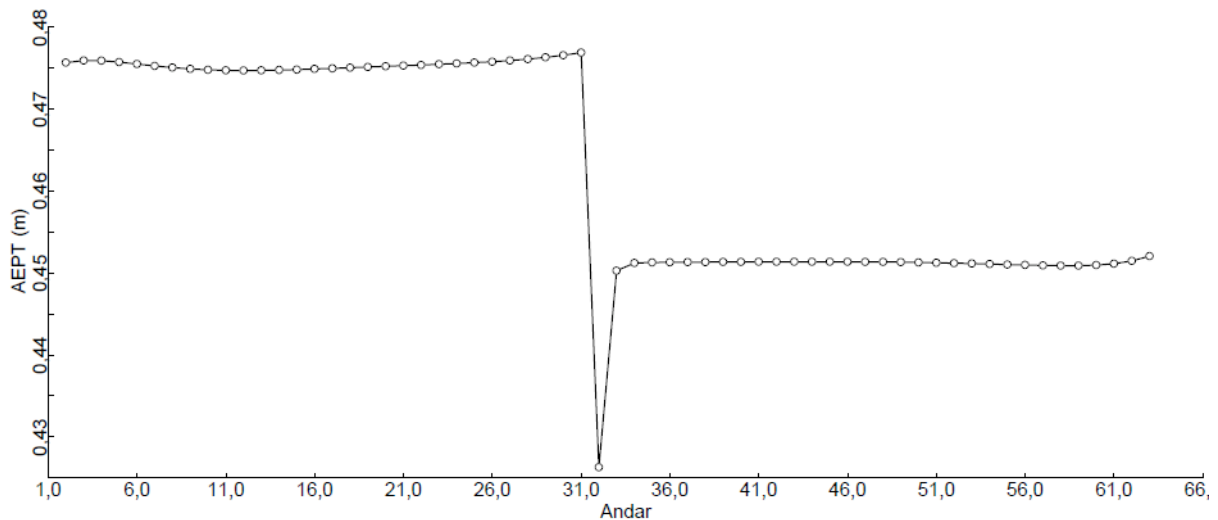


Figura B.13 – Representação gráfica da altura equivalente do prato teórico ao longo da coluna T-0472, na hipótese 1.2.

Tabela B.4 – Sumário da coluna T-0472, na hipótese 1.2.

Condensador/ Andar Topo		
Temperatura	C	158,783
Trabalho	MW	-2,089
Caudal de Destilado	ton/h	5,320
Caudal de Refluxo	ton/h	16,677
Razão de Refluxo		3,135
Reebulidor/ Andar Fundo		
Temperatura	C	177,473
Trabalho	MW	2,383
Caudal de Fundo	ton/h	15,219
Caudal de <i>Boilup</i>	ton/h	25,872
Razão de <i>Boilup</i>		1,700

Tabela B.5 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0103, na hipótese 1.3.

	Hipótese 1.3		
	A103	D103	F103
Temperatura °C	150,00	156,07	197,14
Pressão kg/cm ²	2,10	1,40	2,10
Fracção de Vapor	0	0	0
Caudal Molar kmol/h	175,886	50,1095	125,777
Caudal Mássico ton/h	20,539	5,320	15,219
Caudal Volumétrico m ³ /h	27,004	7,044	21,635
Entalpia MMkcal/h	-0,862	0,033	-0,480
Fracção Mássica			
N-OCT-01	0	0	0
BENZE-01	0	0	0
TOLUE-01	0	0	0
ETHYL-01	1E-04	4E-04	7E-10
P-XYL-01	0,002	0,007	4E-08
M-XYL-01	0,009	0,036	4E-07
O-XYL-01	0,264	0,957	0,022
1:2:4-01	0,419	0,000	0,566
1-MET-01	0,237	0,000	0,320
4-ETH-01	0,068	5E-27	0,092
*** Fase Líquida ***			
Densidade kg/m ³	760,594	755,208	703,440
Viscosidade cP	0,229	0,228	0,163

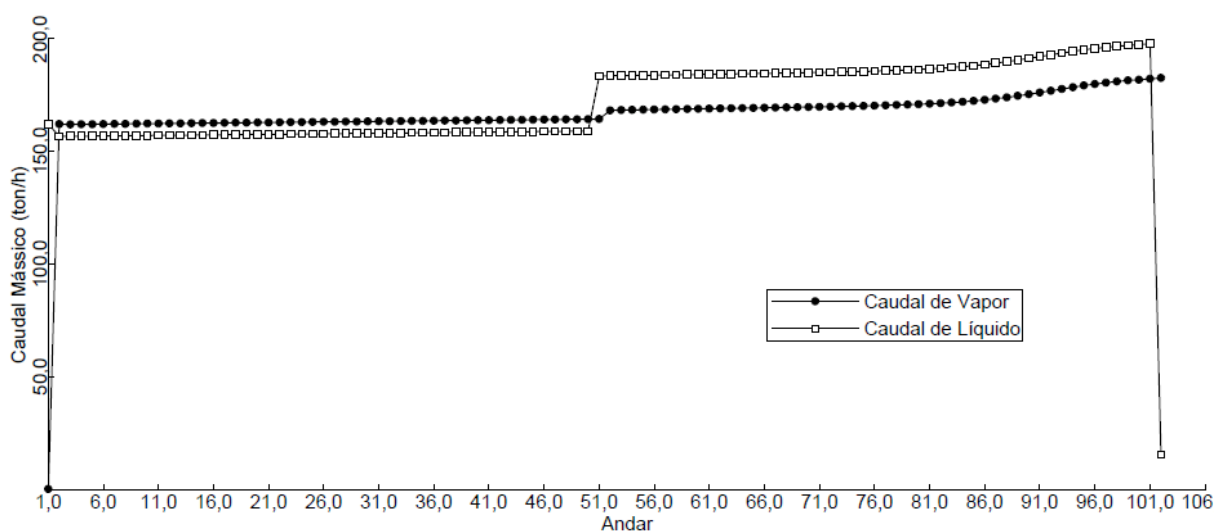


Figura B.14 – Perfis dos caudais de líquido e de vapor no interior da coluna T-0103, na hipótese 1.3.

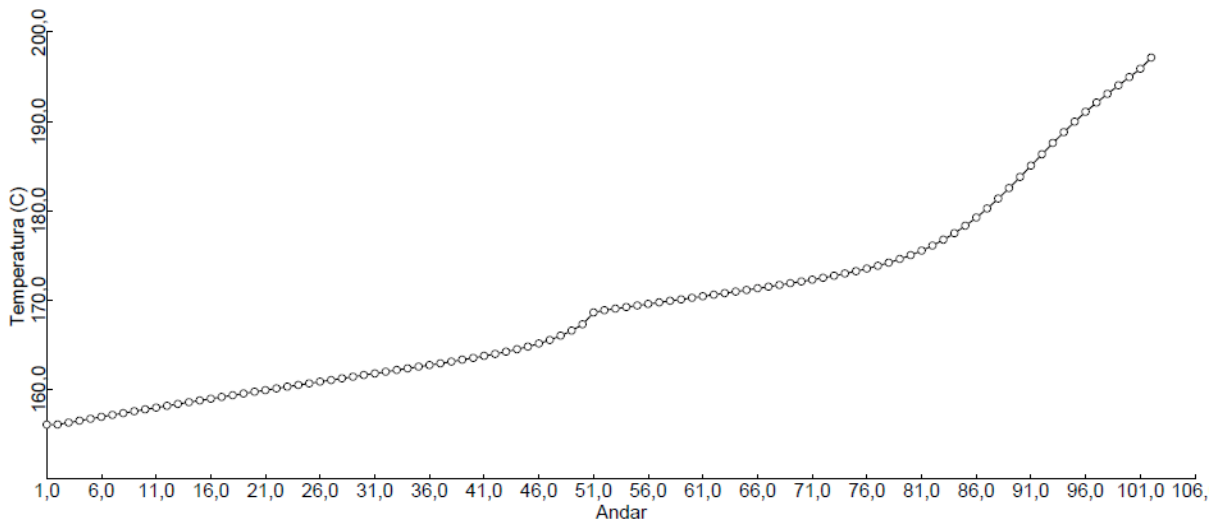


Figura B.15 – Perfil de temperaturas na coluna T-0103, na hipótese 1.3.

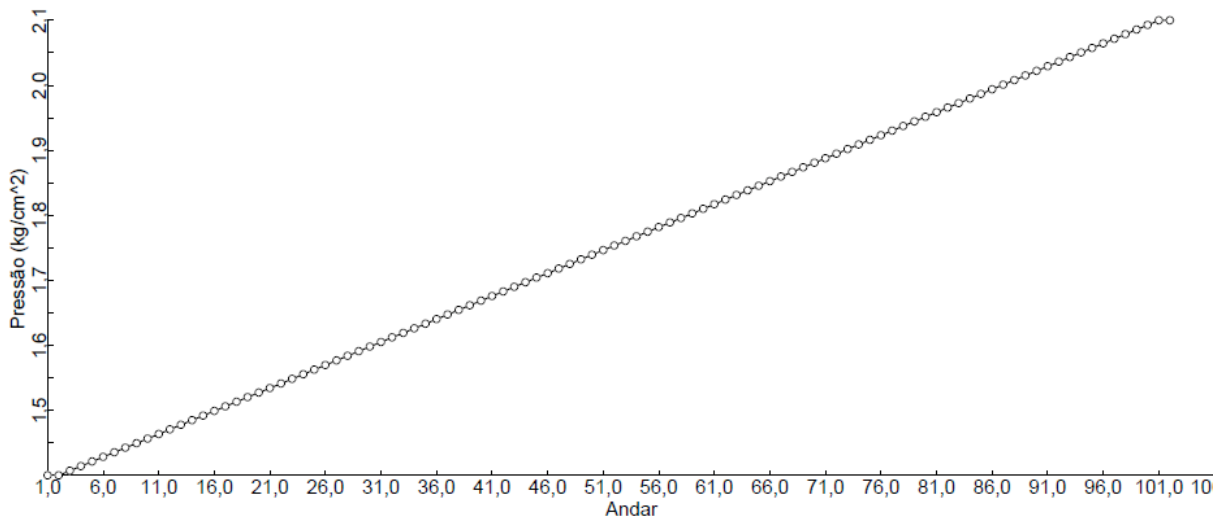


Figura B.16 – Perfil de pressões na coluna T-0103, na hipótese 1.3.

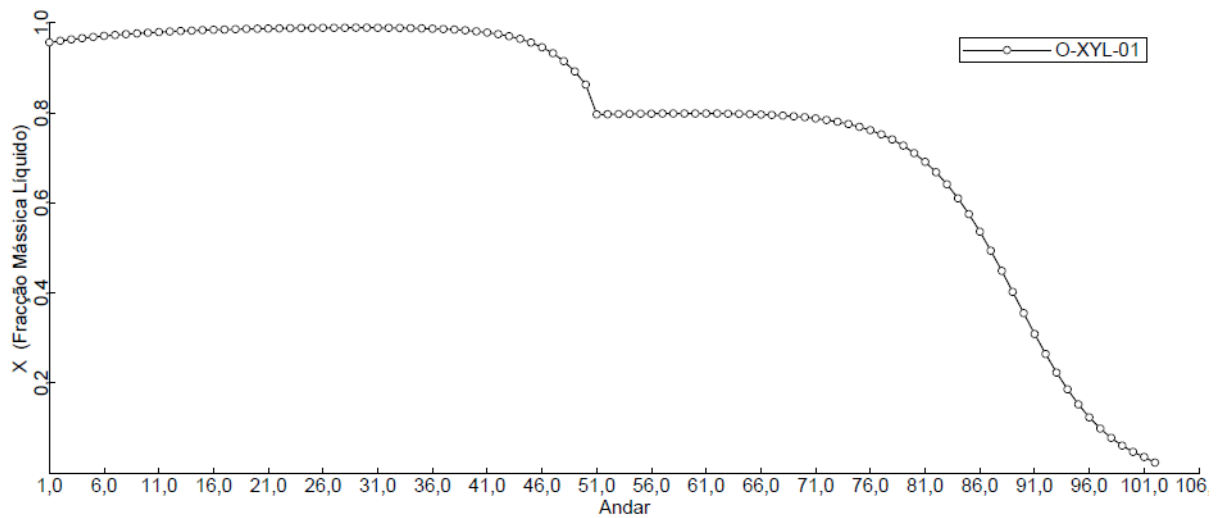


Figura B.17 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0103, na hipótese 1.3.

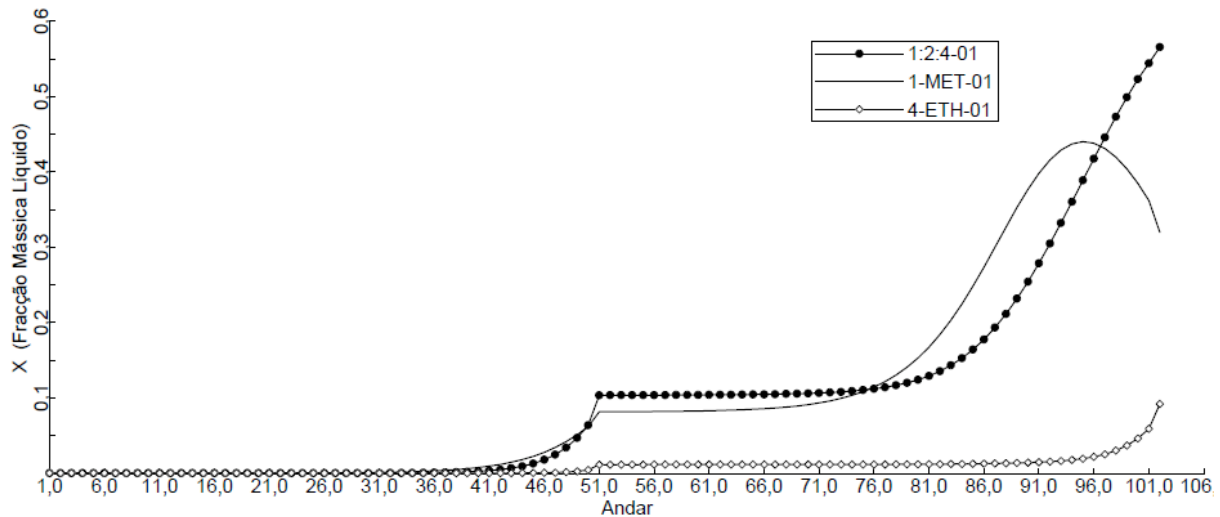


Figura B.18 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0103, na hipótese 1.3.

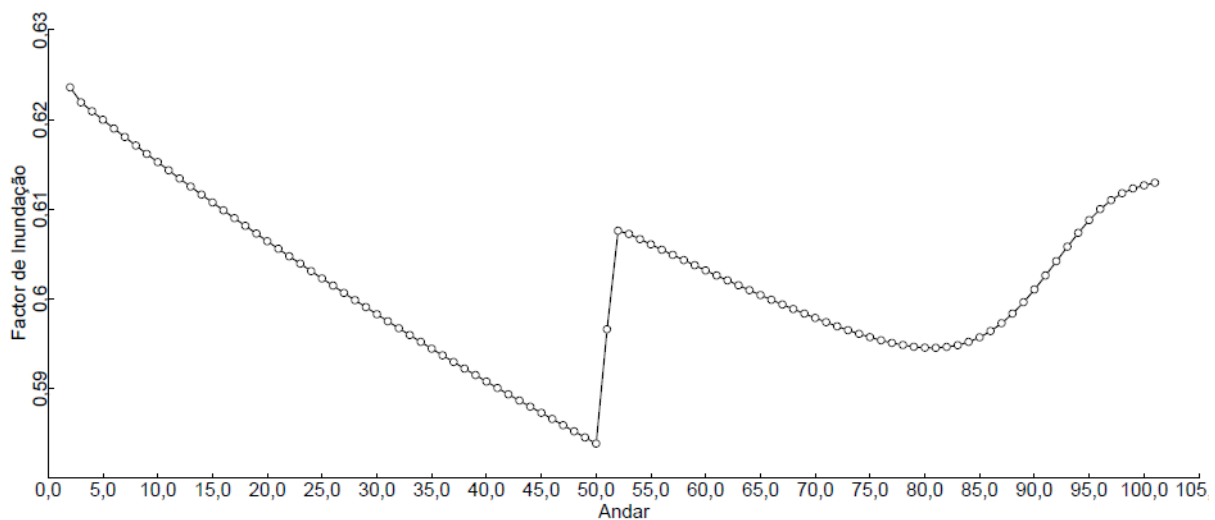


Figura B.19 – Representação gráfica do factor de inundação em cada andar da coluna T-0103, na hipótese 1.3.

Tabela B.6 – Sumário da coluna T-0103, na hipótese 1.3.

Condensador/ Andar Topo		
Temperatura	°C	156,075
Trabalho	MW	-15,518
Caudal de Destilado	ton/h	5,320
Caudal de Refluxo	ton/h	156,826
Razão de Refluxo		29,478
Reebulidor/ Andar Fundo		
Temperatura	°C	197,141
Trabalho	MW	16,001
Caudal de Fundo	ton/h	15,219
Caudal de <i>Boilup</i>	ton/h	182,628
Razão de <i>Boilup</i>		12,000

Anexo C

No presente anexo podem ser observados os resultados obtidos na reconfiguração hipótese 2.

Esta hipótese é composta somente pela corrente T-0103, todas as suas correntes são apresentadas na seguinte tabela, e um pequena resumo das condições de operação da coluna é apresentado na tabela C.2.

As figuras C.1 e C.2 apresentam, respectivamente, o perfil dos caudais de líquido e de vapor ao longo da coluna e o factor de inundação presente em cada prato.

Tabela C.1 – Valores obtidos no Aspen Plus da coluna T-0103, na hipótese 2.

	Simulação Aspen Hipótese 2.1				
	F102	F401	A103	D103	F103
Temperatura °C	164,00	169,00	167,52	203,00	237,70
Pressão kg/cm ²	5,10	12,20	5,10	4,70	5,50
Fracção de Vapor	0	0	0	0	0
Caudal Molar kmol/h	333,822	734,576	1068,397	892,786	175,611
Caudal Mássico ton/h	37,360	78,680	116,040	95,500	20,540
Caudal Volumétrico m ³ /h	51,041	112,540	163,988	147,408	32,004
Entalpia MMkcal/h	-0,792	-3,333	-4,126	-1,472	0,163
Fracção Mássica					
N-OCT-01	0,019	0,128	0,093	0,113	6E-09
BENZE-01	6E-05	0	2E-05	2E-05	8E-20
TOLUE-01	1E-04	0,004	0,003	0,003	6E-12
ETHYL-01	0,089	0,123	0,112	0,135	4E-03
P-XYL-01	0,107	0,167	0,148	0,177	0,010
M-XYL-01	0,246	0,401	0,351	0,420	0,030
O-XYL-01	0,139	0,174	0,163	0,151	0,219
1:2:4-01	0,228	2E-03	7E-02	6E-06	0,423
1-MET-01	0,135	0,001	0,044	4E-04	0,246
4-ETH-01	0,037	2E-04	1E-02	1E-11	0,068
*** Fase Líquida ***					
Densidade kg/m ³	731,960	699,127	707,612	647,864	641,791
Viscosidade cP	0,199	0,187	0,190	0,157	0,134

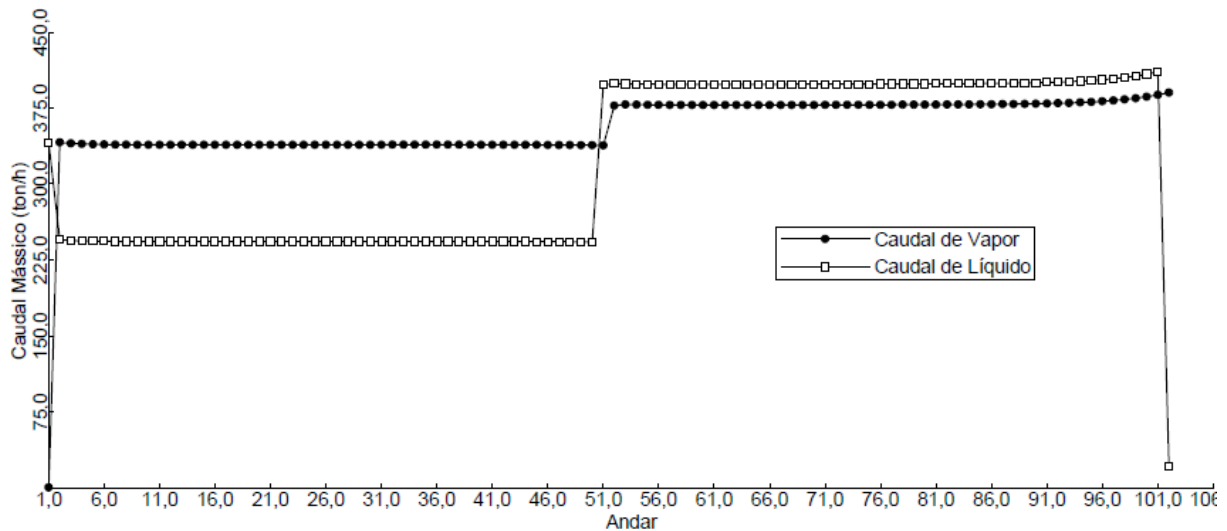


Figura C.1 – Perfis dos caudais de líquido e de vapor no interior da coluna T-0103, na hipótese 2.

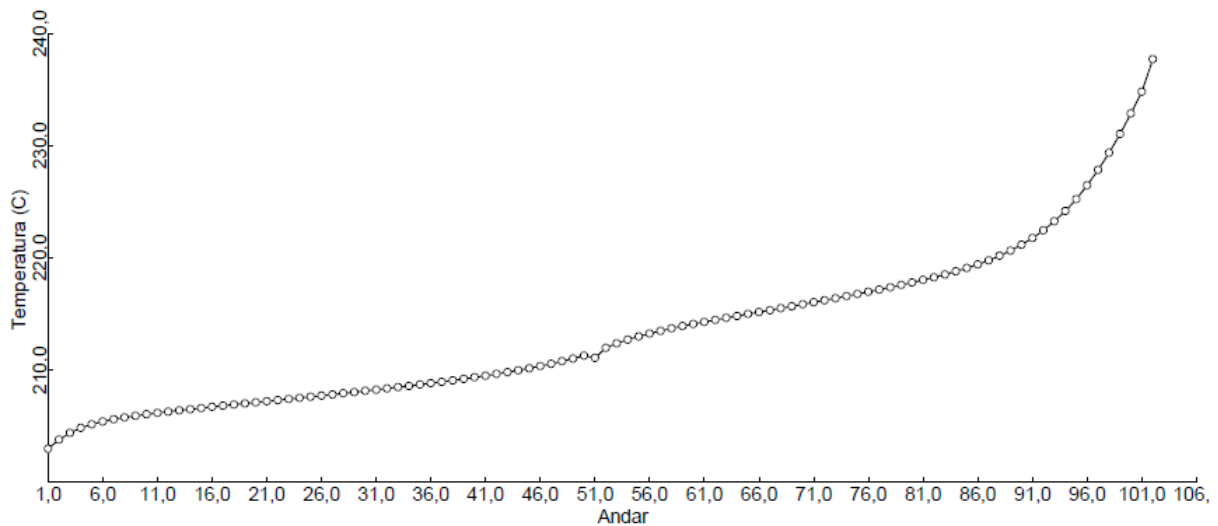


Figura C.2 – Perfil de temperaturas na coluna T-103, na hipótese 2.

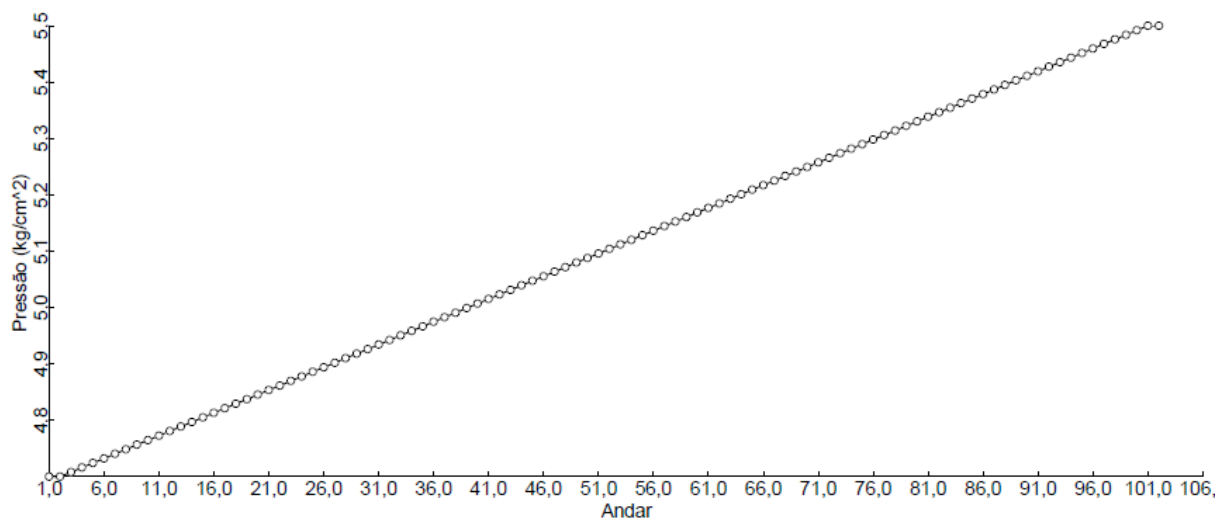


Figura C.3 – Perfil de pressões na coluna T-103, na hipótese 2.

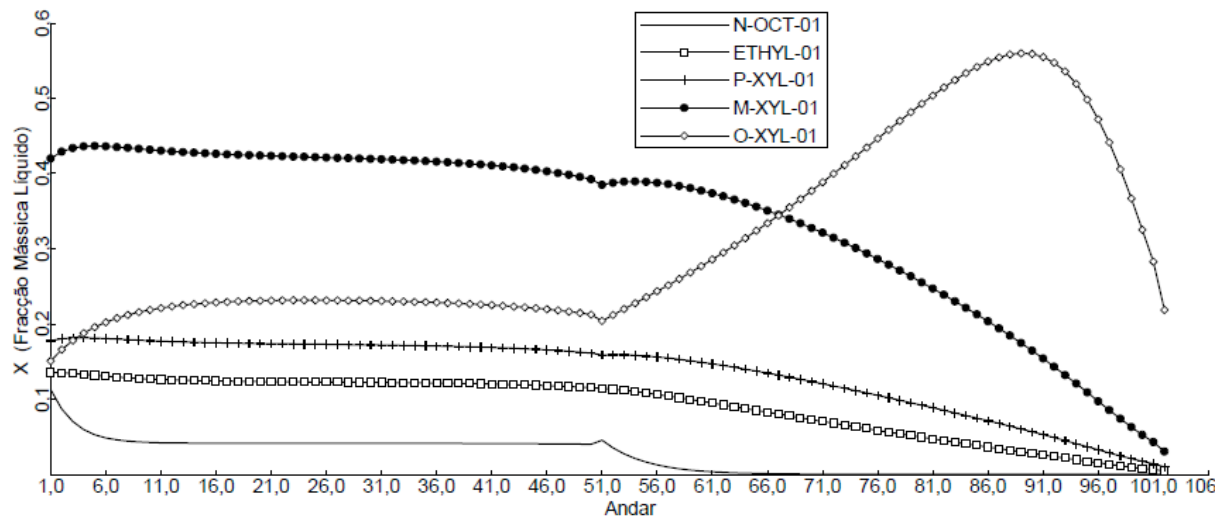


Figura C.4 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0103, na hipótese 2.

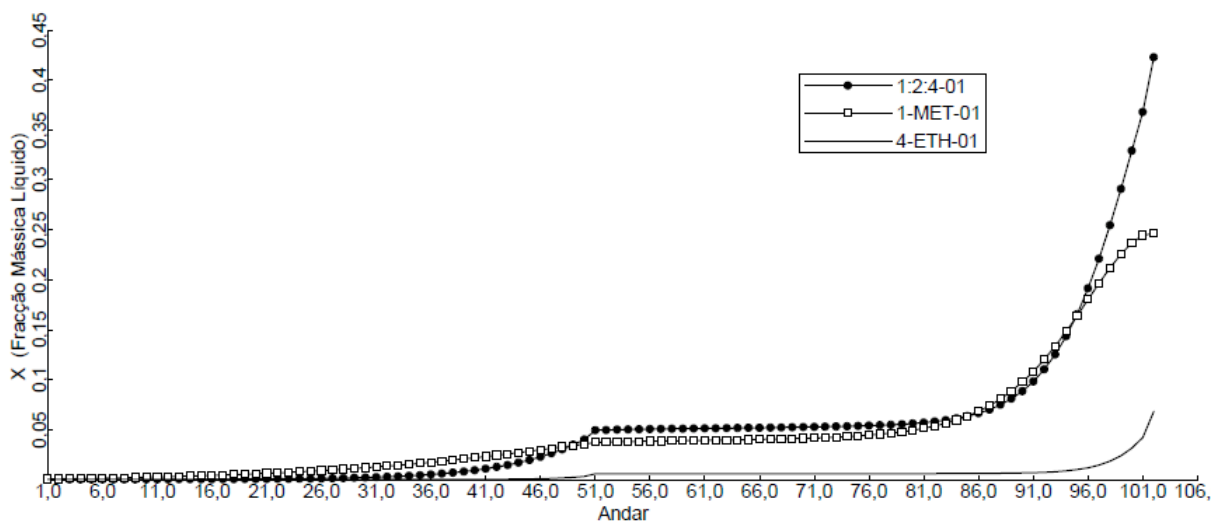


Figura C.5 – Frações mássicas dos compostos ao longo da coluna T-0103, na hipótese 2.

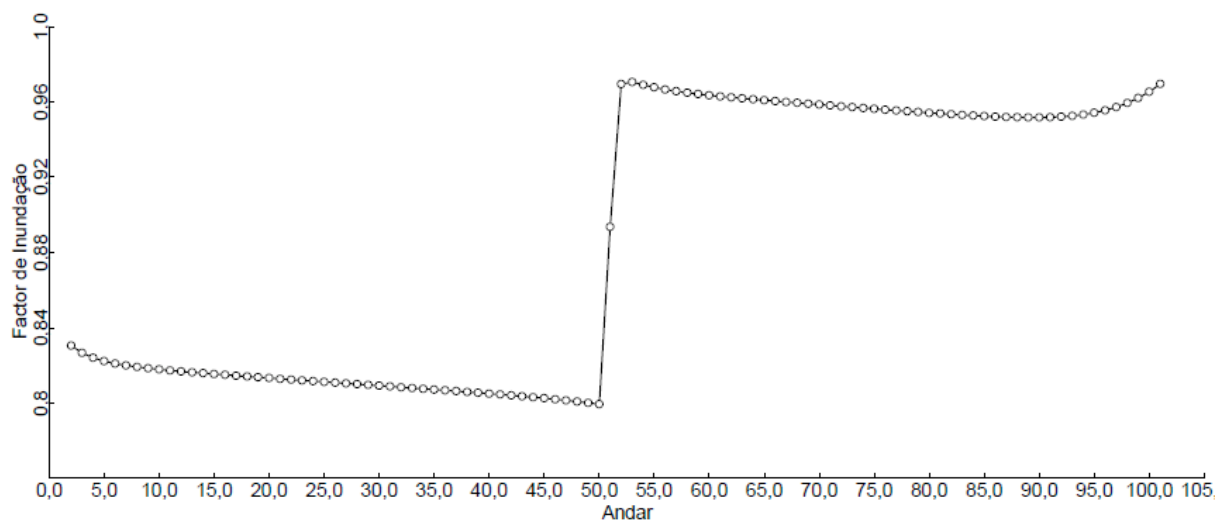


Figura C.6 – Representação esquemática do factor de inundação em cada andar da coluna T-103, na hipótese 2.

Tabela C.2 – Sumário da coluna T-0103, na hipótese 2.

Condensador/ Andar Topo		
Temperatura	°C	203,002
Trabalho	MW	-28,194
Caudal de Destilado	ton/h	95,500
Caudal de Refluxo	ton/h	245,513
Razão de Refluxo		2,571
Rebulidor/ Andar Fundo		
Temperatura	°C	237,699
Trabalho	MW	31,470
Caudal de Fundo	ton/h	22,641
Caudal de <i>Boilup</i>	ton/h	390,260
Razão de <i>Boilup</i>		19,000

Anexo D

As figuras que apresenta neste anexo apresentam os diagramas de fases da correntes que alimentam as coluna T-0103, T-0471 e T-0472.

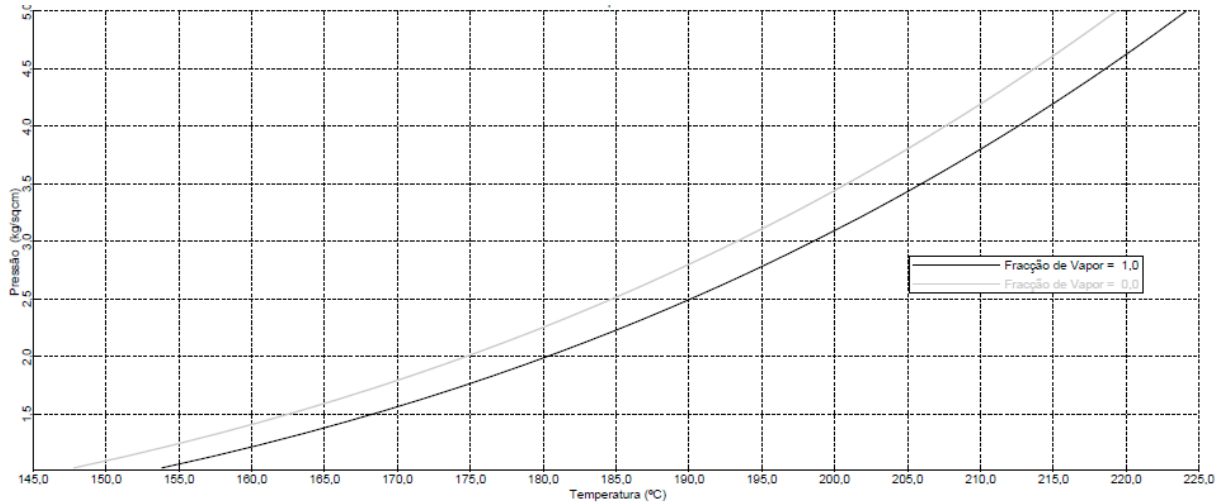


Figura D.1 – Diagrama de fases da corrente de fundo da coluna T-0102.

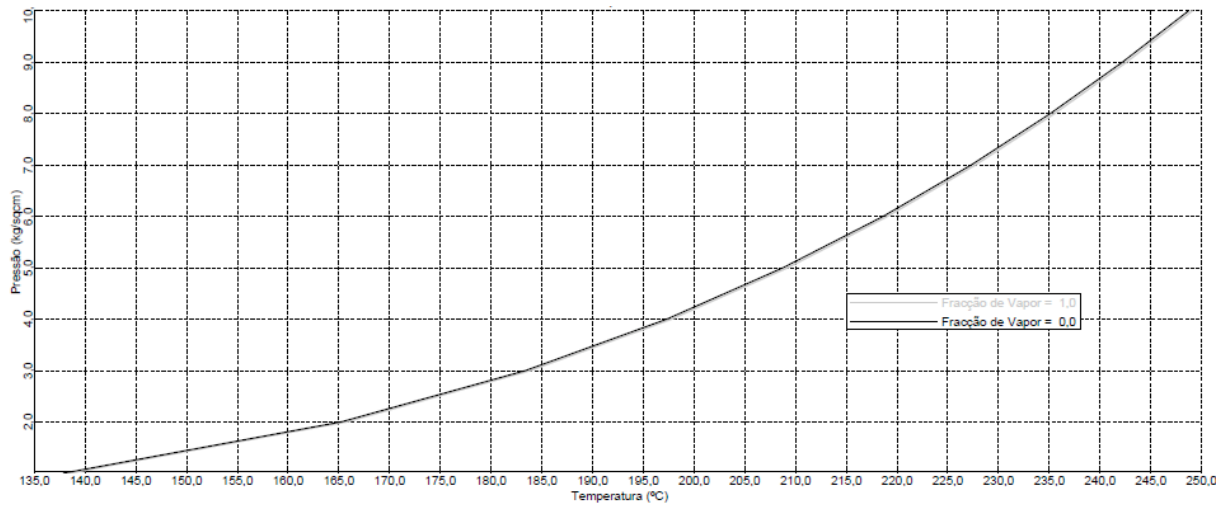


Figura D.2 – Diagrama de fases da corrente de topo da coluna T-0103.

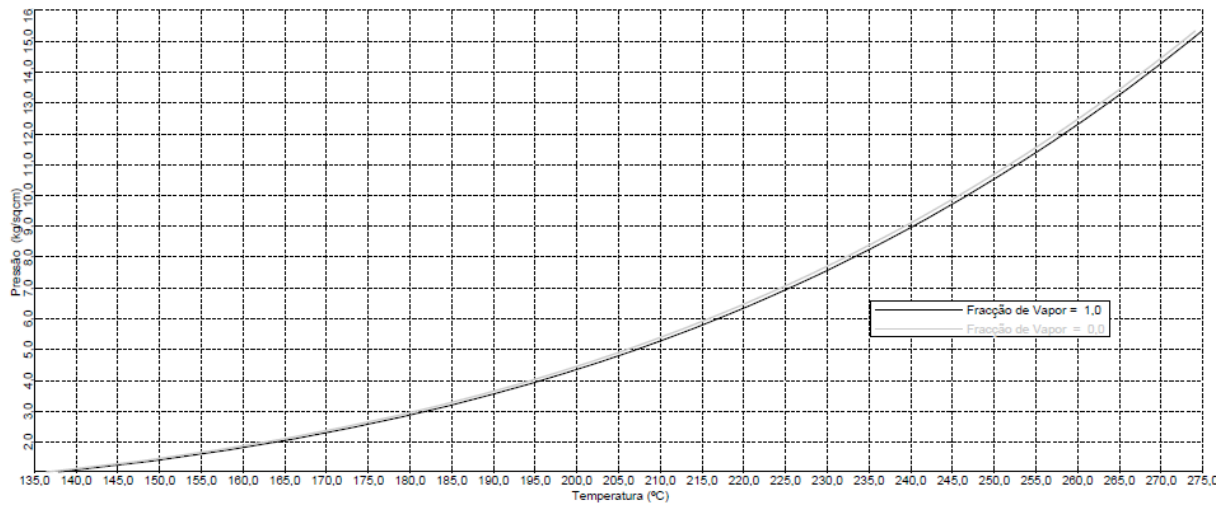


Figura D.3 – Diagrama de fases da corrente de fundo da coluna T-0401.

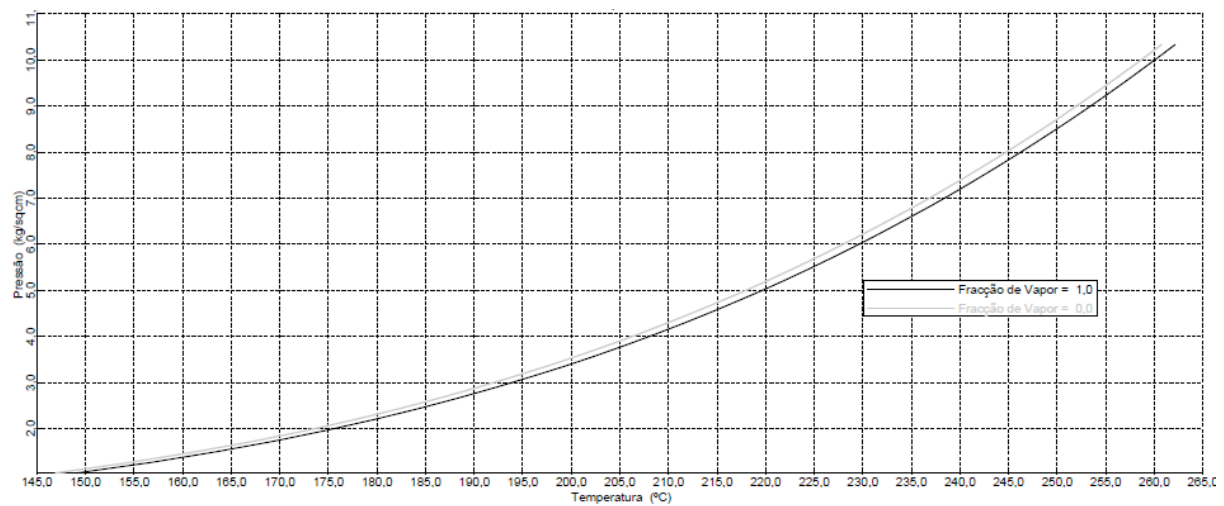


Figura D.4 – Diagrama de fases da corrente do corte lateral da coluna T-0471.

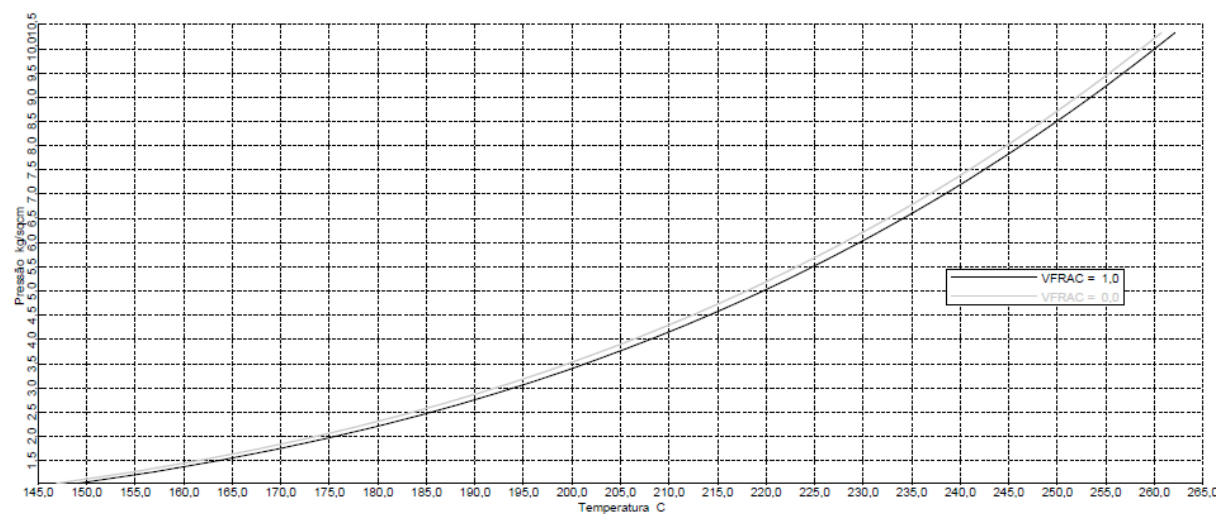


Figura D.5 – Diagrama de fases da corrente de alimentação da coluna T-0472.

Anexo E

O anexo que se segue apresenta os cálculos intermédios relativos à análise económica. Para o custo eléctrico das bombas utilizou-se os seguintes dados das bombas P-0106 e P-0107, visíveis na tabela E.1.

Tabela E.1 – Especificações das bombas P-0106 e P-0107 do complexo aromático.

Condições de Operação e Desempenho		Bombas	
		P-0106	P-0107
Dimensões	HM	10*26	6*10*14
Líquido		Corte de C9	Corte de C8
Caudal volumétrico	m ³ /h a PTN	1091	305
Pressão de descarga	kg/cm ² g	13,96	10,97
Pressão de sucção, Max	kg/cm ² g	4,98	3,37
Diferença da Cabeça	m	134	107
Temperatura, normal	°C	246	186
Temperatura, Max	°C	258	217
Número de Estágios		1	1
Rpm		295	
Caudal contínuo, min	m ³ /h	460	153
Potência, max avaliada	kW	518	108
Eficiência	%	80,5	75

A tabela seguinte apresenta os valores dos parâmetros utilizados nas equações matemáticas do cálculo do custo eléctrico das bombas.

Tabela E.2 – Valores dos parâmetros obtidos no cálculo do custo eléctrico das bombas.

Parâmetro	Unidade	P-0106	P-0107
Q	(m ³ /h)	499,66	389,80
	(gpm)	2200,01	1716,29
η_P		0,81	0,75
H	(m)	45,77	45,77
	(ft)	150,15	150,15
ρ	(kg/m ³)	643,41	667,76
	(lb/gal)	5,37	5,57
P_B	(BHp)	66,72	57,99
η_M		0,90	0,90
P_C	(Hp)	73,98	64,46
	(kW)	55,49	48,35
horas por ano	h/ano	8150	8150
Custo Eléctrico	(€/ano)	26400,50	23003,26

Para o cálculo dos custos do combustível em cada fornalha, foram utilizadas as utilidades de cada uma destas na situação real, o poder calorífico inferior e o seu valor monetário por massa. Este valores estão representados na tabela seguinte.

Tabela E.3 – Valores utilizados no cálculo do custo do combustível na situação actual.

	Utilidade da fornalha MW	PCI kW.h/ton	Caudal Mássico ton/ano	Custo do Combustível €/ano
H-0101	23,14	11944	15789,40	5441028
H-0471	19,04		12994,38	4477863
H-0472	2,18		1485,56	511923

Na tabela E.4 estão representados os mesmo parâmetros necessários no cálculo dos custo do combustível, mas para a hipótese 1.3.

Tabela E.4 – Valores utilizados no cálculo do custo do combustível na situação hipótese 1.3.

	Utilidade da fornalha MW	PCI kW.h/ton	Caudal Mássico ton/ano	Custo do Combustível €/ano
H-0471	22,22	11944	15162,70	5225068
H-0101	16,00		10917,90	3762307