



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

Controlo de desactivação de catalisadores em destilação reactiva

Valter Samuel Palma Conde

(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química

Orientadores:

Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe

Doutor Augusto Orlando Lopes Queiroz Novais

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais: Doutor João Miguel Silva

Doutora Helena Teixeira Avelino

Setembro de 2011

Agradecimentos

Ao longo do trabalho realizado para a construção desta dissertação, várias pessoas forneceram-me ajuda, orientação, apoio e muitas vezes compreensão. Por essas pessoas dedico esta secção a elas.

Os meus primeiros agradecimentos vão para o Doutor Rui Filipe que me orientou e ajudou no decorrer da dissertação, guiando-me para que conseguisse muitas vezes “desencravar” o meu raciocínio. Permitiu-me também ganhar coragem, tornando-me mais dinâmico quando algum problema nesta dissertação surgia.

Agradeço também ao Doutor Augusto Novais, pela forma como me fez visualizar o procedimento correcto a realizar no decorrer da tese, assim como o facto de ter permitido a minha presença nas instalações do LNEG.

Como não poderia deixar de esquecer, agradeço muito aos meus pais Ludgero Conde e Carla Conde, que sempre me apoiaram e me deram força nos momentos mais cansativos desta dissertação, ajudando-me sempre da melhor forma que podiam.

Não esquecendo também de agradecer aos meus amigos que não só apoiaram-me como também muitas vezes ajudaram-me a descontraír para assim ganhar mais empenho e motivação, e apesar de serem muitos os nomes deles não poderiam deixar de aparecer. Por isso um muito obrigado a Andreia, Bruna, Carlos, Diogo, Daniela, Débora, Filipe, Mafalda, Ramos, Raquel, Sérgio e Tito.

Resumo

A presente dissertação tem como objectivo estudar o efeito da desactivação do catalisador em colunas de destilação reactiva e estratégias para manter a coluna em funcionamento após o início da desactivação do catalisador. Investiga-se a utilização da temperatura da alimentação como forma de manter o desempenho em situações de desactivação parcial do catalisador.

O sistema considerado para o estudo é a metátese das olefinas em que o 2-penteno é convertido em 2-buteno e 3-hexeno ($2C_5H_{10} \Leftrightarrow C_4H_8 + C_6H_{12}$). Desenvolveram-se vários casos, com diferentes cenários de possíveis colunas de destilação reactivas utilizando a reacção acima mencionada, e foram efectuados vários estudos de simulação, estado estacionário e dinâmico, recorrendo ao software Aspen PlusTM/Aspen DynamicsTM.

Com base nos estudos efectuados foi então possível realizar uma análise de custos comparativos, conseguindo assim desenvolver um modelo de custos e com este se concluir que a alternativa de prolongar as purezas iniciais dos produtos controlando as temperaturas de alimentação das colunas de destilação reactiva, enquanto o catalisador se encontra em processo de desactivação, esta é uma alternativa mais rentável, ao invés de uma paragem do processo para a troca do catalisador.

Palavras-chave: Simulação; Catalisador; Aspen Plus; Dinâmica; Coluna de destilação reactiva; metátese de olefinas; Controlo.

Abstract

This dissertation addresses the study of the effect of the deactivation of the catalyst in reactive distillation columns and of strategies to keep the column functioning after the start of deactivation of the catalyst. The use of the feed temperature is investigated as a way to maintain performance in situations of partial deactivation of the catalyst.

The system considered for the study is the metathesis of olefins in which the 2-pentene is converted to 2-butene and 3-hexene ($2C_5H_{10} \Leftrightarrow C_4H_8 + C_6H_{12}$). Several cases were developed, which deal with different scenarios of possible reactive distillation columns using the above reaction, and several simulation studies carried out, both steady state and dynamic, using the software Aspen PlusTM /AspenDynamicsTM.

Based on these studies it was possible to perform a comparative cost analysis and thus to develop a cost model.

It is concluded that the alternative of extending the initial purity of the product by controlling the feed temperature of reactive distillation columns, while the catalyst is in the process of deactivation it is a more profitable alternative, to that of interrupting the process for changing the catalyst.

Keywords: Simulation; Catalyst; Aspen Plus; Dynamic; Reactive distillation; olefin metathesis; Control.

Abreviações e símbolos

E	Energia de activação
k	Factor pré-exponencial
N_t	Numero total de pratos da coluna
V_t	Volume total
Q_v	Caudal volumétrico
L	Largura da coluna
D	Diâmetro da coluna
RH	Holdup reactivo total
NP	Numero de pratos da coluna
NA	Numero de alimentações
PA	Prato de alimentação
A(%)	Percentagem de alimentação total
Reb	Razão de ebulição
L_n	Caudal molar líquido do prato de alimentação
L_{n-1}	Caudal molar líquido do prato superior
q	Qualidade da alimentação
F	Caudal molar da alimentação
TAF	Temperatura da alimentação fria
TAQ	Temperatura da alimentação quente
qF	Qualidade da alimentação fria
qQ	Qualidade da alimentação quente
t	Tempo decorrido
K	Ganho
T_i	Constante de tempo integral
T_d	Constante de tempo derivativo

D/F	Controlador da razão destilado/alimentação
AF	Alimentação fria
AQ	Alimentação quente
E_{aq}	Energia do aquecedor
E_{cod}	Energia do condensador
E_{ic}	Energia inicial do condensador
E_{ebu}	Energia do ebulidor
E_{ie}	Energia inicial do ebulidor
PI	Controlador proporcional integral
PID	Controlador proporcional integral derivativo
DR	Destilação reactiva

Índice

Índice de figuras	3
Índice de tabelas.....	5
Capítulo 1: Introdução.....	6
Introdução	6
Revisão bibliográfica	8
Capítulo 2: Implementação em Aspen Plus	11
Resumo.....	11
Implementação dos três casos exemplo.....	12
Resultados obtidos dos casos exemplo.....	16
Conclusão	17
Capítulo 3: Implementação em Aspen Dynamics	18
Resumo.....	18
Conversão de estado estacionário para dinâmico	18
Dimensionamento do equipamento.....	18
Conclusão	26
Capítulo 4: Implementação dos casos de estudo	27
Resumo.....	27
Implementação dos casos de estudo.	27
Estado estacionário.	27
Resultados obtidos em estado estacionário	32
Estado dinâmico.....	33
Conclusão	35
Capítulo 5: Implementação da metodologia	37
Resumo.....	37
Desactivação do catalisador.....	37
Sintonização de controladores	38
Análise de resultados	43
Conclusão	48
Capítulo 6: Análise de custos.....	49
Resumo.....	49
Análise de Custos	49
Resultados obtidos.....	53
Conclusão	59
Capítulo 7: Conclusão.....	61

Conclusões	61
Perspectivas para trabalho futuro	62
Referências bibliográficas	63

Índice de figuras

Figura 1. Esquema do processo do caso B.....	12
Figura 2. Janela do setup do processo onde se introduz os dados.	13
Figura 3. Amostra da pasta Blocos e da subpasta bloco B1.	14
Figura 4. Pasta das reacções, introdução de uma nova identificação de reacção.....	14
Figura 5. Edição da reacção.	15
Figura 6. Introdução dos dados cinéticos.....	15
Figura 7. Introdução das especificações no Tray sizing.	19
Figura 8. Resultados da utilidade Tray sizing.....	19
Figura 9. Introdução dos dados de dimensionamento da coluna.....	20
Figura 10. Ambiente de trabalho do Aspen Dynamics do caso A.	21
Figura 11. Diagrama do processo em Aspen Dynamics.....	22
Figura 12. Janela Constraints e a linguagem de código para o caso A.	22
Figura 13. Alteração da especificação de uma variável.	23
Figura 14. Alteração do modo de simulação.	24
Figura 15. Resultados do caso A após 30 horas de simulação.	24
Figura 16. Resultados do caso B após 30 horas de simulação.	25
Figura 17. Resultados do caso C após 30 horas de simulação.	25
Figura 18. Distribuição do holdup do caso A.	30
Figura 19. Distribuição do holdup do caso B.....	31
Figura 20. Distribuição do holdup do caso C.....	32
Figura 21. Actividade do catalisador.	40
Figura 22. Declínio da pureza do caso A.	40
Figura 23. Declínio da pureza do caso B.	41
Figura 24. Declínio da pureza do caso C.	41
Figura 25. Pureza do caso A.....	43
Figura 26. Pureza do caso B.....	44
Figura 27. Pureza do caso C.	44
Figura 28. Valores da qualidade de alimentação do caso A.....	45
Figura 29. Valores da qualidade de alimentação do caso B.....	45
Figura 30. Valores da qualidade de alimentação do caso C.....	46
Figura 31. Temperaturas do caso A (AF: alimentação fria, AQ: alimentação quente). 46	
Figura 32. Temperaturas do caso B (AF: alimentação fria, AQ: alimentação quente). 47	
Figura 33. Temperaturas do caso C (AF: alimentação fria, AQ: alimentação quente). 47	
Figura 34. Pureza do Caso A.....	53
Figura 35. Pureza do Caso B.....	53
Figura 36. Pureza do Caso C.....	54
Figura 37. Perfil de energia do caso A.	54
Figura 38. Perfil de energia do caso B.	55
Figura 39. Perfil de energia do caso C.	55
Figura 40. Perfil de temperatura do caso A.	56
Figura 41. Perfil de temperatura do caso B.	56
Figura 42. Perfil de temperatura do caso C.....	57
Figura 43. Análise de custos do caso A.	57

Figura 44. Análise de custos do caso B. 58
Figura 45. Análise de custos do caso C. 58

Índice de tabelas

Tabela 1. Especificações dos casos exemplo.	11
Tabela 2. Dados cinéticos implementados para a reacção.	16
Tabela 3. Resultados da simulação.	16
Tabela 4. Comparação dos resultados mostrado em percentagem o desvio.	16
Tabela 5. Resultados da simulação após 30 horas de simulação.	25
Tabela 6. Comparação dos resultados mostrado em percentagem o desvio.	26
Tabela 7. Descrição dos casos de estudo.	27
Tabela 8. Diferentes cenários para o caso A.	28
Tabela 9. Diferentes cenários para o caso B.	29
Tabela 10. Diferentes cenários para o caso C.	29
Tabela 11. Zona reactiva do caso A.	30
Tabela 12. Zona reactiva do caso B.	31
Tabela 13. Zona reactiva do caso C.	31
Tabela 14. Resultados em estado estacionário do caso A.	32
Tabela 15. Resultados em estado estacionário do caso B.	32
Tabela 16. Resultados em estado estacionário do caso C.	33
Tabela 17. Dimensões da coluna.	34
Tabela 18. Resultados obtidos ao fim de 30h (tempo de simulador).	35
Tabela 19. Resultados do sistema de auto-sintonização.	39
Tabela 20. Resultados do sistema de auto-sintonização.	39
Tabela 21. Parâmetros alterados dos controladores.	42
Tabela 22. Resultados do sistema de auto-sintonização.	42
Tabela 23. Resultados do sistema de auto-sintonização.	43
Tabela 24. Tempo final.	59

Capítulo 1: Introdução

Introdução

A combinação entre destilação e reacção numa mesma unidade tem vindo a ganhar uma atenção dos investigadores nos últimos anos. O crescimento do número de patentes e da literatura sobre o assunto demonstra este interesse crescente na área, devido à enorme potencialidade desta tecnologia no que diz respeito a melhorias de rentabilidade e optimização de processos na tecnologia da indústria química (Malone e Doherty, 2000; Taylor e Krishna, 2000).

Esta tecnologia possui o potencial de inovar os processos, por via das seguintes formas: possuir uma elevada selectividade e favorecer uma extensa conversão de produtos; aumentar o seu potencial económico através da redução do número de unidades (logo redução no investimento); simplificar e facilitar separações que possuam azeótropos; reduzir a probabilidade de ocorrência de reacções secundárias, reduzindo assim a formação de produtos secundários; superar as limitações ao nível do equilíbrio químico; melhorar a integração energética, usando o calor de reacção como auxílio na separação e potencializando a redução da complexidade da integração energética (Okasinski *et al.*, 1998; Malone e Doherty, 2000; Almeida-Rivera *et al.*, 2004; Filipe *et al.*, 2008b).

Contudo existe um preço a pagar pelas vantagens da destilação reactiva:

1. Obstáculos devido à volatilidade. Os reagentes e os produtos necessitam possuir uma volatilidade adequada para manter uma alta concentração de reagentes e uma baixa concentração de produtos na zona reactiva (Taylor e Krishna, 2000).
2. Necessidade de um maior tempo de residência. Se o tempo de residência da reacção for longo, será necessária uma coluna maior assim como a retenção nos seus pratos, o que leva a que possivelmente seja economicamente mais vantajoso o uso de um sistema reactor – separação (Taylor e Krishna, 2000).
3. Maior dificuldade em operar com caudais elevados. É difícil dimensionar colunas de destilação reactiva para caudais muito elevados, devido aos problemas de distribuição da fase líquida em colunas de destilação reactiva de enchimento (Taylor e Krishna, 2000).
4. Incompatibilidade nas condições do processo. Em alguns processos as condições óptimas de temperatura e pressão para a destilação podem não ser compatíveis para a reacção e vice-versa (Taylor e Krishna, 2000).
5. As questões de projecto e operação das colunas de destilação reactiva são consideravelmente mais complexas do que aquelas envolvidas por reactores convencionais ou colunas de destilação convencionais. A introdução de uma função de separação *in situ* na zona de reacção, origina uma interacção complexa entre o equilíbrio vapor-líquido, transferência de massa vapor-líquido, difusão intra-catalisador (para processos de catálise heterogénea) e cinética química. Tais interacções, em conjunto com a forte não linearidade introduzida

pela junção entre a difusão e a cinética química em contacto contra-corrente levam à ocorrência de múltiplos estados estacionários e a um comportamento dinâmico complexo. Esta situação tem vindo a ser verificada em laboratórios experimentais e unidades de projecto à escala piloto (Taylor e Krishna, 2000).

Normalmente recorre-se à simulação, uma vez que a análise de processos de colunas de destilação reactivas assim como a sua operacionalidade, tornam-se mais simples e acessíveis quando testadas por simulação (Chen *et al.*, 2000).

Na realização do objectivo desta dissertação testaram-se dois softwares provenientes da mesma companhia, (Aspen Technologies) antes de se iniciar os estudos, para assim se verificar qual destes o mais adequado. Verificando-se assim que o HYSYS™ não se enquadrava nos perfis pretendidos, optando-se no fim pelo Aspen Plus/Aspen Dynamics™.

Para esta escolha de simulador iniciou-se em primeira análise, a pesquisa bibliográfica, onde o insucesso relatado por Luyben (2002) e uma tese de mestrado (Alexandre Júlio, 2008), concluem que em destilações reactivas o Aspen Plus/Aspen Dynamics™ é preferível ao HYSYS™. Realizando-se ainda tentativas de implementar casos de estudo em ambos os simuladores, onde se verificou que o Aspen Plus/Aspen Dynamics™ permitia obter e/ou implementar os dados necessários aos estudos pretendidos.

Como o objectivo desta dissertação assenta no estado dinâmico e no controlo de temperatura, recorreu-se a controladores PID (controlador proporcional-integral-derivativo) sendo um controlo genérico de mecanismo de feedback (controlador) amplamente utilizado em sistemas de controlo industrial - o PID é o controlador feedback mais usual. Um controlador PID calcula o valor do "erro" como a diferença entre uma variável de processo medida e um ponto de ajuste desejado. O controlador tenta minimizar o erro, ajustando as entradas de controlo de processo.

A reacção utilizada foi a metátese de 2-penteno para formar 2-buteno e 3-hexeno, nos estudos efectuados em simulação de uma coluna de destilação reactiva. Nestas reacções de metátese de olefinas ocorre a conversão de uma olefina em olefinas de baixo e alto peso molecular, com o objectivo de transformar uma olefina de baixo valor comercial em olefinas de maior valor comercial. É uma classe de reacções que é ideal para aplicações em destilação reactiva. Isto porque muitas das reacções apresentam-se em fase líquida à temperatura ambiente e em condições moderadas, além de que os reagentes e produtos são substâncias semelhantes, o que leva a um pequeno desvio à Lei de Raoult. Além disso, a ordem dos pontos de ebulição relativo às olefinas pode ser determinado com base no seu peso molecular. Assim, para reacções de metátese, o ponto de ebulição dos produtos distancia-se do ponto de ebulição dos reagentes, permitindo que os produtos sejam facilmente removidos, minimizando as reacções colaterais ou de metátese adicional de produtos, superando as reacções de limitações de equilíbrio (Okasinski *et al.*, 1998).

Uma vez que a desactivação do catalisador tem recebido bastante atenção da comunidade científica devido ao problema que causa, quer ao nível do design, quer ao nível da operacionalidade nas colunas de destilação reactivas (Wang *et al.*, 2003). Será este o alvo que o controlo de temperatura das alimentações em colunas de

destilação reactivas procurará resolver, sendo o objectivo da presente dissertação procurar descobrir se este controlo é realmente uma alternativa rentável face à paragem da unidade para eventuais trocas de catalisador.

Revisão bibliográfica

Nas indústrias químicas, as reacções químicas e purificação dos produtos desejados por destilação, são normalmente realizados em sequência. Em alguns casos o desempenho destes processos químicos pode ser melhorado pela integração da reacção e destilação numa simples unidade de processo multifuncional. A esta unidade integrada chamamos de “destilação reactiva” (DR); Quando a catálise heterogénea existe, é aplicado muitas vezes o termo “destilação catalítica” (Sundmacher e Kienle, 2003).

A combinação entre destilação e reacção numa mesma unidade, adquiriu logo uma enorme atenção da comunidade científica, pelo que a destilação reactiva já é usada há anos, tendo surgido as primeiras patentes nos anos 20 (Backhaus, 1921; 1922; 1923a, b). As primeiras publicações (entre os anos 30 a 40), na maioria relacionavam-se com reacções auto-catalisadas homogéneas tais como esterificações, trans-esterificações e hidrólises (Taylor e Krishna, 2000). A primeira catálise heterogénea em destilação reactiva surge já mais recentemente descrita por Spes (1966). O crescimento do número de patentes e literatura tem sido cada vez mais elevado desde esses tempos. A destilação reactiva ou catalítica tem despertado um enorme interesse e criatividade nos investigadores ultimamente, devido à enorme potencialidade desta tecnologia no que diz respeito a melhorias rentáveis e optimização de processos na tecnologia da indústria química, sendo documentado por Malone e Doherty (2000), assim como por Hiwale (2004).

Taylor e Krishna (2000) referem-se a produção de acetato metilado pela Eastman Chemicals (Luyben e Yu, 2008) como o exemplo dos benefícios da destilação reactiva mais extraordinária. Este processo, onde se usa apenas uma coluna de destilação reactiva com quase 100% de conversão dos reagentes usados, face ao processo tradicional de um reactor e uma sequência de nove colunas de destilação na zona de separação. Pelo que o capital e os custos de operação são assim reduzidos significativamente (Sirola, 1995).

Actualmente a literatura sobre destilação reactiva é imensa, com inúmeras revisões (Doherty e Buzad, 1992; Stichmair e Frey, 1999; Malone e Doherty, 2000; Taylor e Krishna, 2000; Thery *et al.*, 2005), livros (Sundmacher e Kienle, 2003; Luyben, 2002;2006; Luyben e Yu, 2008), várias implementações industriais (Schoenmakers e Bessling, 2003; Sharma e Mahajani, 2003; Stankiewicz, 2003; Hiwale *et al.*, 2004; Harmsen, 2007), assim como inúmeras publicações dentro da área das colunas de destilação reactiva (Okasinski *et al.*,1998; Chen *et al.*,2000; Al-Arfaj e Luyben, 2002; Almeida-Rivera *et al.*,2004; Hoffmaster e Huan, 2006; Filipe *et al.*, 2008a;b; 2009, 2011; Quanquan Lin *et al.*, 2011).

A destilação reactiva tem sido bem sucedida e por isso bastante investigada. Várias reacções foram estudadas e até mesmo implementadas na indústria tais como esterificação, hidrólise, acetilação, hidratação/desidratação, hidrogenação e muitas outras. Estas aplicações são revistas por Sharma e Mahajani no livro de Sundmacher e Kienle (2003). Um exemplo de inovação do uso desta tecnologia, é referido por Gangadwala (2007), onde o tratamento de águas poluídas com ácido acético é demonstrado.

Sobre aplicações industriais Harmsen e Chewter (1999) relatam uma aplicação desta tecnologia que começou por volta dos anos 40. Usando a destilação reactiva era possível minimizar e quase evitar a reacção secundária do processo, aumentando assim a produção. Um dos primeiros usos da programação em computador para a optimização de processos foi também relatado no mesmo processo pela Shell, por volta dos anos 50. A sua modelação ao longo do tempo permitiu a redução da reacção secundária (Harmsen e Chewter, 1999).

Apesar das vantagens da destilação reactiva existem várias dificuldades e limitações. A volatilidade dos componentes pode originar dificuldades e/ou limitações no design, necessidade de um maior tempo de residência, operar com caudais elevados pode originar dificuldades no dimensionamento devido à distribuição da fase líquida e à incompatibilidade nas condições do processo que muitas vezes surge, sendo estas limitações relatadas por Towler e Frey (2000). O design e a operacionalidade de sistemas de destilação reactiva são bastante mais complexos que os de reactores ou colunas de destilação convencionais, uma vez que não se encontram como unidades distintas na coluna de destilação. As interacções em conjunto com a forte não linearidade introduzida pelo acoplamento entre a difusão e a cinética química em contacto contra-corrente, levam a um fenómeno de múltiplos estados estacionários, assim como uma dinâmica complexa, que tem vindo a ser verificada e testada em laboratório e unidades de projectos escala piloto (Bravo *et al.*, 1993; Mohl *et al.*, 1999; Rapmund *et al.*, 1998). Pelo que é necessário cuidado e atenção aos aspectos de modelação, incluindo a dinâmica da coluna, o que pode levar a barreiras na implementação comercial (Roat *et al.*, 1986; Doherty e Buzad, 1992; Harmsen, 2007).

Contudo, métodos de avaliação e design sistemáticos para destilação reactiva são aspectos de grande importância, uma vez que eles providenciam uma forma de explorar e estabelecer o potencial da tecnologia que é a destilação reactiva. Várias metodologias para design de colunas de destilação reactiva têm vindo a ser propostas ao longo dos últimos tempos, tendo sido revistas por Taylor e Krishna (2000), Almeida-Rivera *et al.* (2004), Thery *et al.* (2005) e Filipe (2009). A maioria é uma extensão de métodos usados para sistema não reactivos, onde se assume que uma reacção é adicionada. Almeida-Rivera *et al.* (2004) agrupou as técnicas de design disponíveis em três categorias principais: gráficas/topológicas, optimização e regras baseadas em avaliação e regras heurísticas.

Relativamente à optimização, tem sido vários trabalhos desenvolvidos nos últimos tempos. A combinação de regiões viáveis e técnicas de optimização para o design de colunas de destilação, levou a uma distribuição de correntes de alimentação, muitas delas envolvendo uma combinação de alimentações super-aquecidas e sub-

arrefecidas descobrindo-se que esta combinação permitia reduzir o volume reaccional (Filipe *et al.*, 2009).

A desactivação do catalisador tem recebido também a atenção da comunidade científica devido às dificuldades que origina quer ao nível do design quer ao nível da operacionalidade (Wang *et al.*, 2003).

Capítulo 2: Implementação em Aspen Plus

Resumo

Como já referido anteriormente, o simulador escolhido para o estudo realizado nesta tese foi o ASPEN PLUS™/ASPEN DYNAMICS™, onde se efectuará inicialmente estudos para confirmar a sua precisão face aos casos que serão apresentados de seguida. Estes casos foram retirados do artigo de Filipe *et al.* (2011), seguindo também a orientação de outras referências (Luyben, 2006; Filipe, 2009).

Neste capítulo pretende-se explicitar a implementação de três casos em estado estacionário (i.e, exemplos usados para testar o software). Os três casos apresentam as seguintes especificações apresentadas na tabela 1.

Tabela 1. Especificações dos casos exemplo.

Caso	A	B	C
Nº de pratos Pratos de alimentação	14 8	23 8 e 17	23 9 e 14
Razão de ebulição Refluxo	3,2 6,02	1,85 4,14	1,23 2,48
Caudal molar de alimentação (mol/s)	5,56	2,86 e 2,70	2,18 e 3,38
Temperatura de alimentação (K)	401	298 e 560	298 e 416
Energia de Condensador Ebulidor (kW)	-460,68 256,58	-337,58 148,38	-229,32 99,60
Pureza (mol %)	97,77	96,82	96,24
Pratos reactivos	6-10	7-11	9-19
Holdup reactivo total (kmol)	24,7	22,55	60,28

Nas destilações convencionais, o holdup de cada prato não apresenta qualquer efeito no design do estado estacionário. Na destilação reactiva, o holdup de cada prato (que está directamente relacionado com a quantidade de catalisador) pode ser um parâmetro crítico no seu design, devido ao seu efeito na velocidade da reacção (Luyben, 2002). Uma vez que o ASPEN PLUS™ requer a especificação do holdup reactivo ou o tempo de residência, optou-se pelo holdup, devido a este ser especificado nos exemplos.

Implementação dos três casos exemplo

Após escolher a simulação do tipo geral com unidades métricas para os três casos, o Aspen cria um novo ficheiro. Neste ficheiro introduz-se inicialmente os blocos que representarão o processo como se pode observar na figura 1.

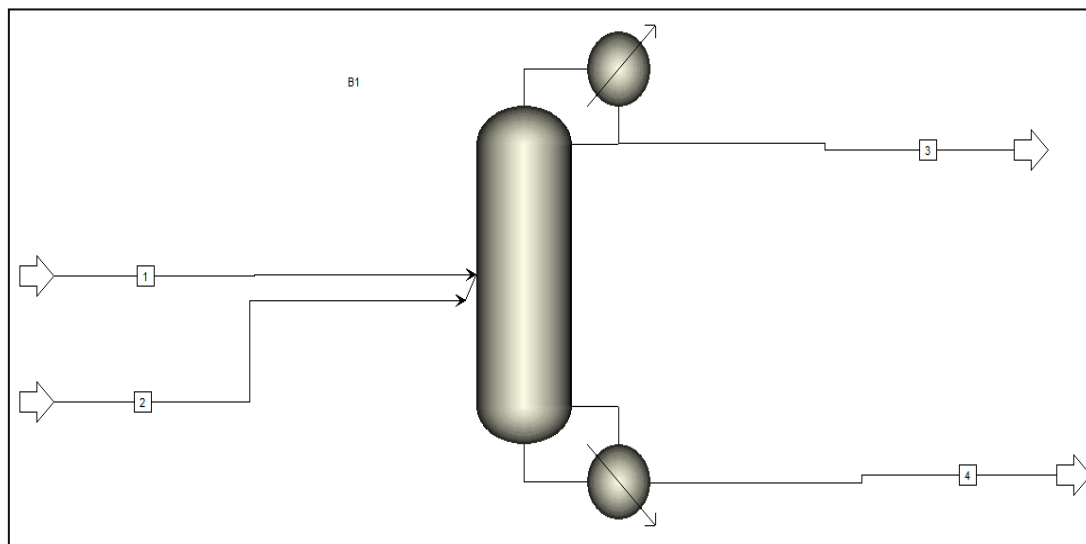


Figura 1. Esquema do processo do caso B.

O bloco identificado por B1 (figura 1), é denominado de RadFrac. A RadFrac é um tipo de coluna de destilação que o Aspen possui onde é possível introduzir reacções, ou seja, simula uma coluna de destilação reactiva. Este bloco permite operar também outros tipos de destilações, tais como destilações extractivas e azeótropicas. Para conhecer melhor este bloco basta recorrer ao ficheiro de ajuda do próprio software.

Após a introdução dos blocos do processo, inicia-se a introdução dos dados na janela de “setup” do processo, para isso basta clicar duas vezes no bloco B1.

Como se pode verificar pela figura 2, o Aspen divide os vários dados por pastas, onde os dados necessários a introduzir para que o simulador possa reproduzir resultados se encontra com um símbolo circular vermelho, o que indica que tal especificação se encontra incompleta e como se pode observar na mesma figura no canto inferior esquerdo, os “inputs” necessários estão em falta ou incompletos.

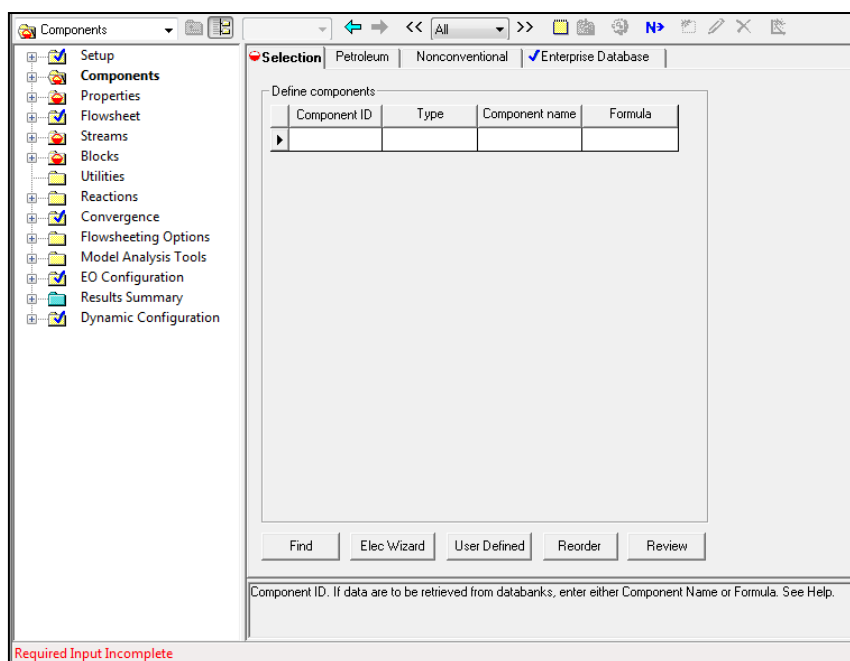


Figura 2. Janela do setup do processo onde se introduz os dados.

As pastas onde é necessário introduzir dados obrigatórios são:

- Componentes - Nesta pasta introduz-se na aba de especificações os componentes que o processo irá usar, estes provêm de uma base de dados do próprio software onde tem as suas próprias propriedades físico-químicas definidas. Para todos os casos estudados os componentes usados foram o cis-2-penteno, cis-2-buteno e cis-3-hexeno.
- Propriedades - Pasta onde se irá definir na aba de especificações o pacote de propriedades a usar. Este pacote indica ao simulador as equações de estado para que este realize as operações necessárias a fim de se obter resultados. Para todos os casos usou-se o pacote de propriedades “IDEAL”, visto este possuir as equações semelhantes aos usados por Filipe *et al.* (2011).
- Correntes - Esta pasta é dividida em subpastas correspondentes a cada corrente do processo, como é de esperar apenas é necessário introduzir dados nas correntes de entrada. Sendo necessário especificar a temperatura, pressão, caudal e a composição (onde é possível escolher a base). A temperatura e o caudal são apresentados na tabela 1 Tabela 1. A composição, como o artigo de Filipe *et al.* (2011) se refere é puro cis-2-penteno. A pressão usada é de 1,5 atm.

Blocos - Nesta pasta existe subpastas para cada bloco do processo, mas uma vez que apenas se possui o bloco da coluna, este é apenas necessário ser configurado.

Na subpasta B1 irá especificar-se, na aba configuração, qual o tipo de cálculo que se pretende para a coluna (nos estudos efectuados utilizou-se o equilíbrio, como se verifica na figura 3), o número de pratos, o tipo de condensador (utilizou-se o condensador total), e duas especificações operatórias, nestas especificações seguiu-se a orientação dos artigos de Filipe (2009) e Filipe *et al.* (2011), pelo que foram escolhidas as especificações: razão molar destilado/alimentação (ou seja o valor de 0,5 permitindo assim que o caudal

molar fosse equivalente nas duas correntes de saída), e a razão de ebulição (que se encontra na tabela 1 para os casos exemplo).

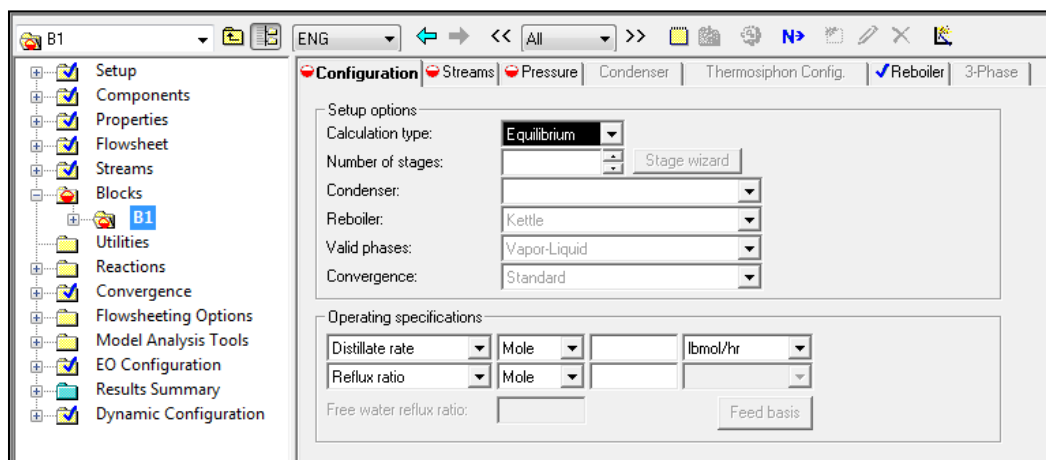


Figura 3. Amostra da pasta Blocos e da subpasta bloco B1.

Na aba alimentações, são indicados os pratos de alimentação assim como de que forma a alimentação entra no prato (em todos os casos usou-se a especificação “on-stage”, ou seja, a alimentação é depositada directamente no prato).

Por fim na aba da pressão especifica-se a perda de pressão ao longo da coluna onde se optou por definir uma perda de 5246,2 Pa (os valores de perda de pressão eram ajustados conforme cada exemplo, não apresentando valores muito distantes do mencionado).

Após esta introdução de dados o Aspen indicará que os “inputs” necessários estão completos. Mas uma vez que se trata de uma coluna de destilação reactiva, falta mencionar a reacção que nesta ocorre, para isso é necessário inicialmente abrir a pasta das reacções.

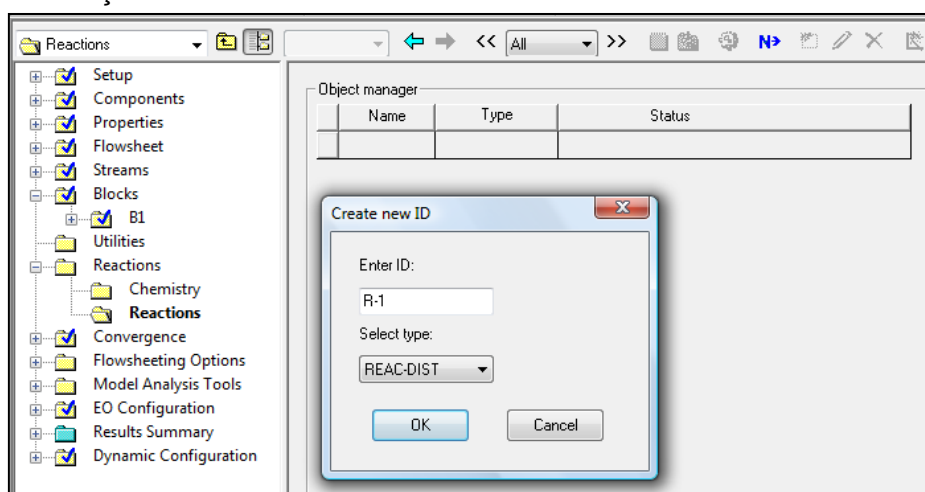


Figura 4. Pasta das reacções, introdução de uma nova identificação de reacção.

Nesta pasta cria-se uma identificação de reacção e escolhe-se o tipo “REAC-DIST” que é o tipo de reacções para destilações reactivas como se apresenta na figura

4. Posteriormente irá ser necessário introduzir a estequiometria da reacção, assim como definir o tipo de reacção (neste caso, cinética) e o expoente do componente principal para o modelo cinético usado pelo Aspen (ver figura 5).

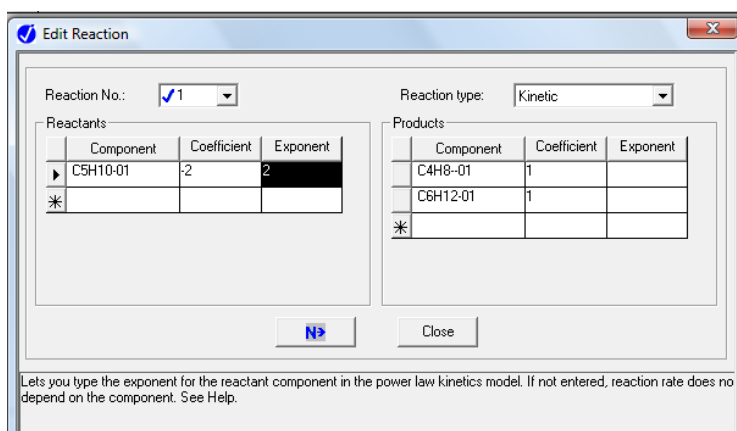


Figura 5. Edição da reacção.

Uma vez que a reacção usada é a reacção $2C_5H_{10} \rightleftharpoons C_4H_8 + C_6H_{12}$, sendo esta uma reacção cinética que admite reacção inversa, é necessário introduzir quer a reacção principal quer a inversa.

Posteriormente é necessário indicar os parâmetros cinéticos necessários de forma a que os parâmetros da literatura (Okasinski e Doherty,1998) se enquadrem com o modelo da Aspen. É então necessário introduzir o valor pré-exponencial (k), energia de activação (E), a fase em que ocorre a reacção e a base de cálculo para a concentração do componente em causa (ver figura 6).

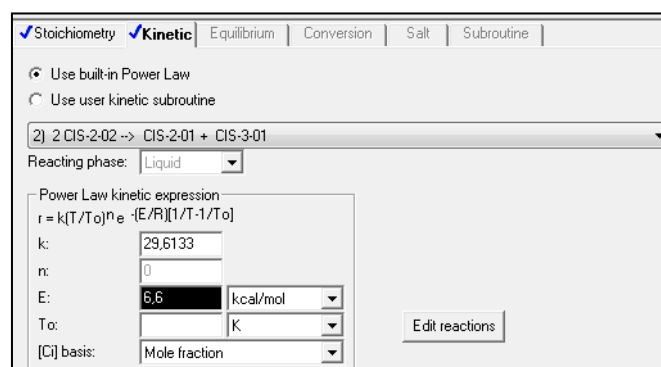


Figura 6. Introdução dos dados cinéticos.

Note-se que o Aspen necessita que na introdução dos dados do factor pré-exponencial sejam introduzidos em unidades de $\text{kmol s}^{-1} \text{ kmol}^{-1}$ uma vez que a base de concentração desta reacção é fracção molar e a unidade do holdup é kmol . Daqui resulta que para todos os casos estudados os valores introduzidos são os apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Dados cinéticos implementados para a reacção.

	E (kcal/mol)	k (s ⁻¹)	Fase da reacção	Base de concentração
Reacção directa	6,6	29,6133	Líquida	Fracção molar
Reacção inversa	6,6	118,453	Líquida	Fracção molar

Seguidamente é necessário informar nas especificações do bloco da destilação que ocorre reacção, para isso existe uma aba com o nome reacções neste mesmo bloco, onde se especifica os pratos reactivos e a identificação da reacção que se pretende usar, assim como o holdup por prato.

Resultados obtidos dos casos exemplo

Após a implementação dos dados conforme foi explicitado ao longo deste capítulo, o Aspen possui todos os dados para poder simular a coluna de destilação reactiva, pelo que se fez “correr” a simulação, obtendo-se os seguintes resultados apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Resultados da simulação.

Caso	A	B	C
Razão de refluxo	6,06	3,69	2,47
Energia condensador ebulidor (kW)	-463,00 257,04	-309,32 149,00	-228,37 99,22
Pureza (%)	97,78	95,86	96,11

Com os resultados obtidos realizou-se um cálculo de desvio em percentagem face aos resultados obtidos por Filipe *et al.* (2011), para uma breve conclusão de forma a ter a certeza que o modelo estava correctamente implementado. A equação usada para o cálculo do desvio é a seguinte:

$$Desvio\ em\ \% = \left| \frac{valor\ da\ literatura - valor\ obtido}{valor\ da\ literatura} \right| \times 100 \quad (1)$$

Onde os valores obtidos se apresentam na tabela 4.

Tabela 4. Comparação dos resultados mostrado em percentagem o desvio.

Caso	A	B	C
Razão de refluxo	0,66%	10,87%	0,58%
Energia condensador ebulidor	0,50% 0,18%	9,14% 0,42%	0,41% 0,38%
Pureza	0,01%	1,00%	0,14%

Conclusão

O caso B foi aquele que mostrou maior desvio face aos valores obtidos por Filipe *et al.* (2011), enquanto os restantes casos não apresentam desvios muito significativos, podendo concluir-se que o software apresenta resultados concordantes. É de ter em conta que os dados da literatura referem-se a um modelo em estado dinâmico e não em estado estacionário como nos resultados obtidos. Este aspecto é importante e poderá ser a razão do desvio no caso B.

Capítulo 3: Implementação em Aspen Dynamics

Resumo

Este capítulo tem como objectivo explicitar as operações necessárias a efectuar para exportar os ficheiros dos exemplos em estado estacionário (isto é, os ficheiros construídos na plataforma Aspen Plus) para dinâmica (ou seja, operar na plataforma Aspen Dynamics). Demonstrando como se dimensionou a coluna e as suas unidades adjacentes (condensador e ebulidor) e que regras se seguiram para tal. É também apresentado o porquê da alteração de um parâmetro cinético em dinâmica, e como foi realizada a sua alteração. É ainda explicada a importância dos controladores que foram introduzidos assim como a sua sintonização.

Por fim, são apresentados os resultados obtidos para os três casos exemplo, sendo estes comparados com os do artigo (Filipe *et al*, 2011) para verificar eventuais desvios.

Todo o procedimento efectuado para a transição de estado estacionário para dinâmico neste capítulo baseou-se na orientação do livro de Luyben (2006).

Conversão de estado estacionário para dinâmico

Em estado estacionário, o dimensionamento não é totalmente necessário no Aspen Plus, porque não afecta as equações por este usadas, enquanto que em estado dinâmico é extremamente crítico as unidades não se encontrarem correctamente dimensionadas, uma vez que a resposta do sistema em estado dinâmico depende dos caudais e do volume. Se este último não estiver bem definido o simulador não consegue obter resultados.

Dimensionamento do equipamento

Para dimensionar o diâmetro da coluna é necessário saber a velocidade máxima de vapor que ocorre dentro desta, caso contrário o sistema hidráulico líquido e vapor pode falhar, o que irá levar a uma inundação da coluna. Mas uma vez que a velocidade de vapor varia de prato para prato, é necessário optar-se pelo prato com maior velocidade de vapor. Através do caudal mássico do vapor e da sua densidade é possível calcular o caudal volumétrico. Com estes dados é possível determinar a área e posteriormente o diâmetro mais correcto.

Mas o Aspen dispõe de uma ferramenta que possibilita obter o diâmetro correcto, basta para isso criar uma nova utilidade dessa ferramenta. Esta utilidade chama-se *Tray sizing*.

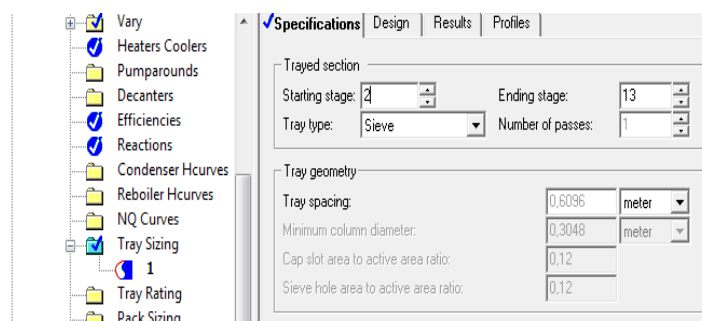


Figura 7. Introdução das especificações no Tray sizing.

Após a criação de uma nova utilidade no *Tray sizing* é necessário introduzir as especificações. O prato inicial e o prato final não podem ser o prato 1 e o prato N_t numa coluna de N_t pratos uma vez que para o Aspen, o prato 1 corresponde ao condensador e o prato N_t ao ebulidor. A figura 7 apresenta a introdução das especificações para o caso A, e como se sabe a coluna possui 14 pratos pelo que o prato inicial será o 2 e o final o 13.

O tipo de pratos também é aqui escolhido, sendo Sieve a opção escolhida por defeito, assim como o espaçamento entre os pratos, sendo o valor de 0,6096 o valor atribuído pelo Aspen por defeito.

Tendo definido as especificações basta fazer o simulador “correr” novamente e ir à mesma utilidade para obter os resultados, assim como é demonstrado na figura 8.

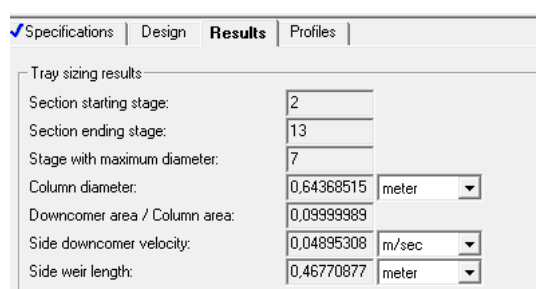


Figura 8. Resultados da utilidade Tray sizing.

É possível obter o mesmo diâmetro seguindo as regras heurísticas, mas segundo Luyben o Aspen consegue obter valores muito aproximados dos mesmos obtidos pelas regras heurísticas (Luyben, 2006).

Possuindo o diâmetro da coluna, basta agora descobrir os valores para dimensionar o condensador e o ebulidor. É comum usar as regras heurísticas para o dimensionamento destas utilidades, pelo que as regras heurísticas optam por uma retenção de líquido por 5 min quando estas utilidades se apresentam 50% cheias, baseando-se no líquido total que entra e abandona as utilidades. Para o condensador, é a soma do líquido do destilado com o de refluxo. Para o ebulidor é o líquido que entra neste proveniente do prato de base da coluna.

Estes caudais volumétricos líquidos podem ser encontrados olhando para a secção *Profiles* no bloco correspondente à coluna, escolhendo a aba *Hydraulics* (atenção que para esta aba exibir a sua informação é necessário, na secção *Report*,

no bloco da coluna de destilação, estar ligado a opção que permite obter os parâmetros hidráulicos). Retirando os valores dos caudais e através da equação 2 pode-se obter volume total.

$$V_t = Q_v \times 600 \quad (2)$$

Assumindo uma razão de 2 entre a largura e o diâmetro das utilidades então:

$$L = 2D \quad (3)$$

$$V = \frac{\pi D^2}{4} (2D) \quad (4)$$

Após o cálculo do diâmetro da coluna, condensador e ebulidor assim como a largura do condensador e ebulidor, é necessário introduzir estes dados na secção *Dynamics* (ver figura 9) do bloco correspondente à coluna, sendo mantido o espaçamento entre pratos e a altura da chicana com os valores por defeito do Aspen.

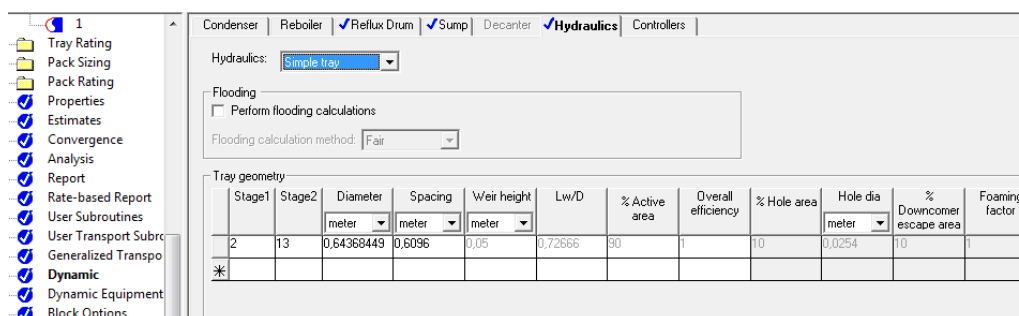


Figura 9. Introdução dos dados de dimensionamento da coluna.

Tendo a coluna dimensionada, é possível exportar os casos para o Aspen Dynamics. Existem duas maneiras de exportar os casos: *Pressure driven* e *Flow driven*. O *Flow driven* avalia apenas a nível de caudais, não sendo assim necessárias válvulas ou bombas no nosso processo para avaliação de pressão, o que não se verifica em *Pressure driven*. Optou-se por *Flow driven* numa perspectiva de possuir um processo mais simplificado.

No Aspen Plus, assim que se selecciona a opção de exportar o ficheiro para dinâmica, este avalia se todo o processo se encontra conforme o nível de pressão, assim como outros parâmetros que possam estar em conflito num processo em dinâmica. Se tudo estiver conforme, o Aspen Dynamics aparece com o nosso caso (ver figura 10).

Automaticamente o Aspen Dynamics cria três controladores PI: controlador de nível para o ebulidor, controlador de nível para o condensador e um controlador de pressão no primeiro prato (ver figura 10). Mas estes controladores não são suficientes para controlarmos o processo de forma a obter os mesmos resultados que o artigo Filipe *et al.* (2011). Pelo que se seguiu o mesmo procedimento que Filipe (2009).

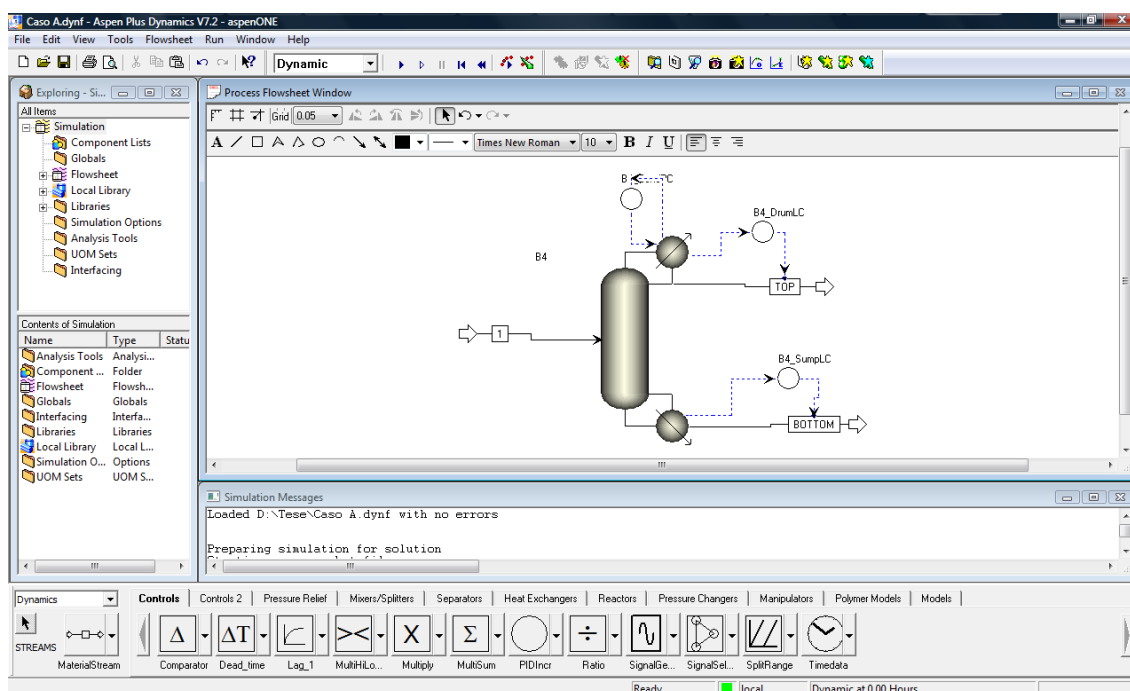


Figura 10. Ambiente de trabalho do Aspen Dynamics do caso A.

Adicionou-se um controlador, para controlar a razão de ebulição, manipulando a quantidade de calor usada no ebulidor, pelo que este controlador permite manter a razão de ebulição que se pretende, tal como em estado estacionário, a razão de ebulição era uma das especificações de operação.

É necessário também introduzir um controlador que mantenha a outra especificação operatória que se usava em estado estacionário, a razão destilado/alimentação, que irá permitir que o caudal molar de topo e de fundo sejam equivalentes. Para isso se verificar, Filipe (2009) usou um controlo em que a variável manipulável era a razão de refluxo, mas controlar a razão de refluxo directamente no Aspen Dynamics não é possível. Assim como se sabe a razão de refluxo, é a razão entre o caudal que retoma a coluna proveniente do condensador sobre o caudal de destilado, pelo que através de um bloco de multiplicação é possível controlar indirectamente a razão de refluxo invertendo essa razão, manipulado assim o caudal mássico que retoma a coluna, como se pode ver na figura 11 através do bloco B5 (controlador PID) e do bloco B3 (bloco de multiplicação).

Após a introdução dos controladores é necessário ainda ajustar o factor pré-exponencial (k) da cinética das reacções que ocorrem no processo, isto porque o Aspen Dynamics ao contrário do Aspen plus requer que a unidade do factor pré-exponencial se apresente em $\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$, uma vez que no cálculo da formação de produto, o Aspen Dynamics converte o holdup de kmol para m^3 e apresenta as unidades de formação de produto em kmol s^{-1} , obrigando assim que o factor pré-exponencial se apresente nas unidades já referidas.

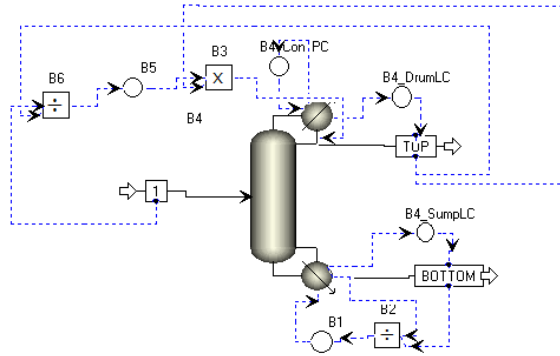


Figura 11. Diagrama do processo em Aspen Dynamics.

Uma forma de contornar este problema, será multiplicar os factores pré-exponenciais pela mesma variável, pelo qual o Aspen Dynamics usa para converter o holdup de kmol para m^3 , e neste caso a variável é a densidade molar expressa em $kmol\ m^{-3}$, mas uma vez que esta variável é diferente de prato para prato e além disso qualquer perturbação imposta no sistema irá também alterá-la, é necessário criar uma linha de comandos no Aspen Dynamics para que essa dificuldade não se verifique.

O Aspen Dynamics possui várias ferramentas que permitem manipular o processo de várias formas, conseguindo com isso simular muitas situações reais que podem acontecer na indústria química, essas ferramentas são: *scripts*, *tasks* e *constraints*. Além destas ferramentas, o Aspen Dynamics também possui, tal como outro simulador dinâmico, formas de analisar o processo, tais como gráficos e tabelas e até mesmo uma ferramenta que procura variáveis de processo. O Aspen Dynamics possui ainda muitas mais ferramentas que podem ser facilmente encontradas no seu ficheiro de ajuda mas que não serão utilizadas nesta dissertação.

Para contornar o problema do factor pré-exponencial é necessário introduzir uma linha de comandos como já foi referido, para isso usa-se a opção *constraints*, e introduz-se uma linguagem simples que permite ao Aspen saber que a variável pré-exponencial irá estar sempre multiplicada por a densidade molar como se pode observar na figura 12.

```

Constraints - Flowsheet
1  CONSTRAINTS
2
3
4  BLOCKS("B4").Stage(6).pow(1).Pre_exp(1)=BLOCKS("B4").Stage(6).Rhol*29.6133;
5  BLOCKS("B4").Stage(7).pow(1).Pre_exp(1)=BLOCKS("B4").Stage(7).Rhol*29.6133;
6  BLOCKS("B4").Stage(8).pow(1).Pre_exp(1)=BLOCKS("B4").Stage(8).Rhol*29.6133;
7  BLOCKS("B4").Stage(9).pow(1).Pre_exp(1)=BLOCKS("B4").Stage(9).Rhol*29.6133;
8  BLOCKS("B4").Stage(10).pow(1).Pre_exp(1)=BLOCKS("B4").Stage(10).Rhol*29.6133;
9  BLOCKS("B4").Stage(6).pow(1).Pre_exp(2)=BLOCKS("B4").Stage(6).Rhol*118.453;
10 BLOCKS("B4").Stage(7).pow(1).Pre_exp(2)=BLOCKS("B4").Stage(7).Rhol*118.453;
11 BLOCKS("B4").Stage(8).pow(1).Pre_exp(2)=BLOCKS("B4").Stage(8).Rhol*118.453;
12 BLOCKS("B4").Stage(9).pow(1).Pre_exp(2)=BLOCKS("B4").Stage(9).Rhol*118.453;
13 BLOCKS("B4").Stage(10).pow(1).Pre_exp(2)=BLOCKS("B4").Stage(10).Rhol*118.453;
14  END
15

```

Figura 12. Janela Constraints e a linguagem de código para o caso A.

A linguagem é simples, e é detalhada em seguida:

Blocks("B4").Stage(6).pow.Pre_exp(1) simboliza a variável factor pré-exponencial da reacção directa no prato 6 do bloco correspondente à coluna.

Blocks("B4").Stage(6).pow.Pre_exp(2) simboliza a variável factor pré-exponencial da reacção inversa no prato 6 do bloco correspondente à coluna.

Blocks("B4").Stage(6).Rhol simboliza a variável densidade molar líquida do prato 6 do bloco correspondente à coluna.

Os valores numéricos que aparecem a multiplicar são os valores correspondentes ao factor pré-exponencial em unidades de s^{-1} .

Seguidamente realiza-se a compilação para que o Aspen verifique se existem erros na linguagem. Uma vez que não existem, o Aspen irá informar que os graus de liberdade não estão correctos, existindo 10 variáveis (no caso A) que não se encontram livres, o que é de esperar, uma vez que a linguagem que impusemos retira a liberdade de manipulação, pelo que é necessário tornar as variáveis factor pré-exponencial (da reacção inversa e directa) livres, para tal basta alterar a especificação dessas variáveis de "Fixed" para "Free" (ver figura 13).

	Value	Spec	Units	Description
BLOCKS("B4").RefluxRatio	50,0	Free		Reflux ratio
BLOCKS("B4").Condenser(1).Q	-463,004	Free	kW	Actual duty
B2.Output_	3,1969	Free		Output signal, Input1/Input2
BLOCKS("B4").QReb	13888,9	Free	kW	Reboiler duty
STREAMS("TOP").F	10,008	Free	kmol/hr	Total mole flow
STREAMS("TOP").Zn("CIS-2-01")	0,977821	Free	kmol/kmol	Mole fraction
STREAMS("BOTTOM").F	10,008	Free	kmol/hr	Total mole flow
STREAMS("BOTTOM").Zn("CIS-3-01")	0,977816	Free	kmol/kmol	Mole fraction
BLOCKS("B4").Stage(6).Mir	4,97	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(7).Mir	4,97	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(8).Mir	4,97	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(9).Mir	4,97	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(10).Mir	4,97	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(6).pow(1).Pre_exp(1)	29,6133	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(7).pow(1).Pre_exp(1)	29,6133	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(8).pow(1).Pre_exp(1)	29,6133	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(9).pow(1).Pre_exp(1)	29,6133	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(10).pow(1).Pre_exp(1)	29,6133	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(6).pow(1).Pre_exp(2)	118,453	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(7).pow(1).Pre_exp(2)	118,453	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(8).pow(1).Pre_exp(2)	118,453	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(9).pow(1).Pre_exp(2)	118,453	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(10).pow(1).Pre_exp(2)	118,453	Free		Pre-exponential factor

Figura 13. Alteração da especificação de uma variável.

Após estes parâmetros estarem todos definidos, é agora necessário "correr" em dois diferentes estados (inicialização e estacionário) antes de começar a correr em dinâmica. O Aspen precisa de correr primeiro em estado de inicialização e depois em estado estacionário (ver figura 14) para adquirir valores iniciais e assim poder realizar os cálculos em dinâmica.

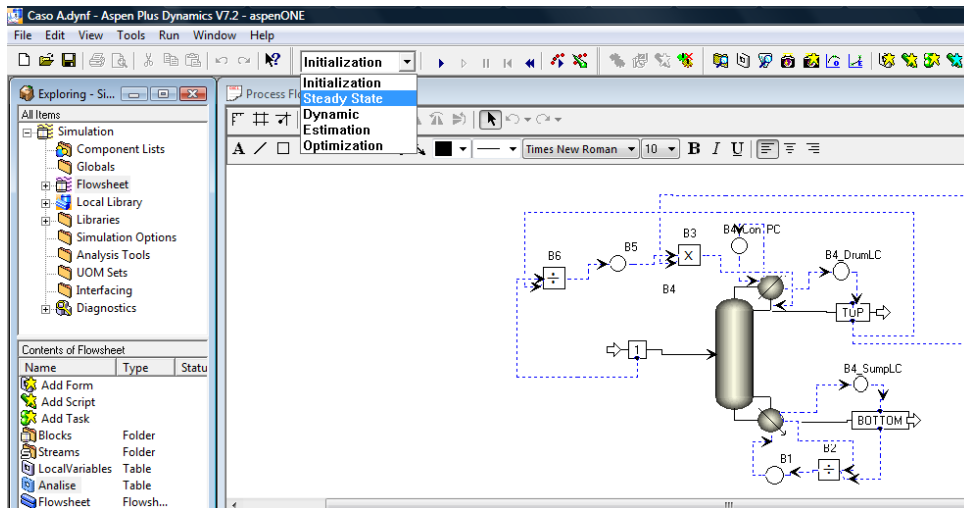


Figura 14. Alteração do modo de simulação.

Se os parâmetros introduzidos não estiverem correctos o Aspen mostrará um erro, afirmando que o “solver” falhou ou que o integrador falhou a tempo 0.

Quando todas as indicações e parâmetros se encontram bem definidos, pode-se então obter os resultados em dinâmica dos três casos exemplo mencionados no capítulo 2 (ver figuras 15, 16 e 17), mas é de ter em conta que a sintonização dos controladores não será necessária uma vez que não irá existir nenhuma perturbação ao sistema neste estudo inicial dos casos exemplo.

	Value	Spec	Units	Description
STREAMS("I").T	401,0	Fixed	K	Temperature
BLOCKS("B4").RefluxRatio	6,06145	Free		Reflux ratio
B2.Output	3,1969	Free		Output signal, Input1/Input2
BLOCKS("B4").Condenser(1).Q	-463,004	Free	kW	Actual duty
BLOCKS("B4").QReb	257,045	Free	kW	Reboiler duty
STREAMS("TOP").F	10,008	Free	kmol/hr	Total mole flow
STREAMS("BOTTOM").F	10,008	Free	kmol/hr	Total mole flow
STREAMS("TOP").Zn("CIS-2-01")	97,7821	Free	mol %	Mole fraction
STREAMS("BOTTOM").Zn("CIS-3-01")	97,7816	Free	mol %	Mole fraction
BLOCKS("B4").Stage(6).Mlr	4,97	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(7).Mlr	4,97	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(8).Mlr	4,97	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(9).Mlr	4,97	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(10).Mlr	4,97	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(6).pow(1).Pre_exp(1)	270,902	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(7).pow(1).Pre_exp(1)	257,162	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(8).pow(1).Pre_exp(1)	249,03	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(9).pow(1).Pre_exp(1)	239,234	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(10).pow(1).Pre_exp(1)	231,005	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(6).pow(1).Pre_exp(2)	1083,61	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(7).pow(1).Pre_exp(2)	1028,65	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(8).pow(1).Pre_exp(2)	996,118	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(9).pow(1).Pre_exp(2)	956,934	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(10).pow(1).Pre_exp(2)	924,02	Free		Pre-exponential factor

Figura 15. Resultados do caso A após 30 horas de simulação.

	Value	Spec	Units	Description
STREAMS("1").T	298,0	Fixed	K	Temperature
STREAMS("2").T	560,0	Fixed	K	Temperature
STREAMS("TOP").F	10,008	Free	kmol/hr	Total mole flow
STREAMS("BOTTOM").F	10,008	Free	kmol/hr	Total mole flow
BLOCKS("B4").RefluxRatio	3,68838	Free		Reflux ratio
Reboil_ratio.Output_	1,85	Free		Output signal, Input1/Input2
BLOCKS("B4").Condenser(1).Q	-309,192	Free	kW	Actual duty
BLOCKS("B4").QReb	148,958	Free	kW	Reboiler duty
STREAMS("TOP").Zn("CIS-2-01")	95,8345	Free	mol %	Mole fraction
STREAMS("BOTTOM").Zn("CIS-3-01")	95,8324	Free	mol %	Mole fraction
BLOCKS("B4").Stage(7).Mir	4,51	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(8).Mir	4,51	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(9).Mir	4,51	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(10).Mir	4,51	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(11).Mir	4,51	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(7).pow(1).Pre_exp(1)	267,559	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(8).pow(1).Pre_exp(1)	259,365	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(9).pow(1).Pre_exp(1)	249,604	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(10).pow(1).Pre_exp(1)	242,375	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(11).pow(1).Pre_exp(1)	238,271	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(7).pow(1).Pre_exp(2)	1070,23	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(8).pow(1).Pre_exp(2)	1037,54	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(9).pow(1).Pre_exp(2)	998,415	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(10).pow(1).Pre_exp(2)	969,496	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(11).pow(1).Pre_exp(2)	953,083	Free		Pre-exponential factor

Figura 16. Resultados do caso B após 30 horas de simulação.

	Value	Spec	Units	Description
STREAMS("1").T	298,0	Fixed	K	Temperature
STREAMS("2").T	416,0	Fixed	K	Temperature
STREAMS("1").FR	7,848	Fixed	kmol/hr	Specified total molar flow
STREAMS("2").FR	12,168	Fixed	kmol/hr	Specified total molar flow
BLOCKS("B4").RefluxRatio	2,46571	Free		Reflux ratio
Reboil_ratio.Output_	1,23	Free		Output signal, Input1/Input2
BLOCKS("B4").Condenser(1).Q	-228,373	Free	kW	Actual duty
BLOCKS("B4").QReb	99,2219	Free	kW	Reboiler duty
STREAMS("TOP").F	10,008	Free	kmol/hr	Total mole flow
STREAMS("BOTTOM").F	10,008	Free	kmol/hr	Total mole flow
STREAMS("TOP").Zn("CIS-2-01")	96,1071	Free	mol %	Mole fraction
STREAMS("BOTTOM").Zn("CIS-3-01")	96,1119	Free	mol %	Mole fraction
BLOCKS("B4").Stage(9).Mir	5,48	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(10).Mir	5,48	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(11).Mir	5,48	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(12).Mir	5,48	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(13).Mir	5,48	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(14).Mir	5,48	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(15).Mir	5,48	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(16).Mir	5,48	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(17).Mir	5,48	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(18).Mir	5,48	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(19).Mir	5,48	Fixed	kmol	Liquid reactive molar holdup
BLOCKS("B4").Stage(9).pow(1).Pre_exp(1)	272,197	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(10).pow(1).Pre_exp(1)	262,711	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(11).pow(1).Pre_exp(1)	254,301	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(12).pow(1).Pre_exp(1)	248,151	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(13).pow(1).Pre_exp(1)	244,492	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(14).pow(1).Pre_exp(1)	243,607	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(15).pow(1).Pre_exp(1)	240,944	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(16).pow(1).Pre_exp(1)	237,648	Free		Pre-exponential factor
BLOCKS("B4").Stage(17).pow(1).Pre_exp(1)	234,13	Free		Pre-exponential factor

Figura 17. Resultados do caso C após 30 horas de simulação.

Os resultados obtidos resumidos encontram-se na tabela 5.

Tabela 5. Resultados da simulação após 30 horas de simulação.

Caso	A	B	C
Razão de refluxo	6,06	3,69	2,47
Energia condensador ebulidor (kW)	-463,00 257,05	-309,19 148,96	-228,37 99,22
Pureza (%)	97,78	95,83	96,11

Com os resultados obtidos voltou-se a realizar um estudo de forma a verificar diferenças entre os resultados obtidos e os resultados do artigo (Filipe *et al*, 2011), realizando o mesmo cálculo de desvio descrito no capítulo 2. Sendo estes desvios apresentados na tabela 6.

$$\text{Desvio em \%} = \left| \frac{\text{valor da literatura} - \text{valor obtido}}{\text{valor da literatura}} \right| \times 100 \quad (1)$$

Tabela 6. Comparação dos resultados mostrado em percentagem o desvio.

Caso	A	B	C
Razão de refluxo	0,66%	10,87%	0,40%
Energia condensador ebulidor	0,50% 0,18%	8,41% 0,39%	0,41% 0,38%
Pureza	0,01%	1,02%	0,14%

Conclusão

Após possuir os resultados do estado dinâmico com 30 horas de simulação, pode concluir-se que o software se encontra concordante, sendo sensível aos dados que se impõem, podendo assim usar-se este software para os casos dos capítulos seguintes, que serão os casos de estudo que possibilitaram realizar os estudos pretendidos para o objectivo desta dissertação. Uma vez mais, o caso B apresenta um desvio significativo, mas visto que os outros dois casos apresentam desvios praticamente desprezáveis, julga-se assim não existir nenhuma dificuldade para o trabalho posterior.

Capítulo 4: Implementação dos casos de estudo

Resumo

Este capítulo tem como objectivo introduzir os casos de estudo que servirão como modelo para o objectivo desta dissertação. Será então explicado o procedimento que foi usado, a sua fonte e as alterações impostas nos mesmos (casos de estudo). Será também demonstrada neste capítulo a implementação dos casos de estudo no estado estacionário, assim como no estado dinâmico, sendo apresentados os resultados e respectivas conclusões.

Implementação dos casos de estudo.

Estado estacionário.

Como tem sido referido, o software usado é o Aspen Plus/Aspen Dynamics, e após nos capítulos anteriores ter sido testado a sua resposta face à reacção em causa (i.e. 2-penteno a originar 2-buteno e 3-hexeno), é necessário definir agora casos de estudo onde irá ser possível estudar e implementar o controlo das temperaturas de alimentação. Para tal recorreu-se à uma pesquisa, de forma a descobrir casos onde o estudo efectuado se apresentasse correcto e credível. Retiraram-se então três casos de estudo mencionados da tese de Filipe (2009), e criaram-se três cenários diferentes para cada caso. Os casos retirados são os que se encontram na tabela 7.

Tabela 7. Descrição dos casos de estudo.

Caso	A	B	C
RH	8	4,2	3,2
NP	16	19	29
NA	2	2	2
PA	8,10	9,12	9,21
A (%)	46,54	60,40	55,45
Reb	2,09	2,09	1,56

RH: holdup reactivo total, NP: número de pratos, NA: número de alimentações, PA: prato de alimentação, A(%): percentagem de alimentação total, Reb: razão de ebulição.

Estes casos mencionados na tese de Filipe (2009) foram retirados uma vez que segundo Filipe (2009) são designs otimizados, pelo que se tornam mais credíveis, tornando o estudo mais correcto e viável. Para estes casos usou-se o mesmo caudal mencionado por Filipe (2009) i.e. 2 kmol h^{-1} , e manteve-se as mesmas especificações operatórias nas colunas de cada caso, ou seja, uma razão molar de

destilado/alimentação igual a 0,5, permitindo assim que o caudal molar do destilado e do resíduo sejam os mesmos, assim como se manteve fixa a razão de ebulição.

Estes casos de estudo, tal como nos casos exemplo, seguiram a mesma metodologia quer em estado estacionário quer em dinâmico. Pois, uma vez que para estes casos a perda de pressão é praticamente desprezada, assim como o equilíbrio líquido-vapor em cada prato é tido em conta, logo o pacote de propriedades escolhido é o “IDEAL” do Aspen Plus, onde este pacote de propriedades contabiliza nas suas equações as características acima mencionadas.

Os cenários criados para os casos de estudo tem como objectivo possuir diferentes temperaturas de alimentação, possibilitando assim uma variedade de designs e condições operatórias, que permitirão uma diversificação no posterior controlo de temperatura, e descobrir não só as suas vantagens como também as suas limitações. Ao implementar esses diferentes cenários não foi tida só em conta a temperatura da alimentação, uma vez que também se analisou uma variável bastante importante no que diz respeito à energia que a alimentação fornece ao processo, sendo essa variável a qualidade de alimentação (q), que pode ser interpretada como a fracção saturada de líquido da alimentação. No entanto, o Aspen Plus não possui uma manipulação directa da qualidade de alimentação, sendo necessário utilizar uma ferramenta, a *Design specs*, usando a seguinte equação:

$$L_n = L_{n-1} + q \times F \quad (5)$$

Onde L_n representa o caudal molar líquido do prato de alimentação, L_{n-1} o caudal molar líquido do prato superior, q a qualidade de alimentação e F o caudal molar da alimentação. A *Design specs* irá manipular a temperatura de forma a resolver a equação 5, para obter a qualidade de alimentação desejada. É de se ter em conta que nem sempre se conseguem obter valores totalmente exactos da qualidade de alimentação, uma vez que muitos valores de qualidade de alimentação se tornam difíceis de alcançar-se pelas equações do *solver* do Aspen Plus, alterando-se para valores aproximados do pretendido, quando este problema verificava-se.

A partir destas noções criaram-se os respectivos cenários apresentados nas tabelas 8, 9 e 10.

Tabela 8. Diferentes cenários para o caso A.

Cenário	TAF	TAQ	qF	qQ
1	291,29	322,70	1,00	-0,04
2	298,15	650	0,94	-1,72
3	273,15	480	1,08	-0,73

Tabela 9. Diferentes cenários para o caso B.

Cenário	TAF	TAQ	qF	qQ
1	296,52	322,54	1,00	-0,04
2	298,15	650	0,97	-1,72
3	273,15	480	1,11	-0,73

Tabela 10. Diferentes cenários para o caso C.

Cenário	TAF	TAQ	qF	qQ
1	301,22	323,60	1,00	-0,03
2	298,15	650	1,01	-1,72
3	273,15	480	1,16	-0,72

O objectivo do cenário 1 é usar uma qualidade de alimentação de valor 1 para a corrente fria e aproximadamente 0 para a corrente quente (uma vez que se tornou difícil o *solver* da Aspen atingir o valor 0 exacto), conseguindo com isso uma aproximação da perspectiva industrial, uma vez que as vantagens de usar fluidos super-aquecidos e sub-arrefecidos não são exploradas, sendo as temperaturas usadas aproximadamente as correspondentes às do ponto de ebulição e de orvalho (Filipe, 2009). No cenário 2 utiliza-se uma diferença de temperaturas entre as alimentações muito grande, conseguindo assim um caso extremo. Em todo o caso a alimentação fria opera a temperatura ambiente, uma vez que é mais acessível trabalhar a esta temperatura numa indústria. O cenário 3 procura explorar a potencialidade da alimentação fria, uma vez que esta se encontra com uma temperatura mais baixa, e uma vez que também se diminui a temperatura da alimentação quente face ao cenário 2. É assim possível comparar resultados entre estes dois casos.

Para realizar a implementação em estado estacionário para cada cenário, é necessário introduzir o holdup reactivo em cada prato como foi explicado no capítulo 2, mas uma vez que o holdup reactivo que se possui é o reactivo holdup total, e também não se conhece o numero de pratos reactivos, optou-se por usar outra ferramenta do Aspen Plus, a *Optimization*, que no fundo é uma ferramenta que permite otimizar determinada variável baseada numa função objectivo com ou sem restrições.

Através desta ferramenta é possível obter a melhor distribuição do holdup reactivo (i.e. quantidade de catalisador) e também saber qual a melhor zona reactiva na coluna em cada cenário. Para tal formulou-se o seguinte problema de optimização:

$$\text{Max } Z = f(M_1, M_2, \dots, M_n) \quad (6)$$

Sendo Z a função objectivo que irá maximizar a pureza de 2-buteno na corrente de destilado, fazendo variar M_1, M_2 até M_n que representam o holdup reactivo do prato 1,2 e último prato do caso em estudo respectivamente. Estas variáveis encontram-se dentro do seguinte intervalo de variação:

$$0 \leq M_1 \leq RH$$

$$0 \leq M_2 \leq RH$$

.

.

.

$$0 \leq M_n \leq RH \tag{7}$$

Sendo RH o valor do holdup reactivo total de cada caso.

É necessário também adicionar a seguinte restrição à formulação:

$$M_1 + M_2 + \dots + M_n = RH \tag{8}$$

Com esta restrição conseguimos garantir que o holdup reactivo total é mantido, independentemente do número de pratos que iram ser usados para a maximização da função objectivo, pelo que a soma do holdup reactivo dos pratos usados, nunca irá exceder nem ser inferior ao holdup reactivo total.

Com a utilização desta optimização, a zona óptima reactiva para cada cenário de cada caso encontrada é a que se apresenta nas tabelas 11, 12 e 13, onde a distribuição do holdup reactivo se demonstra nas figuras 18, 19 e 20.

Tabela 11. Zona reactiva do caso A.

Cenário	Pratos reactivos
1	3-16
2	1-16
3	1-16

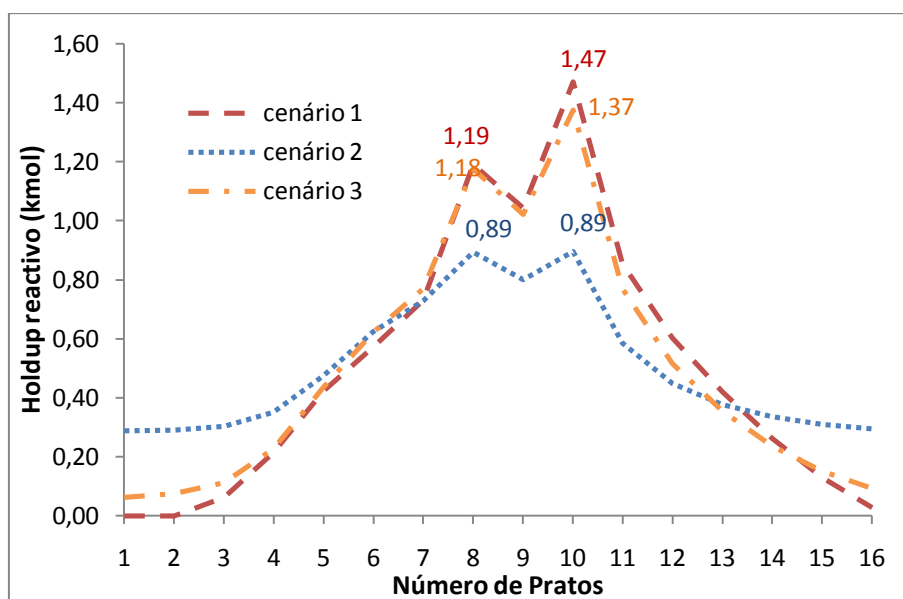


Figura 18. Distribuição do holdup do caso A.

Tabela 12. Zona reactiva do caso B.

Cenário	Pratos reactivos
1	3-19
2	1-19
3	4-17

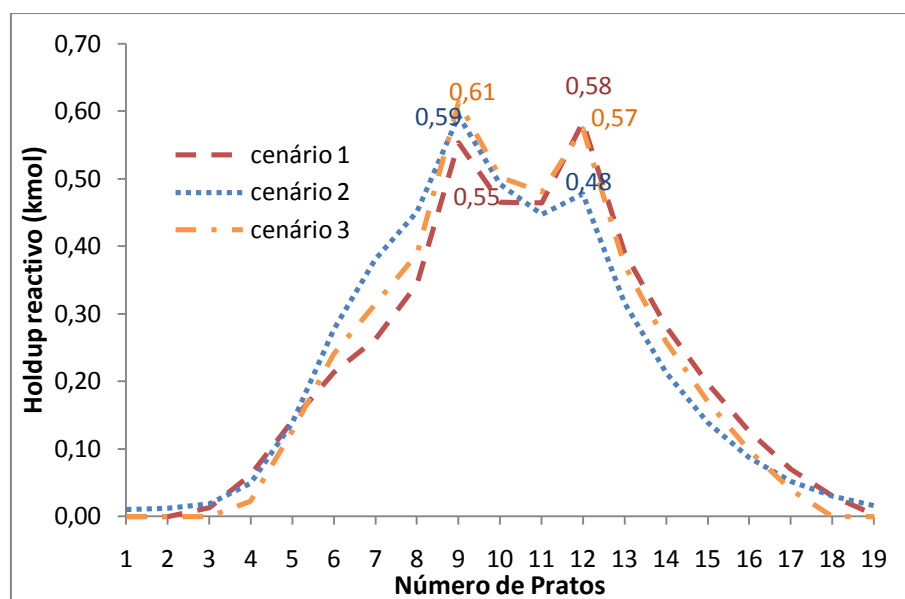


Figura 19. Distribuição do holdup do caso B.

Tabela 13. Zona reactiva do caso C.

Cenário	Pratos reactivos
1	6-25
2	1-29
3	4-28

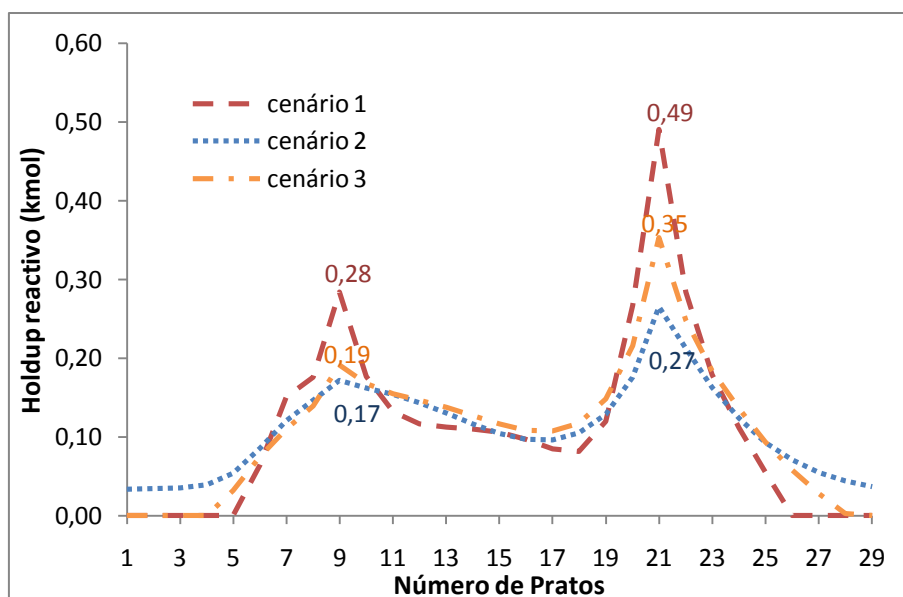


Figura 20. Distribuição do holdup do caso C.

Resultados obtidos em estado estacionário

Após o seguimento destes procedimentos, obtiveram-se os seguintes resultados em estado estacionário (i.e. no Aspen Plus).

Tabela 14. Resultados em estado estacionário do caso A.

Cenário	Pureza (%)	Razão de refluxo	Energia	
			condensador (kW)	ebulidor (kW)
1	97,62	2,74	-24,51	16,81
2	98,69	5,05	-39,52	16,78
3	98,27	3,56	-29,84	16,80

Tabela 15. Resultados em estado estacionário do caso B.

Cenário	Pureza (%)	Razão de refluxo	Energia	
			condensador (kW)	ebulidor (kW)
1	98,19	2,42	-22,36	16,78
2	99,20	4,11	-33,35	16,75
3	98,79	2,93	-25,64	16,76

Tabela 16. Resultados em estado estacionário do caso C.

Cenário	Pureza (%)	Razão de refluxo	Energia condensador ebulidor (kW)
1	97,20	1,93	-19,20 12,52
2	99,25	3,79	-31,27 12,48
3	98,68	2,50	-22,86 12,49

Após os resultados obtidos em estado estacionário (tabelas 14, 15 e 16) é necessário agora verificar se os resultados em estado dinâmico se mantêm, uma vez que todos os estudos serão realizados em estado dinâmico e não em estacionário, sendo necessário exportar os casos para o Aspen Dynamics.

Estado dinâmico

Para exportar os casos para o Aspen Dynamics, tal como referido no capítulo 3, é necessário dimensionar a coluna, ou seja, dimensionar o seu diâmetro e as dimensões das suas utilidades (i.e. a largura e diâmetro do condensador e do ebulidor), para tal seguiram-se as descrições de Luyben (2006) uma vez que se apoia em regras heurísticas e está de acordo com o software usado.

Para o diâmetro da coluna usou-se a utilidade *Tray sizing*. Para as dimensões das utilidades recorreu-se ao caudal volumétrico do primeiro prato para o condensador, e do último prato para o ebulidor, usando as seguintes equações:

$$V_t = Q_v \times 600 \quad (9)$$

Assumindo uma razão de 2 entre a largura e o diâmetro das utilidades então:

$$L = 2D \quad (10)$$

$$V = \frac{\pi D^2}{4} (2D) \quad (11)$$

Pelo que se obteve os seguintes resultados apresentados na tabela 17 para cada cenário correspondente a cada caso.

Tabela 17. Dimensões da coluna.

Caso cenário	Diâmetro da coluna (cm)	Condensador diâmetro largura (cm)	Ebulidor diâmetro largura (cm)
A 1	14,80	32,65 65,31	24,33 48,65
A 2	18,90	38,30 76,60	24,35 48,69
A 3	16,58	34,88 69,75	24,34 48,69
B 1	14,14	31,68 63,35	24,34 48,68
B 2	17,44	36,20 72,41	24,36 48,71
B 3	15,55	33,16 66,32	24,35 48,70
C 1	13,05	30,10 60,19	24,32 48,64
C 2	17,04	35,43 70,87	24,36 48,72
C 3	13,05	30,10 60,19	24,32 48,64

As dimensões da coluna são muito pequenas uma vez que o caudal utilizado é também extremamente baixo.

Para exportar para o Aspen Dynamics, o Aspen Plus analisa o processo de forma a verificar se a perda de pressão se encontra de acordo com as especificações do próprio programa, onde a perda de pressão total deverá ser duas vezes superior a perda de pressão causada pelo líquido no topo da coluna, conseguindo assim vencer a perda de carga originada. Assim cada vez que esta perda de pressão ao longo da coluna não se encontra correcta, é necessário então, aumentar a perda de pressão ao longo da coluna ou diminuir a altura da chicana. Uma vez que aumentar a perda de pressão ao longo da coluna afecta a pureza, optou-se por diminuir a altura da chicana cada vez que era necessário, pelo que o valor máximo usado foi 5 cm e o mínimo 2 cm.

Após se conseguir exportar para o Aspen Dynamics, é necessário introduzir as especificações mencionadas no capítulo 3 de forma a corrigir a variável pré-exponencial (k) da reacção directa e inversa, possibilitando assim que o cálculo realizado pelo Aspen Dynamics seja o desejado. De seguida cria-se uma tabela onde se introduzem todas as variáveis de interesse para análise, e por fim adicionam-se os controladores mencionados no capítulo 3 que irão possibilitar manter as mesmas condições operatórias do estado estacionário, i.e., a razão de ebulição e a divisão equivalente de caudal molar nas correntes de destilado e resíduo, mantendo assim a pureza equivalente dos produtos, uma vez que a reacção é estequiometricamente equivalente relativamente aos produtos.

Na mesma utilidade em que se introduz a correcção do factor pré-exponencial (k), (ou seja, nas *constraints*) é possível criar novas variáveis, pelo que se criou a variável qualidade de alimentação para cada corrente de alimentação, para isso é necessário escrever o seguinte código:

```
Q2 as RealVariable (description:"qualidade de alimentação quente");
```

```
Q1 as RealVariable (description:"qualidade de alimentação fria");
```

```
Q1=(BLOCKS("B4").FI(8)-BLOCKS("B4").FI(7))/STREAMS("1").FR;
```

$$Q2=(BLOCKS("B4").FI(10)-BLOCKS("B4").FI(9))/STREAMS("2").FR;$$

Q1 e Q2 é o nome que se optou por chamar às variáveis qualidade da alimentação fria e qualidade da alimentação quente respectivamente. Realvariable é o tipo que se define para esta variável (serve apenas para o Aspen Dynamics lhe atribuir unidades, caso seja necessário, mas uma vez que a qualidade de alimentação é adimensional, optou-se por este tipo), Blocks("B4").FI(8) corresponde ao caudal líquido molar que abandona o prato 8 e streams("1").FR corresponde ao caudal molar da corrente 1 (corrente de alimentação). Através deste cálculo introduzido na utilidade, o Aspen Dynamics cria as variáveis Q1 e Q2 que seguem a equação 5, permitindo assim também analisar a qualidade de alimentação.

Com tudo definido, realiza-se uma simulação de 30h (tempo do simulador) para verificar se os dados obtidos correspondem aos obtidos em estado estacionário. Uma vez que não se impõe nenhuma perturbação ao sistema, é de esperar que os resultados sejam praticamente equivalentes e não se alterem durante o tempo decorrido como se verifica na tabela 18.

Tabela 18. Resultados obtidos ao fim de 30h (tempo de simulador).

Caso cenário	Pureza (%)	Razão de refluxo	Energia condensador ebulidor (kW)	qF qQ
A 1	97,62	2,74	-24,51 16,81	1,00 -0,04
A 2	98,69	5,05	-39,52 16,78	0,94 -1,72
A 3	98,27	3,56	-29,85 16,80	1,08 -0,73
B 1	98,19	2,42	-22,36 16,78	1,00 -0,04
B 2	99,20	4,11	-33,35 16,75	0,97 -1,72
B 3	98,79	2,93	-25,64 16,76	1,11 -0,73
C 1	97,22	1,93	-19,21 12,54	1,00 -0,03
C 2	99,25	3,80	-31,28 12,50	1,00 -1,72
C 3	98,68	2,50	-22,89 12,51	1,16 -0,72

qF: Qualidade da alimentação fria, qQ: Qualidade da alimentação quente

Conclusão

Comparando os resultados em estado dinâmico com os de estado estacionário, podemos verificar que são praticamente equivalentes. Isto indica que a configuração do Aspen Dynamics foi bem efectuada, estando a coluna correctamente dimensionada.

Como se pode verificar, o cenário 1 apresenta sempre menor pureza face aos restantes cenários independentemente de cada caso, isto porque os valores da qualidade de alimentação dos outros cenários encontram-se fora dos limites normais usados na indústria. Assim, Filipe (2009) apresenta o referido, realizando estudos nos quais utiliza uma quantidade de holdup reactivo variando a qualidade da alimentação. Usar qualidades de alimentação fora dos limites normais usados na indústria (i.e, usar temperaturas extremas) também origina razões de refluxo mais elevadas como foi

possível verificar, originando assim maior consumo de energia. O número de pratos assim como o holdup reactivo influenciam a pureza. No entanto apesar do caso A possuir um maior holdup reactivo é o que apresenta, em média, menor pureza face aos restantes casos com maior número de pratos. Estes estudos são confirmados e melhor analisados por Filipe (2009). Em termos de comparação de resultados, do cenário 3 com o cenário 2, verifica-se que este último apresenta sempre maior pureza, independentemente do caso, isto porque o intervalo das temperaturas das alimentações no cenário 2 é mais elevado. Em suma, as purezas obtidas apresentam-se satisfatórias, pelo que se optou por não eliminar nenhum dos cenários correspondentes a cada caso.

Capítulo 5: Implementação da metodologia

Resumo

Uma vez demonstrada a implementação dos casos exemplo e dos casos de estudo nos capítulos anteriores, é necessário proceder aos estudos que vão de encontro ao objectivo desta dissertação. Neste capítulo é exposto como se implementa a desactivação do catalisador e a introdução de permutadores nas correntes de alimentação, para o posterior controlo. São também evidenciados estudos realizados para verificar a pureza em função da actividade, assim como testes realizados com a desactivação do catalisador de forma a sintonizar uma primeira vez os controladores. Posteriormente, implementa-se os permutadores, onde é necessária uma nova sintonização dos controladores, sendo no fim demonstradas as respectivas conclusões.

Desactivação do catalisador

Para simular a desactivação do catalisador é utilizado um factor directamente relacionado com a actividade do catalisador. Este factor (denominado por actividade), é multiplicado pelo factor pré-exponencial da reacção directa, variando entre 1 (actividade total do catalisador) e 0 (nenhuma actividade do catalisador), pelo que no fundo o declínio da actividade é na verdade a simulação da desactivação do catalisador.

É então utilizada uma exponencial negativa em função do tempo, de forma a demonstrar a desactivação, sendo apresentada pela equação 12.

$$\textit{Actividade} = e^{-8,02254 \times 10^{-7} t} \quad (12)$$

Sendo t o tempo de simulação em segundos. Este factor foi criado porque, uma vez, decorridas 240 horas de simulação (o que equivale a 10 dias de produção) a actividade apresentar-se-á a 50%. Contudo diferentes leis de desactivação poderiam ser testadas neste modelo, com diferentes horizontes de tempo ou formas, basta para isso alterar o factor actividade.

Para adicionar este factor, é necessário criar uma nova variável denominada de actividade. No capítulo 4 é também realizada esta operação, pelo que uma vez mais utiliza-se a *Constraints* para gerar esta variável, e nesta realiza-se a operação de multiplicação do factor pré-exponencial com a actividade do catalisador, exposto da seguinte forma:

```
A as fraction (description:"Actividade do catalisador");
```

```
actividade as RealVariable (description:"Actividade do catalisador");
```

```
A=(EXP(-(8.02254e-7)*(time*3600)));
```

actividade=A*100;

Com esta linha de código o Aspen Dynamics gera duas novas variáveis: a variável A (do tipo fracção) é o factor da actividade do catalisador, e a variável *actividade* será esse factor multiplicado por 100, apresentando assim o seu valor correspondente em percentagem.

Este factor é por fim introduzido a multiplicar na linha de código mencionada no capítulo 4, que diz respeito à correcção do factor pré-exponencial (mas apenas ao factor pré-exponencial correspondente à reacção directa), apresentando-se da seguinte nova forma:

```
blocks("B4").stage(3).pow(1).pre_exp(1)=blocks("b4").stage(3).rhoI*29.6133*A;
```

Uma vez definida a variável *actividade* em todos os casos, é necessário sintonizar os controladores do processo que foram introduzidos no capítulo 4, sendo explicada no capítulo 3 a sua implementação. Os controladores utilizados são: controladores PI, para os controladores de nível e pressão e PID, para os controladores que mantêm as especificações operatórias (i.e. manter a razão de ebulição e manter a razão destilado/alimentação). Os controladores PI utilizados não foram sintonizados, permanecendo os valores por defeito do Aspen Dynamics, uma vez que estes controladores podem assumir uma liberdade maior de controlo, pois o seu efeito não perturba os resultados. Já os controladores PID foram sintonizados por um sistema da Aspen Dynamics e pela orientação de Luyben (2006), B. Wayne Bequette (2003), Filipe (2009) e manual do Aspen Dynamics.

Sintonização de controladores

O Aspen Dynamics possui um sistema de auto-sintonização de controladores, esse sistema necessita de realizar inicialmente um teste ao controlador que se pretende sintonizar. Neste teste é seleccionada a opção malha aberta. Nesta opção o controlador passa a controlo manual, o que permite ao teste alterar a variável de saída, incrementando esta (aumentado ou diminuindo), sendo definido este incremento em percentagem dos limites da variável de saída pelo utilizador (limite superior ou inferior). Este teste assume que o processo pode ser aproximado a uma função de primeira ordem com atraso. A resposta da variável de processo é usada para estimar o ganho em malha aberta, constante de tempo e o tempo de atraso. Para terminar o teste é necessário verificar se a variável de processo se encontra estável. Após esta verificação, resta apenas descobrir os parâmetros de sintonização. Uma vez que o sistema da auto-sintonização já possui os valores que permite calcular estes parâmetros, basta agora definir que tipo de controlador se pretende sintonizar (PID neste caso) e a regra de sintonização que se pretende usar para o cálculo. Dentro das possibilidades das regras de sintonização para o teste em malha aberta, optou-se pelo IMC (Internal Model Controller, modelo interno do controlador). Esta regra de sintonização desenvolvida por Rivera e Morari (s.d., retirado do manual da Aspen Dynamics), procura providenciar um controlo robusto sem oscilações, produzindo uma resposta mais amortecida do que as regras de Ziegler-Nichols e Cohen-Coon (manual da Aspen Dynamics). Para esta regra de controlo é necessário introduzir o valor de

lambda. No Aspen Dynamics este lambda é um parâmetro filtro, que para controladores PID o software aconselha possuir o valor 25% maior que o tempo de atraso e 20% maior que a constante de tempo, caso o valor introduzido não apresente estas especificações, o Aspen Dynamics questiona o utilizador se pretende optar pelo valor mínimo calculado ou pelo valor introduzido. Valores mais pequenos de lambda oferecem uma resposta mais rápida. Calculados os parâmetros de sintonização basta introduzi-los no controlador, obtendo-se os resultados apresentados nas tabelas 19 e 20.

Tabela 19. Resultados do sistema de auto-sintonização.

Controlador da razão destilado/alimentação

Caso Cenário	Acção de controlo	K (%/%)	T _i (min)	T _d (min)
A 1	Directa	0,30	1,20	0,30
A 2	Directa	32,15	0,99	0,21
A 3	Directa	28,65	0,95	0,20
B 1	Directa	20,56	1,38	0,34
B 2	Directa	29,47	0,96	0,21
B 3	Directa	26,77	0,92	0,20
C 1	Directa	23,07	0,89	0,20
C 2	Directa	27,46	0,95	0,21
C 3	Directa	0,25	0,89	0,20

K: Ganho, T_i: constante de tempo integral, T_d: constante de tempo derivativo.

Tabela 20. Resultados do sistema de auto-sintonização.

Controlador da razão ebulição

Caso Cenário	Acção de controlo	K (%/%)	T _i (min)	T _d (min)
A 1	Inversa	1,44	2,40	0,60
A 2	Inversa	3,09	0,47	0,11
A 3	Inversa	3,49	0,78	0,14
B 1	Inversa	2,80	0,49	0,12
B 2	Inversa	3,58	0,76	0,12
B 3	Inversa	2,95	0,48	0,11
C 1	Inversa	3,01	0,47	0,11
C 2	Inversa	3,29	0,43	0,09
C 3	Inversa	0,39	0,58	0,15

K: Ganho, T_i: constante de tempo integral, T_d: constante de tempo derivativo.

Após a sintonização, realiza-se uma análise ao declínio da pureza nos três cenários correspondentes aos três casos de estudo, como se pode visualizar nas figuras 22, 23 e 24, sendo demonstrado pela figura 21 a actividade do catalisador ao longo do tempo decorrido.

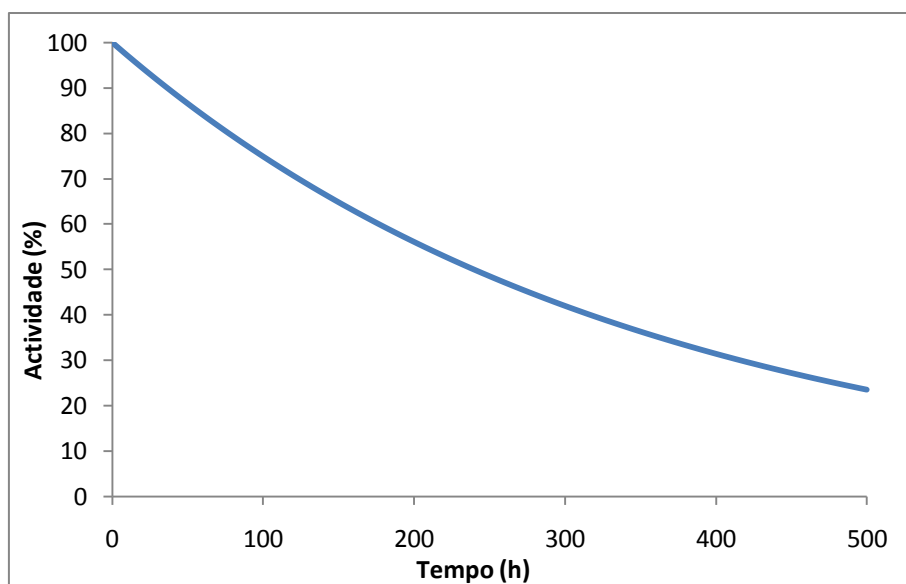


Figura 21. Actividade do catalisador.

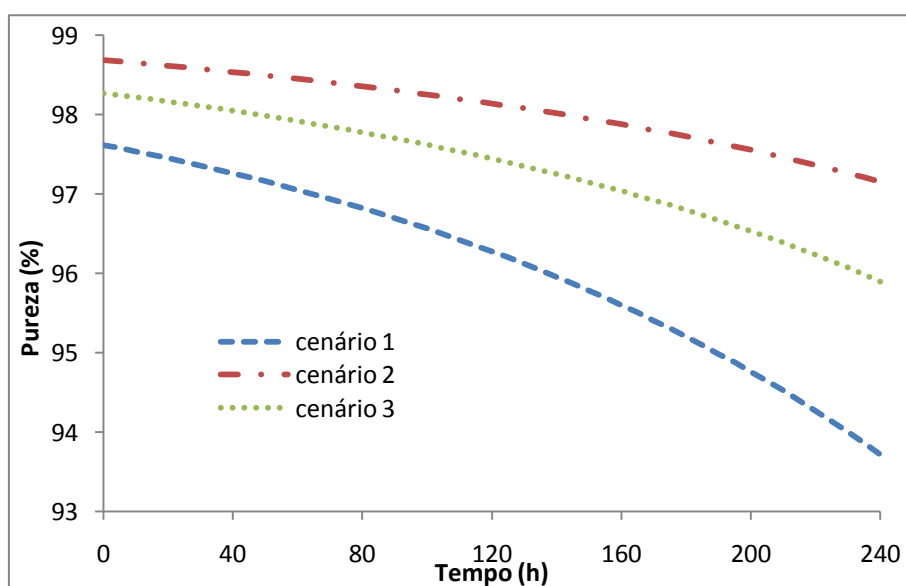


Figura 22. Declínio da pureza do caso A.

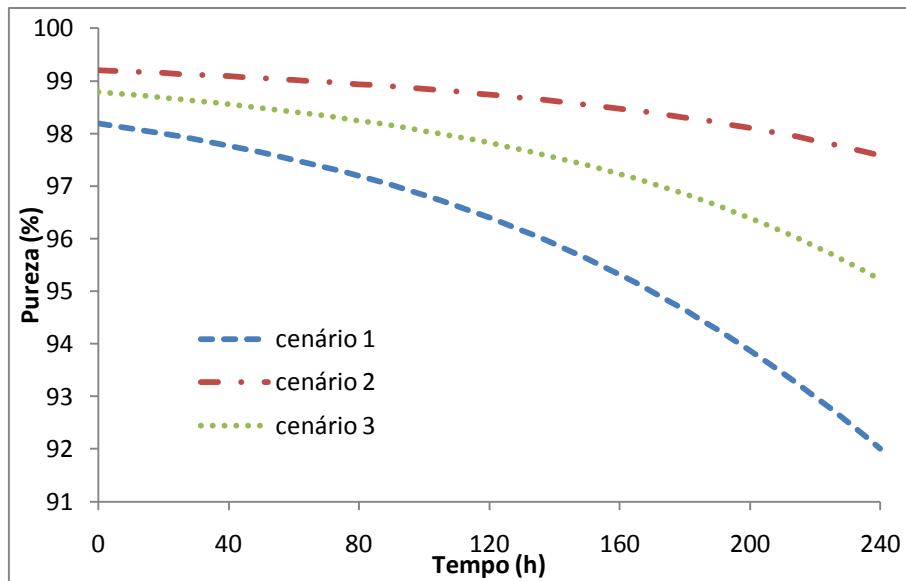


Figura 23. Declínio da pureza do caso B.

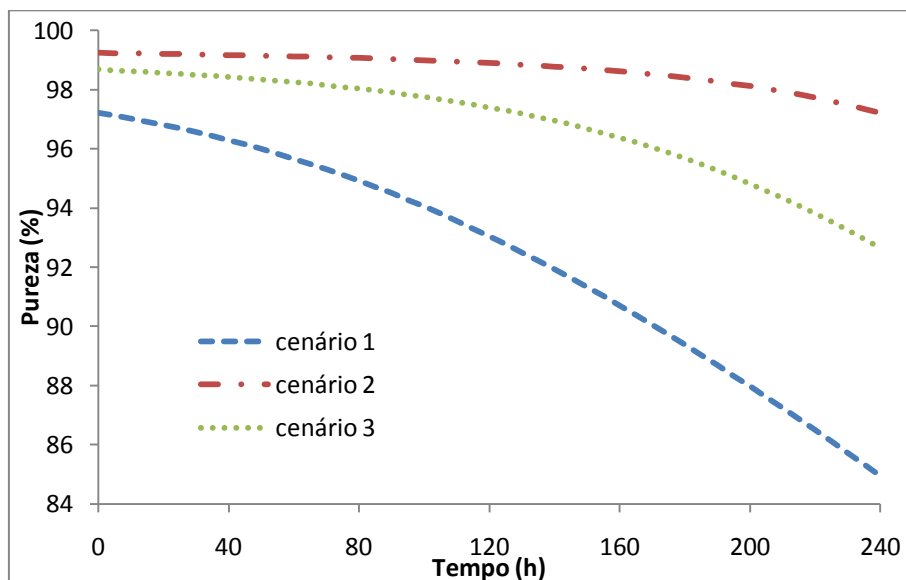


Figura 24. Declínio da pureza do caso C.

O cenário 1 é extremamente afectado pela desactivação do catalisador, no entanto, o cenário 2 mostra-se muito pouco afectado uma vez que demonstra uma variação muito menos acentuada quando comparada com os restantes cenários. Filipe (2009) verificou que a qualidade de alimentação extremas (i.e. $q > 1$ e/ou $q < 0$) originava melhores purezas e permitia o processo sustentar-se durante mais tempo sem que a sua pureza desça muito. Em todo o caso irá implementar-se o controlo de temperatura em todos os cenários.

Uma vez implementada a desactivação do catalisador, é necessário preparar uma vez mais os controladores já introduzidos para verificar se conseguem responder às novas perturbações que serão implementadas, i.e., variação da temperatura de alimentação. Nesta preparação não se recorreu ao sistema de auto-sintonização da

Aspen Dynamics, a menos que fosse realmente necessário, uma vez que se sintonizou pelo método de tentativa e erro. Para sintonizar estes controladores, variou-se a temperatura aumentando a da alimentação quente e diminuindo a da alimentação fria. Pelo que os controladores alterados foram os apresentados na tabela 21.

Tabela 21. Parâmetros alterados dos controladores.

Caso cenário controlador	K (%/%)	T _i (min)	T _d (min)
A 1 D/F	32	-	-
C 1 D/F	25	-	-
C 2 D/F	38	-	1,2

D/F: controlador da razão destilado/alimentação, K: Ganho, T_i: constante de tempo integral, T_d: constante de tempo derivativo.

Tendo-se sintonizado os controladores existentes, inicia-se a implementação de um aquecedor para a alimentação quente e um arrefecedor para a alimentação fria. Estas unidades iram servir para medir a quantidade de energia em kW necessária para manter a pureza desejada ao mesmo tempo que a desactivação do catalisador se encontra a decorrer. Para que estas unidades forneçam ou retirem energia à alimentação, é necessário introduzir controladores para que estes encontrem a cada instante o valor correcto de forma a manter o valor de pureza desejado.

Inicialmente implementou-se o arrefecedor, o aquecedor e os controladores que controlaram o fluxo energético destas mesmas unidades, possuindo como variável de processo a pureza de 2-butenos da corrente de destilado para o controlador do aquecedor e a pureza do 3-hexeno para o controlador do arrefecedor. Optou-se nesta fase por definir o *set-point* como o valor de pureza obtido no capítulo 4.

É então necessário sintonizar estes controladores para que possam depois estar conformes, possibilitando os testes a nível de custos que iram ser realizados posteriormente. Para esta sintonização usou-se o sistema de auto-sintonização explicado anteriormente, sendo definido como controladores PID. Onde os resultados desta sintonização são os apresentados nas tabelas 22 e 23.

Tabela 22. Resultados do sistema de auto-sintonização.

Controlador da temperatura da alimentação quente

Caso Cenário	Acção de controlo	K (%/%)	T _i (min)	T _d (min)
A 1	Inversa	4,07	8,43	0,46
A 2	Inversa	16,34	30,56	3,28
A 3	Inversa	9,40	15,76	1,41
B 1	Inversa	4,10	23,62	1,06
B 2	Inversa	56,87	19,87	1,40
B 3	Inversa	6,05	14,79	1,23
C 1	Inversa	6,44	11,48	0,76
C 2	Inversa	25,29	14,92	1,27
C 3	Inversa	28,04	9,81	0,79

K: Ganho, T_i: constante de tempo integral, T_d: constante de tempo derivativo.

Tabela 23. Resultados do sistema de auto-sintonização.

Controlador da temperatura da alimentação fria

Caso Cenário	Acção de controlo	K (%/%)	T _i (min)	T _d (min)
A 1	Directa	27,35	7,85	0,54
A 2	Directa	32,19	39,43	7,59
A 3	Directa	32,63	10,84	2,00
B 1	Directa	4,10	23,62	1,06
B 2	Directa	12,43	17,67	1,29
B 3	Directa	11,43	10,96	1,66
C 1	Directa	15,01	3,96	0,82
C 2	Directa	23,51	4,14	0,28
C 3	Directa	17,67	13,06	0,66

K: Ganho, T_i: constante de tempo integral, T_d: constante de tempo derivativo.

Muitas vezes foi necessário ajustar alguns valores, principalmente nos valores de ganho do processo, uma vez que os valores obtidos nem sempre estes eram os mais aceitáveis. Isto porque controlar a alimentação fria e a alimentação quente, torna-se uma tarefa complicada para o simulador, uma vez que a malha possui menos graus de liberdade. Por essa mesma razão verificou-se que o controlador da alimentação fria prejudicava o controlo, e que deveria ser desligado, mas neste capítulo tal não aconteceu.

Análise de resultados

Após os controladores encontrarem-se sintonizados, realizaram-se estudos do efeito do controlo na pureza, qualidade de alimentação e temperatura.

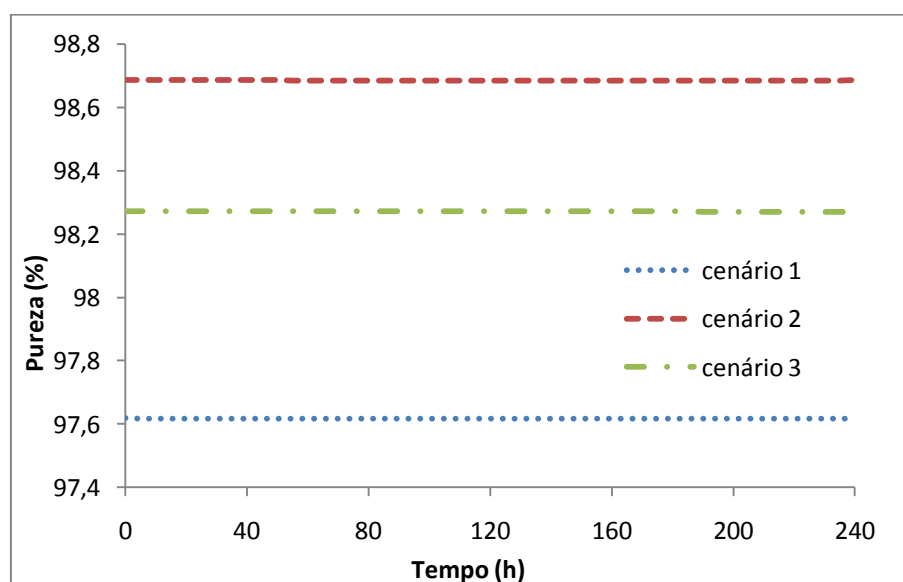


Figura 25. Pureza do caso A.

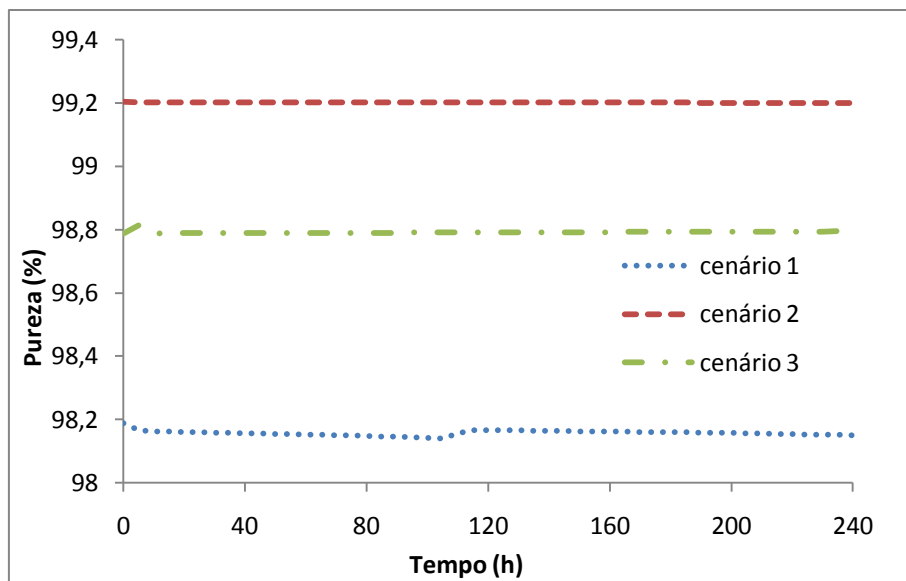


Figura 26. Pureza do caso B.

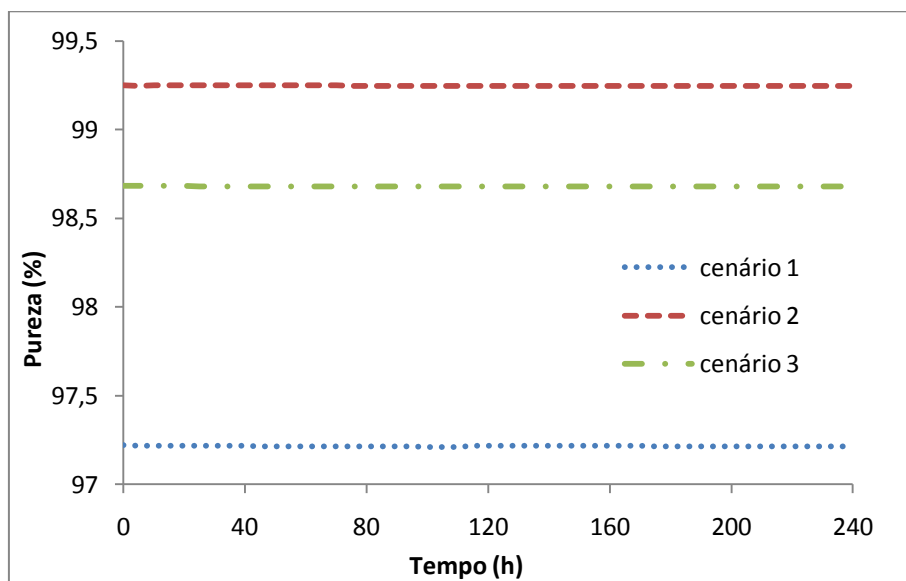


Figura 27. Pureza do caso C.

As figuras 25, 26 e 27 mostram que o controlo introduzido conseguiu manter a pureza inicial, manipulando as temperaturas da alimentação, pelo que se pode concluir que a temperatura da alimentação pode ser usada para contornar o efeito da desactivação do catalisador.

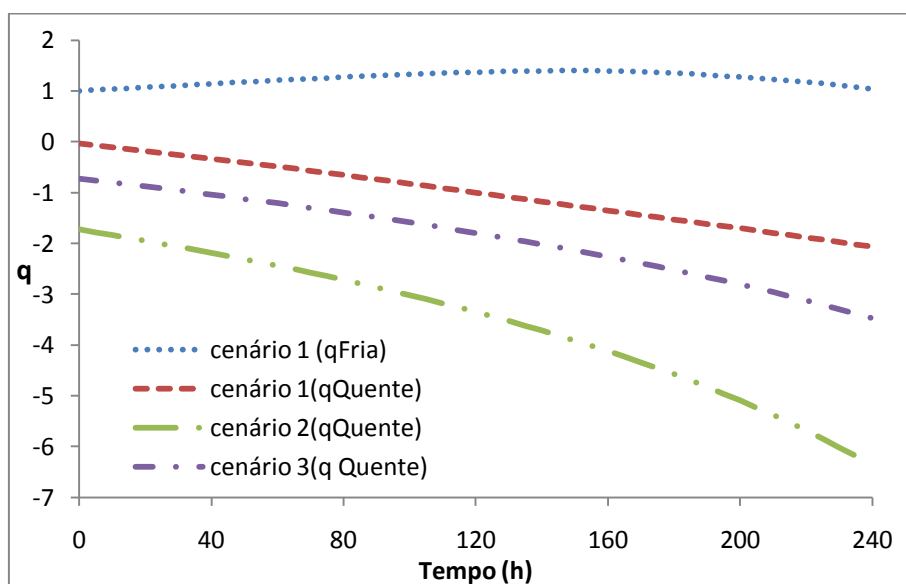


Figura 28. Valores da qualidade de alimentação do caso A.

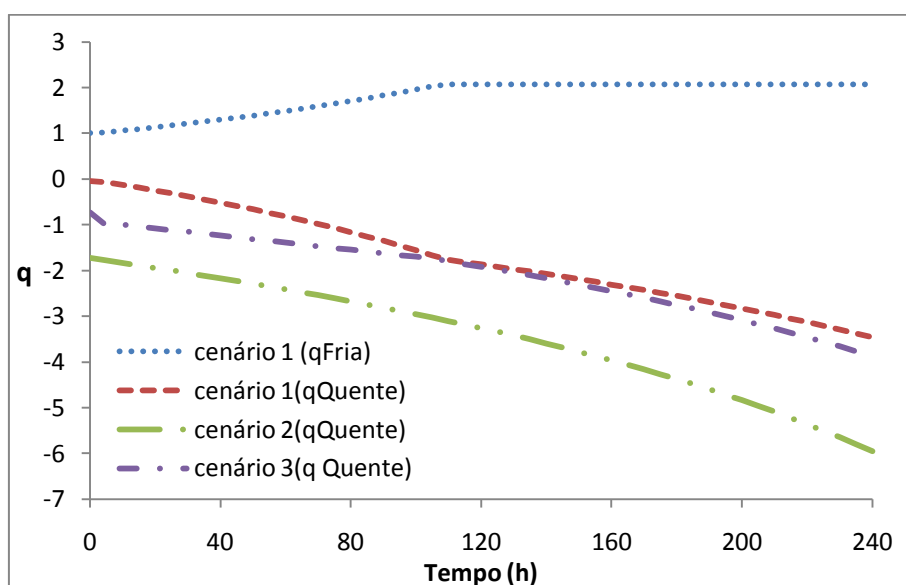


Figura 29. Valores da qualidade de alimentação do caso B.

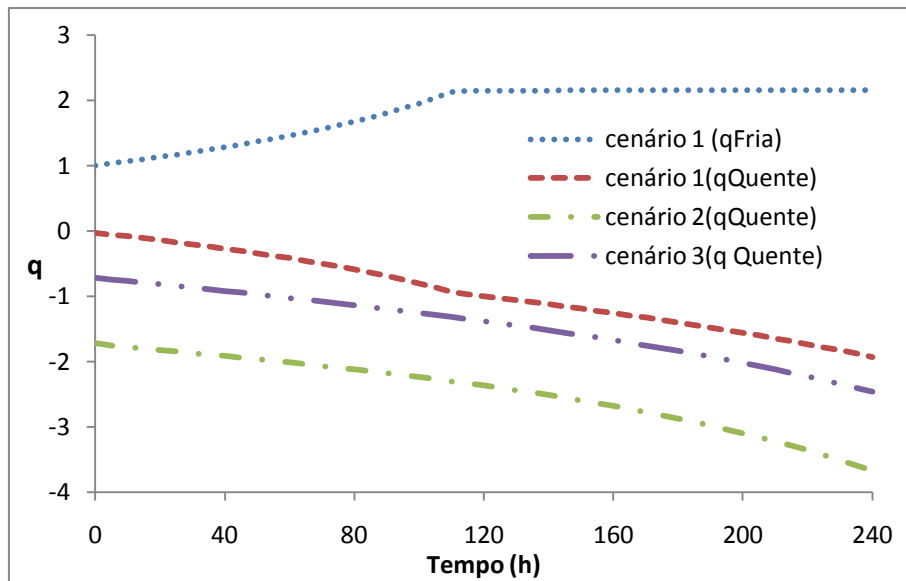


Figura 30. Valores da qualidade de alimentação do caso C

Com a observação das figuras 28, 29 e 30, verifica-se que em todos os casos estudados, o cenário 1 foi o único que demonstrou variação de qualidade de alimentação na alimentação fria. A qualidade de alimentação atingida pelo cenário 2, é uma qualidade de alimentação que se apresenta com valores mais negativos e difíceis de atingir, mas é de esperar, uma vez que neste cenário a qualidade de alimentação já se encontra em valores extremos (i.e. $q < 0$ e $q > 1$). O cenário 3 demonstra uma variação ao longo do tempo muito menos acentuada que os restantes casos. Dos três casos estudados, o caso C é aquele que independentemente do cenário apresenta valores mais aceitáveis, encontrando-se dentro dos valores de qualidade de alimentação muito utilizados por Filipe (2009) no seu estudo da qualidade de alimentação. Estudo este que afirma que a qualidade de alimentação pode ajudar a manter a pureza tal como foi aqui demonstrado, o que acontece porque a qualidade de alimentação fornece energia ao processo.

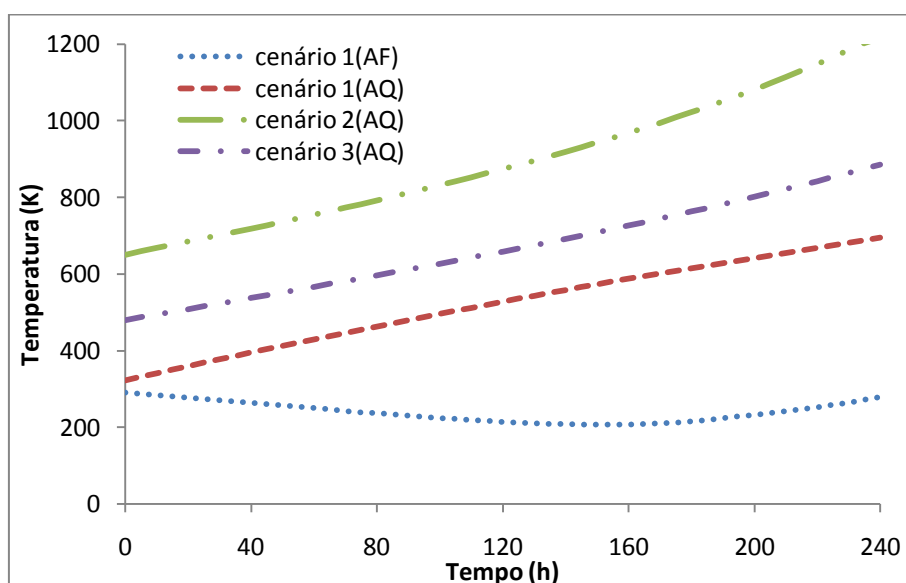


Figura 31. Temperaturas do caso A (AF: alimentação fria, AQ: alimentação quente).

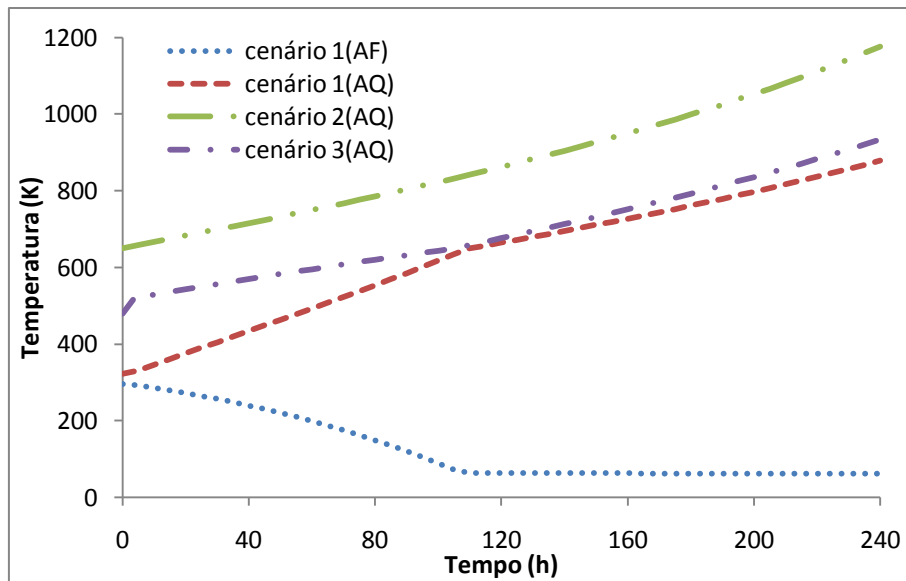


Figura 32. Temperaturas do caso B (AF: alimentação fria, AQ: alimentação quente).

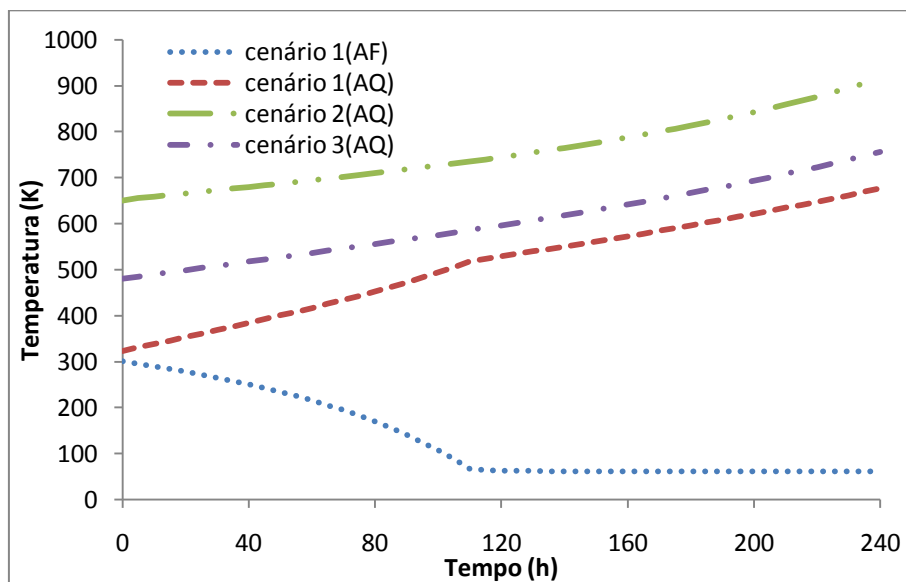


Figura 33. Temperaturas do caso C (AF: alimentação fria, AQ: alimentação quente).

Observando as análises efectuadas à qualidade de alimentação demonstradas pelas figuras 31, 32 e 33, verificam-se que acabam por ser semelhantes as análises referentes às das temperaturas de alimentação, pelo que o caso C continua a mostrar valores dentro dos limites considerados aceitáveis (i.e, temperaturas abaixo dos 873,15 K), em contrapartida a temperatura alcançada pela alimentação fria não é muito praticável na indústria (próxima dos 0 K). No caso A pode verificar-se que a temperatura da alimentação fria retoma ao valor de partida, concluindo-se que o seu uso pode ser dispensado. O cenário 2 apresenta valores bastante elevados de temperatura, uma vez que este inicia-se com uma temperatura já elevada e o controlo tende a manter uma pureza também elevada. Uma vez que apenas o cenário 1 apresenta valores de variação da temperatura na alimentação fria, pode concluir-se que à partida, o controlo da temperatura da alimentação fria poderá ser dispensado.

Conclusão

Uma vez realizados os estudos neste capítulo é possível adquirir uma sensibilidade ao controlo efectuado. O cenário 2 apresenta valores de temperatura e de qualidade de alimentação muito extremos e ao mesmo tempo também apresenta valores de pureza bastante elevados, significa que o seu controlo poderá ser menos rígido para que este não alcance valores tão elevados. O controlo da temperatura da alimentação fria verificou-se apenas necessário quando o intervalo entre as temperaturas de alimentação é bastante pequeno, assim como se consta no cenário 1. O cenário 2 apresenta sempre variações mais baixas face aos restantes cenários, além de que o cenário 1 apesar de demonstrar uma variação maior apresenta-se como o cenário que alcança sempre valores menores de temperatura e qualidade de alimentação. O caso C, mostrou para todos os cenários valores mais aceitáveis relativamente à temperatura da alimentação quente assim como a qualidade de alimentação correspondente. Confirmou-se os resultados obtidos mencionados na tese de Filipe (2009) que afirma que a qualidade de alimentação pode mostrar-se como uma alternativa à desactivação do catalisador. Estes estudos possibilitaram verificar onde é possível ajustar para que o controlo se torne mais eficaz.

Capítulo 6: Análise de custos

Resumo

Em capítulos anteriores foi demonstrado como se implementou os casos em estado estacionário e em dinâmico no software Aspen Plus/Aspen Dynamics, testando a sua sensibilidade face à reacção usada. Introduziu-se casos de estudo para verificar a resposta do simulador, implementando-se a desactivação do catalisador e estudando-se a sua resposta quanto á pureza e por fim introduzindo-se ainda controlo ao nível das temperaturas das alimentações. Após todo este procedimento resta agora neste capítulo analisar os custos relativamente ao controlo da temperatura para manter a pureza, de forma a conseguir-se comparar com a perspectiva normal (i.e, ter que parar a unidade para troca de catalisador). Para esta comparação, é introduzido um modelo de custos, novas variáveis no software e é usada uma nova ferramenta para que a simulação termine quando certas condições são verificadas, e por fim far-se-á uma conclusão tende como base os estudos efectuados.

Análise de Custos

No capítulo anterior chegou-se á conclusão que o arrefecimento da alimentação fria podia ser dispensado, uma vez que este apenas demonstrava variação no cenário 1 (sendo este o cenário que apresentava valores mais baixos de temperatura para a alimentação quente). Ao retirar-se o controlo de temperatura da alimentação fria obteve-se uma forma de aumentar os graus de liberdade, permitindo assim uma maior flexibilidade de controlo ao simulador, mantendo-se assim o arrefecimento desligado para todos os estudos de custos efectuados neste capítulo.

Para a realização da análise de custos relativamente à corrente de energia fornecida para o aquecedor de forma a este aquecer a alimentação quente, recorreu-se ao site da EDP serviço universal (www.edpsu.pt, 2011) onde se optou por escolher as tarifas correspondentes aos valores para baixa tensão normal acima de 20,7 kVA, uma vez que no site estes valores são referentes a clientes residenciais que necessitam de maior potencia (uma vez que as colunas estudadas são de pequeno tamanho), tarifa de média utilização e hora de ponta (por ser o valor mais elevado encontrado), correspondendo a um valor de 0,2641 €/kW.h.

Apesar de se saber que o aquecedor será onde este estudo assenta, há que lembrar que o ebulidor e o condensador também irão aumentar os seus valores com o aumento da temperatura, pelo que o seu incremento também estará incluído na análise de custos.

Pelo que é necessário criar uma nova variável como tem vindo a ser demonstrado nos capítulos anteriores, introduzindo-se uma linha de código na ferramenta *Constraints*. Esta variável nova é equivalente a seguinte equação:

$$custo = \left[E_{aq} - \left(E_{cod} + \left(\frac{E_{ic}}{277,777} \right) \right) + \left(E_{ebu} - \left(\frac{E_{ie}}{277,777} \right) \right) \right] \times 0,2641 \times 277,777 \quad (13)$$

E_{aq} : Energia do aquecedor em GJ/h, E_{cod} : Energia do condensador em GJ/h, E_{ic} : Energia inicial do condensador em kW, E_{ebu} : Energia do ebulidor em GJ/h, E_{ie} : Energia inicial do ebulidor em kW.

Onde a linha de código introduzida na ferramenta *Constraints* é a seguinte:

custo as RealVariable (description:"custo de energia em euros/h");

```
custo=(Aqc.Q-
(BLOCKS("B4").Condenser(1).Q+(24.5135/277.777)))+(BLOCKS("B4").QReb-
(16.8143/277.777))*0.2641*277.777;
```

A equação acima mencionada basicamente converte os valores das energias do aquecedor, ebulidor e condensador de GJ/h para kW, utilizando para isso o valor 277,777 kW.h/GJ (uma vez que o Aspen Dynamics internamente realiza as operações usando a unidade GJ/h para valores de energia) e retira aos valores das energias do condensador e ebulidor os valores de energia iniciais destas unidades. Multiplicando no fim a soma dos valores convertidos em kW pela tarifa da EDP, obtendo-se assim o valor em euros por hora. Os valores das energias iniciais do condensador e ebulidor são os valores obtidos no capítulo 4.

Após a introdução da variável “custos”, e por uma questão de segurança (i.e. uma forma das temperaturas não alcançarem valores bastante elevados), introduziu-se um critério de paragem no processo. Para isso usou-se outra ferramenta do Aspen Dynamics, a *Tasks*. Esta ferramenta permite que o utilizador defina uma linha de código de forma a causar certas perturbações durante o tempo de simulação. Pelo que introduziu-se a seguinte linha de código:

```
Task paragem_temperatura runs at 0
```

```
wait for AQ.T>=700;
```

```
pause;
```

```
end
```

Esta linha de código, após ser activada, começa a operar logo assim que se inicia o tempo de simulação, aguardando até que a temperatura da alimentação quente seja maior ou igual a 700°C (973,15K), pelo que, quando esta especificação é verificada a simulação termina.

Este sistema de segurança é usada porque, uma vez que numa indústria trabalhar a temperaturas bastante elevadas exige especificações mais rigorosas relativamente a tubagens e à coluna de destilação, optando-se assim por definir 700°C como a temperatura mais alta permitida.

Para uma possível comparação de dados relativamente aos custos, é necessário criar um modelo que demonstre se é, ou não rentável o uso de controlo de

temperatura na alimentação da coluna. Para isso admitiu-se que o custo de tempo de paragem da unidade é:

$$\text{custo de paragem} = \text{dias de paragem} \times \text{produção por dia em euros} \quad (14)$$

Pelo tamanho das colunas aqui estudadas, verificou-se que metade de um dia de paragem era suficiente. Outros modelos mais específicos e mais complexos puderam ser usados, basta para isso possuir mais informação sobre o processo que se pretende analisar.

Para saber a produção por dia, consultou-se o site www.gfschemicals.com (2011) onde se retirou o valor monetário 298,90 \$, que corresponde a 50 g de cis-3-Hexeno 97% (pureza mínima 96,5%). Convertendo o dólar para euros usando a taxa do dia 30 de Agosto de 2011 obteve-se o valor de 214,86 €.

Apesar de se ter encontrado o cis-2-Buteno, a pureza deste é extremamente elevada (pureza mínima 99%), sendo complicado possuir algum cenário de algum caso dentro desta especificação. Assim optou-se por retirar este valor, e admitiu-se o valor do cis-3-Hexeno para todos os casos. Admitiu-se também que este valor correspondia a uma hora de produção. Isto porque 50 g a um valor de 214,86 € seria bastante elevado (a produção só de Hexeno é de 1 kmol/h que é o mesmo que dizer 83,83 kg/h), uma vez que o valor do kW.h é 0,2641 €, sendo um valor bastante pequeno em comparação, originando assim, estudos sempre rentáveis não sendo possível obter conclusões correctas.

Sabendo que se trata de um processo contínuo, o tempo de produção por dia será 24 horas, pelo que o custo de produção diária é:

$$\text{produção por dia em euros} = 24 \times \text{valor do produto} \quad (15)$$

Originando o valor de produção de 5156,64 € que multiplicando por metade de um dia dá o valor de 2578,32 €. Com este valor cria-se uma função que varia com o tempo, que converterá o valor do custo de paragem de euros em euros por hora, possibilitando a comparação com os valores do custo de energia e assim descobrir um ponto óptimo de funcionamento, indicando com esse ponto, durante quanto tempo esta alternativa se torna rentável, uma vez que assim que as curvas de custo de energia e custo de paragem se intersectarem (ponto óptimo ou ponto máximo de rentabilidade), todo o tempo decorrido posterior, será tempo onde a alternativa deixa de ser rentável.

A função do custo de paragem é apenas o valor do custo de paragem sobre o tempo decorrido de simulação como indica a equação 16.

$$\text{função do custo de paragem} = \frac{\text{custo de paragem}}{\text{tempo de simulação}} \quad (16)$$

Mas o tempo de simulação inicia em 0, o que é incorrecto para a equação 16. Assim como os valores de tempo de simulação entre 0 e 1, originarão valores da função do custo de paragem superiores ao custo de paragem, o que para este estudo seria incorrecto. Assim alterou-se a função do custo de paragem para a equação seguinte:

$$\text{função do custo de paragem} = \frac{\text{custo de paragem}}{i \times (1 - \text{tempo de simulação}) + \text{tempo de simulação}} \quad (17)$$

Onde i é um valor que apenas pode assumir o valor 0 ou 1. Com esta função pretende-se que entre 0 e 1 a função do custo de paragem seja constante e igual ao valor do custo de paragem, e para valores superiores a 1 a função comporta-se como a função da equação 16.

É necessário agora implementar esta função na ferramenta *Constraints* com a seguinte linha de código:

```
pdiluida as RealVariable (description:"função do custo de paragem");
```

```
i as RealVariable (value:1, spec:Fixed);
```

```
pdiluida= 2578.32/(i*(1-time)+time);
```

É necessário especificar que a variável i , possui o valor fixo de 1, isto porque o que irá alterar o valor desta variável no instante tempo equivalente a 1 hora de simulação será a ferramenta *Tasks*, como se observa na seguinte linha de código:

```
Task ichange runs at 1
```

```
i:0;
```

```
end
```

É ainda necessário criar outra *Task* que pare a simulação assim que o ponto óptimo seja encontrado, para isso usa-se a seguinte linha de código nesta nova *Task*:

```
Task paragem_custo runs at 0
```

```
wait for custo >= pdiluida;
```

```
pause;
```

Com esta linha de código, assim que valor do custo de energia for superior ou igual ao da função de custo de paragem a simulação é interrompida.

Com todas as especificações concluídas é necessário realizar os estudos em simulação de todos os cenários de cada caso, e assim descobrir durante quanto tempo a alternativa é rentável.

Resultados obtidos

Uma vez que todos os cenários dos respectivos casos se encontram definidos e com as especificações correctas, inicia-se a simulação de todos eles, obtendo-se os seguintes resultados:

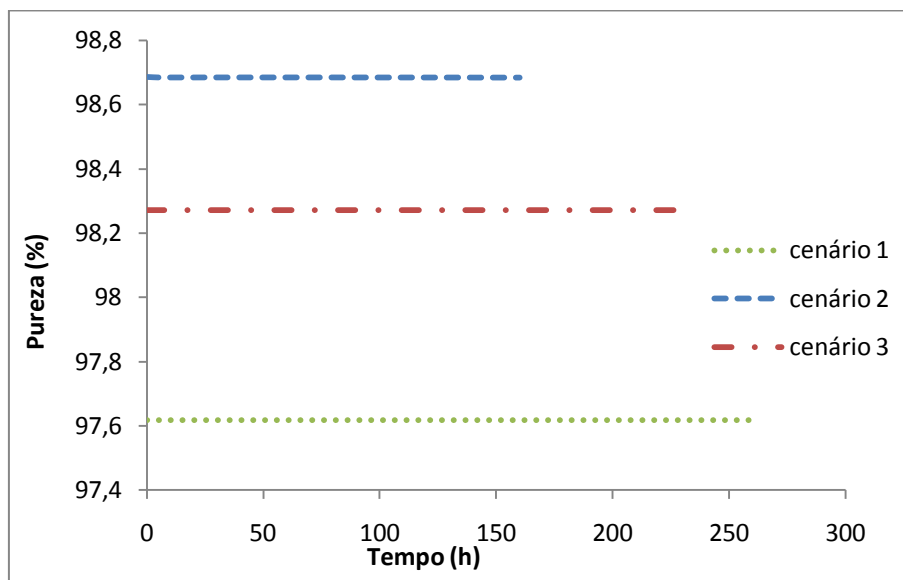


Figura 34. Pureza do Caso A.

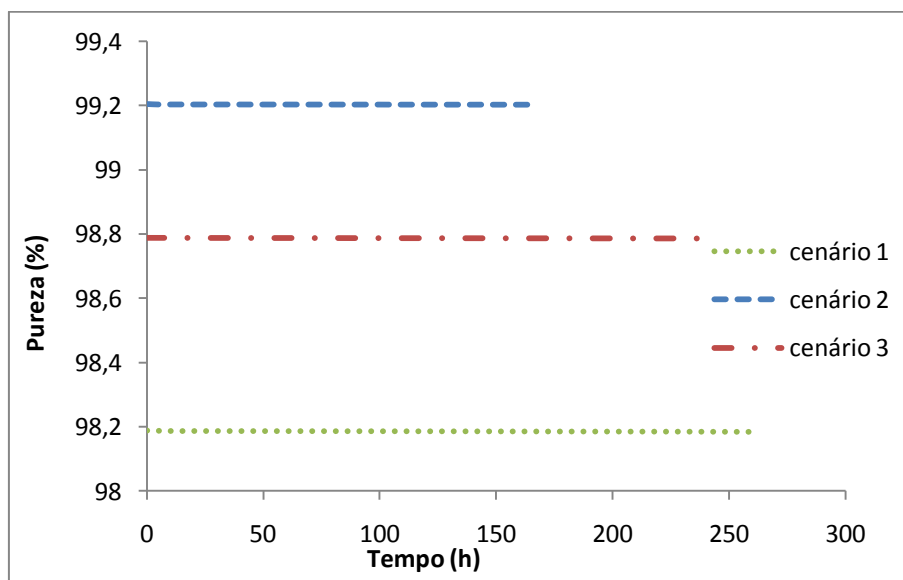


Figura 35. Pureza do Caso B.

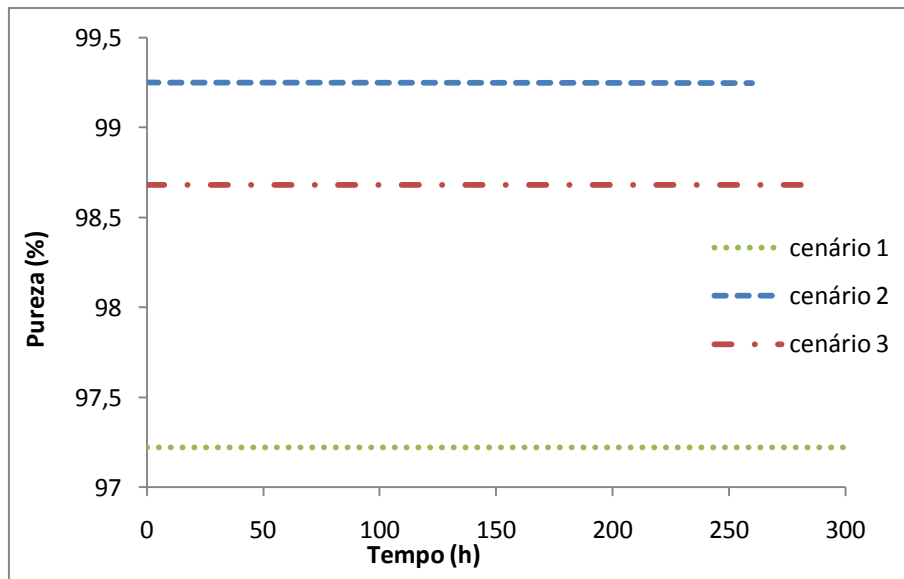


Figura 36. Pureza do Caso C.

Assim como se verificou em outros capítulos, o controlo da temperatura criado para os estudos apresenta-se conforme, conseguindo manter os valores de pureza iniciais. Observando as figuras 34, 35 e 36, verifica-se que o cenário 1 apresenta maior tempo de simulação ao contrário do cenário 2. Isto acontece porque as temperaturas iniciais dos cenários 1 são as mais baixas, contrariamente às temperaturas dos cenários 2. Além destes aspectos, o caso C apresenta os valores maiores de tempo de simulação para todos os casos quando comparado com os restantes casos. Possivelmente por ser o caso que apresenta maior numero de pratos. Porque como se pode reparar o caso B apresenta um valor de tempo de simulação um pouco maior que o caso A. Onde o caso B apresenta também um valor um pouco maior de numero de pratos quando comparado com o caso A.

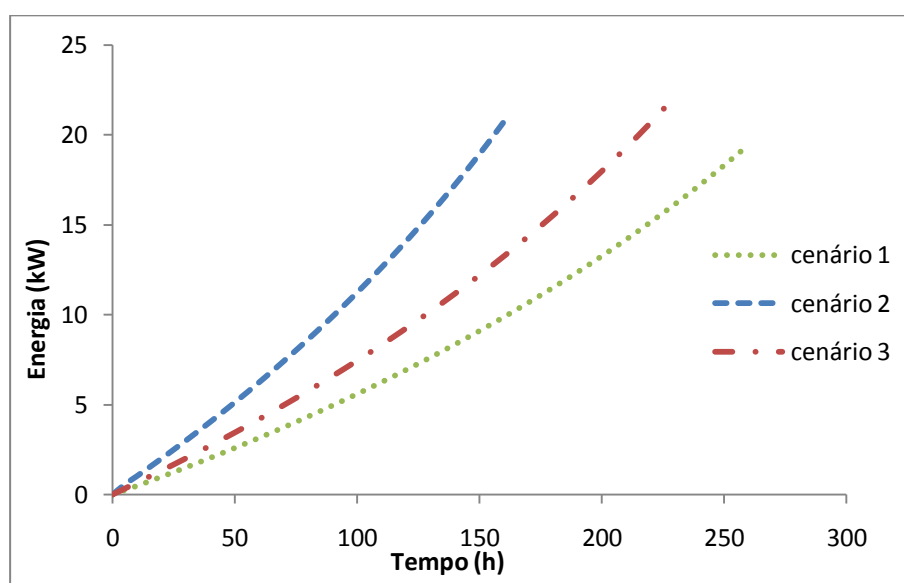


Figura 37. Perfil de energia do caso A.

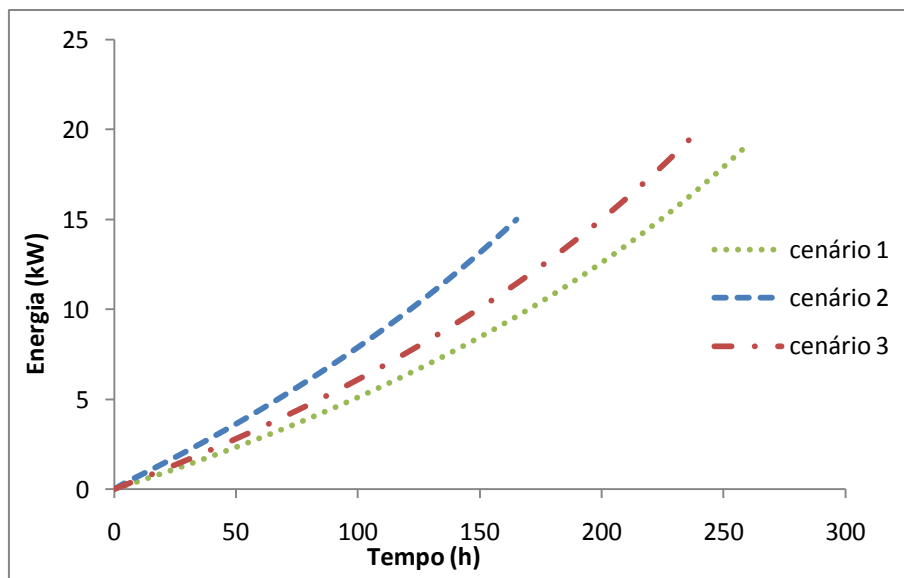


Figura 38. Perfil de energia do caso B.

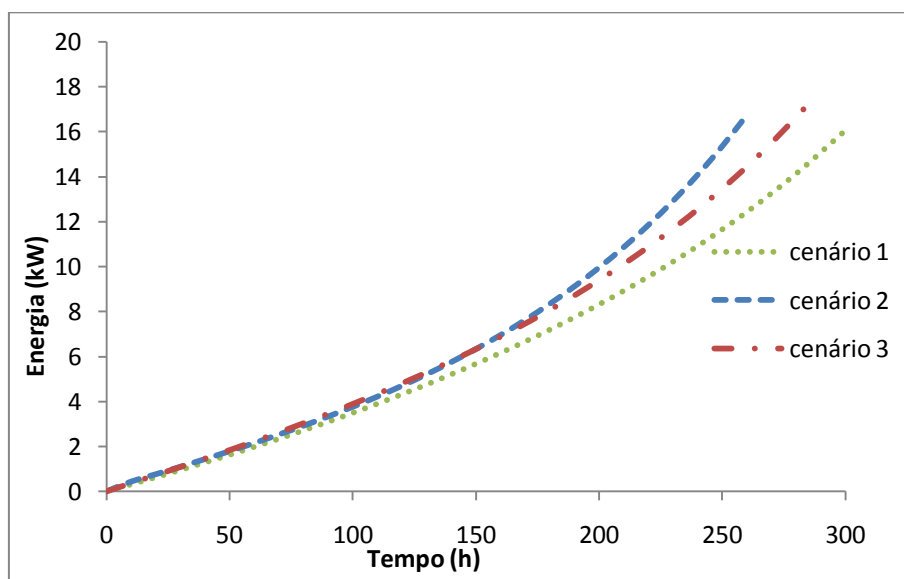


Figura 39. Perfil de energia do caso C.

As curvas correspondentes ao cenário 2 apresentam maior inclinação isto porque é o cenário com temperaturas de alimentação quente iniciais mais elevadas, pelo que implica que a energia no aquecedor necessita de aumentar em menor espaço de tempo, isto porque aumentar a temperatura quando esta já se encontra elevada exige maior energia.

Através das figuras 37, 38 e 39 verifica-se que com o aumento do número de pratos as curvas de cada cenário tendem para estar mais próximas inicialmente (i.e. possuem valores iniciais de energia semelhantes) como se pode reparar no caso C quando comparado com o caso A.

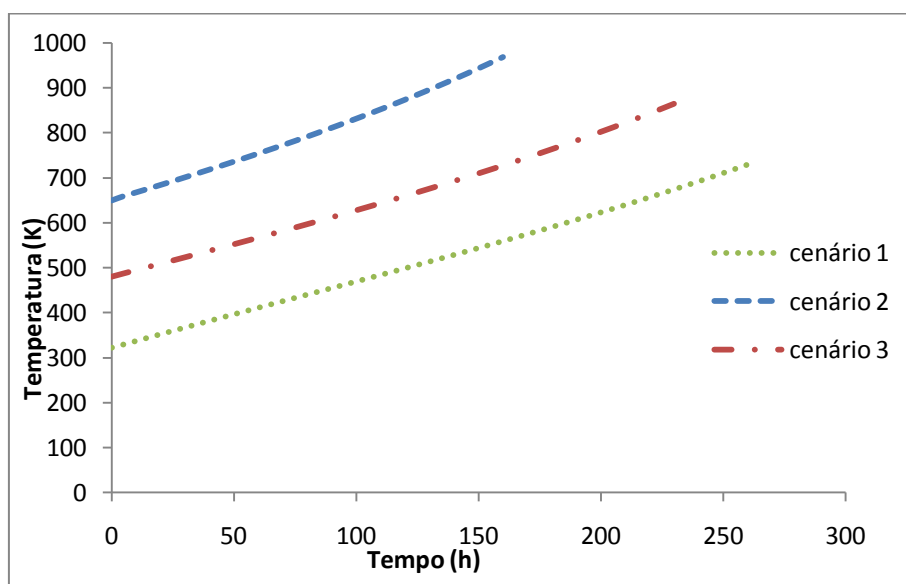


Figura 40. Perfil de temperatura do caso A.

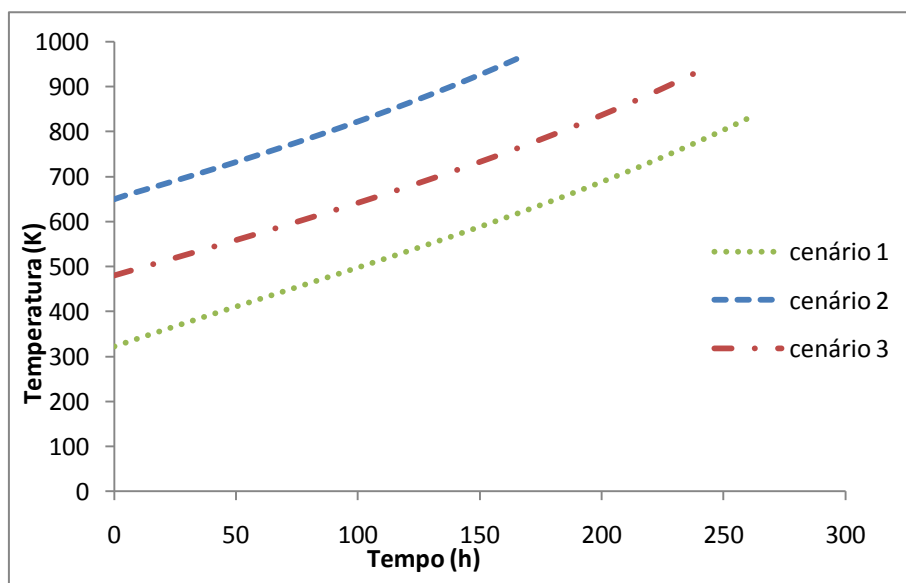


Figura 41. Perfil de temperatura do caso B.

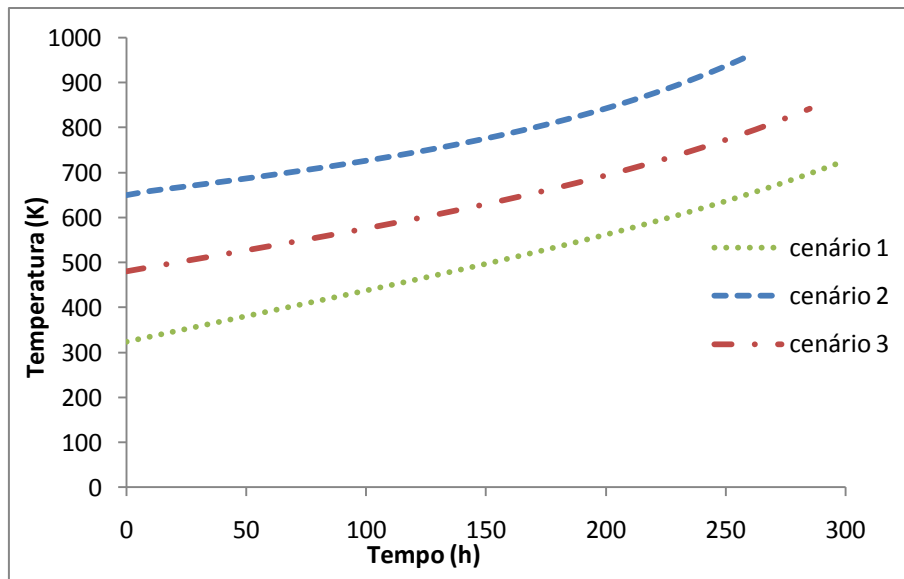


Figura 42. Perfil de temperatura do caso C.

Como se pode observar através das figuras 40, 41 e 42 apenas os cenários 2 alcançaram a temperatura máxima permitida (i.e. 973,15 K ou 700°C). Também se pode verificar quando se compara caso A com o caso C o crescimento das curvas de temperatura são mais acentuadas no caso A do que no caso C, isto porque no caso C as curvas de energia encontram-se mais próximas inicialmente enquanto no caso A os seus valores encontram-se mais espaçados, pelo que uma vez mais pode-se acreditar que o número de pratos influencia este comportamento, não sendo necessário fornecer energia tão rapidamente com um número de pratos maior.

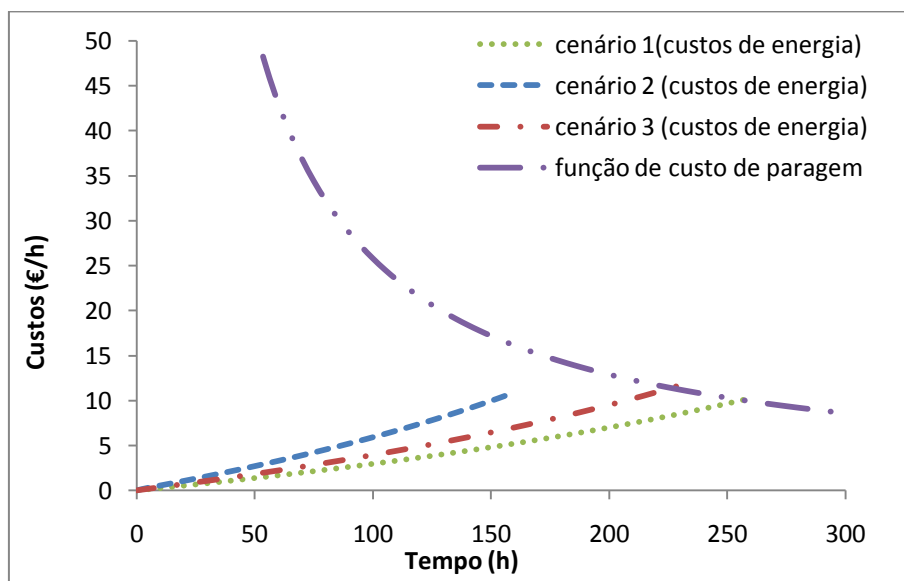


Figura 43. Análise de custos do caso A.

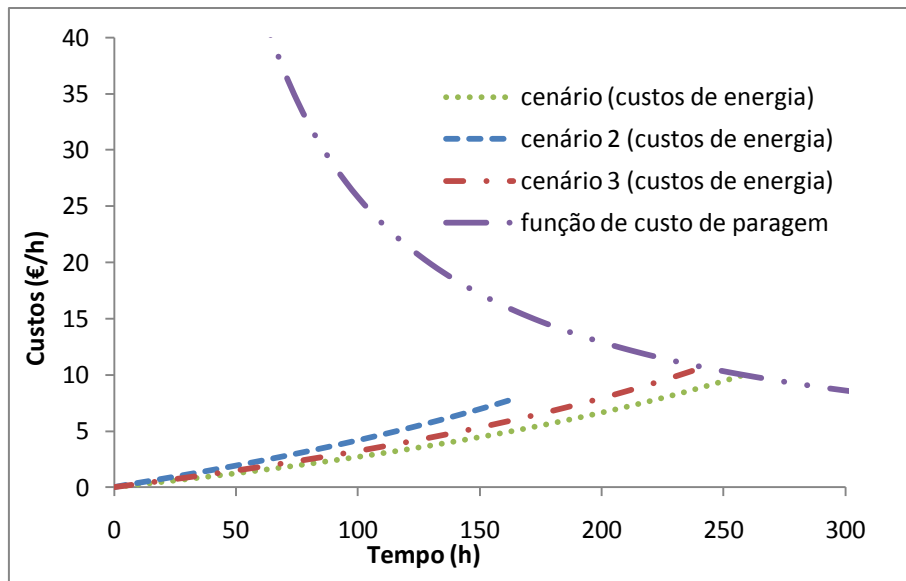


Figura 44. Análise de custos do caso B.

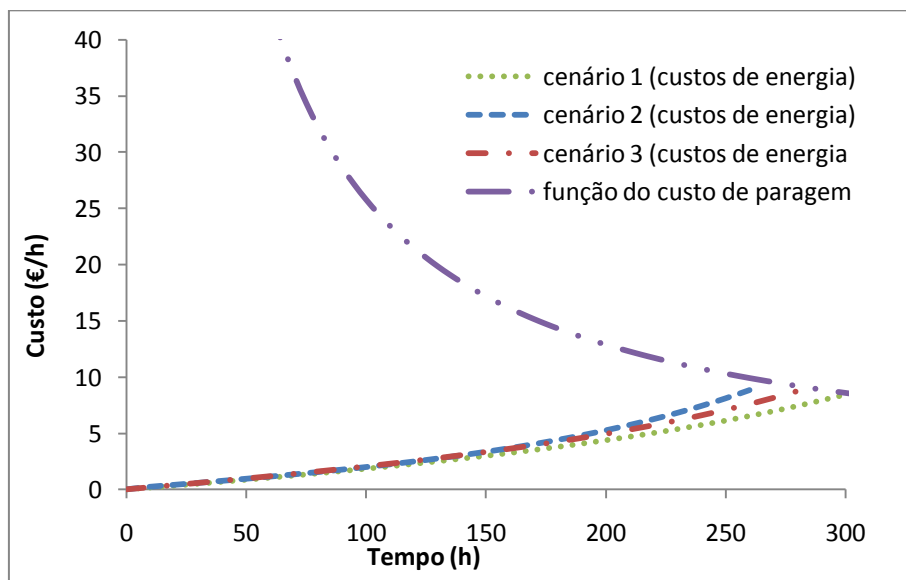


Figura 45. Análise de custos do caso C.

As figuras 43, 44 e 45 demonstram o comportamento dos custos de energia, ao mesmo tempo que se observa nas mesmas figuras a curva correspondente a função do custo de paragem da unidade. Conseguindo-se assim concluir que apenas no cenário 2 de cada caso é que as curvas custo de energia e curva função do custo de paragem não se encontram, isto porque o critério de paragem que surgiu primeiro foi o de temperatura e não da intersecção de curvas de custos. Estas figuras pretendem ajudar a encontrar a zona rentável e a não rentável, sendo a fronteira destas zonas o ponto de intersecção. Assim pode verificar-se que os cenários 1 e 3 apresentam-se sempre na zona rentável, até intersectarem a curva da função do custo de paragem, onde no caso A essa intersecção se verifica mais rápido, enquanto no caso C esse acontecimento demonstra-se mais lento, sendo que o caso B, apresenta-se como um caso intermédio. Assim pode-se constatar que o caso C apresenta uma zona rentável

maior que os restantes, possivelmente porque as suas especificações apresentarem-se mais enquadradas com o controlo usado.

Sabendo que o catalisador apresenta 50% da sua actividade ao fim de 10 dias, e que todos os cenários que intersectaram a curva da função do custo de paragem, intersectam esta ao fim de 200 a 300 horas (ou seja, aproximadamente 8 dias a 12 dias), pode-se afirmar que o controlo torna-se uma alternativa rentável face a desactivação do catalisador.

Na tabela 24 é apresentado o tempo final de simulação de cada cenário de cada caso.

Tabela 24. Tempo final.

Caso cenário	Tempo final (h)
A 1	265
A 2	162
A 3	233
B 1	268
B 2	167
B 3	246
C 1	302
C 2	265
C 3	285

Conclusão

Após os resultados obtidos pode-se constatar que o controlo imposto se encontra bem efectuado, uma vez que consegue manter a pureza inicial, e apesar das restrições implementadas, o aumento de temperatura face ao modelo usado apresenta vantagens em comparação com a desactivação do catalisador. Em todo o caso, este modelo não é exacto, mas sim uma forma de tentar demonstrar que o controlo da temperatura da alimentação (e no fundo a qualidade de alimentação) pode ser uma hipótese ao invés da paragem imediata da coluna e, no fundo, de todo o processo de produção para troca do catalisador.

Como era de esperar os cenários 2 de cada caso foram os que apresentaram menor tempo de simulação, uma vez que possuíam temperaturas de alimentação quentes iniciais elevadas. Apercebeu-se que o número de pratos parece influenciar este controlo uma vez que o caso C (i.e. o caso com maior número de pratos) foi o que obteve maior tempo de simulação com zona rentável.

Verificou-se que a limitação que afecta mais drasticamente esta alternativa, é o facto de para manter pureza atinge-se temperaturas bastante elevadas. Mas aplicando este modelo a um caso real com especificações assim com um maior número de dados, acredita-se que tais temperaturas não serão alcançadas.

Por fim, acabou-se por construir um modelo que oferece uma grande liberdade, permitindo que se possa enquadrar noutros casos de estudo, bastando para isso

alterar algumas das equações. É assim possível torná-lo mais específico e complexo e com isso mais exacto, pelo que conclui que é rentável a utilização de um controlo de temperatura na corrente de alimentação.

Capítulo 7: Conclusão

Conclusões

Na presente dissertação, foram desenvolvidas várias competências, tendo sido abordadas nos capítulos 2 e 3, permitindo ao leitor compreender o “porquê”, assim como o “know how” dos estudos efectuados. Sendo assim possível ao leitor entender certos passos dos casos de estudo relativamente à área de simulação, i.e., compreender como foi implementado, estudado e como se obtiveram os resultados. Assim sendo, durante a implementação dos casos compreendeu-se a sensibilidade que o simulador tinha relativamente ao objectivo da dissertação, nomeadamente em dinâmica, pelo que foi necessário descobrir alternativas de forma a tornar os estudos viáveis. Contudo os primeiros capítulos permitiram concluir e elucidar o leitor que o conjunto de software Aspen Plus/Aspen Dynamics é na verdade um óptimo simulador para estudos referentes a colunas de destilação reactivas, uma vez que os resultados que se obtiveram dos casos exemplo eram praticamente equivalentes aos da sua fonte, mas como se sabe cada caso é um caso, pelo que é sempre necessário inicialmente realizar estudos de sensibilidade.

Nos restantes capítulos, foi possível implementar os casos de estudo onde o objectivo destes era inicialmente verificar os seus resultados, foram criados diferentes cenários para se obter uma vasta diversidade entre eles, conseguindo-se assim uma forma de abranger várias hipóteses.

Com os casos implementados foi possível criar o controlo de temperatura que se pretendia estudar e analisar os resultados do controlo, verificando todos os outros aspectos inerentes, tais como o custo a ele implícito. Além do controlo de temperatura, analisou-se também a qualidade de alimentação com o objectivo de reproduzir os estudos das fontes que foram retirados.

No fim de todo o procedimento e trabalho realizado no âmbito do objectivo da presente dissertação, conseguiu perceber-se que ao aumentar a temperatura, ou por outras palavras, alterar a qualidade de alimentação, é possível aumentar a pureza (como se verificou noutros estudos), pelo que com esse conhecimento é possível manter a pureza face á desactivação do catalisador. Contudo o presente trabalho permitiu perceber que implementar o controlo na temperatura para este garantir a pureza pretendida, não só é muito rentável comparativamente à paragem do processo para troca de catalisador, como também operar com um número de pratos maior permite também obter-se um maior tempo de simulação e com isso um maior tempo em que o controlo apresenta-se como alternativa rentável.

Contudo, também se concluiu que todos estes estudos são baseados num modelo criado, modelo este que pode ser facilmente adaptado a qualquer caso, mesmo que este não use a mesma reacção aqui estudada. Como é óbvio qualquer adaptação exige maior rigor e exactidão podendo mesmo incluir melhores equações para a desactivação do catalisador, ou melhores percepções de custos para os

tempos de paragem do processo, não tendo sido possível usar nesta dissertação, porque o objectivo era construir um modelo que fosse adaptável, usar equações mais exactas originava conclusões mais orientadas para determinados casos, tornando o modelo menos adaptável, logo menos abrangente. Em todo o caso, o modelo segue uma perspectiva satisfatória que permite demonstrar que o controlo é vantajoso a nível de custos.

Perspectivas para trabalho futuro

Como é óbvio qualquer trabalho científico não se deve considerar terminado, pelo que se gostaria de deixar como ultimas palavras o que se poderá realizar no âmbito desta área.

Apesar de se terem realizado estudos ao nível da alimentação fria, esta não foi totalmente explorada, assim como uma análise de intervalos entre as temperaturas de alimentações. Um estudo nesta área poderá ser vantajoso, pois poderá diminuir os custos do controlo das temperaturas de alimentação. Além da alimentação fria e intervalo de temperaturas, outras formas de evitar a paragem da coluna para troca de catalisador podem ser exploradas, conseguindo com isso otimizar cada vez mais as colunas de destilação reactivas a nível de custos, aliciando cada vez mais o uso desta tecnologia. Um dos estudos possíveis é o estudo ao nível do controlo de temperatura prato a prato, usando resistências nos pratos para aquecimento, o que poderá parecer mais dispendioso, mas a sua optimização e estudo poderá demonstrar ser mais eficaz que o controlo ao nível da temperatura de alimentação.

Relativamente ao software também se aconselha a testar uma vez mais o software HYSYS, uma vez que este demonstrou insucesso, mas no futuro poderá possuir melhores ferramentas quanto às destilações reactivas, permitindo assim posteriores estudos e mais aprofundados.

Referências bibliográficas

- Al-Arfaj, M.A. e W.L. Luyben (2002), Design and Control of an Olefin Metathesis Reactive Distillation Column. *Chemical Engineering Science*, 57, 715-733.
- Alexandre, D. C. Júlio (2008). Comparação de simuladores de processo: Aspen vs. HYSYS. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, IST.
- Almeida-Rivera, C.P., P.L.J. Swinkels, e J. Grievink (2004), Designing reactive distillation processes: present and future. *Computers & Chemical Engineering*, 28, 1997-2020.
- Araki, M. (sem data). PID CONTROL, CONTROL SYSTEMS, ROBOTICS, AND AUTOMATION – Vol. II.
- B. Wayne Bequette (2003). *Process Control: Modeling, Design, and Simulation*, Prentice Hall, PTR.
- Backhaus, A.A. (1921). Continuous processes for the manufacture of esters. US patent 1400849.
- Backhaus, A.A. (1922). Apparatus for producing high grade esters. US patent 1403224.
- Backhaus, A.A. (1923a). Process for producing high grade esters. US patent 1454462.
- Backhaus, A.A. (1923b). Process for esterification. US patent 1454463.
- Bennett Stuart (1993). *A history of control engineering, 1939-1955*, pp. 48.
- Bravo, J. L., Pyhalathi, A., & Jaervelin, H. (1993). Investigations in a catalytic distillation pilot plant: Vapor/ liquid equilibrium, kinetics and mass transfer issues. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32, 2220-2225.
- Chen, F.R., R.S. Huss, M.F. Doherty, e M.F. Malone (2000), Simulation of kinetic effects in reactive distillation. *Computers and Chemical Engineering* 24, 2457–2472.
- Doherty, M. F., & Buzad, G. (1992). Reactive distillation by design. *Chemical Engineering Research and Design, Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part A*, 70, 448-458.
- Doherty, M.F. e G. Buzad (1992), *Reactive Distillation by Design*. *Chemical Engineering Research & Design*, 70, 448-458.
- Filipe, Rui M. (2009). *Synthesis and Design of Reactive Distillation Systems*, Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, IST.
- Filipe, Rui M., H.A. Matos, e A.Q. Novais (2009), Catalyst deactivation in reactive distillation. *Computer-Aided Chemical Engineering*, 27: 831-836.
- Filipe, Rui M., H.A. Matos, e A.Q. Novais (2011), A strategy to extend reactive distillation column performance under catalyst deactivation. Elsevier B.V.

- Filipe, Rui M., S. Hauan, H.A. Matos, e A.Q. Novais (2008a), A sensitivity analysis on optimal solutions obtained for a reactive distillation column. *Computer-Aided Chemical Engineering*, 25: 211-216.
- Filipe, Rui M., S. Turnberg, S. Hauan, H.A. Matos, e A.Q. Novais (2008b), Multiobjective Design of Reactive Distillation with Feasible Regions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 7284-7293.
- Gangadwala, J., G. Radulescu, A. Kienle, e K. Sundmacher (2007), Computer aided design of reactive distillation processes for the treatment of waste waters polluted with acetic acid. *Computers & Chemical Engineering*, 31, 1535-1547.
- Harmsen, G.J. (2007), Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification: A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. *Chemical Engineering and Processing*, 46, 774-780.
- Harmsen, G.J. and L.A. Chewter (1999), Industrial applications of multi-functional, multi-phase reactors. *Chemical Engineering Science*, 54, 1541-1545.
- Hiwale, R.S., N.V. Bhate, Y.S. Mahajan, e S.M. Mahajani (2004), Industrial Applications of Reactive Distillation: Recent Trends. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2: R1. Available at: <http://www.bepress.com/ijcre/vol2/R1>
- Hoffmaster, W.R. e S. Hauan (2006), Using feasible regions to design and optimize reactive distillation columns with ideal VLE. *AIChE Journal*, 52, 1744-1753.
- Luyben, W.L. (2002). *Plantwide Dynamic Simulators in Chemical Processing and Control*, Marcel Dekker, Inc.
- Luyben, W.L. (2006). *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation*, John Wiley & Sons, Inc.
- Luyben, W.L. e C.C. Yu (2008). *Reactive Distillation Design and Control*, John Wiley & Sons, Inc.
- Malone, M.F. e M.F. Doherty (2000), Reactive Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 3953-3957.
- Mohl, K. D., Kienle, A., Gilles, E. D., Rapmund, P., Sundmacher, K., & Hoffmann, U. (1999). Steady-state multiplicities in reactive distillation columns for the production of fuel ethers MTBE and TAME: Theoretical analysis and experimental verification. *Chemical Engineering Science*, 54, 1029-1043.
- Okasinski, M.J. e M.F. Doherty (1998), Design Method for Kinetically Controlled, Staged Reactive Distillation Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 2821-2834.
- Quanquan Lin, Gongxun Liu, Kejin Huang, Shaofeng Wang e Haisheng Chen (2011), Balancing design and control of an olefin metathesis reactive distillation column through reactive section distribution. *Chemical Engineering Science* 66, 3049–3055.
- Rascol, E., Meyer, M., Le Lann, J. M., & Prevost, M. (1998). Numerical problems encountered in the simulation of reactive absorption: DAE index reduction and consistent initialization. *Computers and Chemical Engineering*, 22, S929-S932.
- Roat, S. D., Downs, J. J., Vogel, E. F., & Doss, J. E. (1986). The integration of rigorous dynamic modeling and control system synthesis for distillation columns: An industrial

- approach. In M. Morari, & T. J. McAvoy, Chemical process control-CPC III. New York: Elsevier.
- S.J. Wang, D.S.H. Wong, E.K. Lee, 2003, Control of a reactive distillation column in the kinetic regime for the synthesis of n-butyl acetate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 5182-5194.
- Schoenmakers, H.G. e B. Bessling (2003), Reactive and Catalytic Distillation From an Industrial Perspective. *Chemical Engineering and Processing*, 42, 145-155.
- Sharma, M.M. e S.M. Mahajani (2003), Industrial applications of reactive distillation.in: K. Sundmacher and A. Kienle. Germany, Wiley VCH: 1-29.
- Siirola, J.J. (1995). An industrial perspective on process synthesis. *AIChE Symposium Series N° 304, Vol. 91* (pp. 222-233).
- Spes, H. (1966), Katalytische Reaktionen in Ionenaustauscherkolonnen unter Verschiebung des chemische Gleichgewichts. *Chemiker Atg/Chemische Apparatur*, 90, 443-446.
- Stankiewicz, A. (2003), Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chemical Engineering and Processing*, 42, 137-144.
- Stichlmair, J. e T. Frey (1999), Reactive Distillation Processes. *Chemical Engineering & Technology*, 22, 95-103.
- Sundmacher, K. e A. Kienle, Eds. (2003). *Reactive Distillation. Status and Future Directions.*, Wiley-VCH.
- Taylor, R. e R. Krishna (2000), Modelling Reactive Distillation. *Chemical Engineering Science*, 55, 5183-5229.
- Thery, R., X.M. Meyer, e X. Joulia (2005), Analysis of the feasibility, synthesis and conception of processes of reactive distillation: State of the art and critical analysis. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 83, 242-266.
- Towler, G. P., e Frey, S. J. (2000). Reactive distillation. In S. Kulprathipanja, *Reactive separation processes*. Philadelphia: Taylor e Francis (Chapter 2).