



Ana Rita Vidigal Paulo

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Simulação da secção de Recuperação de Solvente do Processo de Produção do PEAD

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng. Carlos Colaço, Repsol Polímeros

Co-orientador: Mário Eusébio, Professor Universitário, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Isabel Maria Rola Coelho, FCT/UNL

Arguentes: Prof. Pedro Simões, FCT/UNL

Vogal: Eng. Carlos Colaço, Repsol Polímeros



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2014

Simulação da secção de Recuperação de Solvente do Processo de Produção do PEAD

Copyright © Ana Rita Vidigal Paulo, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

“Ninguém escapa ao sonho de voar, de ultrapassar os limites do espaço onde nasceu, de ver novos lugares e novas gentes. Mas saber ver em cada coisa, em cada pessoa, aquele algo que a define como especial, um objecto singular, um amigo, é fundamental. Navegar é preciso, reconhecer o valor das coisas e das pessoas, é mais preciso ainda.”

Antoine de Saint-Exupery

Agradecimentos

Gostaria de agradecer às instituições e às pessoas que tive o privilégio de conhecer e/ou trabalhar e cujo conhecimento e incentivo em muito contribuíram para a elaboração desta dissertação.

À Repsol Polímeros pela oportunidade de realizar este trabalho académico através de um estágio curricular na área das poliolefinas do complexo petroquímico de Sines, que contribuiu bastante para o meu crescimento profissional.

Ao Eng. Carlos Colaço pela orientação, tempo despendido, opiniões e críticas durante todo o período de seis meses e pela informação facultada, essencial ao desenvolvimento deste trabalho.

À equipa dos processos pela forma como me integraram e pela total colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que foram surgindo.

A todo o grupo das poliolefinas por me terem recebido tão bem e pela disponibilidade, em particular ao Eng. Marco Cipriano pela disponibilidade de me mostrar a fábrica de produção de polietileno de alta densidade. Aos operadores do PEAD pela amabilidade que demonstraram em responder a todas as questões.

À Faculdade de Ciências e Tecnologias e respectivo corpo docente, por ter contribuído na expansão do meu conhecimento científico e por me ter proporcionado uma formação exemplar em Engenharia Química e Bioquímica.

Ao meu co-orientador, Prof. Mário Eusébio pela sua disponibilidade, conhecimento transmitido e interesse no trabalho desenvolvido nesta dissertação.

Aos meus colegas e amigos, pelas longas horas de estudo, por todo o carinho, apoio e motivação que me deram nas alturas mais difíceis. Espero algum dia poder retribuir a vossa amizade.

Para finalizar, agradeço ao meu namorado, Helder Filipe, que me acompanhou durante todos o meu percurso académico, pela companhia e apoio emocional, e à minha família, em especial aos meus pais, Luís e Liliana Paulo, pelo privilégio que deram em fazer um curso superior, pelos valores transmitidos e pelo orgulho no meu percurso até aqui. É a eles que dedico este trabalho.

Muito Obrigada a Todos!

Resumo

A presente dissertação foi realizada no âmbito de um estágio curricular no complexo petroquímico da Repsol Polímeros em Sines e teve como objectivo implementar uma simulação da secção de recuperação de solvente da unidade de produção de PEAD.

A simulação foi realizada através do *software Aspen Hysys (v. 7.3)* e posteriormente validada, onde se verificou uma boa correspondência entre o comportamento simulado e o do processo industrial.

Após validação, com o intuito de analisar a resposta do sistema a alterações processuais, foram elaborados dois casos de estudo: Alteração do comonomero para 1-hexeno e substituição do n-hexano para n-pentano como solvente.

No primeiro caso de estudo foram encontrados problemas na purificação do solvente. A separação da mistura n-hexano/1-hexeno foi estudada por destilação convencional e extractiva (com adição de n-metil-2-pirrolidona). Por destilação convencional não foi possível separar completamente os dois compostos, mas foi conseguida a condição mínima requerida pelas limitações do processo, de um caudal de 10 ton/h de hexano na corrente de topo, juntamente com os 700 kg/h de comonomero, com uma coluna a operar a 110 kPa, com 130 pratos e cuja alimentação entrava no 5º andar. A destilação extractiva revelou-se o método mais eficaz, conseguindo-se separar completamente as duas espécies através de uma coluna de destilação com 10 pratos a 110 kPa com a alimentação e solvente a entrar respectivamente no 4º e 5º andar. Para remoção do agente extractivo, cada uma das correntes sofre outra destilação.

No segundo caso de estudo verificou-se que a secção simulada com pentano apresenta temperaturas de operação inferiores, o que por um lado vai diminuir o consumo de vapor de média e de alta pressão, mas por outro aumenta a 47992% a utilização de brine. Desta forma, atendendo ao custo elevado desta utilidade, a substituição não apresenta clara vantagem energética ao processo.

Palavras-chave: Simulação, *Hysys*, PEAD, Destilação Extractiva

Abstract

The present dissertation was accomplished during a curricular internship carried out in the Repsol Polímeros Petrochemical Complex at Sines and aimed to implement a simulation of the Solvent Recovery section of the HDPE production plant.

The simulation was performed using Aspen Hysys (v. 7.3) software and subsequently subjected to a validation, in which there was a good correspondence between the simulated and the industrial process behaviour.

After validation, in order to analyse the system response to process changes, two case studies were developed: Alteration of the co-monomer using 1-hexene and replacement of n-hexane by n-pentane as solvent.

In the first case study, problems in the purification of solvent were found. The separation of the mixture of n-hexane / 1-hexene was studied by conventional and extractive distillation (added N-methyl-2-pyrrolidone). By conventional distillation it was not possible to completely separate the two compounds, but was achieved the minimum condition required by the limitations of the process, a flow rate of 10 ton/h of hexane in the overhead stream along with 700 kg/h of co-monomer with a column operating at 110 kPa, with 130 plates and feeded at the 5th plate. The extractive distillation proved to be the most effective method, managing to completely separate the two species through a distillation column with 10 plates, at 110 kPa pressure and with the feeder and solvent entering on the 4th and 5th plate respectively. To remove the extractive agent, each of the other current undergoes another distillation.

In the second case study it was found that the simulated section with pentane presents lower operating temperatures, which by one side decreases medium and high pressure steam consumption but by other increases 47992% the brine use. Thus, given the high cost of this utility, the substitution has no clear energy advantage to the process.

Keywords: Simulation, *Hysys*, HDPE, Extractive Distillation

Índice

AGRADECIMENTOS.....	VII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT	XI
ÍNDICE DE TABELAS.....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 MOTIVAÇÃO	1
1.2 REPSOL POLÍMEROS	3
1.2.1 Steam Cracker.....	3
1.2.2 Fábrica de Butadieno.....	4
1.2.3 Fábrica MTBE/ETBE	4
1.2.4 Fábrica do PEBD	4
1.2.5 Fábrica do PEAD	5
1.3 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE	5
1.4 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PEAD.....	10
1.5 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE SLURRY	14
1.5.1 Recuperação de Solvente	15
1.5.2 Utilidades	18
1.6 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS.....	19
1.7 DESTILAÇÃO.....	21
1.7.1 Destilação Extractiva	22
1.8 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....	25
1.9 MODELOS TERMODINÂMICOS.....	28
1.9.1 Peng Robinson	28
1.9.2 Van Laar	29
1.9.3 Wilson	29
1.9.4 NRTL	30
2. IMPLEMENTAÇÃO DA SIMULAÇÃO DA SECÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE	33
2.1 ESCOLHA DO SOFTWARE DE SIMULAÇÃO.....	33
2.2 CRIAÇÃO DE UM COMPONENTE HIPOTÉTICO	33
2.3 ESCOLHA DO PACOTE DE PROPRIEDADES.....	37

2.4	CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DO PROCESSO	37
2.4.1	Operações Unitárias	38
2.4.2	Operações Lógicas	43
2.5	DEFINIÇÃO DAS UTILIDADES.....	44
2.6	CASOS DE ESTUDO	46
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1	SIMULAÇÃO DA SECÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE	48
3.1.1	Simulação Completa.....	48
3.1.2	Simulação	53
3.2	VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO	58
3.2.1	Colunas.....	58
3.2.2	Balões	62
3.2.3	Permutadores	65
3.2.4	Bombas.....	66
3.3	CASOS DE ESTUDO	67
3.3.1	Substituição do Comonomero	67
3.3.2	Substituição do Solvente	89
4.	CONCLUSÃO	99
5.	TRABALHOS FUTUROS	101
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
7.	ANEXOS	107
7.1	ANEXO A – PROGRAMAS DE SIMULAÇÃO	107
7.2	ANEXO B – APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE DESTILAÇÃO EXTRACTIVA	108
7.3	ANEXO C – EXTRAPOLAÇÃO DE PROPRIEDADES DO BP	109
7.4	ANEXO D – ESPECIFICAÇÕES DE DESIGN DAS COLUNAS	113
7.5	ANEXO E – EFEITO DO NÚMERO DE PRATOS.....	114
7.6	ANEXO F – EFEITO DA PRESSÃO	116
7.7	ANEXO G – EFEITO DA TEMPERATURA	117
7.8	ANEXO H – EFEITO DO PRATO DE ALIMENTAÇÃO (A).....	118
7.9	ANEXO I – EFEITO DO PRATO DE ALIMENTAÇÃO (B)	119
7.10	ANEXO J – PARÂMETROS BINÁRIOS.....	120
7.11	ANEXO K – EFEITO DA TEMPERATURA	122
7.12	ANEXO L – COLUNA DE PURIFICAÇÃO	124

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Propriedades do Polietileno de Alta Densidade	9
Tabela 1.2: Características dos três tipos de tecnologia de Produção de PEAD	13
Tabela 1.3: Equações dos modelos de actividade Van Laar, Wilson e NRTL.....	31
Tabela 2.1: Extrapolação das propriedades do componente hipotético – Anexo C	35
Tabela 3.1: Balanço Mássico ao Hexano obtido pelo <i>Hysys</i>	53
Tabela 3.2: Balanço Mássico Global obtido pelo <i>Hysys</i>	54
Tabela 3.3: Balanço Energético Global obtido pelo <i>Hysys</i>	55
Tabela 3.4: Consumo de Utilidades da secção 70 obtido pelo <i>Hysys</i>	56
Tabela 3.5: Comparação entre os valores do PFD e os calculados pelo <i>Hysys</i> para a T-7003	59
Tabela 3.6: Comparação entre os valores do PFD e os calculados pelo <i>Hysys</i> para a T-7004	61
Tabela 3.7: Balanço Mássico para o D-7006	63
Tabela 3.8: Comparação entre os valores das Folhas de Especificação e os Valores Simulados	65
Tabela 3.9: Comparação entre os valores das Folhas de Especificação e os Valores Simulados	67
Tabela 3.10: Composição da corrente de alimentação da Coluna de Destilação	69
Tabela 3.11: Comparação dos parâmetros Simulados e resultados obtidos nos dois casos estudado	78
Tabela 3.12: Modelos Termodinâmicos que melhor se ajustam às misturas binárias	80
Tabela 3.13: Selectividade do 1-hexeno/n-hexano a 60°C para diferentes concentrações de NMP (fase líquida com concentrações de $x_{n\text{-hexano}}=0.2727$ e $x_{1\text{-hexeno}}=0.7273$)	82
Tabela 3.14: Efeito da Razão de refluxo na recuperação do 1-hexeno na coluna de destilação simples	85
Tabela 3.15: Condições e Caudais das correntes da destilação extractiva	88
Tabela 3.16: Efeito do prato de alimentação de NMP na coluna de destilação extractiva no caudal de NMP na corrente de topo	88
Tabela 3.17: Propriedades Base do n-Hexano e do n-Pentano (<i>Hysys</i>).....	90
Tabela 3.18: Comparação entre Parâmetros da Coluna T-7003 para n-Hexano ou n-Pentano <i>obtidos em Hysys</i>	92
Tabela 3.19: Comparação entre Parâmetros da Coluna T-7004 para n-Hexano ou n-Pentano <i>obtidos em Hysys</i>	93
Tabela 3.20: Comparação entre as temperaturas de entrada e saída nos permutadores para o n-Hexano ou n-Pentano <i>obtidas em Hysys</i>	94
Tabela 3.21: Consumo de Utilidades da secção 70 com n-pentano obtido pelo <i>Hysys</i>	95

Tabela 3.22: Comparação entre o consumo de Utilidades com Hexano e com Pentano	96
Tabela 3.23: Balanço Mássico Global com n-pentano obtido pelo <i>Hysys</i>	96
Tabela 3.24: Balanço Mássico ao n-pentano obtido pelo <i>Hysys</i>	97
Tabela 3.25: Balanço Energético Global com n-pentano obtido pelo <i>Hysys</i>	98
Tabela 7.1: Principais Programas de Simulação e respectivas características	107
Tabela 7.2: Aplicações Industriais respectivo solvente e processo de Destilação Extractiva	108
Tabela 7.3: Efeito do número de pratos da coluna de alimentação na eficiência de separação.....	114
Tabela 7.4: Efeito da Pressão da Coluna de Destilação na sua eficiência.....	116
Tabela 7.5: Efeito da temperatura de entrada da Coluna de Destilação na sua eficiência	117
Tabela 7.6: Efeito do prato de alimentação (1-97) da Coluna de Destilação na sua eficiência para o caso A.....	118
Tabela 7.7: Efeito do prato de alimentação (1-60) da Coluna de Destilação na sua eficiência, para o caso B.....	119
Tabela 7.8: Parâmetros Binários da mistura 1-hexeno/n-hexano.....	120
Tabela 7.9: Parâmetros Binários da mistura NMP/1-hexeno.....	121
Tabela 7.10: Efeito da diminuição da temperatura da alimentação na recuperação de 1-hexeno e no fluxo de calor do arrefecedor.....	122

Índice de Figuras

Figura 1.1: Actividades da Repsol no Mundo.....	3
Figura 1.2: Estrutura das cadeias do polietileno de baixa e alta densidade	5
Figura 1.3: Síntese de polietileno	6
Figura 1.4: Diagrama do Processo de Produção de PEAD de Ziegler-Natta	8
Figura 1.5: Diagrama do Processo de Produção de PEAD de Phillips.....	8
Figura 1.6: Diagrama Simplificado do Processo de Solução.....	11
Figura 1.7: Diagrama simplificado do Processo Slurry com reactor Loop da ChevronPhillips	11
Figura 1.8: Diagrama Simplificado do Processo de Slurry com reactores CSTR.....	12
Figura 1.9: Diagrama Simplificado do Processo de fase gasosa (zona de reacção)	13
Figura 1.10: Diagrama de Blocos do Processo de Produção do PEAD por secções da unidade	14
Figura 1.11: Diagrama simplificado da secção de Recuperação de Solvente.....	16
Figura 1.12: Esquema de uma Coluna de Destilação.....	21
Figura 1.13: Separação de uma mistura A/B por destilação extractiva – adaptado de.....	23
Figura 1.14: Comparação entre selectividades com os mesmos custos de operação.....	24
Figura 1.15: Efeito da volatilidade relativa na concentração do componente mais volátil na fase vapor	26
Figura 2.1: Criação do componente hipotético.....	34
Figura 2.2: Caracterização do Componente Hipotético	36
Figura 2.3: Lista de Componentes da Simulação	36
Figura 2.4: Escolha do Pacote de Propriedades no simulador	37
Figura 2.5: Ambiente de Trabalho do PFD do <i>Hysys</i>	38
Figura 2.6: Simulação de uma coluna de Destilação em <i>Hysys</i> e configuração final.....	39
Figura 2.7: Adicionar uma utilidade de dimensionamento de pratos no PFD	40
Figura 2.8: Simulação de Balões de Separação em <i>Hysys</i>	40
Figura 2.9: Parâmetros de Design de um balão de separação no <i>Hysys</i>	41
Figura 2.10: Dimensionamento de Vasos (D-7003) através das utilidades em <i>Hysys</i>	41
Figura 2.11: Dimensionamento de Vasos (D-7003) através do Rating em <i>Hysys</i>	42
Figura 2.12: Simulação de Permutadores em <i>Hysys</i>	42
Figura 2.13: Simulação de uma bomba no <i>Hysys</i>	43

Figura 2.14: Simulação da operação em <i>Hysys</i> e configuração final	44
Figura 2.15: Especificar o tipo de utilidade de uma corrente de energia (ex.: vapor de média pressão)	44
Figura 2.16: Acedência à tabela de Utilidades do <i>Hysys</i>	45
Figura 2.17: Tabela de Utilidades existente no <i>Hysys</i>	45
Figura 2.18: Tabela de Utilidades do <i>Hysys</i> para a simulação da secção de recuperação de solvente	46
Figura 3.1: Esquema simplificado da secção de recuperação de solvente	47
Figura 3.2: Diagrama da Simulação da zona de Armazenamento de Hexano de Alimentação da Secção 70.....	49
Figura 3.3: Diagrama da Simulação da zona de Separação de Baixo Polímero da Secção 70.....	50
Figura 3.4: Diagrama da Simulação da zona de Desidratação de Solvente da Secção 70	51
Figura 3.5: Diagrama da Simulação da zona de Armazenamento e Distribuição de Solvente da Unidade 70	52
Figura 3.6: Alteração da sensibilidade nos Reciclos da simulação	54
Figura 3.7: Diagrama da Simulação simplificada da Unidade 70	57
Figura 3.8: Template de <i>Design</i> da Coluna T-7003 no <i>Hysys</i>	58
Figura 3.9: Especificações de Convergência da Coluna T-7003.....	58
Figura 3.10: Template de <i>Design</i> da Coluna T-7004 no <i>Hysys</i>	60
Figura 3.11: Especificações de Convergência da Coluna T-7004	60
Figura 3.12: Composição das corrente de alimentação (736*), corrente de topo (738) e corrente de fundo (739) do Balão D-7003	62
Figura 3.13: Template de correntes do Balão D-7006 no <i>Hysys</i>	63
Figura 3.14: Template de correntes do Secador D-7008A/B no <i>Hysys</i>	64
Figura 3.15: <i>Splits</i> introduzidos no <i>Hysys</i> para o D-7008A/B	64
Figura 3.16 : Comparação de Simulação com e sem balão flash no E-7008.....	66
Figura 3.17: Esquema do sistema de Destilação Simples	70
Figura 3.18: Template de <i>Design</i> da Coluna de Destilação Simples no <i>Hysys</i>	70
Figura 3.19: Especificações de Convergência da Coluna de Destilação Simples	71
Figura 3.20: Esquema do sistema de Destilação Simples com arrefecedor	72
Figura 3.21: Esquema do sistema de Destilação Extractiva	79
Figura 3.22: Escolha do Pacote de propriedades para a coluna extractiva.....	81
Figura 3.23: Coeficientes binários determinados pela base de dados do <i>Hysys</i>	81

Figura 3.24: Coeficientes binários introduzidos no <i>Hysys</i>	81
Figura 3.25: Template de <i>Design</i> das duas colunas de destilação da Unidade Extractiva	82
Figura 3.26: Especificações de convergência da coluna de destilação extractiva	83
Figura 3.27: Especificações de convergência da coluna de destilação simples	83
Figura 3.28: Diagrama da unidade de Destilação Extractiva	84
Figura 3.29: Diagrama da unidade de Destilação Extractiva com arrefecedor.....	85
Figura 3.30: Especificações de convergência da coluna de destilação simples com arrefecedor	87
Figura 3.31: Diagrama da unidade de Destilação Extractiva com purificação do hexano (coluna Anexo L).....	89
Figura 3.32: Substituição do Solvente na lista de componentes do <i>Hysys</i>	90
Figura 3.33: Especificações de Convergência da Coluna T-7003 com n-pentano	91
Figura 3.34: Dimensionamento da Coluna T-7004 em <i>Hysys</i>	94
Figura 7.1: Especificações de Design do Dimensionamento da Coluna T-7003.....	113
Figura 7.2: Especificações de Design do Dimensionamento da Coluna T-7004.....	113
Figura 7.3: Template de <i>Design</i> da coluna de purificação de Hexano	124
Figura 7.4: Especificações de convergência da coluna de purificação de hexano.....	124

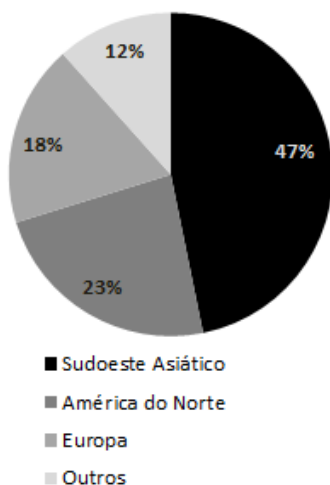


Introdução

1.1 Motivação

O polietileno de alta densidade é um dos plásticos mais utilizados globalmente (Gráfico 1.1), ocupando, em 2010, o terceiro lugar com cerca de 32,3 milhões de toneladas consumidas, logo após do polipropileno (PP) e do policloreto de vinilo (PVC) [1]. Este consumo é reflexo da grande aplicabilidade deste material em sectores industriais como a construção, o empacotamento e o sector automóvel. A China é um dos principais responsáveis pela actual procura de PEAD, consumindo cerca de 28% entre os 47% apresentados, no Gráfico 1.1, pelo sudeste asiático. Países como o mencionado, o Brasil e a Índia, em pleno estado de desenvolvimento, têm apresentado um consumo crescente de polietileno de alta densidade, justificando o aumento de consumo de 15,5 milhões de toneladas em 2000 para os 32,3 milhões de toneladas (já referidos acima) em 2010, correspondendo a um aumento anual de 7,5%. Segundo projecções elaboradas para o período de 2009-2017 este aumento vai continuar de forma aproximada (7,3%) [2].

Principais Países Consumidores (2009)



Consumo Global de Plásticos (2010)

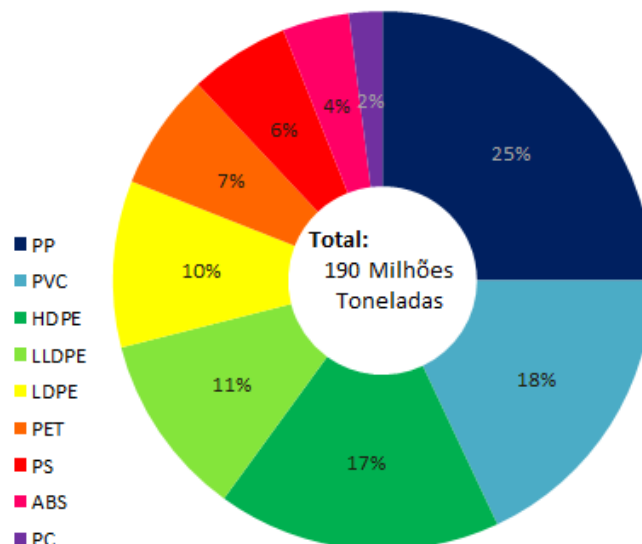


Gráfico 1.1: Consumo Global de Plásticos [1] e Principais países consumidores de PEAD [2]

De forma a satisfazer as recentes necessidades do mercado, a capacidade de produção de PEAD tem vindo a aumentar através da construção de novas fábricas ou pela expansão (revamping) de unidades já existentes.

Devido à sua economia de escala, o mercado de produção de polietileno é bastante competitivo. De acordo com a definição, à medida que o nível de produção das unidades aumenta, o custo médio de produção vai diminuindo, o que rentabiliza o processo e garante uma melhor margem lucrativa [3].

Para fazer frente às fábricas com grande capacidade, que produzem PEAD mais barato, as pequenas empresas de produção necessitam de estudar o processo que utilizam, otimizando-o ao máximo. Uma das formas de diminuir o custo de produção é através da escolha dos compostos que intervêm no processo. A possibilidade de diversificar o solvente que se utiliza na unidade, permite resistir às flutuações de preço que estes compostos normalmente apresentam consoante diversos factores, entre eles a procura. Outra forma de tornar o negócio mais competitivo é tirar vantagem da margem de manobra e capacidade de resposta que equipamentos de menores dimensões possuem e especializar o produto final, ou seja, produzir diferentes graus de polímero, com diferentes propriedades químicas e mecânicas que podem ser utilizados em diferentes sectores. Um exemplo recente deste tipo de especialização é o SABIC HDPE PCG4906, desenvolvido em 2012, que permitiu a expansão das aplicações de polietileno de alta densidade na área da medicina [4]. Um meio de alterar as propriedades finais de um polímero é através da utilização de diferentes tipos de comonomeros.

Neste contexto, como na maioria dos casos não é economicamente viável nem seguro parar o processo de forma a testar as várias alterações nas condições de operação que podem apresentar melhorias na eficiência, a modelação e a simulação de processos assistida por computador, pode contribuir como uma ferramenta de gestão de forma decisiva, auxiliando na determinação das melhores condições de processamento e de projecto e visando a redução de custos em empresas já instaladas.

O tema desta dissertação surgiu da necessidade que a Repsol Polímeros tem em analisar o comportamento da unidade de produção de PEAD, consoante alterações no processo que possam resultar na diminuição do custo de produção.

Desta forma foi implementada, no software *Aspen Hysys* (Versão 7.3), que se destaca pela qualidade do seu banco de dados e relativa facilidade de utilização, a secção de recuperação de solvente do processo de produção do PEAD e, posteriormente, analisou-se as respostas do sistema em relação a alterações no solvente utilizado e no comonomero da reacção.

1.2 Repsol Polímeros

A Repsol é uma empresa global (Figura 1.1) que se insere no sector da energia. Desenvolve actividades no Upstream, Exploração e Produção de hidrocarbonetos, e no Downstream que engloba a refinação, a comercialização de produtos petrolíferos (marketing) e de GPL, a produção de produtos químicos e o desenvolvimento de novas energias.



Figura 1.1: Actividades da Repsol no Mundo [5]

Em Portugal, a Repsol está representada por quatro diferentes campos de actividade. A Repsol Exploração tem seis projectos em consórcio com a Partex, a Petrobras e a Galp na zona algarvia e em Peniche, a Repsol Portuguesa SA e a Repsol Gas, SA que comercializam combustíveis, lubrificantes e gás Butano e Propano, respectivamente, e a Repsol Polímeros, SA que opera no Complexo Petroquímico de Sines e na qual foi realizada o seguinte trabalho.

A Repsol Polímeros, SA iniciou a sua actividade em Sines em 1981 e actualmente é uma das maiores exportadoras dos país. Este complexo integrado tem como objectivo a produção de olefinas e poliolefinas e consiste em várias unidades processuais [6].

1.2.1 Steam Cracker

As naftas, resultantes da refinação do Petróleo, e fracções mais leves como o butano e propano, recebidas por oleodutos, são alimentadas ao cracker. Após o aquecimento pelas

fornalhas, as cadeias de hidrocarbonetos partem-se em diferentes fracções e são sujeitas a destilações e tratamentos químicos para que se obtenham, separadamente, os produtos desejados como o etileno, o propileno, o butadieno e ainda produtos leves como GPL, Fuel Gás ou hidrogénio e metano isolados que alimentam as fornalhas. O steam cracker tem uma capacidade de produção anual de 410 000 Ton de etileno e 220 000 Ton de propileno. Estes são os principais produtos da unidade e aqueles com maior valor acrescentado. Parte é utilizada como alimentação às fábricas de poliolefinas e o restante é exportado.

O butano, propano e etano que se obtêm, podem ir para expedição ou serem reutilizados como matéria-prima. A partir da pirólise forma-se gasolina, que é expedita, e fuel óleo. Este pode ser enviado para a central Térmica, como forma de obtenção energética.

1.2.2 Fábrica de Butadieno

Esta unidade tem uma capacidade anual de 52 000 Ton de butadieno, extraído a partir da fracção C4 proveniente do steam cracker. Este é a matéria-prima da borracha sintética que posteriormente pode ser utilizada no calçado ou nos pneus.

1.2.3 Fábrica MTBE/ETBE

De forma a não comprometer as restrições que respeitam o uso de compostos de chumbo, passou-se a adicionar MTBE (Metil-ter-butil-éter) ou ETBE (Etil-ter-butil-éter) à gasolina para aumentar o seu índice de octano. A sua produção varia conforme as especificações do mercado, sendo que, actualmente o aditivo utilizado é o MTBE e é este que é produzido na Repsol a uma capacidade total de 53 000 Ton. Esta fábrica está localizada próximo da unidade de Butadieno uma vez que o composto forma-se, também, a partir do processamento da fracção C4 produzida no Steam Cracker (Isobuteno) em conjunto com etanol importado.

1.2.4 Fábrica do PEBD

O complexo produz cerca de 145 000 Ton de Polietileno de Baixa Densidade. Este resulta da polimerização radicalar do etileno, proveniente do Steam Cracker, a elevadas temperaturas e pressões (até 2000 atm). A sua densidade é consequência da estrutura do polímero formado, que apresenta grandes ramificações na cadeia principal. O PEBD é um material leve, flexível, transparente, impermeável, bastante resistente e inerte, com um custo de produção baixo, o que leva a uma grande aplicabilidade, nomeadamente como material base para os frascos, sacos, embalagens e filmes [7].

1.2.5 Fábrica do PEAD

A polimerização do etileno a baixa pressão origina Polietileno de Alta Densidade. Este polímero é constituído por cadeias lineares, que permitem um melhor empacotamento, ocorrendo uma maior interacção entre as forças de Van der Waals e, consecutivamente, um aumento da densidade do material. O processo de produção utilizado no complexo petroquímico da Repsol é constituído por dois reactores que permitem obter produtos com distribuição molecular larga ou estreita. Desta forma é possível obter diferentes lotes de polímero com as propriedades mecânicas e características de processamento que melhor se adequam a determinada função. A Fábrica de PEAD tem uma produção anual de 150 000 Ton de grânulos (coloridos ou naturais). Conjugando características como a resistência à temperatura e ao impacto aliadas à pouca reactividade e rigidez, este polímero pode ser utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação, no entanto, quando extrudido (no caso da Repsol) é principalmente utilizado em sacos, tubagens de água ou gás, geomembranas e material isolante [8].

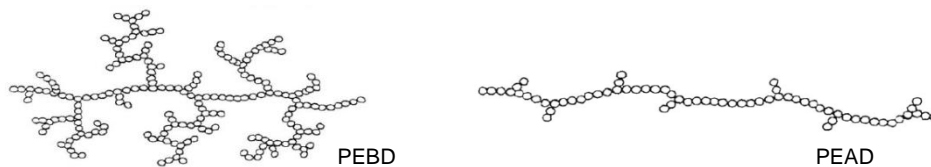


Figura 1.2: Estrutura das cadeias do polietileno de baixa e alta densidade [9]

O Complexo também possui uma Central Termoelétrica e de Utilidades responsável pela produção e distribuição de electricidade, azoto, água desmineralizada, ar comprimido e vapor a todas as fábricas e laboratório, um Terminal Portuário que controla a importação de matérias-primas e exportação de Produtos, um sistema de água de arrefecimento e uma estação de tratamento de efluentes.

1.3 Polietileno de Alta Densidade

Os polímeros são compostos químicos obtidos a partir da ligação de unidades elementares de monómeros que se vão repetindo de forma sucessiva. Um dos polímeros mais comuns e com maior consumo a nível global é o Polietileno. Este resulta da reacção de adição entre moléculas de etileno (que, em condições atmosféricas, se encontra em estado gasoso). Nesta reacção a dupla ligação de cada monómero quebra-se e dois dos electrões dessa ligação formam uma nova ligação simples com outras moléculas de etileno. No final obtém-se uma cadeia de monómeros muito longa, que forma uma macromolécula de elevada massa molecular (Figura 1.3).

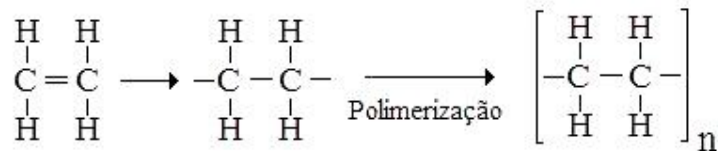
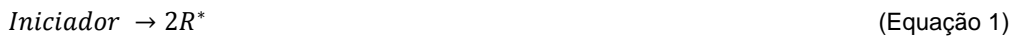


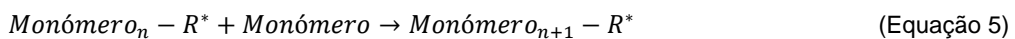
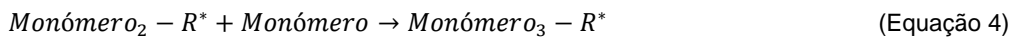
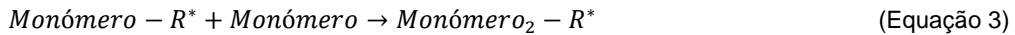
Figura 1.3: Síntese de polietileno

A polimerização por adição engloba, essencialmente três passos, que decorrem simultaneamente [10]:

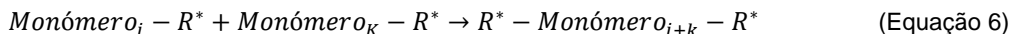
No primeiro passo, designado por iniciação (Equação 1 e 2), o iniciador é dissociado em dois radicais livres, que posteriormente vão reagir (cada um separadamente) com um monómero, originando na molécula um sítio activo.



Na propagação, a segunda etapa deste mecanismo reaccional, os monómeros com sítio activo vão reagir com monómeros sem radicais formando cadeias mais longas com 2 ou mais monómeros (Equação 3,4 e 5)



A última etapa da polimerização por adição é a terminação (Equação 6). Nesta ocorre a combinação de dois polímeros com sítio activo, formando cadeias que podem chegar aos milhares de monómeros.



O etileno utilizado para produzir este polímero é obtido através de uma unidade de steam cracking que pode ser alimentada com gás natural ou naftas [11].

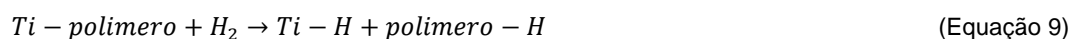
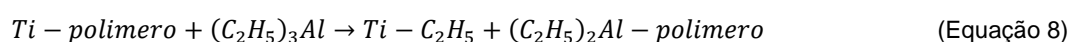
O polietileno foi descoberto de forma accidental. Na tentativa de converter etileno em combustível líquido para motores, foram realizadas inúmeras experiências laboratoriais, nas

quais, desde 1898, por vezes, se produzia uma substância branca e cerosa, para a qual os investigadores não encontravam grande utilidade. Só a 27 de Março de 1933, após o aquecimento de uma mistura de etileno e benzaldeído a pressões de 1700 atm, dois investigadores da ICI (Imperial Chemical Industries) descobriram o que viria a ser, depois de estudos e melhorias de reprodutibilidade da reacção, o primeiro processo industrialmente praticado para sintetizar polietileno (fábrica com capacidade de 10 toneladas anuais construída em 1937) [12] [13].

O polietileno obtido através deste processo (polietileno de baixa densidade – PEBD) possuía muitas ramificações, resultantes de transferências intra e intermoleculares na cadeia durante a polimerização, que limitavam as suas aplicações. Devido a este factor e às condições extremas que o processo requer (altas pressões – 1500-2000 atm - e temperaturas – 250 a 300 °C) aliado ao inconveniente da reacção ser exotérmica levou a que fossem estudadas alternativas, nomeadamente a hipótese de se operar à pressão atmosférica [14] [13] [15].

Em 1953, Karl Ziegler conseguiu obter um polietileno à pressão atmosférica e a temperaturas muito inferiores, em torno de 50 a 70 °C, através da utilização de catalisadores metálicos de titânio (como o $TiCl_4$). Ao polietileno obtido através deste processo dá-se o nome de Polietileno de Alta Densidade [14] [13] [15]. Outro processo de produção de polietileno, como o de Phillips (desenvolvido pela Phillips Petroleum Corporation) também surgiu na década de 50. Neste eram aplicados catalisadores à base de óxido de crómio para produzir polietileno, que eram mais baratos e mais fáceis de trabalhar em comparação com os catalisadores de Ziegler-Natta, mas, no entanto, requer pressões médias e, conseqüentemente, necessita de uma engenharia mais complexa. A produção de PEAD através do processo de Ziegler-Natta e do processo de Phillips está representada nas Figuras 1.4 e 1.5, respectivamente [14].

Em ambos os processos o mecanismo reaccional é caracterizado como polimerização aniónica, que se define pela continuação da reacção até que todo o etileno seja consumido. Isto significa que o peso molecular final do polímero pode ser extremamente elevado e necessita de ser controlado, através de, por exemplo, transferências de cadeias com reagentes. Algumas reacções de transferência típicas na síntese do polietileno são: Transferência da cadeia com um comonomero (Equação 7), transferência com um organometálico (Equação 8) e transferência da cadeia com hidrogénio (Equação 9) [14].



Esta última reacção é a forma mais importante para controlar o peso molecular do polietileno de alta densidade.

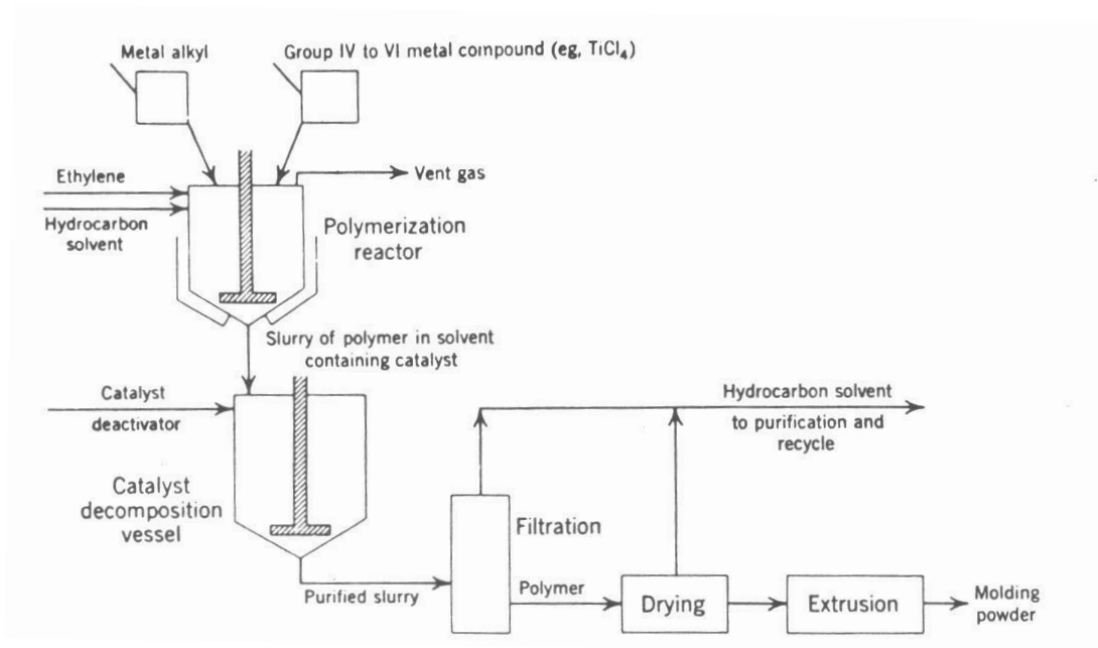


Figura 1.4: Diagrama do Processo de Produção de PEAD de Ziegler-Natta [14]

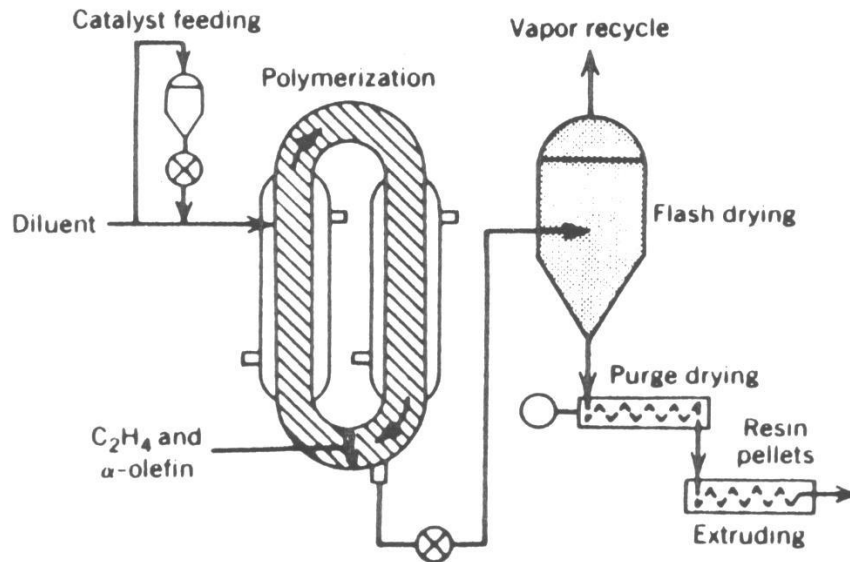


Figura 1.5: Diagrama do Processo de Produção de PEAD de Phillips [14]

A diferença entre os processos utilizados actualmente e o processo de Ziegler-Natta encontra-se apenas no catalisador utilizado. A primeira geração de catalisadores Ziegler-Natta era obtida através de um processo extractivo complexo e não apresentava actividade muito grande, de forma a que era necessário desactivar o catalisador, através da adição de um

álcool, e posterior remoção. Nos dias de hoje não é feita a remoção dos catalisadores, pois estes são muito activos, reagindo completamente com o etileno [14].

A *Ineos* e a *LyondellBasell* são os licenciadores líderes de tecnologia para o PEAD. Para além disso, conjuntamente com outras empresas como a *SABIC*, a *Chevron Phillips*, a *Dow Chemical*, a *Exxon Mobile*, a *Total Pc*, a *NPC Iran*, a *Reliance Industries Ltd* e os *PetroChina*, *IPIC*, *SINOPEC* e *Braskem*, constituem os maiores produtores deste tipo de polímero [15].

Tabela 1.1: Propriedades do Polietileno de Alta Densidade [16]

Propriedades	Unidades	PEAD altamente linear	PEAD com baixo grau de ramificações
Densidade	g/cm ³	0,962-0,962	0,950-0,960
Índice de Refracção	-	1,54	1,53
Temperatura de fusão	°C	128 -135	125-132
Temperatura de fragilidade	°C	-140 - -70	-140 - -70
Condutividade térmica	W/(m.K)	0,46-0,52	0,42-0,44
Calor de combustão	KJ/g	46	46
Constante dieléctrica a 1	MHz	2,3-2,4	2,2-2,4
Resistividade superficial	Ω	10 ¹⁵	10 ¹⁵
Resistividade volumétrica	Ω.m	1017-1018	1017-1018
Resistência dieléctrica	kV/mm	45-55	45-55
Ponto de Escoamento	MPa	28-40	25-35
Módulo de tracção	MPa	900-1200	800-900
Resistência à tracção	MPa	25-45	20-40
Alongamento %			
No ponto de escoamento	-	5-8	10-12
No ponto de ruptura	-	50-900	50-1200
Dureza	MPa	60-70	50-60
Resistência ao cisalhamento	MPa	20-38	20-36

A alta densidade do PEAD é resultado da sua estrutura linear, que permite um melhor empacotamento das moléculas comparativamente aos outros tipos de polietileno. É um material termoplástico (quando sujeito à acção de calor, facilmente se deforma, podendo ser remodelado, ao ser novamente solidificado mantém a sua nova estrutura), impermeável (a gases e líquidos), opaco e reciclável. A sua estrutura altamente cristalina, por um lado, confere-lhe rigidez e resistência à pressão mas por outro, torna o PEAD mais frágil ao impacto. Outras propriedades vantajosas deste polímero são o facto de ser inerte, devido à sua estrutura parafínica, e de não ser tóxico, o que permite que este se encontre em contacto com produtos alimentares e farmacêuticos, sem existir risco de contaminação [16] [8]. Outras propriedades químicas e físicas do PEAD podem ser observadas na Tabela 1.1.

Devido às características referidas anteriormente, o PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por extrusão, por injeção e por sopro. Por extrusão, o PEAD é utilizado principalmente em isolamento de fios telefónicos, revestimento de tubulações metálicas e tubos para as redes de saneamento e de distribuição de gás, geomembranas e sacos de supermercado, de lixo e para alimentos congelados. Na moldagem por injeção, produz-se a partir do PEAD objectos do quotidiano como os baldes, as bandejas, jarros e frascos, tampas de garrafas e brinquedos. Pelo processo de sopro destaca-se a transformação em tanques de combustível e tambores (que exigem alta resistência à queda, ao empilhamento e a químicos), e em frascos para detergentes, cosméticos e produtos agrícolas [16] [8].

1.4 Processos de Produção de PEAD

O PEAD pode ser sintetizado através de três processos distintos: suspensão em solvente (slurry), solução e fase gasosa (leito fluidizado) [17] [18] [11].

O processo de solução (Figura 1.6) normalmente decorre em reactores CSTR. O solvente utilizado é, regra geral, o mesmo que para o processo de slurry, mas de forma a que haja um solução é necessário operar a temperaturas acima do ponto de fusão do polietileno. Como o seu nome indica, o polímero formado está dissolvido no solvente, originando uma fase homogénea que dificulta bastante o processo de separação. O catalisador, no entanto, pode ser ou não solúvel nesta mistura. Este processo tem vindo a perder mercado principalmente devido ao custo elevado para isolar o polietileno e, como foi referido, às elevadas temperaturas de operação. Adicionalmente, como o peso molecular do polímero diminui com a temperatura, este processo aplica-se melhor à produção de polietileno de baixa densidade e não ao PEAD. São licenciadores deste tipo de processo a Dow Chemical e Nova Chemicals [17] [11].

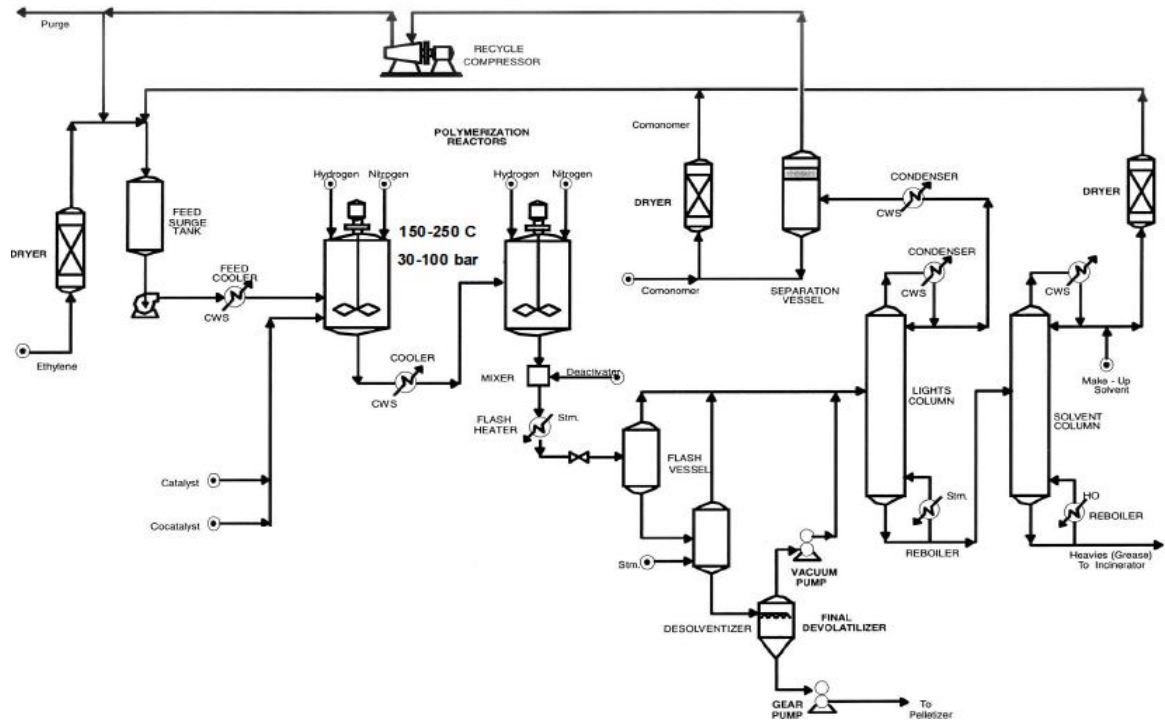


Figura 1.6: Diagrama Simplificado do Processo de Solução [18]

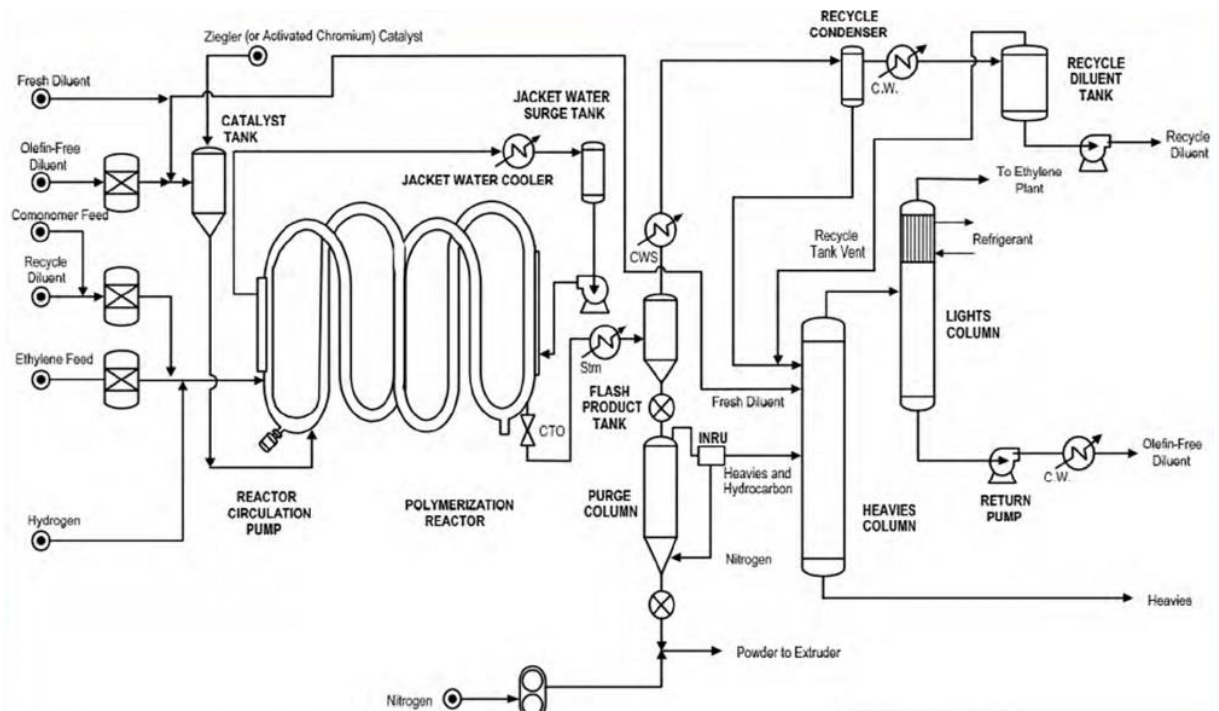


Figura 1.7: Diagrama simplificado do Processo Slurry com reactor Loop da ChevronPhillips [11]

Os processos de slurry e fase gasosa têm vindo a substituir o processo de solução. Com cerca de 45% das unidades processuais a nível mundial, o processo de Slurry é o mais

utilizado na produção de polietileno de alta densidade. Neste caso o polímero produzido nos reactores (CSTR ou LOOP) não se dissolve no solvente, originando uma fase heterogénea, que pode ser separada através de centrífugas. Já o catalisador, como no caso anterior, pode ser solúvel, coloidal ou heterogéneo. A nível prático isto significa que se pode operar a temperaturas mais baixas, nomeadamente inferiores à temperatura de fusão do polímero e obtém no fim um material mais cristalino. As Figuras 1.7 e 1.8 exemplificam respectivamente o sistema de slurry com o reactor Loop e com reactores CSTR. O CX Process da Mitsui Chemicals e o Hostalen da Lyondell Basell são alguns dos processos de Slurry licenciados. O processo Loop, por sua vez, está licenciado pela Chevron Phillips, a Borealis e a Ineos Technology [17] [18].

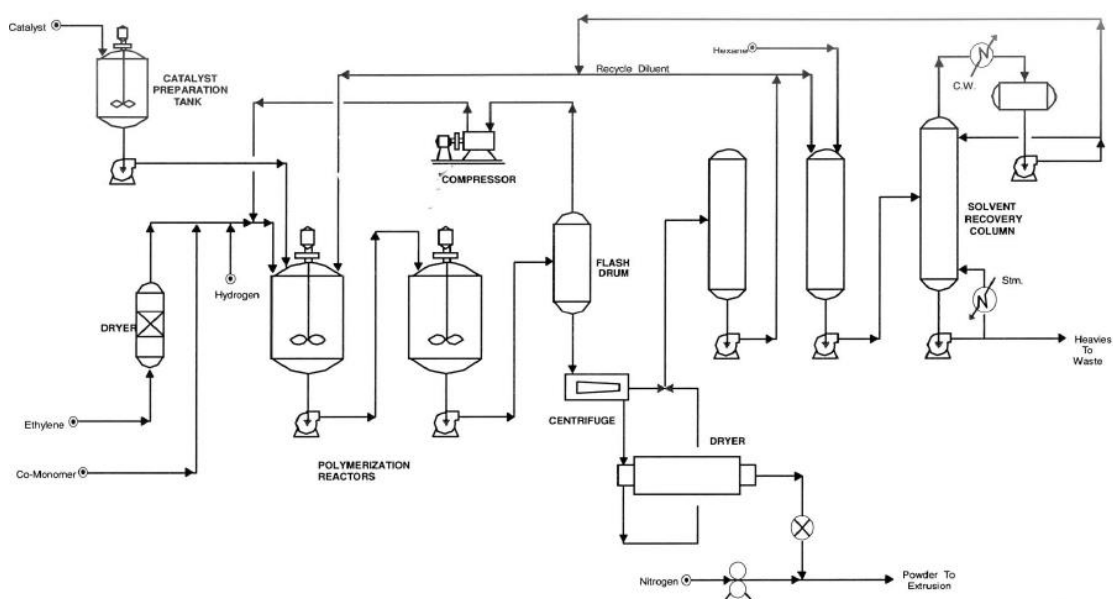


Figura 1.8: Diagrama Simplificado do Processo de Slurry com reactores CSTR [18]

A Repsol Polímeros de Sines utiliza a tecnologia de Slurry, licenciada pela empresa japonesa *Mitsui Petrochemicals*, para a produção de polietileno de alta densidade. A descrição detalhada do processo encontra-se no subcapítulo 1.5.

O processo de fase gasosa (Figura 1.9) é o mais recente, tendo sido desenvolvido no final dos anos 60. Este apresenta como vantagem óbvia a ausência de solvente, que elimina a etapa de separação, uma vez que o catalisador de elevada actividade contido no polímero encontra-se em quantidades pequenas (não comprometendo as especificações estipuladas para o produto final). Por outro lado, no processo de fase gasosa o controlo da temperatura é geralmente mais difícil, o que o torna mais vulnerável à formação de *hot spots* [17]. A *Lyondell Basell* também licenciou este tipo de tecnologia, assim como a *Ineos Innoven* [11].

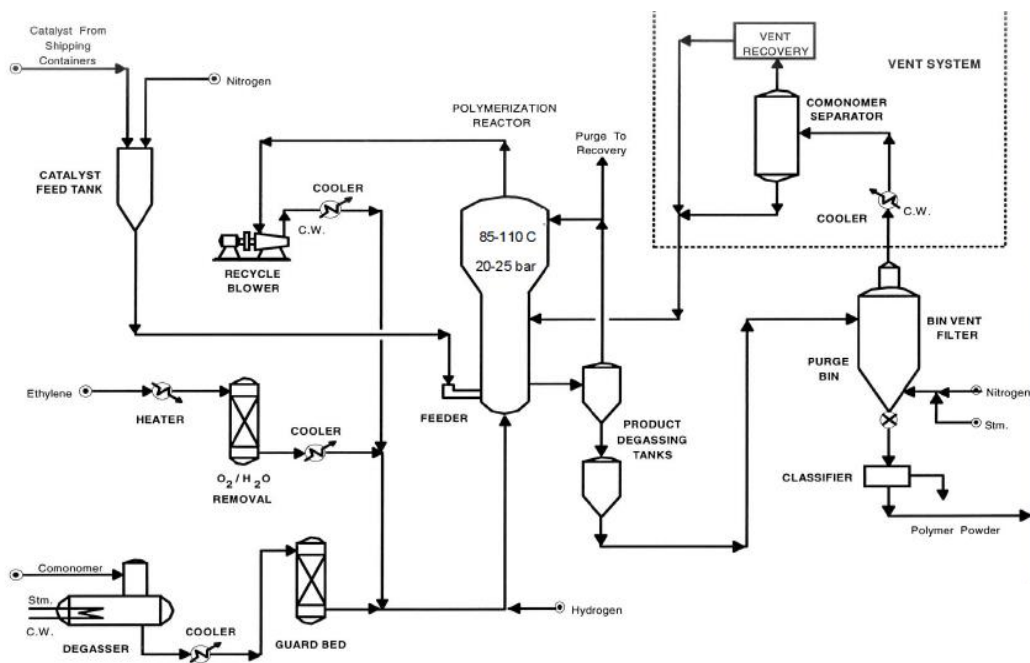


Figura 1.9: Diagrama Simplificado do Processo de fase gasosa (zona de reacção) [18]

Para terminar a caracterização dos processos de produção de PEAD, estão dispostos na Tabela 1.2, algumas características e condições de operação, assim como factores económicos de cada um dos referidos.

Tabela 1.2: Características dos três tipos de tecnologia de Produção de PEAD [11] [18]

Parâmetro	Unidades	Solução	Slurry	Fase Gasosa	
Tipo de Reactor	-	CSTR	CSTR	Loop	Leito Fluidizado
Catalisadores	-	Z e M	Z e M	Z, P e M	Z, P, M
Pressão	atm	30-130	6-10	30-42	15-35
Temperatura	°C	150-300	70-140	85-110	70-110
Densidade	g/cm ³	0,91-0,97	0,93-0,97		0,91-0,97
Investimento*	\$/ton	933	926	879	779
Custo de produção*	\$	1529	1477	1485	1456

* Para 400kt (2008)

Z: Catalisador Ziegler-Natta, P: Catalisador Phillips, M: Catalisador Metaloceno

1.5 Descrição do Processo de Slurry

O processo de Slurry implementado na fábrica do PEAD da Repsol Polímeros de Sines pode ser separado em diferentes secções (Figura 1.10).

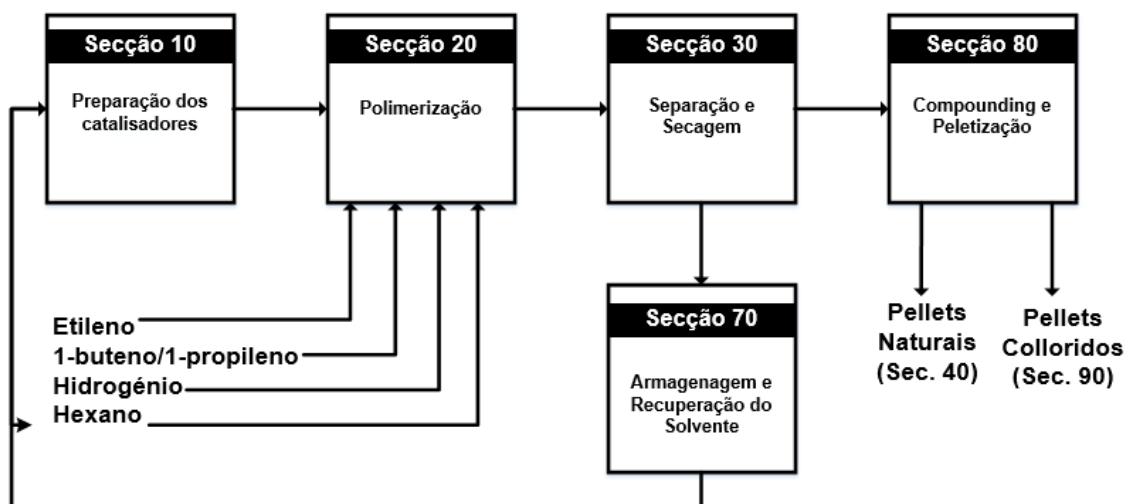


Figura 1.10: Diagrama de Blocos do Processo de Produção do PEAD por secções da unidade

Este processo opera em contínuo, com dois reactores CSTR constantemente alimentados. Na reacção de polimerização do etileno interagem o comonómero, hidrogénio e hexano como solvente, que garante a suspensão do polímero. A reacção é facilitada por um catalisador do tipo Ziegler-Natta, muito activo e composto por tetracloreto de titânio. Este requer activação por parte de um co-catalisador como o Trietil de Alumínio. Após preparação do catalisador e do co-catalisador (Secção 10) estes também são adicionados aos reactores, ficando retidos no interior das partículas do polímero.

Os reactores da zona de polimerização (Secção 20) podem operar em paralelo ou em série. A pasta sai de ambos os reactores e é misturada num balão de vaporização, onde se separam o etileno e o comonómero dissolvidos.

Após polimerização, a pasta de polímero sai pela linha de transbordo dos reactores (que garante que o nível permaneça constante) e segue para a centrífuga onde ocorre a separação do pó de polímero e do Hexano. O pó à saída da centrífuga ainda contém cerca de 20 a 30% de solvente, procedendo-se à sua secagem através de azoto quente em contra corrente num secador rotativo. De forma a aquecer o pó e a libertar o hexano residual mais facilmente, é utilizado vapor, que circula em tubos no interior do secador. O pó parcialmente seco é posteriormente submetido a uma operação de desgaseificação.

Após Separação e Secagem (Secção 30) segue-se a zona de granulação (Secção 80). Nesta secção são adicionados aditivos que se misturam até se obter homogeneidade e

seguem para uma extrusora. Na extrusora o polímero é fundido, sai em fieira e é granulado através do corte de facas rotativas que trabalham numa câmara subaquática.

Os grânulos são transportados com a água da câmara até a um secador rotativo, onde são secos e seguem para um crivo vibratório que faz a separação dos grânulos com base no seu tamanho. Os grânulos normais são transferidos para os silos de homogeneização e de armazenagem. A última etapa a que o polímero está sujeito no processo é a sua expedição, ensacado ou em granel.

Entretanto, o hexano que é retirado pela centrífuga é direccionado para a zona de recuperação de solvente (Secção 70), onde é submetido a um processo de destilação e purificação para que possa ser reutilizado de novo como hexano puro no processo. Esta secção da fábrica integra uma primeira coluna onde é separado o baixo polímero, resultante da polimerização mas com peso molecular muito inferior ao do PEAD e sem a mesma aplicabilidade. O baixo polímero é processado, onde os leves são retirados, e seguidamente comercializado. A segunda coluna de destilação remove a água e os compostos voláteis do hexano. O solvente purificado é armazenado num tanque de hexano puro. Daqui passa, após tratamento complementar, para a preparação dos catalisadores e para a alimentação aos reactores.

1.5.1 Recuperação de Solvente

Uma forma de garantir que o produto final não tenha um custo de fabrico tão elevado é através da reutilização do solvente. A secção 70 recupera Hexano proveniente de três origens diferentes: Licor-Mãe, Hexano de Adição (com alguma água) e Hexano Bruto (utilizado anteriormente nas secções 10 e 20), transferido pela bomba P-7016. O hexano purificado pode ser novamente utilizado no processo, na Polimerização, na preparação de catalisadores e na Lavagem de bombas e linhas. (Figura 1.11)

O Hexano, com baixo polímero dissolvido, acumulado no Balão de Licor-Mãe é bombeado pela P-3001A/R para as torres de lavagem D-7091/92, na Unidade de Lavagem de Hexano onde são removidos os resíduos catalíticos existentes no baixo polímero.

Posteriormente segue para a Coluna de Lavagem de Hexano T-7003 (Coluna de Stripping) onde é alimentado em conjunto com o Hexano Bruto, directamente transferido para a coluna via LC-3011 ou bombeado do Tanque de Hexano Bruto, D-7002, através da Bomba P-7077. A Coluna T-7003 opera a 120°C e a uma pressão de 3 barg. Esta pressão é obtida através da circulação de vapor de média pressão pelo Revaporizador de Hexano Bruto, E-7003, na base da coluna, por onde recircula Hexano, bombeado pela Bomba de Base da Coluna de Lavagem (P-7078A/R). O polímero de baixo peso molecular (entre 5-10%) fica concentrado no fundo da T-7003 e o Hexano vaporizado sai pelo topo da Coluna.

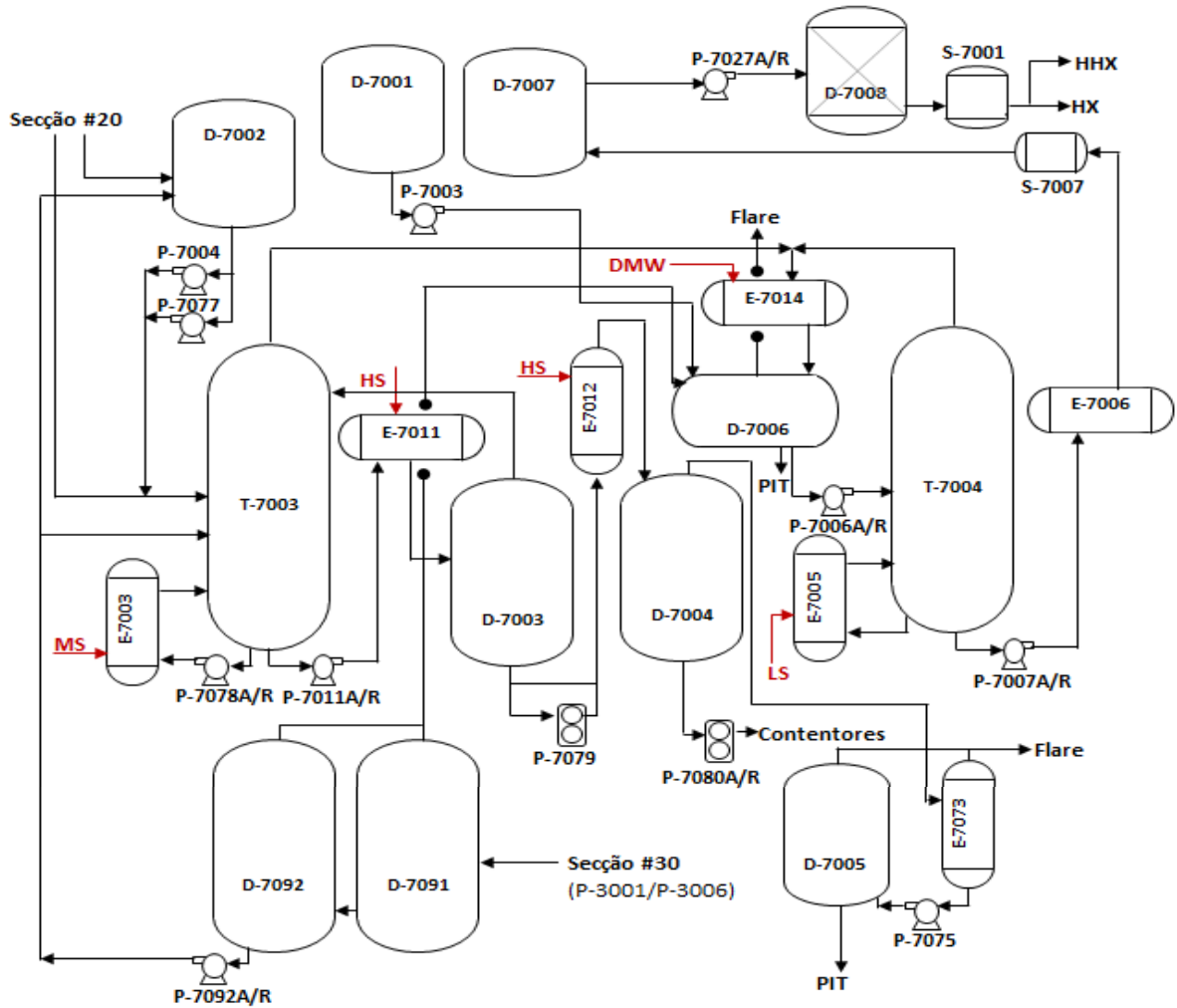


Figura 1.11: Diagrama simplificado da secção de Recuperação de Solvente

Após sair da Coluna de Lavagem, o baixo polímero sofre pressurização pela Bomba de Baixo Polímero (P-7079) até 28 barg, aumenta de temperatura até aos 220°C através de vapor de alta pressão no Pré-Aquecedor de vaporização, E-7011 e é transportado ao Balão de Vaporização D-7003, equipado com uma serpentina de circulação de vapor para manter a temperatura. É necessária uma elevada pressão de transporte pois o baixo polímero forma uma pasta viscosa, no entanto quando entra no D-7003, ocorre uma expansão que provoca uma diminuição da pressão para 4 barg e uma diminuição de temperatura para 160°C (associada à vaporização de Hexano). O Hexano vaporizado sai pelo topo do Balão e retorna à T-7003 para que sejam removidas substâncias de elevado ponto de ebulição e o baixo polímero é novamente pressurizado e aquecido, pela bomba de Baixo Polímero P-7079 e pelo Pré-Aquecedor de Baixo Polímero, E-7012, respectivamente e é levado para o Balão de Baixo Polímero D-7004. Este balão opera a uma pressão de 0.2 barg para que haja uma boa remoção dos voláteis, posteriormente condensados no permutador E-7073 e, seguidamente enviados para o balão D-7005 pela bomba P-7075. No D-7005 fica acumulada uma mistura de hidrocarbonetos pesados (oligómeros) e hexano. O baixo polímero é despejado do fundo do

Balão D-7004 (descontinuamente) para Contentores através da Bomba de Descarga de Baixo Polímero (P-7080A/R).

Simultaneamente, o vapor de Hexano proveniente da coluna T-7003 passa no PC-7021, onde é despressurizado a 0.2 barg, seguidamente atravessa o Condensador Superior de Hexano, E-7004, que arrefece e condensa a corrente e segue, por gravidade para o receptor da Coluna de Lavagem D-7006 (Separador Trifásico). São também adicionados ao D-7006, água (via FC-7034) que absorve impurezas e desactiva resíduos catalíticos que possam estar presentes e ainda o Hexano de Adição armazenado no Tanque D-7001. Este Hexano é adicionado apenas à fase de Desidratação do Solvente, uma vez que não possui baixo polímero dissolvido. O transporte do Tanque para o D-7006 é feito através da Bomba de alimentação de Hexano de adição (P-7003) e controlado pelo FC-7013. O Receptor da Coluna de lavagem está equipado com pratos que melhoram a eficiência da separação das gotas de água dissolvidas no Hexano, obtendo-se 3 correntes de saída, uma de água que é transferida para a fossa de Retenção nº1, outra de Hexano saturado de água (o valor da solubilidade da água em Hexano é aproximadamente 250ppm) que segue através da Bomba de Alimentação da Coluna, P-7006A/R para o Topo da Coluna de Desidratação T-7004 (Coluna de Destilação), e ainda uma corrente de gases voláteis que atravessa o Condensador dos Gases de Ventilação (E-7008) onde arrefece e, em seguida, é libertada para a *Flare*. Os condensados da corrente de gases regressam ao D-7006.

A coluna T-7004 está equipada com 20 pratos e com um Revaporizador, E-7005, na base, ao qual é fornecido vapor a baixa pressão de modo a que 30% do Hexano alimentado à coluna seja vaporizado. A pressão de 0.2 barg, na qual a Coluna opera, é controlada pelo PC-7031 de azoto, instalado no D-7006. O vapor de Hexano que sai pelo topo da T-7004 vai-se unir com o vapor de Hexano da T-7003, seguindo com este a linha descrita acima. Por sua vez, o Hexano acumulado na base da Coluna de Desidratação é transferido pela Bomba da Base da Coluna P-7007A/R para o Arrefecedor da Base da Coluna (que arrefece o produto de 80 a 40°C) e é armazenado no Tanque de Hexano puro D-7007.

O Hexano purificado, com 20 ppm de água, antes de ser distribuído para as outras unidades da fábrica, é pressurizado até 14 barg pela Bomba de Hexano de Alta Pressão P-7027A/R, segue para o secador de Hexano D-7008A/B onde é totalmente desidratado e atravessa o Filtro de Hexano S-7001A/B. Após filtragem, o Hexano pode seguir por um de dois caminhos. Como Hexano de Alta Pressão, utilizado na polimerização e na lavagem de bombas e linhas, ou como Hexano de Baixa Pressão (passa para 4 barg através da passagem por uma válvula de despressurização), usado na preparação dos catalisadores e, tal como o anterior, na lavagem de linhas e bombas.

A secção 70 possui também um sistema de recuperação de resíduos de polímero que recupera o solvente contendo polímero proveniente de amostras recolhidas, trabalhos de manutenção e eliminação de catalisadores. Este sistema trabalha a azoto, com uma pressão

de 0.1 barg e de forma descontínua, onde ocorre inicialmente uma acumulação de resíduos e só depois de se chegar a um nível estabelecido decorre a recuperação.

No Lavador de Hexano D-7009 são alimentados, em conjunto com a mistura de hidrocarbonetos acumulada no D-7005, os líquidos das amostragens, acumulados nos Balões de Drenagem D-7011/12, e os líquidos contidos nos Balões da secção 10 (D-1008A/B, D-1010A/B, D-1004 e D-1005), após diluição com hexano. Posteriormente procede-se, no Lavador de Hexano, a uma destilação a vapor (fornecido a 3.5 barg, sob controlo da FC-7051). O Hexano vaporizado e a água seguem para o Condensador de Hexano E-7016, que arrefece a mistura até aos 40°C, e são transferidos para o Receptor de Hexano D-7010. Neste separador trifásico, o gás não condensável sai no topo e é arrefecido no Condensador de Gases de Ventilação E-7017, e o Hexano recuperado (com alguma água) é transportado pela bomba de Transfega de Hexano (P-7016) para o Tanque D-7001. Após a recuperação o agitador do D-7009 é desligado e os compostos pesados (oligómeros) que ficam acumulados na base, são descarregados para contentores.

1.5.2 Utilidades

A unidade de produção de polietileno requer a utilização de inúmeras utilidades para efectuar arrefecimento ou aquecimento e remoção de impurezas nas correntes, limpeza e selagem de equipamentos.

- Água: São utilizadas na unidade água de processo, que consiste em água desmineralizada, usada principalmente para o arrefecimento dos pellets na secção de peletização e água de refrigeração, fornecida a partir dos limites da fábrica a vários permutadores de calor, quer na zona de polimerização, quer na zona de destilação, para arrefecimento.

- Vapor: No processo utiliza-se vapor de alta pressão (HS), a 45 barg, no peletizador, para reactivação dos crivos moleculares e na zona de tratamento de baixo polímero, vapor de média pressão (MS), a 17 barg, na zona de lavagem de hexano e vapor de baixa pressão, com 4,5 barg, em equipamentos como o desidratador de hexano, o secador de pó e o refrigerador.

- Ar: O ar de processo, com cerca de 7 barg, é utilizado nas várias estações de utilidades que fornecem ar comprimido, no vibrador de ar da zona de preparação de catalisadores e no Compounding. A uma pressão um pouco mais baixa (6 barg), a unidade recebe do exterior ar de instrumentação que é distribuído a partir do colectador respectivo para garantir o funcionamento normal dos instrumentos de controlo de processo.

- Brine: O brine consiste numa solução aquosa com 30% em peso de metanol e é utilizado na secção 70 para recuperar o hexano existente nas correntes de gás não condensável, que posteriormente segue para a flare. Este é recebido a -5°C e posteriormente arrefecido a -13°C, de forma a garantir (através do caudal de alimentação), a fim de evitar a

congelamento da humidade nos tubos dos condensadores, que a temperatura dos gases seja mantida acima dos 0°C.

- Soda Cáustica: A soda é descarregada por cisternas (a uma concentração de 50%) para o tanque D-5090. Posteriormente é feita uma diluição com água de processo e a soda (agora com uma concentração de 25%) é alimentada à unidade de lavagem de hexano com objectivo de desactivar resíduos de catalisador existentes no hexano colectado nos tanques D-7011 e D-7012.

- Óleo de Selagem: É utilizado óleo de selagem como vedante dos eixos dos agitadores, sobressores e da centrífuga. Para garantir que o óleo de selagem está a uma pressão superior à do processo, este é fornecido à secção de polimerização pelo sistema de óleo de selagem a alta pressão (HSO) e às secções de separação e de preparação de catalisadores pelo sistema de baixa pressão (SO). Todo o sistema de selagem funciona a azoto pressurizado.

-Azoto: O azoto é fornecido a partir dos limites da fábrica a uma pressão média de 4 barg. Para ser utilizado no processo é pressurizado por três colectores que o distribuem a pressão alta (HN), média (MN) e baixa (LN). Este composto é utilizado para impedir a entrada de impurezas, ou seja, manter a actividade do catalisador, para evitar que o polímero sofra degradação térmica na zona de peletização, para reduzir a concentração de oxigénio em equipamentos que armazenam substâncias inflamáveis (etileno, hexano, comonomero, catalisador e co-catalisador, hidrogénio e polímero em pó) e para reactivar os crivos moleculares de hidrogénio, etileno e hexano (D-2001A/B, D-2002A/B e D-7008A/B).

O processo também tem um sistema de queima (por uma flare), no qual é libertado o gás (inflamável) de ventilação dos equipamentos e o gás proveniente dos equipamentos de destilação de hexano, e um sistema de libertação para a atmosfera, no qual os gases de ventilação (caso não possam ser ligados à flare), são descarregados quando é necessário efectuar a despressurização de equipamentos, através das respectivas válvulas de segurança.

1.6 Simulação de Processos

O conceito de simulação tem apresentado uma certa evolução ao longo do tempo, e se SILVA e MUNTZ [1992] consideravam-na como a simples implementação de uma descrição detalhada, THOME (apud DIMIAN [1994]) acrescenta a noção de que a simulação pode ser utilizada para se obter informações sobre o sistema em estudo, definindo-a como “um processo de projecto de uma descrição operacional de um sistema e a condução de experiências com esta descrição, com o propósito de adquirir conhecimento sobre o seu comportamento ou avaliar estratégias alternativas para o seu desenvolvimento ou operação. Esta descrição deve ter a capacidade de reproduzir aspectos seleccionados do comportamento do sistema descrito com um certo grau de precisão” [20]. Por outro lado, no âmbito da engenharia química, em 1973, PERRY e CHILTON definiram que este termo se referia a criação de um modelo

abstracto, que representasse um processo químico. Esta descrição pode emergir em resultados obtidos através da análise rigorosa de um conjunto de equações empíricas ou de uma operação unitária, como a destilação.

O resultado mais importante dos simuladores nos processos químicos é representar num modelo manipulável as respostas do processo real, permitindo verificar a sensibilidade e o comportamento do sistema em relação a alterações provocadas nessas variáveis manipuláveis e, conseqüentemente, avaliar possibilidades de melhoria no processo [21]. A simulação de um processo pode revelar-se útil em qualquer fase do seu desenvolvimento, deste a síntese e o projecto até à sua operação, com visto a estudar e analisar estimativas de investimentos futuros, melhorar produção, otimizar a unidade, encontrar os factores críticos de fiabilidade (rentabilizar a manutenção), prever e reduzir impactos ambientais, reduzir custos de operação e, de modo geral, adaptar a unidade de acordo com novas estratégias que se estabelecem consoante as mudanças de mercado. Neste contexto, a simulação de processos constitui uma ferramenta tecnológica essencial, cujo desenvolvimento baseia-se em modelação e através da qual é possível o design e desenvolvimento, dimensionamento e determinação da operabilidade dos equipamentos que o integram para a generalidade das indústrias na área da química.

Antes do advento dos computadores, o estudo de processos baseava-se em cálculos manuais e métodos gráficos fundamentados por correlações empíricas simples, que foram sendo substituídas por modelos numéricos mais rigorosos e complexos após a introdução de programas de simulação computacional nos anos 50 [22]. O primeiro programa para a solução estacionária de uma coluna de destilação binária foi escrito por Rose e Williams em 1950. A partir deste ponto, os desenvolvimentos na área da simulação progrediram rapidamente, no entanto eram ferramentas utilizadas essencialmente por especialistas [21]. A maioria dos engenheiros escrevia o seu próprio programa para simular a operação unitária em análise e muitas empresas químicas e petroquímicas desenvolveram internamente simuladores que atendessem a sua unidade. Por volta de 1980 surgiram simuladores comerciais de estado estacionário, que actualmente dominam este campo. Os simuladores dinâmicos comerciais foram desenvolvidos mais tarde, a par do necessário desenvolvimento tecnológico da capacidade e velocidade computacionais [22].

Actualmente, a simulação assistida por computador é uma das mais importantes ferramentas tecnológicas de processo, a qual é amplamente utilizada na indústria e nas universidades [23]. Os programas de simulação comerciais mais comuns incluem o *Aspen Plus*, *CHEMCAD* e o *DESIGN II*, para simulações em estado estacionário e o *HYSYS*, *Aspen Dynamic*, *PRO/II*, *HYSYM* e o *UniSim Design* para simulação dinâmica de processos [24]. (As características gerais destes e de outros simuladores encontram-se em anexo – Anexo A [21]).

Para a produção do processo químico deste trabalho é utilizado o simulador *Hysys*®. Este *software*, direccionado para as indústrias de refinação e petroquímica, foi desenvolvido pela empresa *Hyprotech*. Devido à facilidade de utilização, o simulador teve uma grande

aceitação, posicionando-se no mercado como concorrente do conhecido *software Aspen*. Como resposta, a *Aspen* adquiriu a *Hyprotech* e o simulador passou a designar-se *Aspen Hysys*. O *software* ganhou novas funcionalidades mas manteve a sua utilização “*user friendly*”. Para além disso combina uma base de dados termodinâmicos com regressões que permitem desenhar e analisar sistemas de processos de separação incluindo azeotrópicos, não-ideais, heterogénicos e líquidos com fases múltiplas [23] [24].

1.7 Destilação

A destilação é um processo de purificação ou de separação de misturas nos seus componentes individuais. Esta baseia-se nas diferenças de volatilidade e no princípio de equilíbrio entre as fases líquida e vapor. Isto significa que a cada instante, o líquido e o vapor que estão a ser produzidos estão em equilíbrio, à temperatura de saturação (Figura 1.12). A cada unidade onde a corrente líquida entra em contacto com a corrente de vapor, de modo a formar duas novas correntes, dá-se o nome de andar em equilíbrio. Na prática, o contacto entre as duas fases em cada andar de equilíbrio é promovido fisicamente através de pratos ou de enchimento. Quanto mais andares em equilíbrio existirem no interior da coluna mais facilitada será a separação [25].

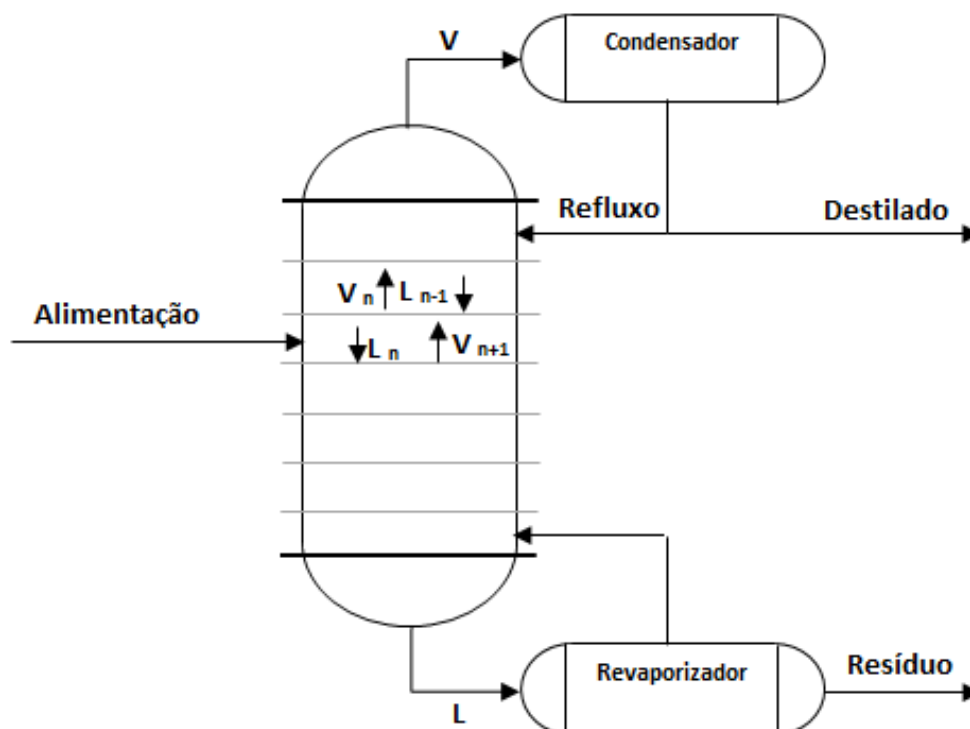


Figura 1.12: Esquema de uma Coluna de Destilação. No prato n , V_n e L_n estão em equilíbrio. (L: líquido, V: Vapor) – adaptado de [25]

Segundo este princípio, ao se aquecer uma mistura líquida, o vapor gerado vai ser mais concentrado nos compostos mais voláteis (menor ponto de ebulição) e o líquido remanescente vai ter uma maior concentração de compostos mais pesados. O vapor produzido é normalmente condensado e, desta forma, obtém-se pela destilação dois líquidos: no topo o destilado e no fundo o resíduo [26].

A destilação corresponde à operação unitária mais desenvolvida para separar misturas em unidades de processamento na indústria. É também o método mais utilizado, sendo que 95% das separações a nível global são realizadas por destilação [27]. Este predomínio justifica-se a nível cinético, na medida em que o único factor limitante à transferência de massa por unidade de volume é a resistência da difusão na interface líquido-vapor, e a nível termodinâmico, pois a baixa eficiência (aproximadamente 10%) pode ser aumentada através de condensadores e “reboilers”/revaporizador. Poucas alternativas apresentam uma eficiência termodinâmica superior, o que torna a destilação a forma mais eficaz e economicamente viável de separar uma mistura de compostos estáveis e não corrosivos com diferente volatilidade [26].

1.7.1 Destilação Extractiva

Um problema no campo de processamento de hidrocarbonetos é a separação de olefinas/parafinas, aromáticos/parafinas ou ciclo-parafinas e olefinas/alcinos. Como os seus pontos de ebulição se encontram num intervalo bastante estreito de temperaturas e possuem algumas características químicas comuns, é difícil e dispendioso separar estes compostos por destilação convencional [28] [100].

A destilação extractiva (designação introduzida por Dunn et al. em 1945) tem apresentado uma crescente importância na indústria química como método de separação de componentes com pontos de ebulição muito próximos. Esta consiste na adição de um terceiro composto, um agente de separação (com elevado ponto de ebulição) que irá alterar a volatilidade relativa da mistura e desta forma facilitar a separação. Assim, é possível obter um dos componentes da mistura puro na corrente de topo e o outro, junto com o solvente, no fundo da coluna, que será recuperado numa segunda coluna de destilação, de acordo com a Figura 1.13 [26].

Devido à sua baixa volatilidade, o solvente apresenta uma distribuição preferencial pela fase líquida, podendo-se considerar (na maioria dos casos) como constante o seu caudal molar nesta fase. O andar de alimentação do solvente é um parâmetro importante a considerar neste tipo de separação, uma vez que acima deste ponto pode não se conseguir uma concentração suficiente de solvente para alterar o equilíbrio da mistura da maneira desejada. Isto significa que o agente extractivo deve ser adicionado perto do topo da coluna de destilação extractiva,

existindo apenas alguns andares em cima, de forma a evitar a saída deste composto no destilado [29].

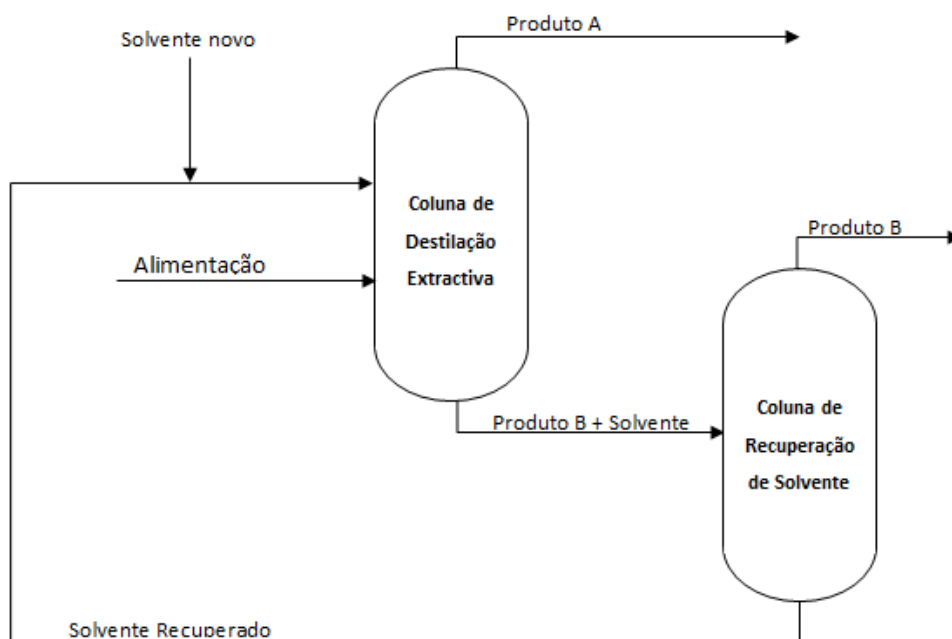


Figura 1.13: Separação de uma mistura A/B por destilação extractiva – adaptado de [29]

A optimização da coluna de destilação extractiva passa pela selecção do agente de separação, por encontrar as condições de temperatura e pressão que melhoram a capacidade de separação e estabelecer a menor razão entre o composto adicionado e a carga de líquido na coluna [30].

O solvente escolhido tem o objectivo de modificar o equilíbrio líquido-vapor do sistema inicial, resultante da interacção preferencial das moléculas do solvente com um dos constituintes do sistema. Isto permite que se atinja a separação com um número inferior de pratos relativamente à destilação convencional [31].

Actualmente existem quatro tipos de agentes de separação utilizados na destilação extractiva, sais sólidos, solventes líquidos, mistura de solvente líquido com sais sólidos e líquidos iónicos [28]. A escolha do agente de separação reflecte a eficácia e a rentabilidade da unidade de separação. Apesar de se considerar factores como o ponto de ebulição, que terá de ser superior ao dos componentes da mistura para que seja possível a separação, do seu efeito corrosivo e preço, o parâmetro mais importante a ter em conta é a sua influência na volatilidade relativa. Quanto maior for este valor mais promissor será o agente de separação.

Em geral, é conhecido que a adição de solventes polares em misturas de hidrocarbonetos aumenta a volatilidade das parafinas em relação a olefinas, diolefinas, nafténicos e alcinos, e aumenta a volatilidade dos nafténicos em relação aos aromáticos.

A destilação extractiva é muitas vezes associada à destilação azeotrópica. Embora em ambas haja a adição de um terceiro composto que altera a volatilidade da mistura a separar, na destilação azeotrópica o solvente vai formar um azeótropo com um ou vários componentes da mistura. Como em muitos casos os azeótropos têm uma temperatura inferior à dos componentes puros, o solvente vai sair pelo topo da coluna. Se por um lado, quando a composição de solvente no azeótropo é baixa, é necessário adicionar uma menor caudal deste composto e, conseqüentemente, é gasta uma menor energia de vaporização, por outro, na destilação azeotrópica a recuperação do solvente é mais difícil e as suas aplicações na indústria química, comparativamente à destilação extractiva, são mais limitadas [29] [26].

Outro processo comumente considerado como substituto da destilação extractiva é a extracção líquido-líquido. Através da Figura 1.14, retirada da literatura (Souders, 1964), que compara a destilação convencional, extractiva e a extracção líquido-líquido, pode-se observar qual a relação que deve existir entre as selectividades ou volatilidades relativas inerentes a cada processo, de modo a que os custos de instalação da unidade sejam iguais [29].

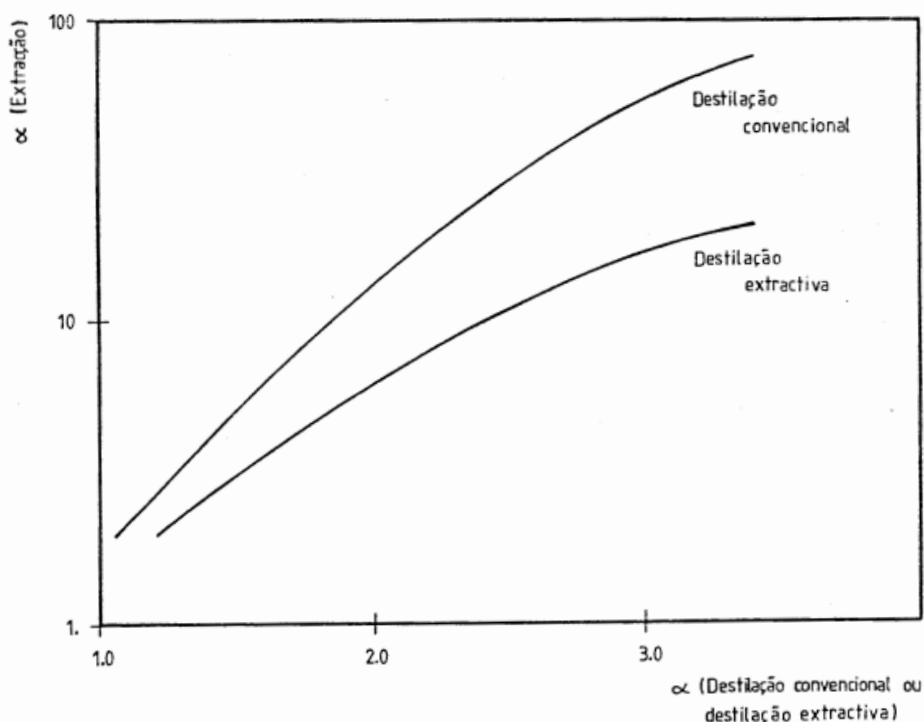


Figura 1.14: Comparação entre selectividades com os mesmos custos de operação

Analisando a imagem, pode-se verificar que, para que a separação por destilação extractiva de uma mistura com uma volatilidade de 1,5 seja competitiva economicamente com a destilação convencional é necessário adicionar um solvente que altere este valor para 2. Quando comparada com a extracção líquido-líquido, apenas seria viável a nível económico se o solvente alterasse a volatilidade para 6. Este mesmo estudo também comprovou que, em relação ao custo de operação, não deve ser utilizada a destilação extractiva quando a

selectividade para a destilação convectiva está acima de 2 e não deve ser utilizada o método de extracção líquido-líquido. quando este valor é superior a 3,2 [32].

Este processo apenas começou a ser utilizado em larga escala face à necessidade de tolueno e butadieno, para produzir explosivos e borracha respectivamente, durante a segunda Guerra Mundial. Actualmente a destilação extractiva é utilizada em vários processos industriais (Anexo B), nomeadamente na separação de propileno/propano e acetona/metanol e para obtenção de butadieno, ciclohexano e isopreno [32]. Ainda assim está em plena fase de desenvolvimento, pois muitos dos trabalhos encontrados ao longo da pesquisa elaborada, relativamente a este tipo de separação, estudavam o processo ainda na fase de projecto ou em tamanho piloto.

Neste contexto, o design, operação, controlo e optimização de colunas de destilação tem sido objecto de estudo, principalmente através de ferramentas de simulação que permitem englobar o equilíbrio de fases líquido-vapor e balanços por componente prato-a-prato e, desta forma, abrir novas perspectivas à compreensão e previsão dos fenómenos que ocorrem nesta operação [22].

1.8 Equilíbrio líquido-vapor

Como já foi referido anteriormente, em operações de separação como a destilação é essencial conhecer as noções e implicações do equilíbrio líquido-vapor (ELV).

A volatilidade relativa, α_{ij} , indica o grau de separação entre dois componentes, i e j , numa mistura líquida e pode ser exprimida pela Equação 10, em que y e x correspondem às fracções molares na fase gasosa e na fase líquida.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (\text{Equação 10})$$

A razão entre a fracção molar do componente i na fase vapor e na fase líquida, y_i/x_i , designa-se por coeficiente de partição (K) e mede a tendência de vaporização.

Na figura 1.15 pode-se observar o efeito da volatilidade relativa no ELV. Há medida que o valor vai diferindo da unidade, o que significa que um dos componentes tem maior tendência para vaporizar que o outro, mais fácil será separá-los. Quando a volatilidade apresenta um valor aproximadamente constante para as diferentes fracções molares nas duas fases, a mistura a separar tem um comportamento ideal. Este é o caso da mistura n-hexano/1-hexeno, que se vai estudar mais à frente neste trabalho.

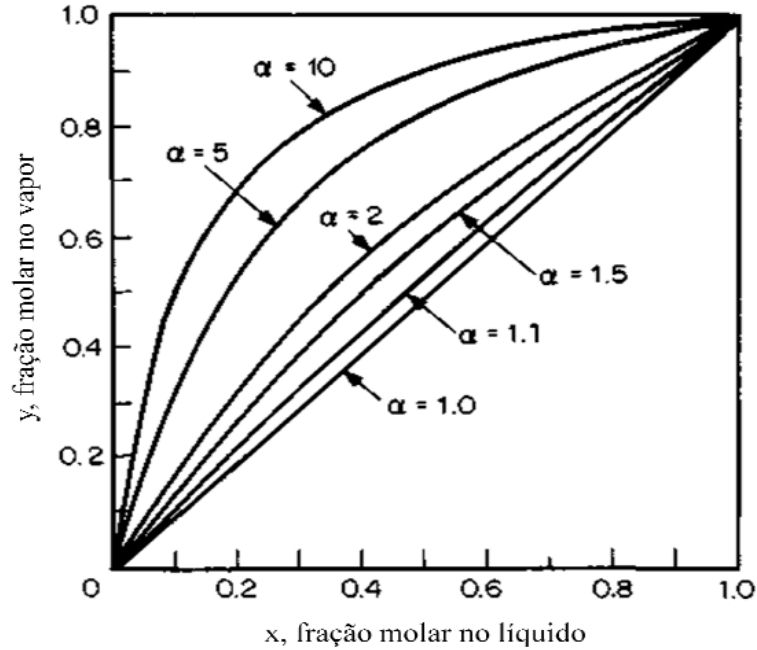


Figura 1.15: Efeito da volatilidade relativa na concentração do componente mais volátil na fase vapor [26]

Para sistemas ideais é verificada a lei de Raoult (Equação 11), que quando substituída na expressão da volatilidade relativa, a torna independente da composição. (Equação 12)

$$Py_i = x_i P_i^{sat} \quad \text{(Equação 11)}$$

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^{sat}}{P_j^{sat}} \quad \text{(Equação 12)}$$

Outro conceito fundamental no ELV é a fugacidade. Esta pode ser considerada como a tendência de escape, de modo que em equilíbrio, a tendência de *i* para escapar da fase de vapor é igual à tendência de *i* para escapar da fase líquida (Equação 13).

A fugacidade da fase de vapor (Equação 14) de um componente correlaciona-se com a temperatura, pressão e a composição através do coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i$). Este também depende das condições de pressão e temperatura e de cada uma das frações molares da fase de vapor de uma mistura multicomponente. É geralmente calculado por equações de estado através de dados experimentais PVTy. Para uma mistura ideal o coeficiente de fugacidade é igual a 1 [33].

A fugacidade da fase líquida (Equação 15), por sua vez, relaciona-se com a composição da respectiva fase através do coeficiente de actividade (γ_i). Para calcular este coeficiente é necessária a pressão de saturação (que depende da temperatura) e a densidade líquida (que também depende da temperatura e ainda da pressão). Numa mistura ideal o coeficiente de actividade é igual a 1 [33].

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad \text{(Equação 13)}$$

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P \quad (\text{Equação 14})$$

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i \quad (\text{Equação 15})$$

Substituindo na equação de equilíbrio cada uma das parcelas pelas Equações 14 e 15, obtém-se :

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (\text{Equação 16})$$

Enquanto que a $\hat{\phi}_i$ é uma propriedade da mistura, os parâmetros γ_i , f_i são propriedades do componente puro. Estes podem ser calculados a partir das Equações 17 e 18 [35] [34] [26].

$$\Phi_i = \hat{\phi}_i / \phi_i^{sat} \exp \left[-\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (\text{Equação 17})$$

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[-\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (\text{Equação 18})$$

O exponencial é designado pelo factor de Poynting, que muitas vezes é omitido, pois para pressões baixas e moderadas apresenta um valor muito próximo da unidade. Substituindo as equações destes factores simplificadas na Equação 19, fica-se com a seguinte expressão:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (\text{Equação 19})$$

Note-se que esta equação nas condições de idealidade ($\Phi_i, \gamma_i = 1$) resulta na lei de Raoult (Equação 11) ou, caso o gás tenha um comportamento ideal mas a fase líquida não, na lei de Raoult modificada (Equação 20).

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (\text{Equação 20})$$

Colocando a equação anterior em função do quociente entre as fracções molares das duas fases vai-se obter a Equação 21, que quando substituída na expressão volatilidade relativa corresponde à Equação 22.

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (\text{Equação 21})$$

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{\gamma_j P_j^{sat}} \quad (\text{Equação 22})$$

Admitindo que, para intervalos pequenos de temperatura, a razão entre as pressões de vapor dos dois compostos permanecerá constante, uma alteração no valor da volatilidade relativa provocada pelo agente de separação irá corresponder a uma mudança significativa na razão γ_i/γ_j , designada por selectividade (S_{ij}).

A determinação do coeficiente de actividade, que representa desvios da mistura em relação ao comportamento de uma solução ideal, pode ser realizada através da Equação 23. Esta revela a correlação deste parâmetro com a energia livre de Gibbs em excesso. Esta propriedade é bastante utilizada, uma vez que necessita do conhecimento das propriedades normalmente especificadas nos cálculos relacionados com o equilíbrio como a pressão temperatura e composição.

$$G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (\text{Equação 23})$$

1.9 Modelos Termodinâmicos

Para representar as propriedades de equilíbrio existem modelos termodinâmicos (empíricos e semi-empíricos) que utilizam, conforme o sistema em estudo, equações de estado (Peng Robinson, Soave-Redlich-Kwong, etc), modelos de actividade (Margules, Van Laar, NRTL, Wilson, UNIQUAC), modelos de Chao Seader ou modelos de pressão de vapor.

Quando se opera com simulações, a escolha do modelo termodinâmico que melhor se adequa ao processo implementado é essencial para a fiabilidade dos resultados obtidos. Nenhum modelo consegue representar o comportamento de todas as misturas, pois consoante os compostos químicos envolvidos, as condições do processo e o tipo de transformações que ocorrem, são verificadas diferentes interações e, conseqüentemente, comportamentos diferentes [26].

1.9.1 Peng Robinson

Para a simulação de sistemas de hidrocarbonetos (usuais na indústria petroquímica), com comportamento próximo da idealidade, a equação de estado Peng Robinson (1976) tem-se demonstrado como um método bastante fiável, descrevendo a maioria dos sistemas e os respectivos cálculos de ELV, numa ampla gama de condições, com eficiência e rigor [23].

Desenvolvida 4 anos após a equação de estado, também cúbica, de Soave-Redlich-Kwong (SRK), a equação desenvolvida por PR apresenta uma melhoria de desempenho em condições próximas do ponto crítico e na predição da densidade de líquidos, especialmente apolares. Esta traduz-se na Equação 24, ou na forma polinomial em termos de factor de compressibilidade (Z), na Equação 25 [35]:

$$p = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a(T)}{v_m^2 + 2bv_m - b^2} \quad (\text{Equação 24})$$

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z + (B^3 + B^2 - AB) = 0 \quad (\text{Equação 25})$$

As contantes consideradas nas equações anteriores correspondem a:

$$a(T) = [1 + \kappa (1 - \sqrt{T_r})]^2 ac \quad (\text{Equação 26})$$

$$ac = [\Omega_a = 0,45724] \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{Equação 27})$$

$$b = [\Omega_a = 0,07780] \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{Equação 28})$$

$$A = a(T) \frac{P}{R^2 T^2} \quad (\text{Equação 29})$$

$$B = b \frac{P}{R^2 T^2} \quad (\text{Equação 30})$$

E κ é um parâmetro adimensional tal que:

$$\omega \leq 0,49: \quad \kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (\text{Equação 31})$$

$$\omega \geq 0,49: \quad \kappa = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.1664423\omega^2 + 0,01666\omega^3 \quad (\text{Equação 32})$$

Para sistemas não ideais ou com componentes altamente não polares ou pouco polares, as equações de estado possuem algumas limitações, sendo recomendado nestes casos modelos de actividade como o Wilson ou o NRTL [23]. Os modelos preditivos de actividade são baseados nas interacções das estruturas moleculares existentes no sistema. Utilizam os parâmetros de interacção binária e as propriedades de excesso, como a energia livre de Gibbs para calcular a actividade. Estes, comparativamente com as equações de estado, têm uma natureza mais empírica, o que significa que a sua aplicação em situações generalizadas ou em extrapolações para condições não estudadas não é segura [26] [36].

1.9.2 Van Laar

A equação de Van Laar tem demonstrado bons ajustes, em particular nas distribuições resultantes do equilíbrio líquido/líquido, para vários sistemas, nomeadamente quando estes apresentam desvios positivos ou negativos à lei de Raoult e em misturas com miscibilidade limitada ou três fases de equilíbrio. No entanto, como não consegue estabelecer os máximos e mínimos nos coeficientes de actividade, apresenta estimativas de comportamento fracas para sistemas com hidrocarbonetos halogenados e álcoois. Outra desvantagem apresentada por este modelo é a tendência de determinar a existência de duas fases líquidas, quando na realidade estas não existem [23] [36].

1.9.3 Wilson

A equação de Wilson (1964) foi o primeiro método de coeficientes de actividade a considerar o modelo de composição local na expressão de energia de Gibbs em excesso. Este modelo supõe que a razão entre duas moléculas depende da sua diferença de tamanho e energia de interacção, existindo assim ao redor de cada molécula, uma composição local que

difere da composição média. Se por um lado a eq. de Wilson consegue, de uma forma consistente, prever o comportamento de sistemas multicomponentes a partir dos respectivos parâmetros binários, por outro, a sua aplicação é limitada em sistemas com duas fases líquidas. Para soluções cujo soluto é polar e o solvente apolar a equação de Wilson é um bom modelo de estimativa [33] [37].

1.9.4 NRTL

Esta equação é uma extensão do modelo de Wilson, combinando o conceito de composição local com a teoria dos dois fluidos, de modo a eliminar as limitações referidas acima, conseguindo representar o comportamento do equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor para líquidos totalmente ou parcialmente miscíveis. A equação de NRTL (Non Random two liquid) é um dos modelos de actividade mais utilizado actualmente, pois apresenta as vantagens dos dois modelos já descritos neste capítulo (Van Laars e Wilson) e é facilmente adaptado para sistemas multicomponentes e não ideais através da alteração dos seus três parâmetros binários [23] [24] [26].

A Tabela 1.3 apresenta as equações da energia livre de Gibbs e dos coeficientes de actividade para os três modelos de actividade descritos.

Como os modelos de actividade apenas realizam cálculos para a fase líquida, os simuladores necessitam que seja definido qual o método a ser utilizado para prever a fase de vapor (ideal, virial ou unifac).

Tabela 1.3: Equações dos modelos de actividade Van Laar, Wilson e NRTL [33]

Modelo	g^E (Energia livre de Gibbs)	Parâmetros Binários	Coefficiente de Actividade
Van Laar	$g^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A x_1}{B x_2} \right)^{-2}$ $RT \ln \gamma_2 = A \left(1 + \frac{B x_2}{A x_1} \right)^{-2}$
Wilson	$g^E = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2)$ $-x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) +$ $x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) -$ $x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$
NRTL	$\frac{g^E}{RT} = x_1x_2 \left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right)$ <p>Em que:</p> $\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$ $\Delta g_{12} = g_{12} - g_{22}$ $\Delta g_{21} = g_{12} - g_{11}$ $\ln G_{12} = -\alpha_{12}\tau_{12} \quad \ln G_{21} = -\alpha_{12}\tau_{21}$	$\Delta g_{12}, \Delta g_{21},$ α_{12}	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \cdot$ $\left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right]$ $\ln \gamma_2 = x_1^2 \cdot$ $\left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} \right]$

2.

Implementação da Simulação da Secção de Recuperação de Solvente

Neste capítulo será descrito o procedimento envolvido na implementação da simulação da secção de recuperação de solvente da fábrica do PEAD.

Após ter sido estabelecido qual o *software* de simulação a utilizar, foi inserida a lista de componentes e escolhido o pacote de propriedades. Seguidamente descreve-se a construção do *Process Flow Diagram* (PFD) onde se explicita as principais operações unitárias utilizadas na unidade simulada, que para além de especificadas, também foram dimensionadas. Outros factores abrangidos neste capítulo, importantes na implementação da simulação, incidem sob a criação de um componente hipotético para representar o baixo polímero e a definição das utilidades.

2.1 Escolha do Software de Simulação

Para a simulação do processo de recuperação de solvente da unidade de produção de polietileno de alta densidade da Repsol foi utilizado o *software* de concepção e optimização da *Aspentech*, *Aspen Hysys* v7.3.

Apesar do *Hysys* ser inadequado para a simulação de processos envolvendo polímeros, este revela-se numa ferramenta bastante eficaz em operações de separação e, uma vez que a secção simulada não incide sobre a produção do polímero em si, mas num conjunto de operações de separação e purificação do solvente utilizado no processo, este simulador foi o *software* escolhido. Aliado a este factor o *Hysys*, comparativamente a outros simuladores como o *Aspen Plus*, possui um *template* mais visual e intuitivo, cujo constante cálculo de resultados (*solver* activo) à medida que é fornecida informação suficiente na simulação, permite um estudo comparativo facilitado, ideal para a elaboração de casos de estudo [38].

2.2 Criação de um Componente Hipotético

Para iniciar uma simulação em *Hysys* é necessário configurar a lista de componentes que o processo a simular engloba. O simulador permite seleccionar componentes da sua biblioteca ou, caso não existam na base de dados, permite a criação de novos componentes, chamados de hipotéticos. Estes podem ser sólidos, compostos puros ou misturas conhecidas ou desconhecidas [23]. No caso em estudo, foi necessário introduzir um componente hipotético

para o Baixo Polímero. Este corresponde a um hidrocarboneto composto por uma cadeia simples de tamanho variável, que se apresenta, nas condições operacionais (aquecido), em forma de pasta viscosa. Através de análises laboratoriais da Repsol, observou-se que as diferentes cadeias de baixo polímero apresentavam uma distribuição normal, cujo valor médio de número de carbonos se situava nos 320 e o peso molecular nos 4500 g/mol. Nos extremos encontram-se cadeias com 53 e 392 carbonos, com peso molecular de 750 g/mol e 5500 g/mol respectivamente. Também foi determinado, que enquanto que o polietileno apresenta uma massa específica a rondar os 0,97, o baixo polímero tem no máximo 0,94.

Existe uma vasta gama de métodos de estimativa para as diferentes classes de compostos, “*Hypo Groups*”, (hidrocarbonetos, álcoois, aminas, etc.) de modo a assegurar a melhor representação do comportamento do componente hipotético na simulação. A partir do NBP (*Normal Boiling Point*) e da massa específica (*Liquid Density*), o simulador pode estimar as restantes propriedades do componente hipotético, no entanto, para resultados mais exactos é aconselhada a introdução da estrutura molecular do componente através do “*UNIFAC Component Builder*”.

Na criação do componente hipotético representando o baixo polímero começou-se por ir ao separador “*Hypotheticals*” do *Simulation Basis Manager*, onde se adicionou um novo grupo denominado por “polímero” (Figura 2.1). Posteriormente foi adicionado a este grupo o hipotético “Baixo Polímero*” e é feita a caracterização deste composto, onde se insere a classe a que o componente pertence (alcano), os valores do peso molecular, densidade, temperatura de ebulição e condições no ponto crítico.

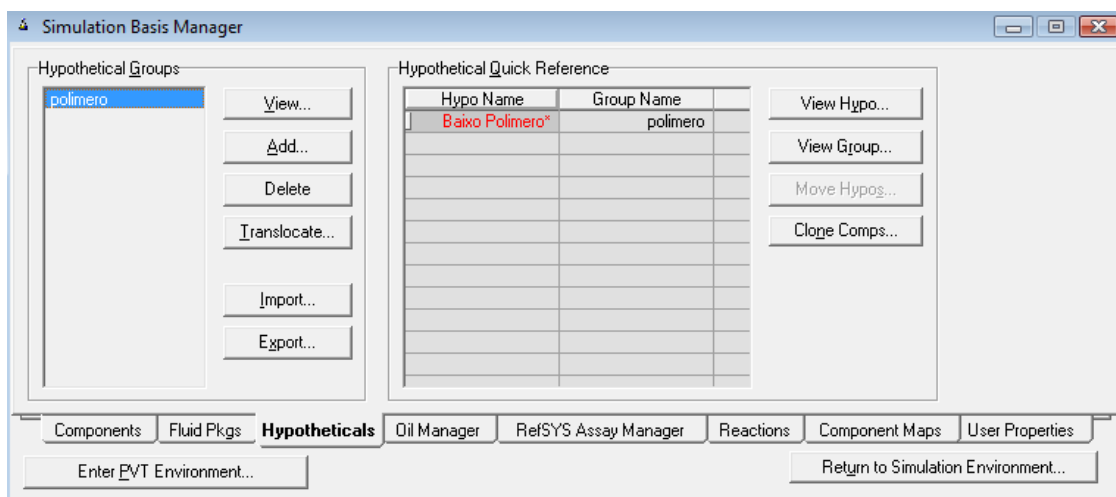


Figura 2.1: Criação do componente hipotético

Uma vez que o “*UNIFAC Component Builder*” permite construir uma molécula com, no máximo, 10 grupos funcionais e 255 carbonos, não é possível estabelecer a estrutura média do baixo polímero. Adicionalmente, a outra forma de estimar as propriedades do componente pelo simulador, através da inserção do NBP e da densidade (940 kg/m^3) também não foi bem sucedida neste caso pois, ao se estabelecer que o componente entraria em ebulição aos

1000°C (garantir que na simulação se encontrava sempre no estado líquido), as condições estimadas para o ponto crítico davam valores negativos.

Tabela 2.1: Extrapolação das propriedades do componente hipotético – Anexo C

Componente	MW	NBP (°C)	Liq. Density (kg/m³)	Tc (°C)	Pc (kPa)	Vc (m³/kmol)	Acent. -
C 1	16,04	-161,50	299,4	-82,45	4641,0	0,10	0,01
C 2	30,07	-88,60	355,7	32,28	4884,0	0,15	0,10
C 3	44,10	-42,10	506,7	96,75	4257,0	0,20	0,15
C 4	58,12	-0,50	583,2	152,00	3797,0	0,26	0,20
C 5	72,15	36,06	629,7	196,50	3375,0	0,31	0,25
C 6	86,18	68,73	662,7	234,70	3032,0	0,37	0,30
C 7	100,20	98,43	686,8	267,00	2737,0	0,43	0,35
C 8	114,20	125,70	705,4	295,40	2497,0	0,49	0,40
C 9	128,30	150,80	720,2	321,40	2300,0	0,54	0,45
C 10	143,20	174,10	732,7	344,40	2108,0	0,60	0,49
C 11	156,30	195,90	742,8	365,10	1965,0	0,66	0,54
C 12	170,30	216,30	751,1	385,10	1830,0	0,71	0,56
C 13	184,30	235,40	758,8	402,60	1724,0	0,78	0,62
C 14	198,40	253,50	762,9	420,90	1620,0	0,83	0,68
C 15	212,40	270,60	770,4	433,90	1517,0	0,88	0,71
C 16	226,40	286,80	775,5	443,90	1421,0	0,94	0,77
C 17	240,50	302,10	780,2	460,20	1317,0	1,01	0,77
C 18	254,50	316,70	784,1	472,10	1213,0	1,07	0,80
C 19	268,50	330,60	787,6	482,80	1117,0	1,13	0,83
C 20	282,50	343,80	790,7	494,90	1160,0	1,19	0,91
C 21	296,60	356,50	794,3	504,90	1110,0	1,25	0,94
C 22	310,60	368,60	796,8	513,80	1060,0	1,30	0,97
C 23	324,60	380,20	799,9	522,90	1020,0	1,36	1,03
C 24	338,60	391,30	801,4	530,90	980,0	1,41	1,07
C 25	352,70	401,90	803,4	538,90	950,0	1,47	1,11
C 26	366,70	412,20	805,4	545,90	910,0	1,52	1,15
C 27	380,70	422,10	807,1	552,90	883,0	1,57	1,21
C 28	394,70	431,60	808,4	558,90	850,0	1,62	1,24
C 29	408,80	440,80	810,3	564,90	826,0	1,67	1,27
C 30	422,80	449,70	811,9	589,90	868,0	1,72	1,31
C 320	4500,00	887,24	1200,63	1052,56	204,42	18,35	13,86

Neste contexto, as propriedades do componente hipotético foram determinadas por extrapolação, ou seja, foram recolhidos os valores destas mesmas propriedades dos componentes existentes na base de dados do *Hysys*, C1 a C30 e, a partir destes, extrapolou-se os valores para C320. Os resultados foram calculados em Excel, de acordo com o tipo de relação (linear, exponencial ou logarítmica) e estão apresentados na Tabela 2.1.

Dentre os valores obtidos por extrapolação não foi considerada a massa específica, que, através de resultados experimentais foi determinada com 940 kg/m^3 , e a “*Acentricity*”, na qual, apesar de ser ter obtido por extrapolação linear 13,86, colocou-se o valor máximo permitido pelo simulador de 5,0. Os valores finais das propriedades do componente hipotético estão expostos na Figura 2.2. Para finalizar a caracterização segue-se para os “*Estimation Methods*”, que permite definir qual o método para estimar as restantes propriedades a partir dos valores conhecidos, e selecciona-se “*Estimate Unknown Props*”.

Name	NBP [C]	MW	Liq Density [kg/m3]	Tc [C]	Pc [kPa]	Vc [m3/kgmole]	Acentricity
Baixo Polimero*	887,24	4500,00	940,00	1052,56	204,42	18,3400	5,0000

Figura 2.2: Caracterização do Componente Hipotético

Após criar o componente hipotético são adicionados os restantes compostos que intervêm no processo, como os leves, a água e o hexano (entre outros) através da biblioteca. A Figura 2.3 apresenta a lista completa de componentes para simulação da secção 70.

Figura 2.3: Lista de Componentes da Simulação

2.3 Escolha do Pacote de Propriedades

O pacote de propriedades corresponde a equações matemáticas, que formam diferentes modelos termodinâmicos e visam reproduzir o comportamento real dos diferentes componentes nas operações unitárias a que são sujeitos numa simulação.

A escolha do *Fluid Package* (Figura 2.4) mais adequado a um dado processo está dependente do tipo de espécies químicas envolvidas, das condições de pressão e temperatura a que estão sujeitas e do tipo de transformações que sofrem. Não existe nenhum modelo termodinâmico universal que permite reproduzir de forma rigorosa o comportamento de todas as espécies, em todas as condições e para todas as transformações [33]. Para se encontrar o modelo mais apropriado é necessário considerar-se as especificidades particulares de cada método e ponderar a sua aplicabilidade ao processo que pretendemos construir.

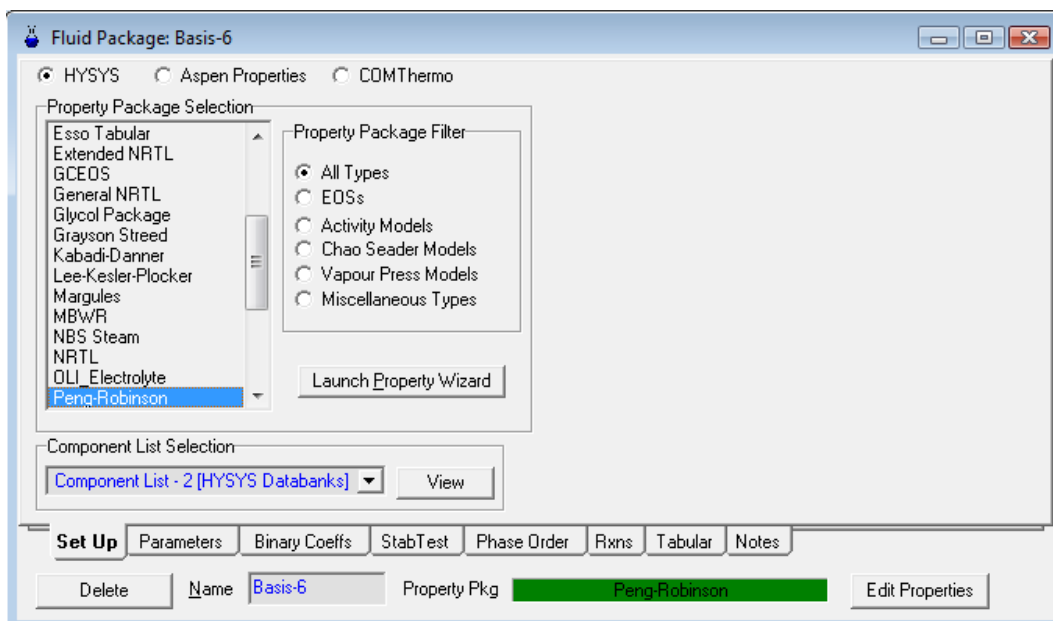


Figura 2.4: Escolha do Pacote de Propriedades no simulador

Para as simulações da unidade de recuperação de solvente foi seleccionada a equação de estado *Peng Robinson* (PR), recomendada para óleos, gases e aplicações petroquímicas numa larga gama de condições. Este modelo é ideal para cálculos de equilíbrio líquido-vapor e de massas específicas de líquidos, descrevendo com elevado grau de eficiência e rigor a maior parte dos sistemas mono, bi e trifásicos [23].

2.4 Construção do Diagrama do Processo

Após elaboração da lista de componentes e da selecção do pacote de propriedades inicia-se a construção do *Process Flow Diagram* (PFD) do processo em estudo, a partir do ambiente de trabalho do simulador (Figura 2.5).

A construção do diagrama da secção 70 foi baseada no PFD, que contém as principais condições de operação e o balanço de massa.

De forma a reproduzir as diferentes operações existentes no processo de recuperação de solvente, foram aplicadas várias operações unitárias. Cada uma foi escolhida de modo a desempenhar, o mais eficazmente possível, a função do equipamento correspondente.

De seguida são apresentadas as diferentes operações utilizadas, com uma breve referência aos respectivos critérios de convergência e, caso tenha sido especificado, ao seu dimensionamento. Os parâmetros de convergência inseridos foram estabelecidos de forma a não comprometer a função a desenvolver pelos equipamentos consoante alterações na simulação (na alimentação ou nas temperaturas e pressões de funcionamento).

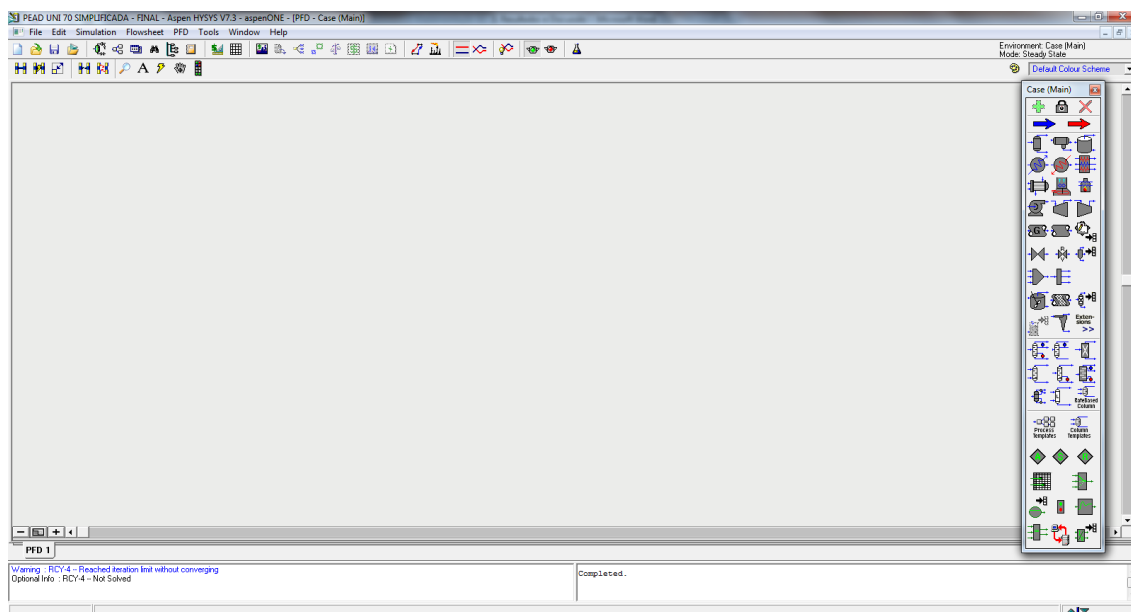


Figura 2.5: Ambiente de Trabalho do PFD do *Hysys*

2.4.1 Operações Unitárias

Para que o simulador consiga operar cada uma das operações unitárias utilizadas na simulação da secção 70 é necessário identificar os parâmetros a caracterizar. Os valores inseridos em cada equipamento foram recolhidos do PFD e das respectivas folhas de especificação. Estes são apresentados na validação da simulação no capítulo 3.

2.4.1.1 Colunas

Quando se insere no PFD uma coluna de destilação, o simulador apresenta uma janela com 5 páginas para se preencher com a informação necessária ao cálculo de resultados (Figura 1.6). Através do *Hysys* é suficiente o conhecimento da estrutura do equipamento, das condições e composição da alimentação e as especificações do produto, geralmente relacionadas com a pureza ou com a fracção de recuperação de determinado componente.

Este tipo de especificações garante que a função da coluna é mantida independentemente da existência de alterações na carga (caudal ou temperatura).

Após estabelecer as condições de operação, (correntes de alimentação e respectivo prato de entrada e correntes de saída, número de pratos, tipo de condensador e reboiler e condições de pressão), para simular a coluna, o software requer que sejam estipuladas tantas especificações quantos graus de liberdade houverem. Quando as especificações em activo forem satisfeitas a coluna converge e o *Hysys* determina as restantes condições das correntes de saída e a energia do condensador e reboiler.

No presente trabalho, as colunas de destilação contém o reboiler num circuito externo à coluna. Para eliminar este equipamento da configuração pré-estabelecida pelo simulador é necessário entrar no ambiente da coluna. Com esta modificação perde-se um grau de liberdade e, assim sendo, é necessário um menor número de especificações.

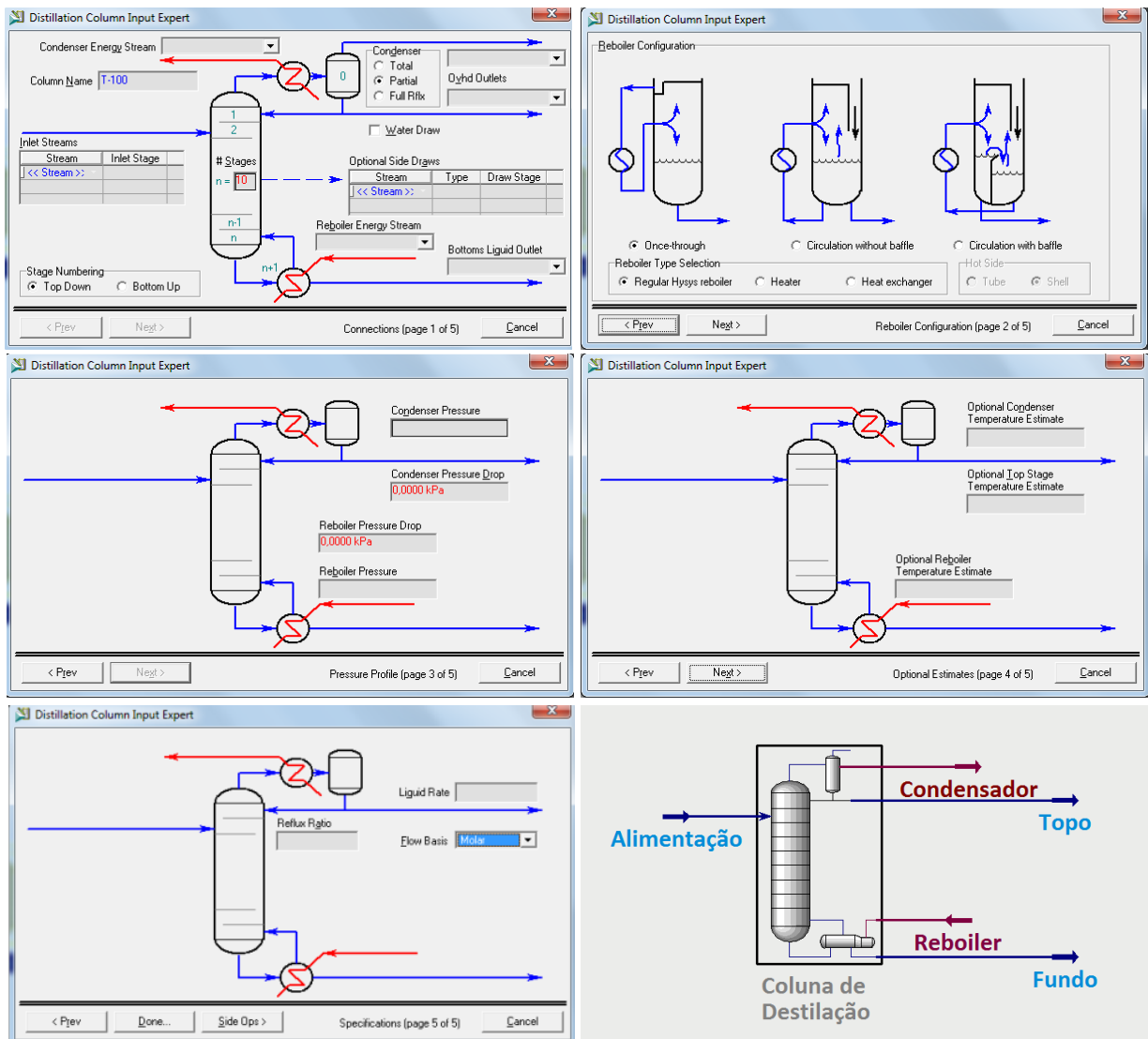


Figura 2.6: Simulação de uma coluna de Destilação em Hysys e configuração final

Apesar de não utilizar o dimensionamento das colunas como um factor decisivo na convergência, caso se esteja a reproduzir um equipamento já operacional na unidade, o *Hysys* permite caracterizar as suas dimensões e tipo de pratos. Para isso é necessário ir às “*utilities*” na barra das “*Tools*” e adicionar uma utilidade, que neste caso corresponde ao “*Tray Sizing*”, ou seja ao dimensionamento de pratos (Figura 2.7). Nesta janela pode-se introduzir qual a coluna a dimensionar e proceder-se à caracterização dos pratos na mesma, especificando-se, caso tenha, diferentes secções com o respectivo tipo, tamanho e espaçamento entre pratos.

Os valores de dimensionamento das colunas simuladas (T-7003 e T-7004) encontram no Anexo D. De acordo com esta informação o simulador estabelece uma geometria (observada nos “*Results*” no separador da “*Performance*”) e avalia se esta permite operar nas condições convencionadas, avisando caso haja (entre outros) problemas de inundação na coluna.

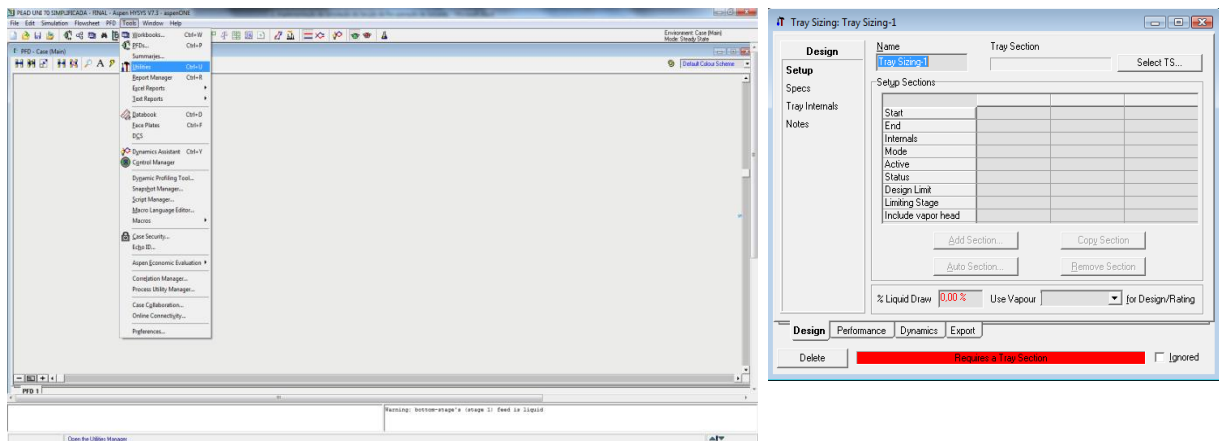


Figura 2.7: Adicionar uma utilidade de dimensionamento de pratos no PFD

2.4.1.2 Balões

No processo simulado existem balões de separação de 2 (D-7003 e D-7004) ou de 3 fases (D-7006) que são facilmente representados em *Hysys* (Figura 2.8). A simulação deste tipo de equipamentos é bastante simples pois apenas requer que a alimentação esteja especificada para calcular os parâmetros das correntes de saída.

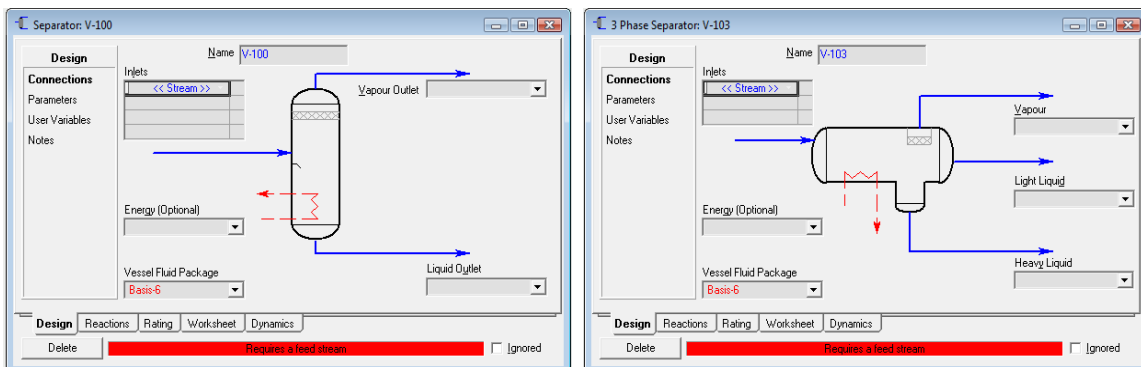


Figura 2.8: Simulação de Balões de Separação em Hysys

Os balões, no estado de referência, operam de forma adiabática e isobárica, ou seja, a temperatura e pressão de entrada corresponde à temperatura e pressão do vaso e, conseqüentemente, à temperatura e pressão das correntes de saída. Caso se queira imprimir diferenças na temperatura é necessário adicionar uma corrente de energia que pode arrefecer ou aquecer o equipamento. É também necessário ter em consideração que muitas vezes existe uma corrente de energia para compensar as perdas de calor do vaso e manter a temperatura constante, no entanto o simulador só considera estas perdas em estado dinâmico, o que significa que, neste tipo de situação, quando se trabalha em estado estacionário não é necessário adicionar uma corrente de energia, pois a temperatura será constante. Para simular quedas de pressão segue-se para o campo do “Parameters” e especifica-se o Delta P no interior do vaso e para o vapor. Por default, estes valores são nulos (Figura 2.9), no entanto podem ser modificados de forma a termos a pressão pretendida nas correntes de topo e de fundo.

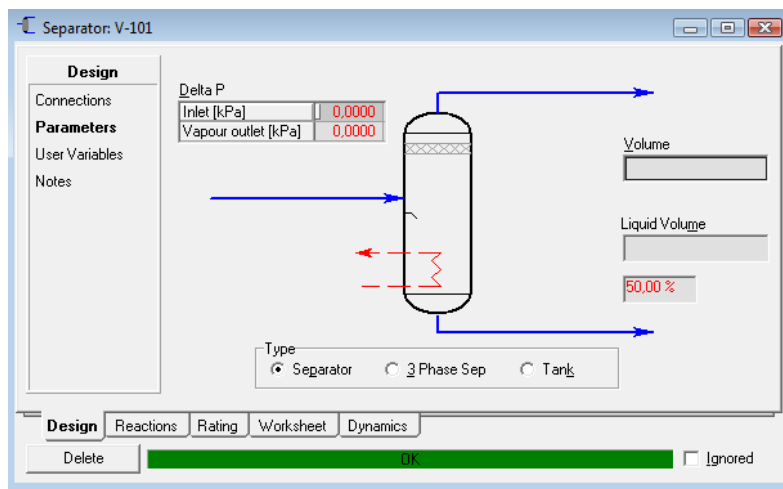


Figura 2.9: Parâmetros de Design de um balão de separação no Hysys

Tal como no caso das colunas, os balões podem ser dimensionados através da criação de uma utilidade de “Vessel Sizing”. Para o dimensionamento é definida a orientação do vaso, as medidas e até o material de construção do equipamento (Figura 2.10). Uma forma mais simples de caracterizar os balões de separação é na sua própria janela, no separador de “Rating” (Figura 2.11), que permite definir a geometria, orientação e as principais dimensões do vaso.

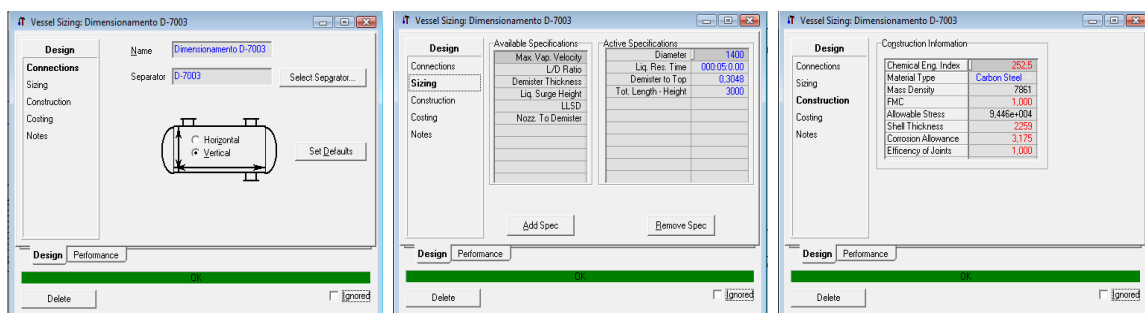


Figura 2.10: Dimensionamento de Vasos (D-7003) através das utilidades em Hysys

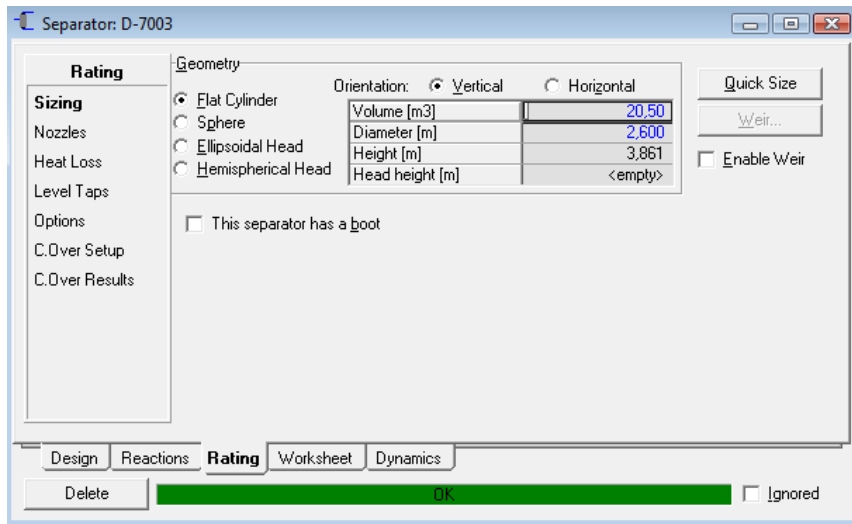


Figura 2.11: Dimensionamento de Vasos (D-7003) através do Rating em Hysys

Note-se que, para uma disposição vertical, o simulador apenas permite seleccionar os dois primeiros tipos de geometria, desta forma, apesar de ser um equipamento com cabeça semi-esférica, foi caracterizado como cilindro. Uma vez que o dimensionamento nesta simulação é apenas para verificar a existência de *overflow*, não existindo cálculos de gradientes de temperatura, essa escolha não vai influenciar a simulação.

Os tanques de armazenamento existentes na unidade simulada (D-7001, D-7002 e D-7007) têm um funcionamento semelhante ao dos balões de separação de duas fases, sendo o procedimento de simulação e caracterização deste equipamento igual ao explicitado anteriormente.

2.4.1.3 Permutadores

Para simular os permutadores existentes na secção considerada do processo de produção do PEAD, optou-se por utilizar aquecedores (heaters) e arrefecedores (coolers).



Figura 2.12: Simulação de Permutadores em Hysys

A instalação de um destes equipamentos no PFD requer apenas que a corrente de alimentação, a queda de pressão (por default nula) e a variação de temperatura estejam especificadas (Figura 2.12). Este último valor pode ser definido directamente na secção “Parameters” ou através da especificação da temperatura da corrente de saída, no entanto há que ter em consideração qual o factor a conservar quando ocorre uma variação das condições de alimentação. Na simulação efectuada privilegiou-se a temperatura de saída, o que significa que ao serem efectuadas alterações operacionais, o delta T dos permutadores vai variar e, consequentemente varia também a energia fornecida ou libertada.

2.4.1.4 Bombas

O Hysys apenas contém um equipamento para simular bombas, que está representado com a geometria de uma centrífuga (Figura 2.13). Para colocar este equipamento operacional é necessário colocar, de forma semelhante aos permutadores, as correntes de entrada e saída e uma corrente de energia. Com a corrente de estrada especificada e com o valor da queda de pressão imprimido pela bomba, o simulador calcula as condições da corrente de saída e a energia necessária a fornecer.

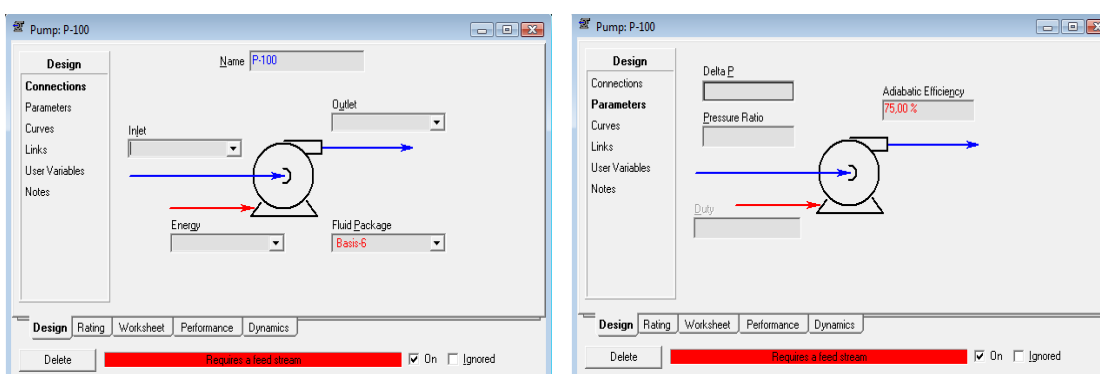


Figura 2.13: Simulação de uma bomba no Hysys

2.4.2 Operações Lógicas

Para além das operações unitárias, o Hysys possui um conjunto de operações lógicas que facilitam a determinação de alguns parâmetros através de ajustes, balanços ou relações entre correntes.

De todas as unidades lógicas, a Recycle é a mais amplamente aplicada na generalidade dos processos e foi a única utilizada na simulação do processo em estudo. Este facto deve-se à necessidade de recircular correntes de modo a reaproveitar matéria-prima ou produto que não puderam ser processados em condições adequadas e a melhorar a eficiência da unidade.

2.4.2.1 Recycle

A operação *Recycle* é uma unidade lógica que liga duas correntes na rede de reciclo (Figura 2.14). Uma vez em funcionamento, o simulador compara os valores especificados entre as duas correntes, ajusta a corrente “assumida” (*product stream*) e recalcula de novo o *flowsheet*. Este processo repete-se até que os valores de ambas as correntes coincidam dentro de uma tolerância especificada e a função convirja. Sempre que é necessário introduzir um reciclo deve-se utilizar esta operação lógica.

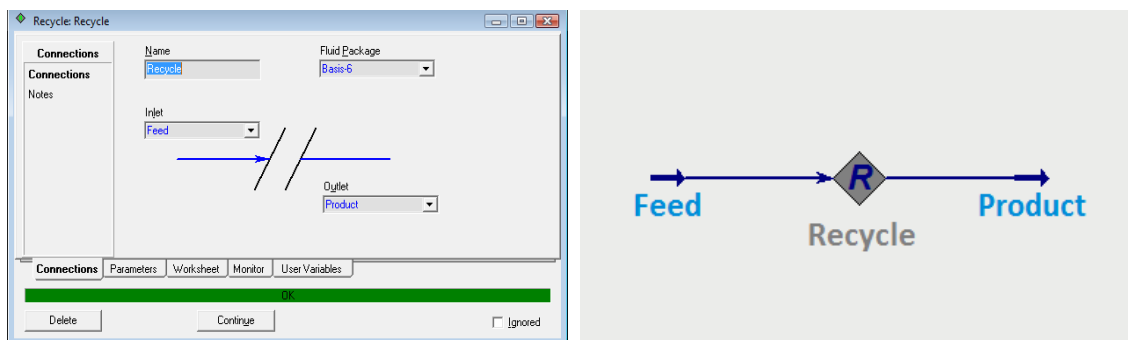


Figura 2.14: Simulação da operação em Hysys e configuração final

2.5 Definição das Utilidades

Nos condensadores, *reboilers*, arrefecedores e aquecedores, de forma a que haja alteração de temperatura, o *Hysys* pede uma corrente de energia (que entra ou sai do equipamento). No processo, estes permutadores trocam calor não com correntes de energia, mas com fluidos quentes, vapor de alta, média e baixa pressão e fluidos refrigerantes, como água e brine. Neste contexto foi necessário especificar as correntes de energia destes equipamentos com a respectiva utilidade usada para aquecer/arrefecer a corrente.

O simulador permite fazer esta caracterização com a selecção de uma das utilidades já existentes na biblioteca através do campo “*utility type*”. Após este passo, atendendo às propriedades do fluido escolhido, o *Hysys* calcula o caudal correspondente ao fluxo de calor da corrente (Figura 2.15).

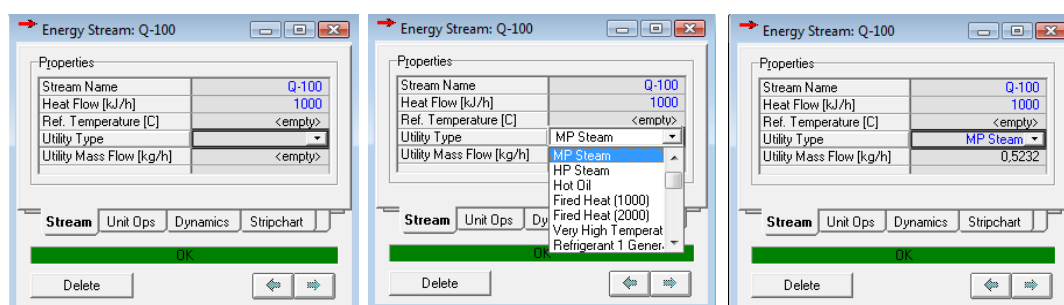


Figura 2.15: Especificar o tipo de utilidade de uma corrente de energia (ex.: vapor de média pressão)

A tabela com as utilidades presentes no software (Figura 2.17) pode ser visualizada seleccionando-se o “*process utility manager*” na barra das “*Tools*” (Figura 2.16). Como se pode observar, o Hysys possui uma grande variedade de utilidades, nas quais se encontra o vapor a diferentes pressões e a água de arrefecimento, ambos utilizados no processo simulado. No entanto, para uma melhor precisão e coerência da simulação, foram especificadas as temperaturas de entrada e saída destes fluidos de acordo com os valores das folhas de especificação dos permutadores. Como o vapor de alta, média e baixa pressão está a 45, 17 e 4,5 barg, foram encontrados na literatura [39] os valores do calor latente respectivo e alterou-se, também, o campo da tabela referente.

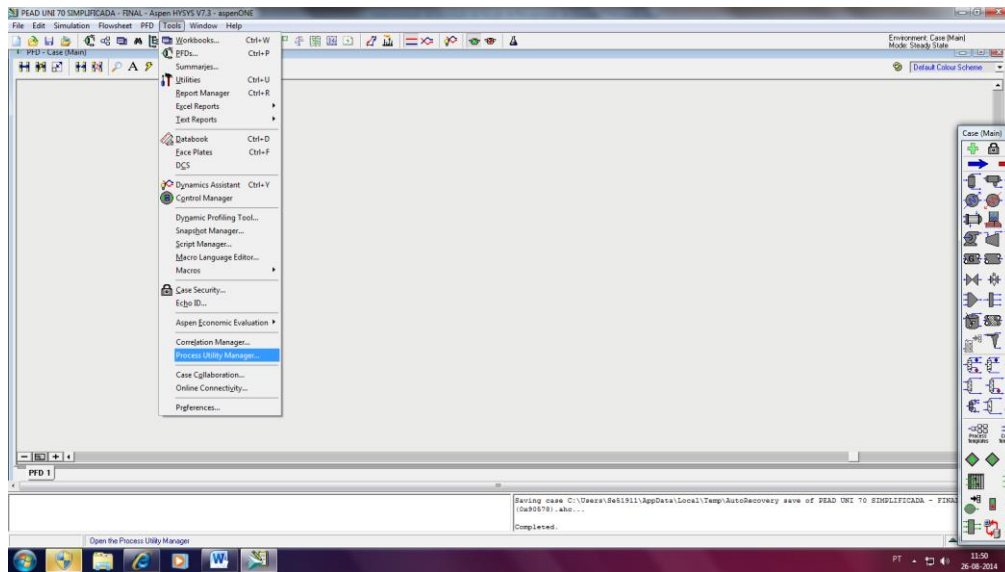


Figura 2.16: Acedência à tabela de Utilidades do Hysys

Name	Inlet T [C]	Outlet T [C]	HTC [kJ/m ² C]	Cost Index [Cost/kJ]	ARH [C]	ARL [C]	D Tmin [C]	Viscosity [cP]	Conductivity [W/mK]	Density [kg/m ³]	Eff. Cp [kJ/kgC]	Emissions Data Source	Ultimate Fuel Type	CO2 EF [kg/kJ]	Fuel EF
LP Steam	125.0	124.0	2.160e+004	1.900e-006	115.5	-26.50	10.00	0.013	0.027	593.00	2136.40	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
MP Steam	175.0	174.0	2.160e+004	2.200e-006	165.5	115.5	10.00	0.015	0.031	493.00	1981.40	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
HP Steam	250.0	249.0	2.160e+004	2.500e-006	240.5	165.5	10.00	0.018	0.038	421.00	1703.10	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Hot Oil	280.0	250.0	836.2	3.500e-006	275.5	240.5	5.000	10.000	0.170	820.00	3.000	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Fired Heat (1000)	1000	400.0	399.6	4.249e-006	975.5	275.5	25.00	0.000	0.000	1.23	1.000	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Fired Heat (2000)	2000	400.0	399.6	6.342e-006	1971	975.5	30.00	0.000	0.000	1.23	1.000	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Very High Temperature	3000	2999	399.6	8.300e-006	2991	1971	10.00	0.000	0.000	1.23	1.000	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 1 Generation	-24.00	-25.00	4680	-2.711e-006	-26.50	-41.50	3.000	5.500	0.580	1200.00	4.000	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 2 Generation	-39.00	-40.00	4680	-3.330e-006	-41.50	-65.50	3.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 3 Generation	-64.00	-65.00	4680	-5.816e-006	-65.50	-103.5	2.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 4 Generation	-102.0	-103.0	4680	-8.447e-006	-103.5	-273.1	2.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Cooling Water	20.00	25.00	1.350e+004	2.125e-007	44.50	29.50	5.000	1.000	0.603	998.00	4.183	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Air	30.00	35.00	399.6	0.0000	134.5	44.50	10.00	0.000	0.000	1.23	1.000	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
LP Steam Generation	124.0	125.0	2.160e+004	-1.890e-006	184.5	134.5	10.00	0.013	0.027	593.00	2136.40	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
MP Steam Generation	174.0	175.0	2.160e+004	-2.190e-006	259.5	184.5	10.00	0.015	0.031	493.00	1981.40	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
HP Steam Generation	249.0	250.0	2.160e+004	-2.490e-006	300.0	259.5	10.00	0.018	0.038	421.00	1703.10	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 1	-25.00	-24.00	4680	2.739e-006	29.50	-21.50	3.000	5.500	0.560	1200.00	4.000	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 2	-40.00	-39.00	4680	3.364e-006	-21.50	-36.50	3.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 3	-65.00	-64.00	4680	5.876e-006	-36.50	-62.50	2.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 4	-103.0	-102.0	4680	8.531e-006	-62.50	-100.5	2.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Very Low Temperature	-270.0	-269.0	4680	9.300e-006	-100.5	-267.5	2.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
Flower	---	---	---	1.580e-005	---	---	---	---	---	---	---	US - EPA Rule E9-5711	US - Natural gas	5.589e-005	1.0
New	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Figura 2.17: Tabela de Utilidades existente no Hysys

Outro fluido refrigerante utilizado no processo é o brine. O brine consiste numa solução com base aquosa, na qual se pode adicionar sais (NaCl), açúcares (sacarose), álcoois (glicerol), peróxidos ou amónia [40]. A adição destes compostos vai alterar (entre outras propriedades) o ponto de congelamento da água permitindo que esta esteja no estado líquido a

uma temperatura inferior aos 0°C e, conseqüentemente, possibilitando um maior arrefecimento da corrente do processo através de trocas de calor.

O brine utilizado na unidade do PEAD é constituído por uma solução a 30% em peso com metanol. Há medida que a concentração deste álcool aumenta na solução, o ponto de congelamento, e conseqüentemente o ponto de fusão e a densidade diminuem. Nestas condições, a mistura, entra em ebulição a 82°C e passa a estado sólido a -26°C [40]. Através das folhas de especificação dos permutadores, estabeleceu-se que este refrigerante entra a -10°C e sai a -5°C. As propriedades da solução necessárias para o preenchimento da tabela em Hysys foram retiradas da literatura [41]. Para uma temperatura de 20°C a gravidade específica é de 0,95 g/cm³, a viscosidade é de 2,5 cp e a condutividade corresponde a 0,26 BTU/h.ft.°F. Para além disso, o Hysys possui um campo para o HTC (*Heat transfer coefficient*), o coeficiente de transferência de massa, usualmente designado por U (4680 KJ/h.m².C) e um campo coma capacidade calorífica, que neste caso será de 4,058 kJ/kg.°C (muito semelhante ao da água).

A tabela de utilidades alterada consoante as condições do processo simulado e com o brine adicionado está representada na Figura 2.18.

Name	Inlet T [C]	Outlet T [C]	HTC [kJ/h.m ² .C]	Cost Index [Cost/kJ]	ARH [C]	ARL [C]	DTmin [C]	Viscosity [cP]	Conductivity [W/m.K]	Density [kg/m ³]	Eff. Cp [kJ/kg.C]	Emissions Data Source	Ultimate Fuel Type	CO2 EF [kg/kJ]	Fuel EF
LP Steam	153.0	152.0	2,160e+004	1,900e-006	143.5	-26.50	10.00	0.013	0.027	558.00	2096.16	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
MP Steam	225.0	224.0	2,160e+004	2,200e-006	215.5	143.5	10.00	0.015	0.031	493.00	1911.22	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
HP Steam	265.0	264.0	2,160e+004	2,500e-006	255.5	215.5	10.00	0.018	0.038	421.00	1663.42	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Hot Oil	280.0	250.0	836.2	3,500e-006	275.5	255.5	5.000	10.000	0.170	820.00	3.000	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Fired Heat (1000)	1000	400.0	399.6	4,249e-006	975.5	275.5	25.00	0.000	0.000	1.23	1.000	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Fired Heat (2000)	2000	400.0	399.6	6,342e-006	1971	975.5	30.00	0.000	0.000	1.23	1.000	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Very High Temperature	3000	2999	399.6	8,900e-006	2991	1971	10.00	0.000	0.000	1.23	1.000	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 1 Generation	-24.00	-25.00	4680	-2,711e-006	-26.50	-41.50	3.000	5.500	0.560	1200.00	4.000	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 2 Generation	-39.00	-40.00	4680	-3,300e-006	-41.50	-65.50	3.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 3 Generation	-64.00	-65.00	4680	-5,815e-006	-65.50	-103.5	2.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 4 Generation	-102.00	-103.00	4680	-8,447e-006	-103.5	-273.1	2.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Cooling Water	30.00	35.00	1,350e+004	2,125e-007	134.5	44.50	5.000	1.000	0.603	998.00	4.183	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Air	30.00	35.00	0.0000	0.0000	134.5	44.50	10.00	0.000	0.000	1.23	1.000	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
LP Steam Generation	124.0	125.0	2,160e+004	-1,890e-006	184.5	134.5	10.00	0.013	0.027	558.00	2196.40	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
MP Steam Generation	174.0	175.0	2,160e+004	-2,190e-006	253.5	184.5	10.00	0.015	0.031	493.00	1981.40	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
HP Steam Generation	243.0	250.0	2,160e+004	-2,490e-006	300.0	253.5	10.00	0.018	0.038	421.00	1703.10	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 1	-25.00	-24.00	4680	2,739e-006	-2.500	-21.50	3.000	5.500	0.560	1200.00	4.000	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 2	-40.00	-39.00	4680	3,364e-006	-21.50	-36.50	3.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 3	-65.00	-64.00	4680	5,876e-006	-36.50	-62.50	2.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Refrigerant 4	-103.00	-102.00	4680	8,531e-006	-62.50	-100.5	2.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Very Low Temperature	-270.00	-269.00	4680	8,900e-006	-100.5	-267.5	2.000	0.007	0.012	2.27	1.341	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Power	1,580e-005	US - EPA Rule E9-5711	US: Natural gas	5.589e-005	1.0
Brine	-10.00	-5.000	4680	...	44.50	-2.500	3.000	2.500	0.450	950.00	4.058	EU - 2007/585/EC	EU: Refinery feedstock	7.330e-005	1.0

Figura 2.18: Tabela de Utilidades do Hysys para a simulação da secção de recuperação de solvente

Note-se que a variação de temperatura de entrada e saída dos três tipos de vapor tem uma variação de apenas um grau Celcius de modo a que o cp apresentado seja, na verdade o valor do calor latente.

2.6 Casos de Estudo

Após implementação da simulação de referência, foram elaborados casos de estudo. Estes estão associados a alterações nos intervenientes no processo, nomeadamente pela utilização do um comonomero e de um solvente diferentes dos actuais. Para elaborar os estudos foi também utilizado o software de simulação Hysys. Os resultados obtidos são apresentados no próximo capítulo.

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentadas as simulações desenvolvidas no âmbito deste trabalho para a Secção de Recuperação de Solvente (#70) do Processo de Produção do PEAD e os resultados experimentais dos casos de estudo.

A simulação do caso de referência, nos quais incidiram os diferentes estudos, é sujeita a uma validação que permite avaliar a coerência do modelo com os valores existentes nos documentos oficiais da fábrica.

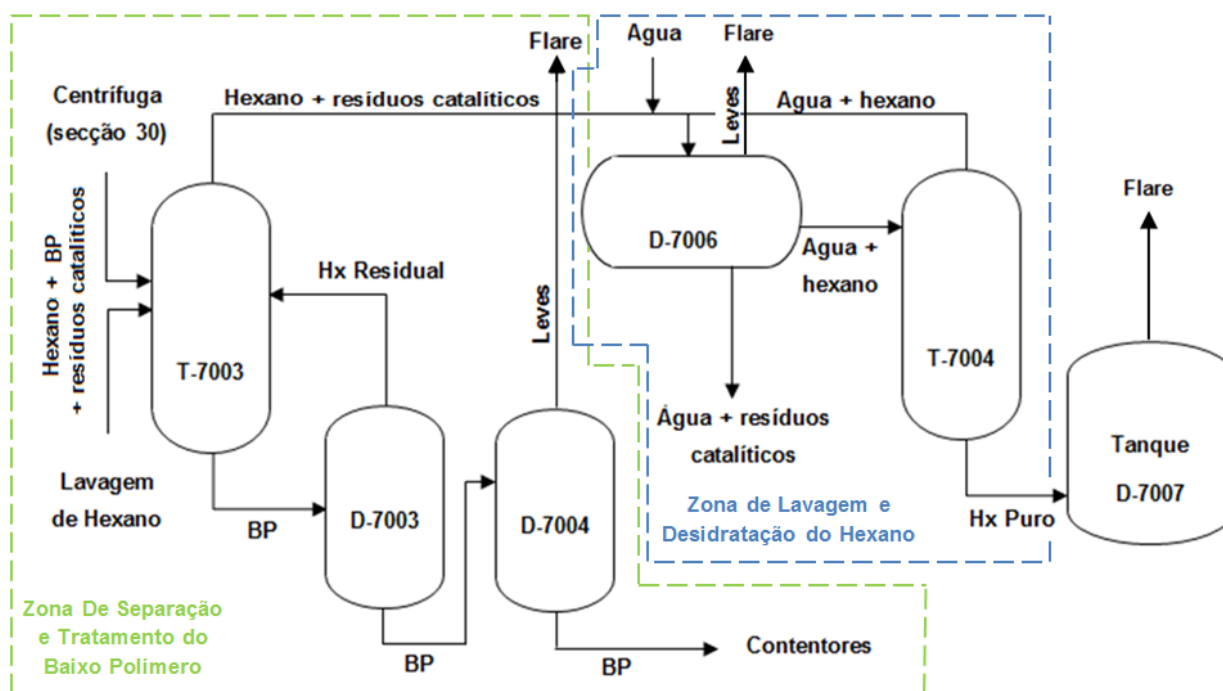


Figura 3.1: Esquema simplificado da secção de recuperação de solvente

Para a melhor compreensão do estudo elaborado com base na simulação implementada, apresentado ao longo deste capítulo, é necessário ter em mente que a secção 70 tem como principal objectivo remover o baixo polímero e os resíduos catalíticos que se encontram no solvente que é separado do polietileno, após a reacção, pela centrífuga.

Neste contexto, o solvente contaminado segue primeiramente para a zona de separação de baixo polímero, na qual passa pela coluna T-7003. O baixo polímero sai pelo fundo da coluna e segue, posteriormente, para os balões D-7003 e D-7004, que removem o hexano residual e armazenam o BP até este ser descarregado. O hexano com os resíduos catalíticos sai pelo topo da coluna T-7003 e vai para o D-7006. Neste último é adicionada água para desactivar o catalisador remanescente, arrastando-o consigo para o *check pit*. Após esta lavagem e separação no D-7006, o solvente vai conter água dissolvida e, por isso, tem de ser posteriormente desidratado na coluna T-7004. Estas duas zonas da secção 70 (separação do baixo polímero e desidratação do hexano) são as mais importantes, sendo por isso as mais focadas nas simulações. No entanto a secção de recuperação de solvente ainda contém os tanques de armazenamento e uma zona de lavagem com soda cáustica, que apenas trabalha periodicamente. O esquema geral desta secção, para o caso de referência está representada na Figura 3.1.

3.1 Simulação da Secção de Recuperação de Solvente

As simulações da Secção de Recuperação de Solvente (#70) foram construídas através do *software Hysys® (Aspen Technology)* e executadas em estado estacionário. Os equipamentos foram dimensionados e as suas propriedades operacionais estabelecidas de acordo com as folhas de especificação e o *flowsheet*. Para facilitar a leitura entre a simulação e os documentos de apoio, a disposição do diagrama simulado respeita a estrutura do PFD (*Process Flow Diagram*) da unidade. Na zona central encontram-se, em linha, os equipamentos principais (tanques, colunas, balões), abaixo, também alinhadas, estão dispostas todas as bombas e no topo foram colocadas as linhas de queima, que seguem para uma única *flare*.

A simulação no *Hysys* permite obter resultados globais do processo, quer em termos de balanço material, quer a nível de consumo energético do sistema. Também possibilita a verificação de caudais e condições finais e identificar quais os casos com maior consumo de utilidades.

3.1.1 Simulação Completa

Como uma unidade processual funciona essencialmente em modo dinâmico, onde existe acumulação de produtos e variação de caudais, numa primeira fase foram considerados todos os equipamentos que se encontram operacionais e todas as linhas principais contidas no *flowsheet*. Foi excluída para simulação do processo a unidade de Lavagem de Hexano, que opera apenas esporadicamente. O diagrama da unidade simulada é apresentado seguidamente, dividido em diferentes secções.

3.1.1.1 Secção de Armazenamento de Matérias-Primas

A zona de armazenamento de matérias-primas contém o Tanque de Hexano de Adição (D-7001) e o Tanque de Hexano Bruto (D-7002), com as respectivas linhas de queima e o sistema de bombeamento de Hexano para os restantes equipamentos da unidade. A Figura 3.2 representa esta secção. As linhas a cinza correspondem a correntes de segurança e de reciclo, que em condições normais não são utilizadas, ou seja, cujo caudal é nulo.

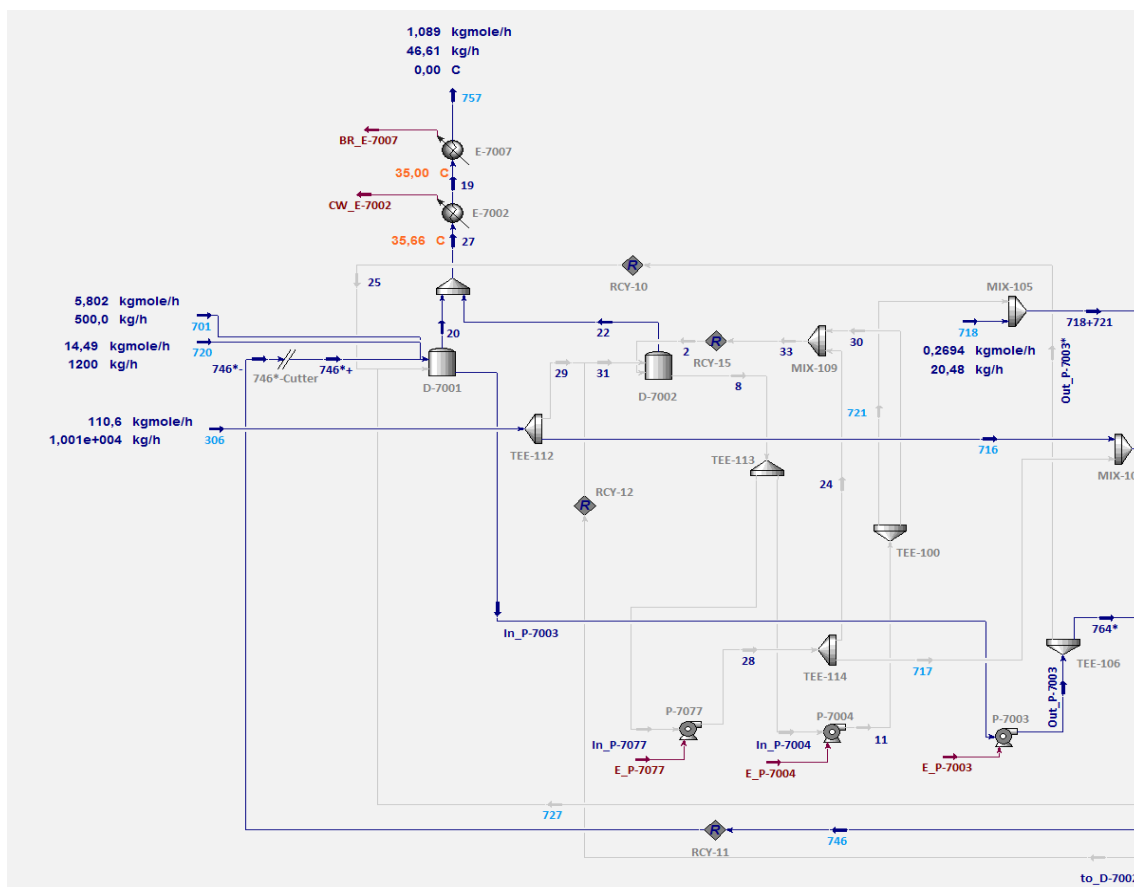


Figura 3.2: Diagrama da Simulação da zona de Armazenamento de Hexano de Alimentação da Secção 70

Para efeitos da presente simulação considera-se que existe, geralmente, uma alimentação contínua de hexano no sistema, o licor-mãe proveniente da Unidade de Separação e Secagem, através da bomba P-3001 (Corrente 306). No entanto, pode se observar mais três correntes de alimentação (não contínuas), uma proveniente do Separador de Drenagem D-2012 que segue directamente para a zona de separação do Baixo Polímero (Corrente 718) e duas entradas no Tanque D-7001, que correspondem ao solvente removido dos crivos durante a sua reactivação com azoto (corrente 720) e ao Hexano de make-up, adicionado consoante as perdas de solvente no sistemas pelas purgas (corrente 701).

O Licor-Mãe alimentado ao sistema, normalmente segue em linha directa para a Coluna de Lavagem T-7003, contornando os tanques.

3.1.1.2 Secção Separação de Baixo Polímero

A Coluna de Lavagem T-7003 pertence à zona de Separação de Baixo Polímero, conforme está ilustrado na Figura 3.3. Esta secção também engloba os Balões D-7003 e D-7004, por onde segue o Baixo Polímero até ser descarregado para contentores, e ainda o E-7073 e o D-7005, cuja função é remover os oligómeros do gás não condensável. Estes compostos pesados são despejados no *check pit*, os compostos voláteis são libertados para a linha de queima e o hexano remanescente (1,55 kg/h) segue para o Tanque D-7001 (corrente 746), após passar pela zona de lavagem de hexano.

A função do Balão D-7004 no processo é de armazenar o Baixo Polímero até que este seja descarregado para os contentores (procedimento intervalado). Neste contexto, durante a acumulação, o Baixo Polímero vai circular pela linha de reciclo do Balão (corrente Rec_741*), não seguindo pela linha LP. No entanto, numa simulação em estado estacionário não é tido em consideração a acumulação de fluidos, logo foi definido que todo o Baixo Polímero era enviado para a linha de descarga.

A condição especificada, na simulação, para o funcionamento da coluna T-7003 é a recuperação total de Baixo Polímero, com uma fracção Mássica de Hexano de 0,85 na corrente de fundo (corrente 17). A separação completa-se no Balão D-7003, onde se obtém no fundo uma corrente de Baixo Polímero (corrente 741) com uma fracção mássica de solvente de apenas 0,0029. A T-7003 tem um reciclo interno e um reciclo proveniente do Hexano que sai na corrente de topo do Balão de Vaporização (D-7003). O Hexano sem Baixo Polímero sai pelo topo da T-7003 (corrente 723) e é encaminhado para a zona de Desidratação.

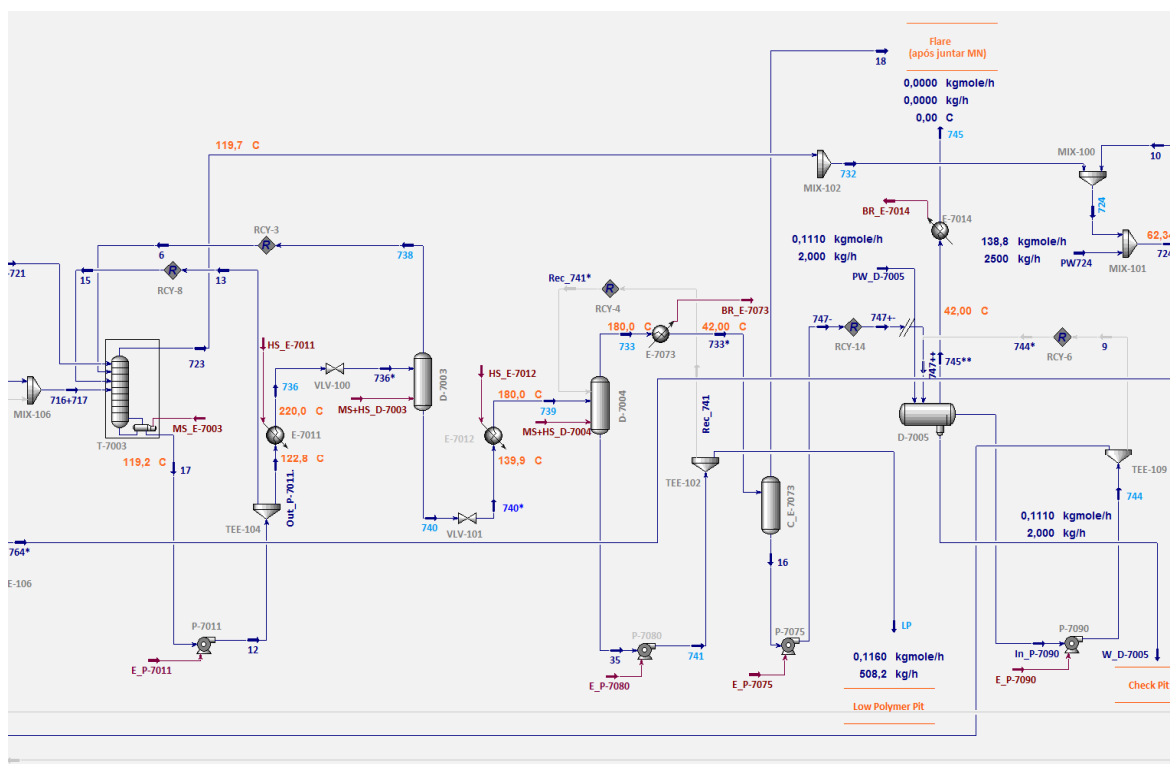


Figura 3.3: Diagrama da Simulação da zona de Separação de Baixo Polímero da Secção 70

da coluna de destilação. O solvente desidratado que sai da base da T-7004 (corrente IN_P-7007) é bombeado através da P-7007 A/R e enviado para o Tanque de Armazenamento D-7007.

3.1.1.4 Secção de Armazenamento e Distribuição de Produto

Após remoção do Baixo Polímero, compostos leves, oligómeros, água e eventuais resíduos catalíticos, o solvente, que sai do fundo da T-7004, é armazenado no Tanque de Hexano Puro D-7007, para ser novamente utilizado no processo.

Esta zona do processo (Figura 3.5) engloba o arrefecedor E-7006, o tanque anteriormente referido e a respectiva linha de queima, a bomba P-7008A/R e o Secador D-7008. O Hexano passa pelo E-7006 que arrefece a corrente de saída da bomba P-7007A/R (corrente 731) até à temperatura de armazenamento, a aproximadamente 35°C. Antes de ser reenviado para a secção de polimerização, o solvente passa pelo secador D-7008, que limita o teor de água para 6ppm, e por um filtro (S-7001A/B). Este filtro, a nível processual, serve para a remoção de partículas solidas na corrente, no entanto, como o *Hysys* não possui nenhum equipamento com esta finalidade, este não está representado no diagrama. Após a filtragem o solvente é enviado para o Colector de Hexano a Alta Pressão ou para o Colector de Hexano a Baixa Pressão, dos quais segue respectivamente para a unidade de Polimerização ou para a Preparação de Catalisadores.

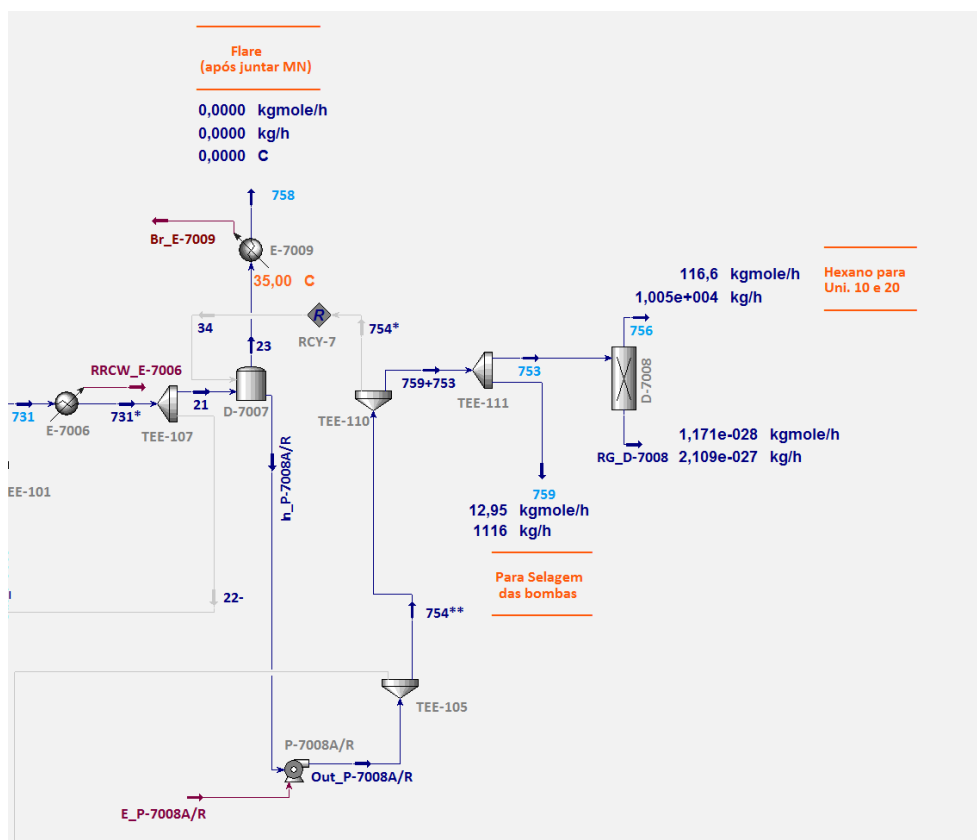


Figura 3.5: Diagrama da Simulação da zona de Armazenamento e Distribuição de Solvente da Unidade 70

Adicionalmente, também se recorre à utilização de Hexano para a lavagem de linhas e bombas de toda a fábrica. Para a selagem das bombas existentes na Unidade 70 existe uma corrente de saída anterior ao Secador D-7008 (corrente 759) que recircula interna e continuamente pelo processo.

3.1.2 Simulação Simplificada

Como foi referido anteriormente, a simulação completa é importante principalmente para se fazer um estudo dinâmico da unidade. No entanto, no presente trabalho é efectuado um estudo em estado estacionário, nomeadamente para a posterior análise da influência das variações implementadas ao processo nos diferentes casos de estudo, o que significa que a complexidade da simulação completa apenas pode causar maior incerteza à resposta do simulador.

Neste contexto a simulação inicial foi simplificada. Não foram considerados os tanques D-7001 e D-7002, dado que a acumulação ou a descida de nível de matérias-primas (Licor-Mãe, Hexano Bruto e Hexano de Adição) só tem significado operacional numa simulação em estado dinâmico, e as linhas de segurança, cujo caudal em normal funcionamento da unidade é nulo, uma vez que só são utilizadas caso seja necessário isolar algum equipamento (para limpeza ou substituição). No caso do Balão de Baixo Polímero D-7004, como foi referido anteriormente, o processo de descarga de BP para contentores decorre em Batch, o que significa que entre descarregamentos o baixo polímero recircula pelo balão, ficando acumulado no interior do mesmo. No entanto considerou-se que, em estado estacionário, este era libertado continuamente, excluindo-se do sistema esta corrente de reciclo (Rec_741). Após esta simplificação, o diagrama da simulação ficou de acordo com a Figura 3.7, na página 57.

Seguidamente são apresentados os Balanços de Massa e de Energia, da unidade de Recuperação de Solvente, obtidos pelo *Hysys* (Tabelas 3.1-3.3).

Tabela 3.1: Balanço Mássico ao Hexano obtido pelo *Hysys*

Entrada			Saída		
Corrente		Caudal (kg/h)	Corrente		Caudal (kg/h)
306	Alimentação de Hx da Uni. 30	9482,3	756	Saída de Hx para Uni. 10 e 20	8981,5
701	Alimentação de Hx de Make-up	500,0	759	Hx para Selagem das Bombas	997,9
			RG_D-7008	Água removida do D-7008A/B	0,0
			LP	Saída do Baixo Polímero	0,3
			730	Linha de Queima do D-7006	2,5
Total		9982			9982

Por “default”, as funções de reciclo no Hysys possuem uma sensibilidade de 10 em relação a diferentes parâmetros da corrente. Isto significa que nos reciclos a função converge mas o caudal, a temperatura, pressão ou a entalpia (entre outros) de entrada e saída desta operação lógica podem não exactamente iguais. Assim sendo, de forma a evitar discrepância entre os valores dos caudais de entrada e de saída no balanço mássico, este campo foi alterado, estabelecendo-se uma sensibilidade de apenas 1,0E-5 (Figura 3.6).

Tabela 3.2: Balanço Mássico Global obtido pelo Hysys

Entrada			Saída		
Corrente		Caudal (kg/h)	Corrente		Caudal (kg/h)
306	Alimentação de Hx da Uni. 30	10012,5	756	Saída de Hx para Uni. 10 e 20	8981,5
701	Alimentação de Hx de Make-up	500,0	759	Hx para Selagem das Bombas	997,9
PW_724	Água de Lavagem para D-7006	2500,0	RG_D-7008	Água removida do D-7008A/B	0,0
			758	Linha de queima do D-7007	0,0
			730	Linha de Queima do D-7006	25,3
			745	Linha de queima do E-7073	0,0
			LP	Saída do Baixo Polímero	507,9
			729	Água de lavagem do D-7006	2499,9
Total		13013			13013

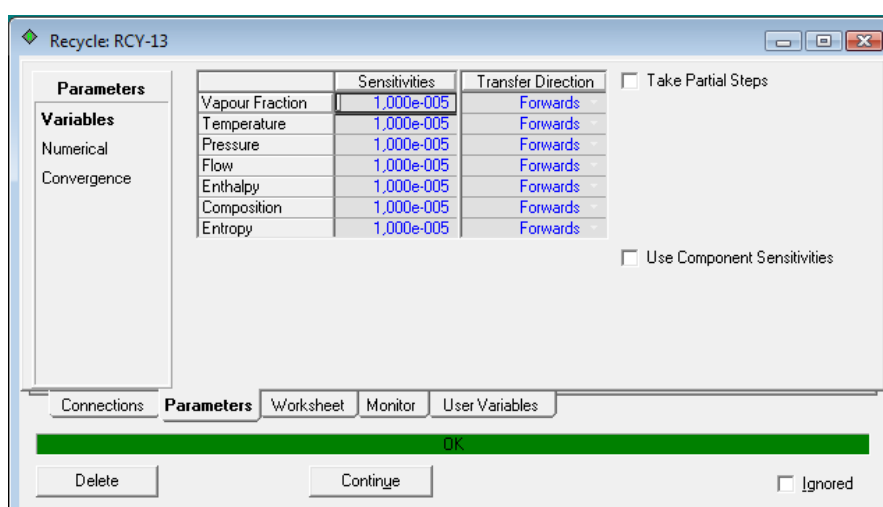


Figura 3.6: Alteração da sensibilidade nos Reciclos da simulação

Através do balanço ao Hexano é possível determinar a eficiência de recuperação de solvente. Esta corresponde à percentagem de caudal que segue para as unidades 10 (Preparação de Catalisadores) e 20 (Polimerização) em relação ao caudal que é alimentado ao processo, e corresponde a 89,98%.

Tabela 3.3: Balanço Energético Global obtido pelo *Hysys* (Referência: Entalpia de formação da água a 25°C a 1 atm)

Entrada			Saída		
Corrente		Fluxo de Calor (kJ/h)	Corrente		Fluxo de Calor (kJ/h)
306	Alimentação de Hx da Uni. 30	-2,27E+07	756	Saída de Hx para Uni. 10 e 20	-2,05E+07
701	Alimentação de Hx de Make-up	-1,14E+06	759	Hx para Selagem das Bombas	-2,27E+06
PW_724	Água de Lavagem para D-7006	-3,97E+07	RG_D-7008	Água removida do D-7008A/B	-5,16E-06
			758	Linha de queima do D-7007	-
HS_E-7011	Vapor de Alta Pressão para o E-7011	9,71E+05	730	Linha de Queima do D-7006	-2,80E+03
HS_E-7012	Vapor de Alta Pressão para o E-7012	4,06E+04	745	Linha de queima do E-7073	-
MS_E-7003	Vapor de Média Pressão para o E-7003	3,70E+06	LP	Saída do Baixo Polímero	-9,11E+05
LS_E-7005	Vapor de Baixa Pressão para o E-7005	2,87E+06	729	Água de lavagem do D-7006	-3,96E+07
E_P-7080A/R	Energia à Bomba P-7080A/R	8,58E+02			
E_P-7006A/R	Energia à Bomba P-7006A/R	4,56E+04	BR_E-7073	Brine para o condensador E-7073	7,47E+02
E_P-7007A/R	Energia à Bomba P-7007A/R	5,81E+03	BR_E-7014	Brine para o condensador E-7014	-
E_P-7008A/R	Energia à Bomba P-7008A/R	4,07E+04	BR_E-7008	Brine para o condensador E-7008	1,56E+04
E_P-7011A/R	Energia à Bomba P-7011A/R	2,54E+05	BR_E-7009	Brine para o condensador E-7009	-
MS+HS_D-7003	Vapor para o D-7003	-5,84E+04	RRCW_E-7004	Água de Refrigeração para E-7004	6,45E+06
MS+HS_D-7004	Vapor para o D-7004	-	RRCW_E-7006	Água de Refrigeração para E-7006	1,13E+06
Total		-5,56E+07			-5,56E+07

A Tabela 3.3 apresenta o balanço de energia ao sistema. É importante referir que para além das correntes de energia do sistema (a vermelho no diagrama) também é necessário que seja contabilizado o calor das correntes de entrada e de saída.

O fluxo de calor para as correntes de vapor, água de refrigeração e Brine podem ser convertidos em caudal mássico. O consumo de utilidades no processo simulado apresenta-se na Tabela 3.4.

Uma vez que o caudal necessário de utilidades varia consoante a quantidade de hexano a recuperar, foi também calculado o consumo específico. Este valor indica a massa de utilidades (em gramas) que seria necessária para a recuperação de 1kg de Hexano, o que significa que não varia com a produção da unidade.

Tabela 3.4: Consumo de Utilidades da secção 70 obtido pelo Hysys

Utilidade	Corrente	Caudal Mássico (kg/h)	Consumo Específico (kg utilidades/kg Hx recuperado)
Vapor Baixa Pressão	LS_E-7005	1371,00	0,15
	Total	1371,00	0,15
Vapor Média Pressão	MS_E-7003	1933,00	0,22
	Total	1933,00	0,22
Vapor Alta Pressão	HS_E-7011	581,90	0,06
	HS_E-7012	24,35	0,003
	Total	606,25	0,07
Brine	BR_E-7008	787,90	0,09
	BR_E-7009	-	-
	BR_E-7014	-	-
	BR_E-7073	36,80	0,004
	Total	824,70	0,09
Água de Refrigeração	RRCW_E-7004	3,09E+05	34,34
	RRCW_E-7006	5,42E+04	6,03
	Total	3,63E+05	40,38

A utilidade mais consumida é a água de Refrigeração com 40,58 kg/kg de Hexano. Este valor é resultado não só do arrefecimento induzido pelo E-7004 e E-7006, como também da condensação parcial das correntes que atravessam estes permutadores.

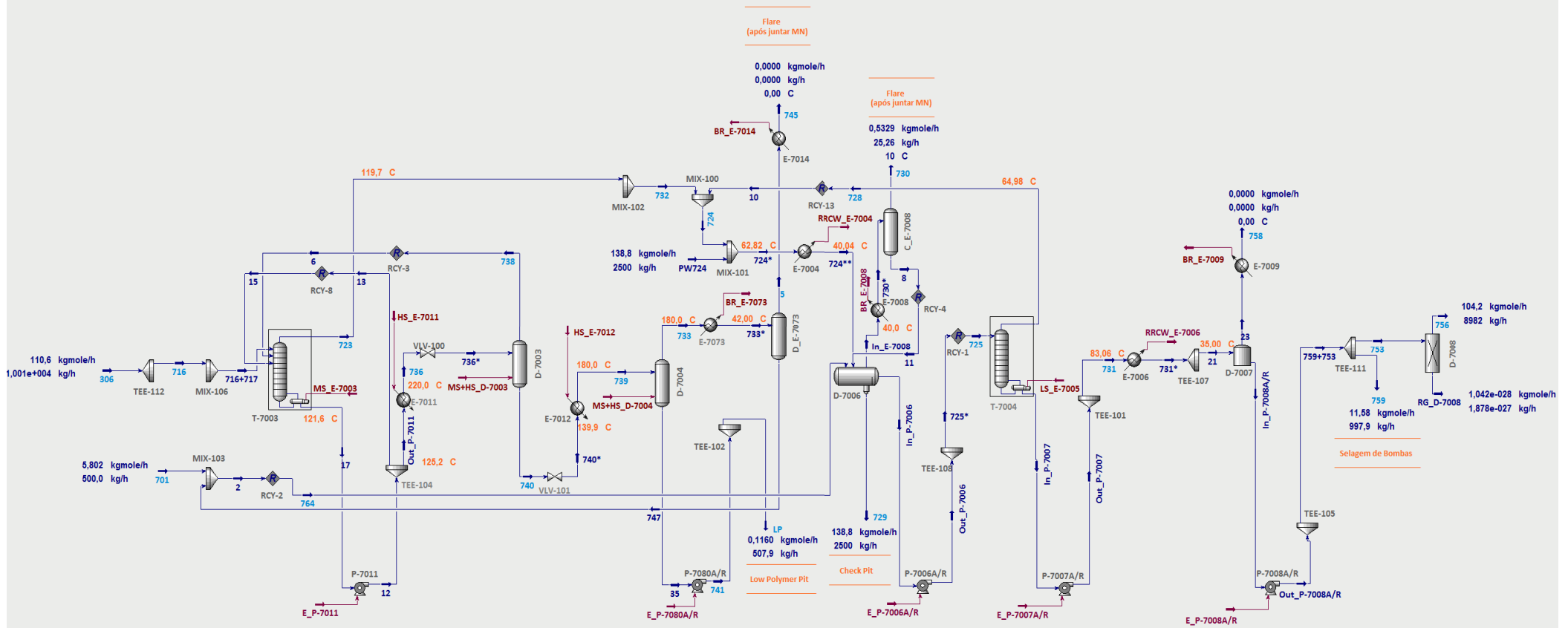


Figura 3.7: Diagrama da Simulação simplificada da Unidade 70

3.2 Validação da Simulação

Para comprovar a aplicabilidade do modelo ao processo proposto, será apresentado nesta seção um estudo da simulação. Para a validação considerou-se a função dos equipamentos, a constituição das correntes e condições operacionais, comparando-os com os valores existentes nas Folhas de Especificação, PFDs e na base de dados do processo (PI).

3.2.1 Colunas

3.2.1.1 Coluna de Lavagem de Hexano (T-7003)

A coluna T-7003, responsável pela separação entre o hexano e o baixo polímero, consiste num stripper com um *reboiler* (que vaporiza parte da corrente de fundo e retorna-a de novo à coluna). Este tipo de equipamento é representado no Hysys por um “Reboiled Absorber”. Como a coluna não funciona com um sistema de pratos, foi definido apenas um estágio. A pressão da coluna é apresentada no PFD e o valor da pressão do *reboiler* E-7003 foi estabelecido através do valor da pressão de sucção da Bomba P-7011A/R, apresentado na respectiva Folha de Especificação (Figura 3.8).

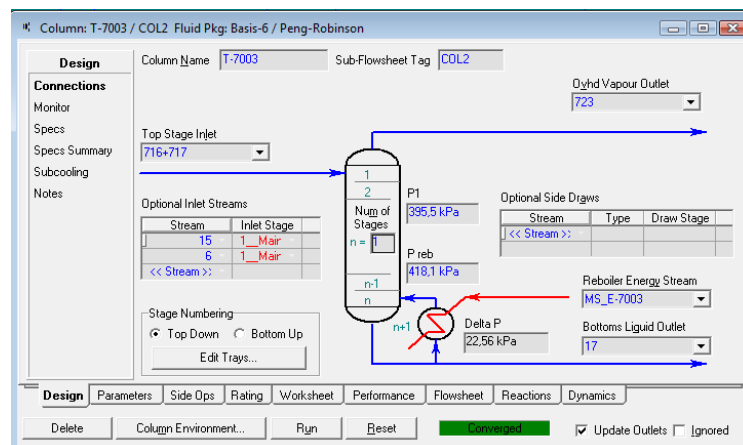


Figura 3.8: Template de *Design* da Coluna T-7003 no Hysys

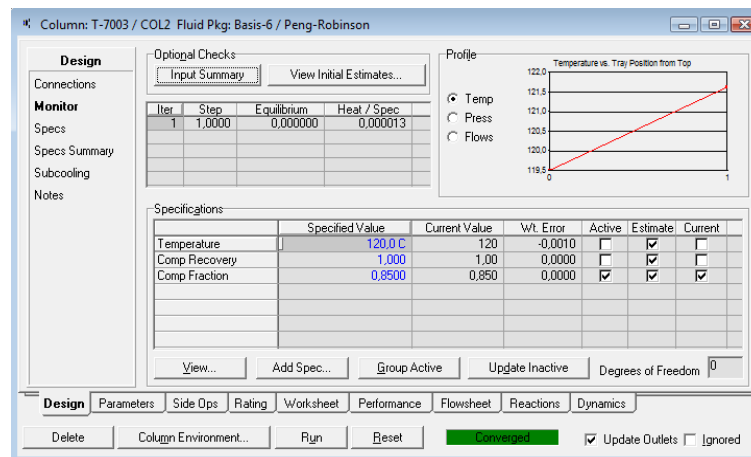


Figura 3.9: Especificações de Convergência da Coluna T-7003

Para testar a convergência da coluna foi especificada a concentração de hexano na corrente de fundo, junto com o baixo polímero. Este valor foi calculado a partir da composição da corrente de entrada ao Balão D-7003 (corrente 736) no PFD e corresponde a uma fracção mássica de 0,85 (Figura 3.9). Após convergir, a coluna opera nas condições de temperatura esperadas e, de acordo com o que se verifica processualmente, o baixo polímero é totalmente recuperado na corrente de fundo. A Tabela 3.5 apresenta uma correlação entre os valores obtidos através da simulação e os valores do PFD.

Tabela 3.5: Comparação entre os valores do PFD e os calculados pelo Hysys para a T-7003

Parâmetros da Coluna T-7003	Unidades	Valor PFD	Valor Hysys	Erro Relativo
Pressão da Coluna	KPa	395,5	395,5	0%
Temperatura de topo da Coluna	°C	120,0	119,5	0%
Temperatura de Entrada do E-7003	°C	113,0	119,5	-5,75%
Temperatura de Saída do E-7003	°C	128,0	121,6	5,00%
Caudal mássico do Destilado (Corrente 723)	kg/h	10391,70	9503,48	8,55%
Caudal de Reciclo (Corrente 737)	kg/h	22360,00	22668,04	-1,38%
Caudal mássico de entrada D-7003 (Corrente 17)	kg/h	3088,14	3387,21	-9,68%
Recuperação de Baixo Polímero na Corrente de fundo (Corrente 17)	Fracção Mássica	1,00	1,00	0%
Concentração de Hexano na Corrente de fundo (Corrente 17)	Fracção Mássica	0,85	0,85	0%

3.2.1.2 Coluna de Desidratação de Hexano (T-7004)

A remoção da água dissolvida no Hexano é executada através da coluna T-7004. Esta coluna de destilação possui cerca de 20 pratos, um reboiler (E-7005) e condensador (E-7004). Como a linha de topo que segue para o E-7004, antes de retomar à coluna é, juntamente com a corrente 723 (linha de topo da T-7003), sujeita a uma lavagem com água e posterior separação da mesma no separador D-7006, a simulação do reciclo dos condensados é externa à coluna. Desta forma, é necessária a remoção do condensador que integra o ambiente de uma coluna de destilação do *Hysys* e traçar o circuito da linha de condensados no ambiente principal.

Tal como na simulação da coluna T-7003, neste caso também foi definido os valores de pressão, número de pratos e o prato da alimentação de acordo com os dados do PFD e da Folha de Especificação de Design da T-7004. A Figura 3.10 apresenta os parâmetros adicionados ao simulador.

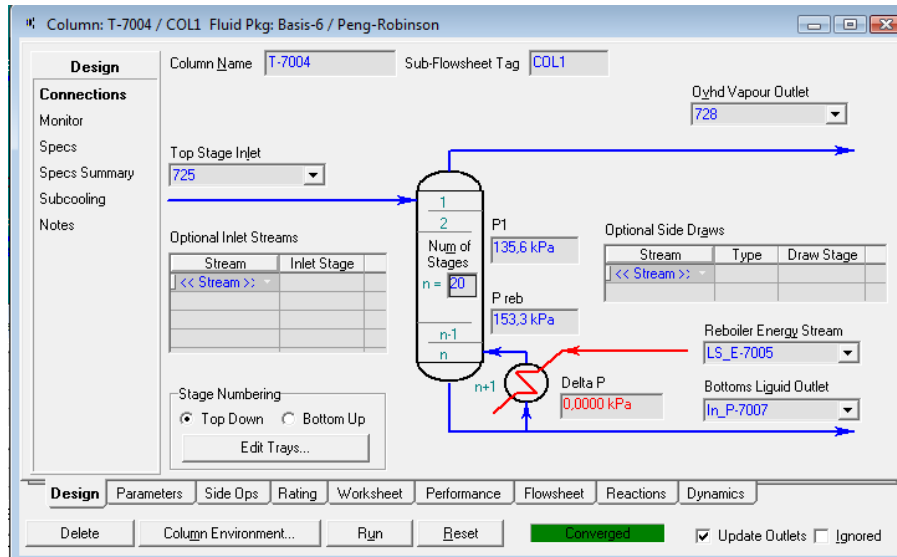


Figura 3.10: Template de *Design* da Coluna T-7004 no Hysys

Inicialmente a especificação definida para simular a coluna T-7004 foi a concentração de 20 ppm de água na corrente de fundo (In_P-7007), condição que é satisfeita a nível processual. No entanto, devido à dificuldade que o simulador teve em convergir, foi especificada uma nova condição. De acordo com a Figura 3.11 pode-se observar que o sistema convergiu de forma que toda a água existente na alimentação fosse recuperada na corrente de topo 728.

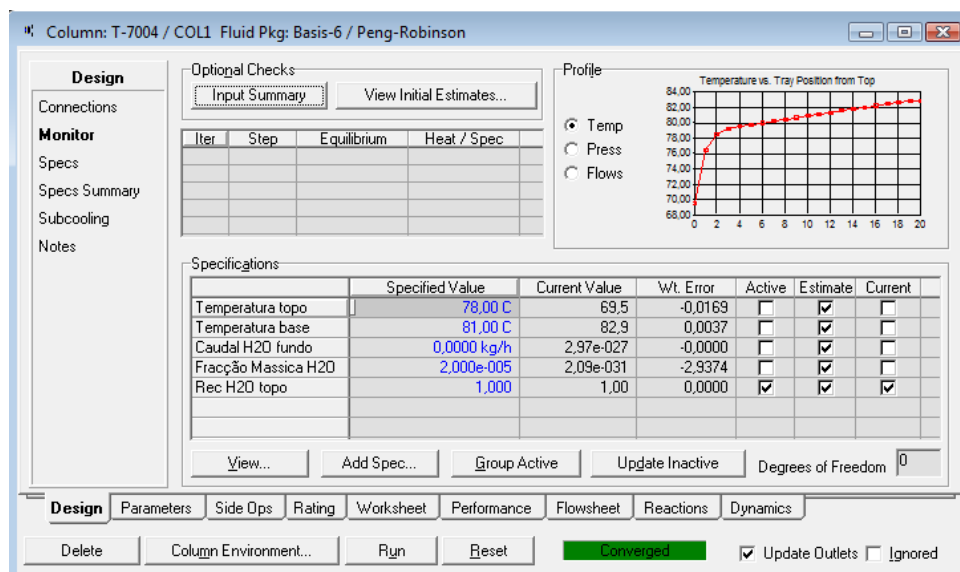


Figura 3.11: Especificações de Convergência da Coluna T-7004

Comparativamente com o que se sucede na unidade, pode-se observar na Tabela 3.6 que os caudais de operação encontram-se perto dos valores esperados. Em relação aos valores de temperatura apresentados no PFD e na Folha de Especificação do Revaporizador E-7005, pode-se também afirmar que apenas existe uma diferença considerável entre o valor da temperatura de topo, que se afasta bastante da temperatura prevista inicialmente para o processo. Este valor vai influenciar o caudal de topo, quanto maior a temperatura, maior será o caudal de recirculação e também este se afastará do valor do modelo, uma vez que na simulação este corresponde a 4909,889 kg/hr e no PFD é de apenas 3114,2 kg/h.

No entanto, em análise ao PI verifica-se que, para uma carga à coluna semelhante ao valor simulado (14682 kg/h), a temperatura de topo também difere do modelo do PFD e ronda os 70 °C, o que se aproxima muito mais do valor apresentado pelo *Hysys*.

Em relação à desidratação, a simulação apresenta um cenário mais favorável que aquele que ocorre processualmente, uma vez que o teor mínimo de água de 20ppm é superior ao observado na corrente de fundo da coluna no sistema simulado.

Tabela 3.6: Comparação entre os valores do PFD e os calculados pelo *Hysys* para a T-7004

Parâmetros da Coluna T-7004	Unidades	Valor PFD	Valor <i>Hysys</i>	Erro Relativo
Pressão de topo da Coluna	kPa	135,6	135,6	0%
Pressão de base da Coluna	kPa	153,3	153,3	0%
Temperatura de topo da Coluna	°C	78	65,98	16,69%
Temperatura de base da Coluna	°C	81	82,87	-2,31%
Temperatura de Entrada do E-7005	°C	81	82,87	-2,31%
Temperatura de Saída do E-7005	°C	81	82,87	-2,31%
Caudal Corrente de Alimentação (Corrente725)	kg/h	14382,30	14881,82	-3,47%
Caudal Corrente Fundo (Corrente In_P-7007)	kg/h	10433,16	9979,48	4,35%
Concentração de água na Corrente de Fundo (Corrente In_P-7007)	Fracção Mássica	2,00E-04	2,09E-31	100,00%
Concentração de Hexano na Corrente de fundo (Corrente 17)	Fracção Mássica	1	1	0%

3.2.2 Balões

3.2.2.1 Balão de Vaporização (D-7003) e Balão de BP (D-7004)

A linha de Baixo Polímero proveniente do fundo da coluna T-7003 segue para os Balão D-7003 e deste para o D-7004. Esta parte da simulação cumpre o objectivo da unidade, ou seja, separa o Hexano do Baixo Polímero. No entanto existem algumas diferenças entre o sistema simulado e o processo, nomeadamente na eficiência da separação. De acordo com o que foi referido anteriormente, especificou-se a coluna T-7003 para que a corrente de fundo fosse constituída por 85% de Hexano, à semelhança dos valores apresentados no PFD. Esta corrente (736*) alimenta o D-7003, cuja temperatura de funcionamento promove a separação. O hexano vaporizado retorna para a T-7003 e o baixo polímero é armazenado no D-7004. A corrente 739, que alimenta o D-7004, no PFD apresenta um caudal de hexano de 138,94 kg/h, significativamente superior ao caudal obtido pela simulação, de 1,45 kg/h (Figura 3.12).

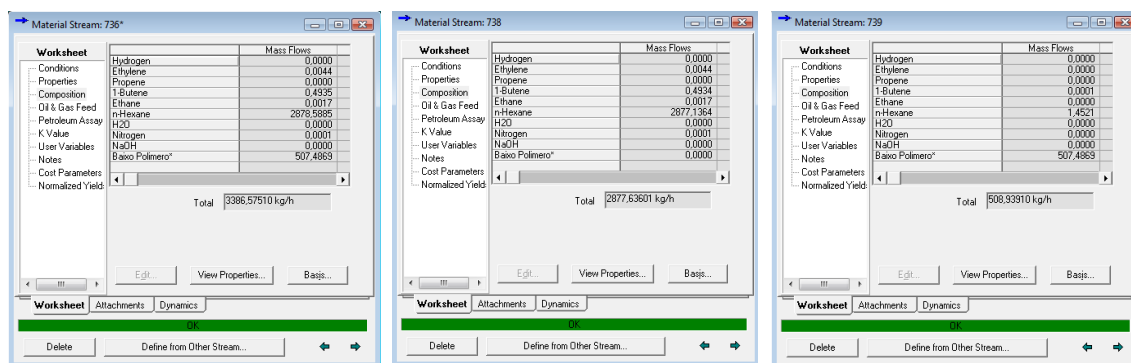


Figura 3.12: Composição das corrente de alimentação (736*), corrente de topo (738) e corrente de fundo (739) do Balão D-7003

Como consequência, o caudal de hexano que vai ser condensado no permutador E-7073 será inferior. Contudo, como esta quantidade de hexano segue para a unidade de lavagem e é realimentada ao processo, no D-7006, a nível global a diferença de valores entre estas linhas não vai influenciar a zona de desidratação de Hexano. O hexano em défice na corrente de condensados do E-7073 (corrente 747) é transferido para esta secção pela linha de topo da T-7003 (corrente 723).

Esta incoerência pode ser consequência da caracterização por extrapolação do Baixo Polímero como componente hipotético ou das limitações que o simulador utilizado tem para processos que envolvem polímeros [38].

3.2.2.2 Receptor da Coluna de Lavagem (D-7006)

O D-7006 separa gases não condensáveis (corrente In_E-7008), água (corrente 729) e hexano (corrente In_P-7006). Através de uma análise ao balanço de massa, ilustrado na Tabela 3.7, verifica-se que este equipamento opera de acordo com os resultados previstos. A corrente 729, constituída pela água de lavagem, tem um caudal de 2499,90 Kg/h, que corresponde essencialmente à quantidade de água que entra no equipamento de 2503,21 kg/h (linha 724, composta pelas correntes de topo da T-7003 e da T-7004, e água do processo adicionada a montante). Cerca de 3% da água remanescente sai na linha de queima, juntamente com compostos leves, e a restante está dissolvida na corrente de Hexano que segue para a coluna de desidratação. A quantidade de 3,07 kg/h de água, existente na corrente In_P-7006, corresponde a uma fracção mássica de 0,0002 (200ppm) que está de acordo com o esperado, pois nestas condições operacionais, a camada de hexano fica saturada com aproximadamente 250ppm de água.

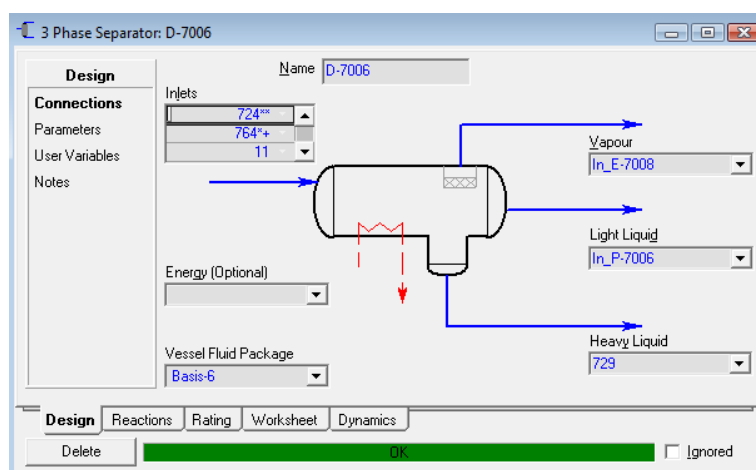


Figura 3.13: Template de correntes do Balão D-7006 no Hysys

Tabela 3.7: Balanço Mássico para o D-7006

		Corrente	Caudal Mássico (Kg/h)			
			Hexano	Água	Leves*	Total
Entrada	724**	Alimentação do topo da T-7003 e da T-7004	13348,29	2503,06	1065,79	16917,13
	764	Alimentação do E-7073	498,19	-	-	498,19
	11	Retorno do Hx Condensado	14,65	0,67	4,03	19,36
Saída	In_E-7008	Saída de Gases Condensáveis para flare	16,84	0,74	19,63	37,22
	In_P-7006	Saída de Hx para a T-7004	13844,29	3,07	1050,19	14897,55
	729	Saída de água para o Check Pit	-	2499,92	-	2499,92

* composto por Etileno, Buteno e Etano

3.2.2.3 Secador de Hexano (D-7008A/B)

O Hysys não possui nenhum equipamento de secagem. Como o objectivo do D-7008A/B é baixar o teor em água na corrente de hexano proveniente do Tanque de Armazenamento D-7007 (corrente 753) para 10ppm, foi utilizado como alternativa um Splitter (Figura 1.14). Para operar este equipamento é apenas necessário definir quais são os componentes que saem na linha de topo e quais o que saem pela base. A Figura 1.15 ilustra de que forma foram estabelecido os *splits*.

Como a corrente 753, na simulação, já não possui nenhuma água, não foi especificado a concentração de 10 ppm na corrente 736. Assim sendo, nas correntes de saída, pelo topo sai Hexano e os compostos leves remanescentes (corrente 736) e na linha de fundo (corrente RG_D-7008) sai exclusivamente água, cujo caudal é insignificante ($1,471E-08$ kg/h).

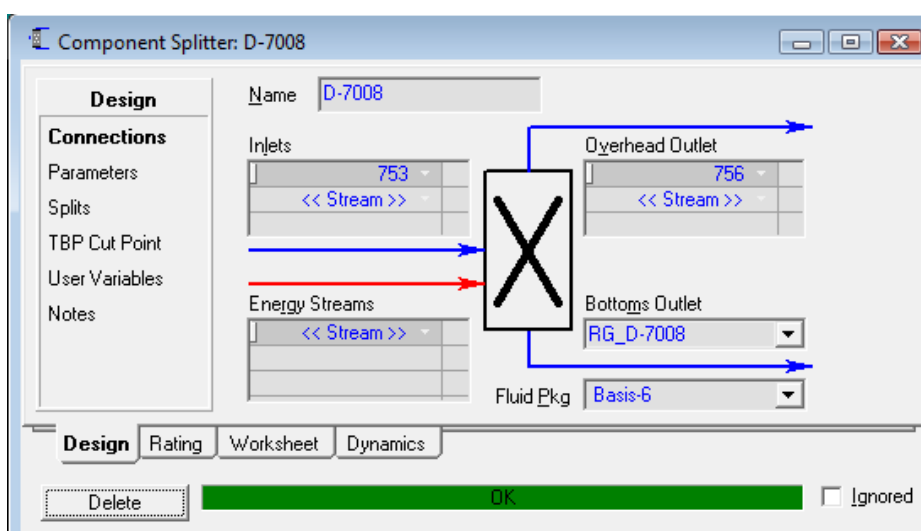


Figura 3.14: Template de correntes do Secador D-7008A/B no Hysys

Components	Basis	Type	756	RG_D-7008
Hydrogen	Molar	FeedFrac. to Products	1,000	0,0000
Ethylene	Molar	FeedFrac. to Products	1,000	0,0000
Propene	Molar	FeedFrac. to Products	1,000	0,0000
1-Butene	Molar	FeedFrac. to Products	1,000	0,0000
Ethane	Molar	FeedFrac. to Products	1,000	0,0000
n-Hexane	Molar	FeedFrac. to Products	1,000	0,0000
H2O	Molar	FeedFrac. to Products	0,0000	1,000
Nitrogen	Molar	FeedFrac. to Products	1,000	0,0000
NaOH	Molar	FeedFrac. to Products	1,000	0,0000
Baixo Polimero*	Molar	FeedFrac. to Products	1,000	0,0000

Figura 3.15: Splits introduzidos no Hysys para o D-7008A/B

3.2.3 Permutadores

A validação dos permutadores existentes na simulação baseou-se nas temperaturas de entrada e saídas (Tabela 3.8). Analisando estes valores, pode-se verificar que as temperaturas vão de encontro aos dados recolhidos das folhas de especificação. Existe apenas incongruência na temperatura de saída do E-7008, que, ao invés dos 0°C, foi definida com 10°C, de acordo com o valor operado no processo, e na temperatura de entrada do E-7004. Dado que a corrente que é alimentada ao permutador E-7004 é uma combinação entre as correntes de topo das Colunas T-7003 e T-7004 (correntes 723 e 728 respectivamente) e a água de processo (corrente PW_724), a Folha de Especificação deste permutador considera uma temperatura de operação correspondente à temperatura da corrente mais quente, ou seja, a corrente 723 com os 119°C. Esta condição garante que, caso seguisse para o E-7004 apenas esta corrente, o permutador não se danificava.

Como as outras duas correntes estão a temperaturas mais baixas, nomeadamente, 69°C e 25°C, a junção das três por norma, e atendendo aos caudais que estas possuem, deveria rondar o valor obtido pelo Hysys.

Tabela 3.8: Comparação entre os valores das Folhas de Especificação e os Valores Simulados

Permutadores	Temperatura FE ¹ (°C)		Temperatura Hysys (°C)	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
E-7004	119,0	42,0	63,3	40,0
E-7006	82,0	35,0	83,1	35,0
E-7008	42,0	0,0	40,0	10,0
E-7009	35,0	0,0	35,0	0,0
E-7011	120,0	220,0	121,6	220,0
E-7012	140,0	180,0	139,9	180,0
E-7014	42,0	0,0	42,0	0,0
E-7073	180,0	42,0	180,0	42,0

¹Folhas de Especificação

De entre os permutadores existentes no sistema simulado, é necessário dar relevância ao E-7008 e ao E-7073, que através do arrefecimento condensam parte das correntes que os atravessam (733* e 730*).

O condensador E-7008 é um equipamento que para além de condensar a corrente, também faz uma separação multicomponente, o que possibilita a que os condensados (54% em Hexano) retornem ao D-7006 pela mesma linha. Assim sendo, não é possível simular este tipo de comportamento através do *Hysys* apenas com um arrefecedor. Ao colocar-se só este equipamento, o arrefecimento vai diminuir a fracção de vapor da corrente 730* para 0,54, mas ambas as fases seguem para a linha de queima, o que corresponde a um caudal de 41,80 kg/h em que cerca de 18,35 kg/h são de Hexano. Uma forma de representar esta operação no simulador é através da introdução de um balão *flash* em linha com o arrefecedor E-7008. Desta

forma, os condensados saem na base do separador e retornam ao D-7006, enquanto que os gases saem pelo topo e são libertados para a *flare*. Com este sistema é libertado pela linha de queima 25,26 kg/h, com uma quantidade muito inferior, comparativamente à situação sem balão flash, de solvente (cerca de 2,53 kg/h). A simulação dos dois sistemas estudados para o condensador E-7008 está apresentada na Figura 3.16.

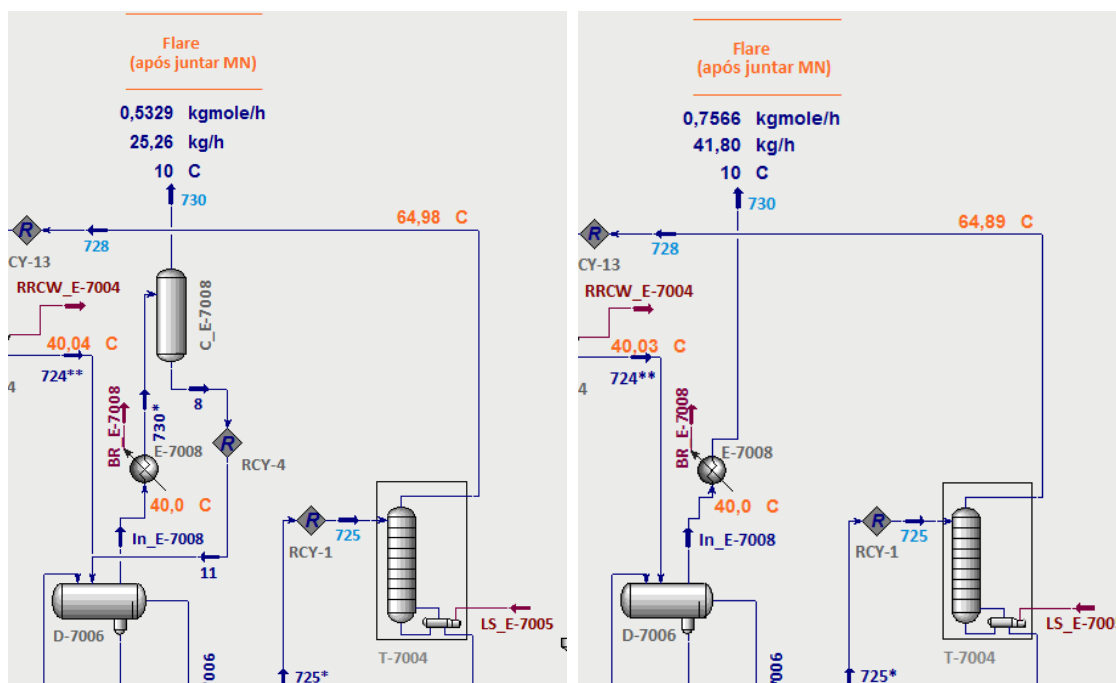


Figura 3.16 : Comparação de Simulação com e sem balão flash no E-7008

O condensador E-7073 foi simulado de forma semelhante, colocando-se um balão separador depois do arrefecedor. Neste caso a fracção gasosa é libertada para a flare e os condensados (99,9% hexano) são encaminhados, juntamente com o hexano de adição para o D-7006. O caudal da linha de condensados (corrente 747) de 1,18kg/h é inferior ao valor apresentado no PFD de 3kg/h pois a alimentação do balão também possui uma quantidade menor de solvente.

3.2.4 Bombas

As bombas do processo foram caracterizadas através da variação de pressão que exercem sob as linhas. Estes valores foram calculados através das respectivas folhas de especificação (pela diferença entre as pressões de sucção e de descarga) e garantem que a capacidade do equipamento não seja ultrapassada, independentemente das alterações de pressão que possam advir dos casos de estudo.

Na Tabela 3.9 estão representados os valores de pressão esperados pelos dados das folhas de especificação e os valores obtidos no simulador. A maior divergência é observada nas bombas P-7006A/R e P-7080A/R. A pressão de entrada nestes dois equipamentos

corresponde às pressões de funcionamento, fornecidas pelo PFD, do D-7006 e D-7004 respectivamente, e a qual prevaleceu na especificação do sistema simulado. Consequentemente, a pressão de saída das bombas mencionadas apresenta a mesma variação entre os valores esperados. Apesar das diferenças encontradas, os valores não se situam fora de um intervalo razoável, considerando-se assim que as bombas operam em condições semelhantes às processuais.

Tabela 3.9: Comparação entre os valores das Folhas de Especificação e os Valores Simulados

Bombas	Valor Folha de Especificação			Valor Hysys		
	Pressão Entrada (kPa)	Pressão Saída (kPa)	Temperatura (°C)	Pressão Entrada (kPa)	Pressão Saída (kPa)	Temperatura (°C)
P-7006 A/R	130,7	413,2	42,0	120,9	403,3	40,0
P-7007 A/R	153,3	359,2	81,0	153,3	359,2	82,9
P-7008 A/R	106,2	1401,0	35,0	106,2	1401,0	35,1
P-7011 A/R	418,1	2576,0	120,0	418,1	2576,0	121,6
P-7080 A/R	128,3	1081,0	180,0	120,9	1074,0	180,0

3.3 Casos de Estudo

Após a elaboração da simulação da Unidade de Recuperação de Solvente de acordo com o caso de referência, foram aplicadas algumas variações às condições operacionais.

Os cenários considerados incidem na alteração das espécies intervenientes no sistema processual, nomeadamente no comonomero e solvente utilizado. Os casos de estudo permitem avaliar as consequências dessas modificações e analisar qual a situação mais favorável.

3.3.1 Substituição do Comonomero

No processo de produção do PEAD é utilizada na reacção uma α -olefina, como comonomero, para controlar a densidade do polímero e ajustar outras propriedades mecânicas como o nível de cristalinidade, rigidez, resistência e transparência [42].

Por definição, as α -olefinas são compostos orgânicos com uma dupla ligação na primeira posição (ou posição alfa), que lhes confere uma grande reactividade. Normalmente as α -olefinas com cadeia superior a C4 são sintetizadas por oligopolimerização do etileno e, por isso, apresentam um número par de carbonos. Consoante o grau de polímero a produzir e o custo dos comonomeros incorporados pode-se optar por utilizar diferentes tipos de α -olefinas, sendo as mais comuns o propileno e o 1- buteno (actualmente usados na unidade em estudo), e também, o 1-hexeno e o 1-octeno.

Neste contexto, com vista à eventual expansão da janela de operação, estudou-se o impacto do uso de 1-Hexeno na secção de recuperação de solvente.

3.3.1.1 Mistura 1-hexeno/n-hexano

A nível processual, esta alteração não causa problemas na separação de baixo polímero nem na desidratação do solvente. No entanto, nesta última secção, a corrente de fundo da coluna T-7004 (corrente In_P-7007) vai ser constituída por uma mistura de 1-hexeno/n-hexano. Isto significa que, para se obter no final da secção #70 uma corrente de solvente puro, a ser de novo utilizado no processo, será necessário proceder-se à separação de estes dois compostos, o que requer uma nova unidade de destilação.

Como o 1-hexeno e n-hexano têm pontos de ebulição muito próximos, 64°C e 69°C respectivamente, e apresentam uma volatilidade relativa de 1,07 ($T=60^{\circ}\text{C}$), esta separação torna-se bastante difícil e é nesta que se vai focar o estudo.

O Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV), obtido a partir de dados experimentais, entre as duas espécies está representado no Gráfico 3.1. A curva está muito próxima da diagonal x-y o que indica que a selectividade possui, tal como foi referido acima, um valor perto da unidade, de modo que seria necessário mais de 180 pratos para separá-las através da destilação convencional [43].

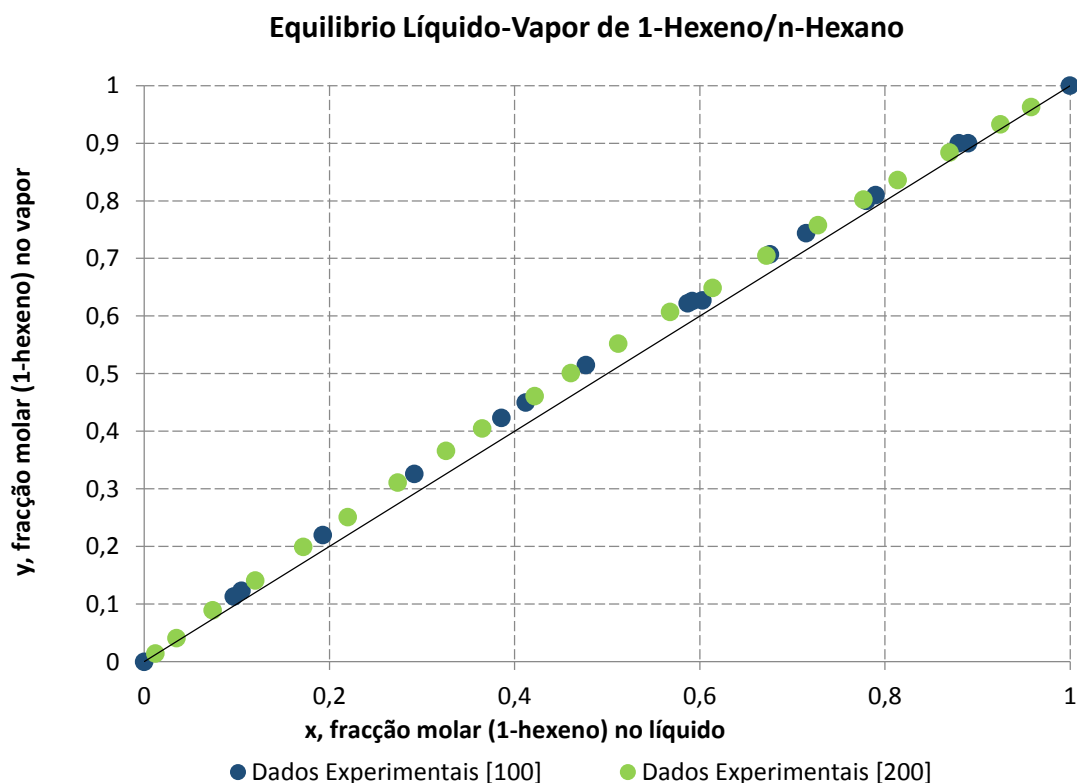


Gráfico 3.1: Equilíbrio Líquido-Vapor 1-hexeno/n-hexano a 101,3 kPa

Alguns métodos mais eficazes para se separar esta mistura seriam: Extracção com CO_2 de alta pressão [44]; Adsorção [45]; Extracção líquido-líquido [46]; Extracção com membranas híbridas [47] [48]; Destilação Azeotrópica [49] e Destilação Extractiva [43].

Dentro destes, destaca-se a destilação extractiva pela simplicidade do processo e a sua aplicabilidade num grande número de alimentações. Comparativamente à destilação azeotrópica, apesar de ambas requererem a adição de um terceiro componente, este método é mais flexível pois permite operar com uma maior variedade de solventes e condições operacionais. Para além disso, o controlo da concentração do solvente está facilitado, uma vez que depende do balanço de massa e de energia e não da composição do novo azeótropo que se irá formar. Normalmente a destilação extractiva apresenta um menor consumo energético, dado que não requer a vaporização do agente separador como no caso da destilação azeotrópica, e um menor custo de investimento e operacional porque, devido à diferença de volatilidade, a recuperação do agente extractivo é mais fácil [26].

A composição da corrente a separar está apresentada na Tabela 3.10. É importante salientar que é principalmente composta por n-hexano. O 1-hexeno corresponde a apenas 3,5% do caudal total, o que significa que se está a operar nas extremidades do gráfico de equilíbrio, e conseqüentemente, será mais difícil obter as das espécies separadamente.

Tabela 3.10: Composição da corrente de alimentação da Coluna de Destilação

Composto	Caudal (Kg/h)	Fracção Mássica
n-Hexano	19500	0.965
1-Hexeno	700	0.035
Etileno	Traços	-
Etano	Traços	-
Azoto	Traços	-
Hidrogénio	Traços	-
Água	20 ppm	-
Total	20200	1

Considerando que a alimentação à coluna de destilação possui uma composição de acordo com a Tabela 3.10 e está nas condições operacionais da corrente de saída da coluna T-7004, ou seja, com uma temperatura de 83°C e uma pressão de 153,3 kPa, foram obtidos os resultados seguidamente apresentados.

3.3.1.2 Separação por Destilação Simples

Numa primeira abordagem, foi estudada em *Hysys*, a separação entre o n-hexano e 1-hexeno através de uma Destilação Simples. Como se pode observar na Figura 3.17, neste caso o composto mais volátil, o 1-hexeno, vai sair pela corrente de topo da coluna com uma grande quantidade de n-hexano e ambos são alimentados ao segundo reactor e na base obtém-se uma corrente constituída por n-hexano.

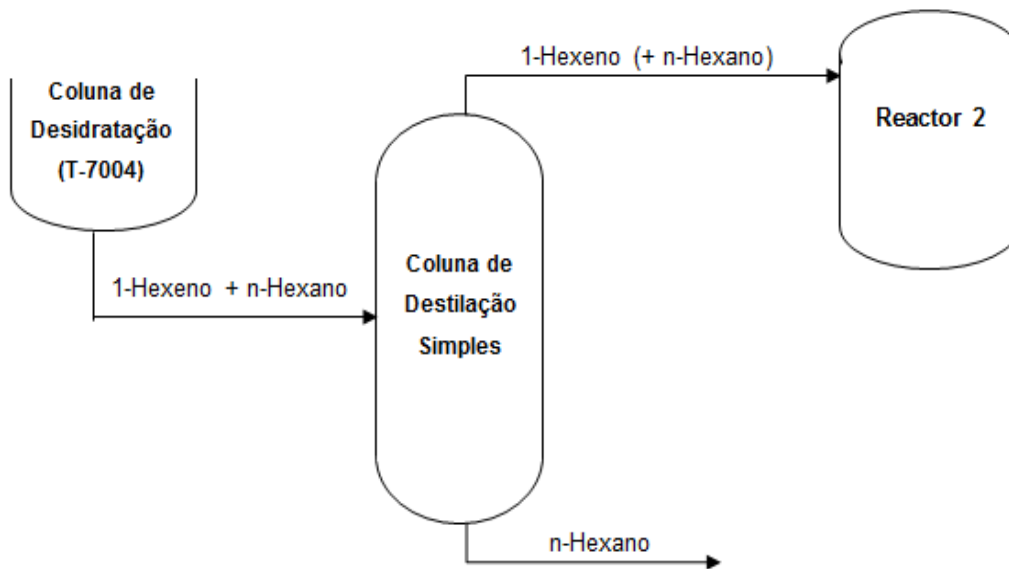


Figura 3.17: Esquema do sistema de Destilação Simples

O objectivo da simulação será otimizar a coluna de forma a que, simultaneamente, o teor em 1-hexeno (contaminante do n-hexano) na corrente de fundo e o caudal da mistura obtida no topo, rica em 1-hexeno, sejam minimizados. Assim, obtém-se na corrente de fundo solvente puro e, no topo, o caudal não compromete a concentração especificada no interior do reactor.

O caudal máximo de hexano na corrente de topo permitido pelas limitações operacionais corresponde a cerca de 10 ton/h, o que não implica uma separação completa das duas espécies.

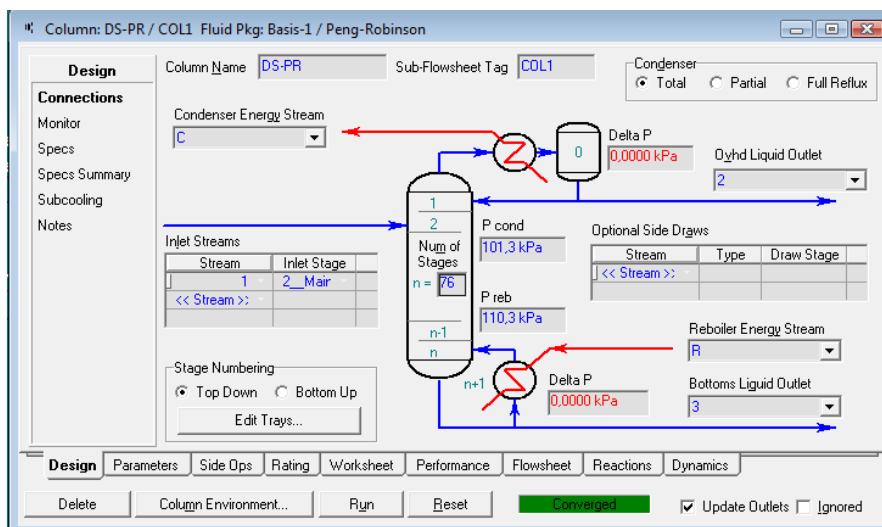


Figura 3.18: Template de *Design* da Coluna de Destilação Simples no Hysys

Para se simular este sistema foi adicionado ao *workbook* do *Hysys* uma Coluna de Destilação com um condensador total no topo e um *reboiler* no fundo, cujas pressões de operação seriam próximas à atmosférica, respectivamente 101,3 e 110,3 kPa. Inicialmente foi estabelecido que a coluna teria 76 pratos (abaixo deste valor não converge) e que a corrente de alimentação (corrente 1) entrava no 2º prato (Figura 3.18).

Em relação às especificações de operação da coluna (Figura 3.19), foram estabelecidas duas condições. A primeira restringe a razão de refluxo para um valor máximo de 10, uma vez que o simulador tem tendência a aumentar bastante este valor para facilitar a separação, e a segunda limita a fração molar de 1-hexeno na corrente de fundo a $1,0E-8$, garantindo que este seja todo recuperado no topo.

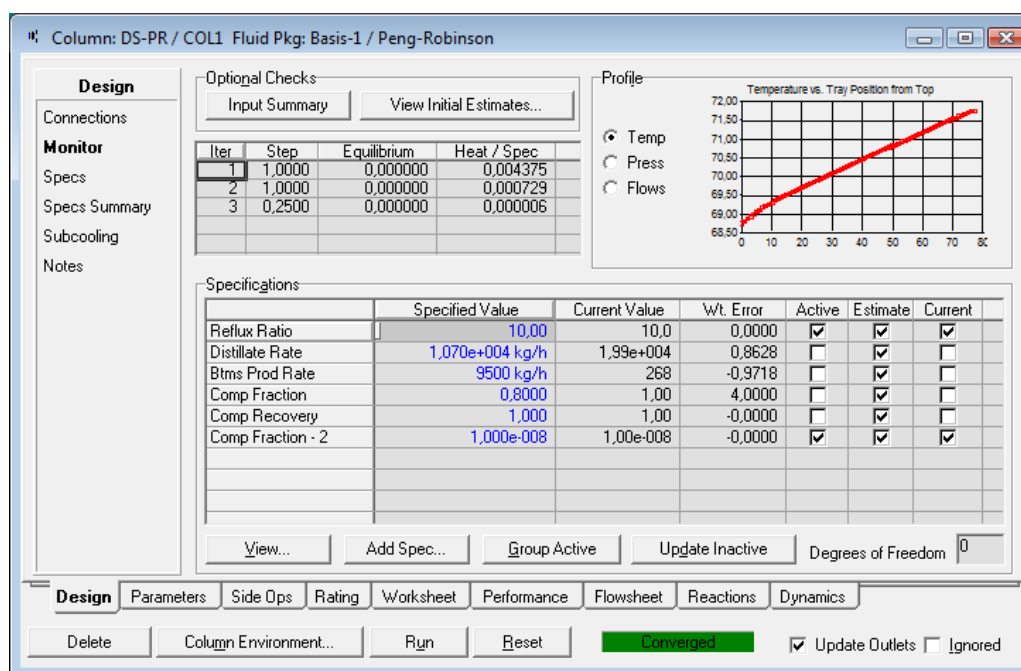


Figura 3.19: Especificações de Convergência da Coluna de Destilação Simples

Numa análise à destilação desta mistura, fez-se variar o número de pratos da coluna, o prato da alimentação e as condições de temperatura e pressão. O efeito que cada um destas variações está representado nos Gráficos 3.2-3.8.

De acordo com o esperado (Gráfico 3.2), há medida que se aumenta o número de pratos da coluna de destilação, a separação entre dois componentes com pontos de ebulição próximos fica facilitada, verificando-se um aumento do caudal de n-hexano na corrente de fundo e, conseqüentemente, uma melhoria na eficiência da separação. Pode-se observar que esta melhoria não é linear, dos 75 aos 125 pratos a eficiência aumenta de forma mais pronunciada (de 0 até 44%) no entanto, há medida que se vai adicionando mais estágios este aumento é mais ligeiro, sendo que entre os 150 e 300 pratos só há uma melhoria de 10%. Neste contexto, é importante ter em conta que muitas vezes uma maior eficiência não compensa o elevado custo de construção e de operação de uma coluna com mais pratos.

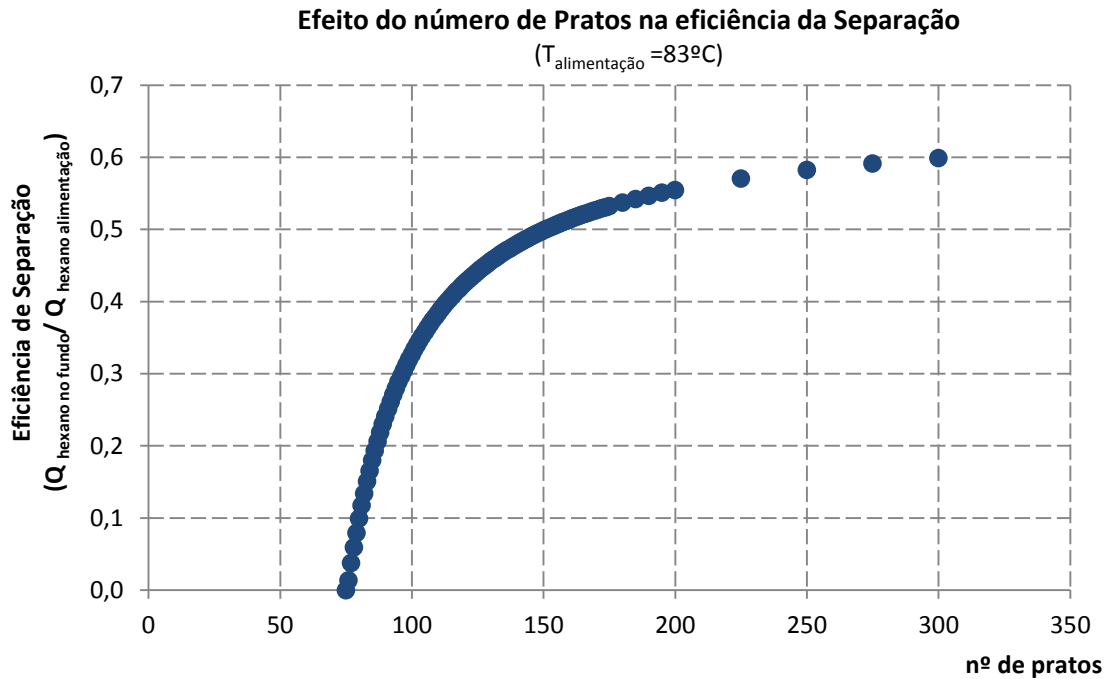


Gráfico 3.2: Efeito do número de Pratos da Coluna de Destilação na sua eficiência (tabela Anexo E)

Como o processo fabril permite operar com 10 ton/h de n-hexano no destilado, terá que sair pela corrente de fundo, pelo menos, 9,5 ton/h. Dado que o caudal de alimentação de solvente à coluna é de 19500kg/h, a separação terá que ter uma eficiência mínima de 49%, o que significa que para estas condições de pressão e temperatura, seria necessária uma coluna com aproximadamente 150 pratos.

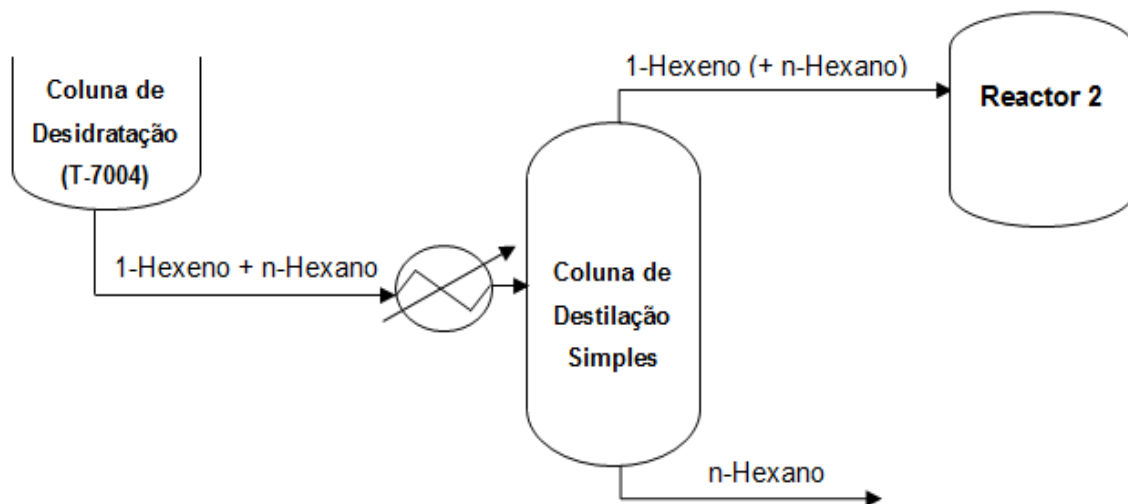


Figura 3.20: Esquema do sistema de Destilação Simples com arrefecedor

De acordo com a literatura [31], a volatilidade da mistura 1-hexeno/n-hexano varia consoante as condições operacionais do sistema, isto é, à medida que a temperatura e a pressão diminuem, a volatilidade relativa aumenta, desviando-se da unidade e, conseqüentemente, tornando a separação mais fácil. Para se verificar este efeito procedeu-se a dois estudos em *Hysys*: no primeiro fez-se variar a pressão de funcionamento da coluna (mantendo-se a temperatura de entrada a 83 °C) e no segundo colocou-se, antes da coluna de destilação (a operar à pressão estabelecida no início ao estudo), um arrefecedor de forma a diminuir a temperatura de entrada da alimentação (Figura 3.20). Os resultados obtidos estão apresentados no Gráfico 3.3 e 3.4 e comprovam a relação referida, na medida em que se verifica um aumento na eficiência da separação para uma coluna com o mesmo número de pratos, cuja pressão de funcionamento é menor ou cuja alimentação está a uma temperatura mais baixa.

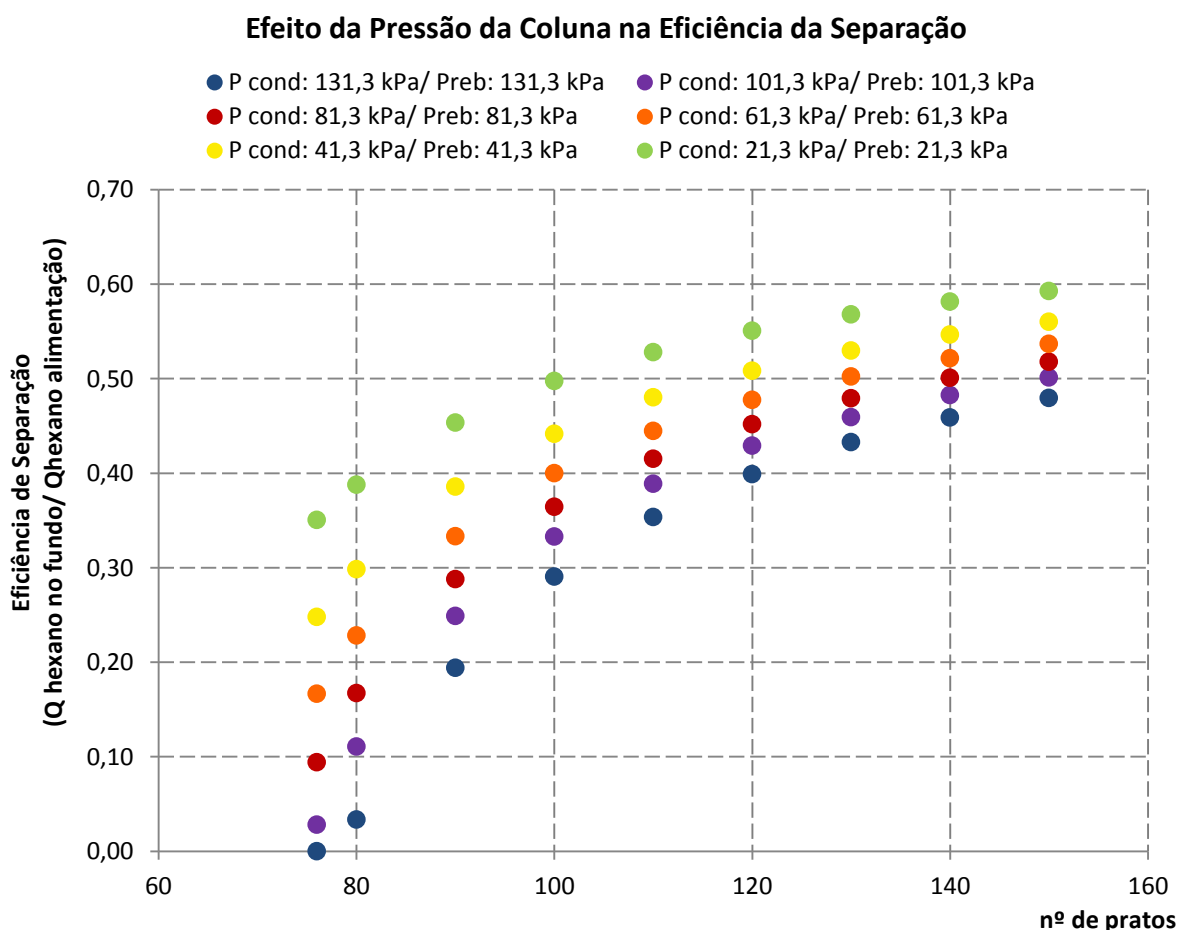


Gráfico 3.3: Efeito da Pressão da Coluna de Destilação na sua eficiência (tabela Anexo E)

Para os diferentes valores de pressão de funcionamento pode-se afirmar que o vácuo é bastante vantajoso pois, enquanto que à pressão atmosférica é necessário 150 pratos para se atingir uma eficiência de separação de 50%, a 21,3kPa atinge-se este valor com uma coluna de 100 pratos. Contudo, à medida que se aumenta os estágios da coluna, a diferença das eficiências entre as várias pressões simuladas vai diminuindo, ou seja, enquanto que com 140

pratos há, entre a pressão máxima e mínima estudada, um aumento de 36%, quando se opera com 150 pratos este aumento compreende apenas 10% (aproximadamente), o que indica que o vácuo seria uma opção caso se queira diminuir as dimensões do equipamento e não tanto para facilitar a separação com os 150 pratos.

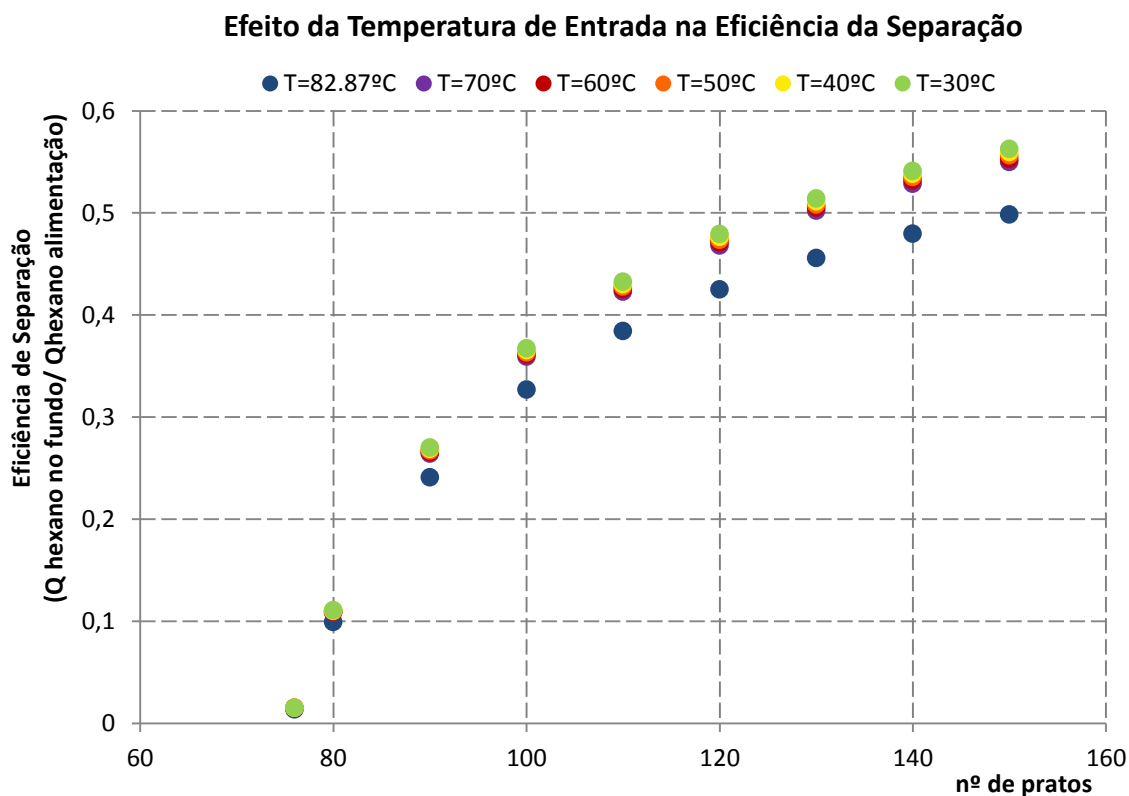


Gráfico 3.4: Efeito da temperatura de entrada da Coluna de Destilação na sua eficiência (tabela Anexo G)

Em relação à diminuição temperatura da corrente de alimentação é observada uma melhoria na eficiência da separação, principalmente com o aumento do número de estágios da coluna. No entanto, esta melhoria é mais visível quando se diminui dos 83 °C para os 70 °C, comparativamente com a diminuição da temperatura de alimentação nos restantes valores. Independentemente da temperatura de alimentação se encontrar entre os 70 °C e os 30 °C, é possível se separar 50% do caudal de Hexano na corrente de fundo com uma coluna de 130 pratos (menos 20 pratos que com os 83 °C).

Após esta análise, vão se combinar os valores de pressão e temperatura de forma a serem estabelecidas duas situações, uma delas corresponde ao cenário que apresenta uma melhor eficiência de separação entre o 1-hexeno e o n-hexano e a outra que incide sob o panorama mais viável, que respeita a condição mínima de separação e considera ainda os gastos operacionais, nomeadamente no arrefecimento da corrente.

Outro parâmetro que vai influenciar a separação na coluna é o prato por onde entra a alimentação. Este depende do tamanho da coluna, por isso vai se estudar qual o melhor prato de alimentação para cada uma das situações referidas acima.

Neste contexto, a simulação (A) que visa maximizar a separação entre os dois compostos consiste numa coluna com 150 pratos a 21,3 kPa, cuja alimentação entra a cerca de 30°C e a simulação (B) que representa a situação mais exequível compreende uma coluna que opera à pressão atmosférica (101,3 kPa), alimentada por uma corrente a 70 °C e com cerca de 130 pratos. A influência do prato de alimentação na eficiência da separação de ambos os casos simulados está apresentada nos Gráficos 3.5-3.8.

Em ambas as situações é melhor alimentar a coluna na zona do topo. À medida que se vai alimentado mais em baixo a eficiência da simulação diminui bastante. De acordo com os gráficos, no caso A, a alimentação deve ser feita no prato 6 e no caso B esta deve ser no prato 5.

No final, considerando as condições operacionais mencionadas, os resultados das colunas simuladas estão exibidos na Tabela 3.11, na página 92.

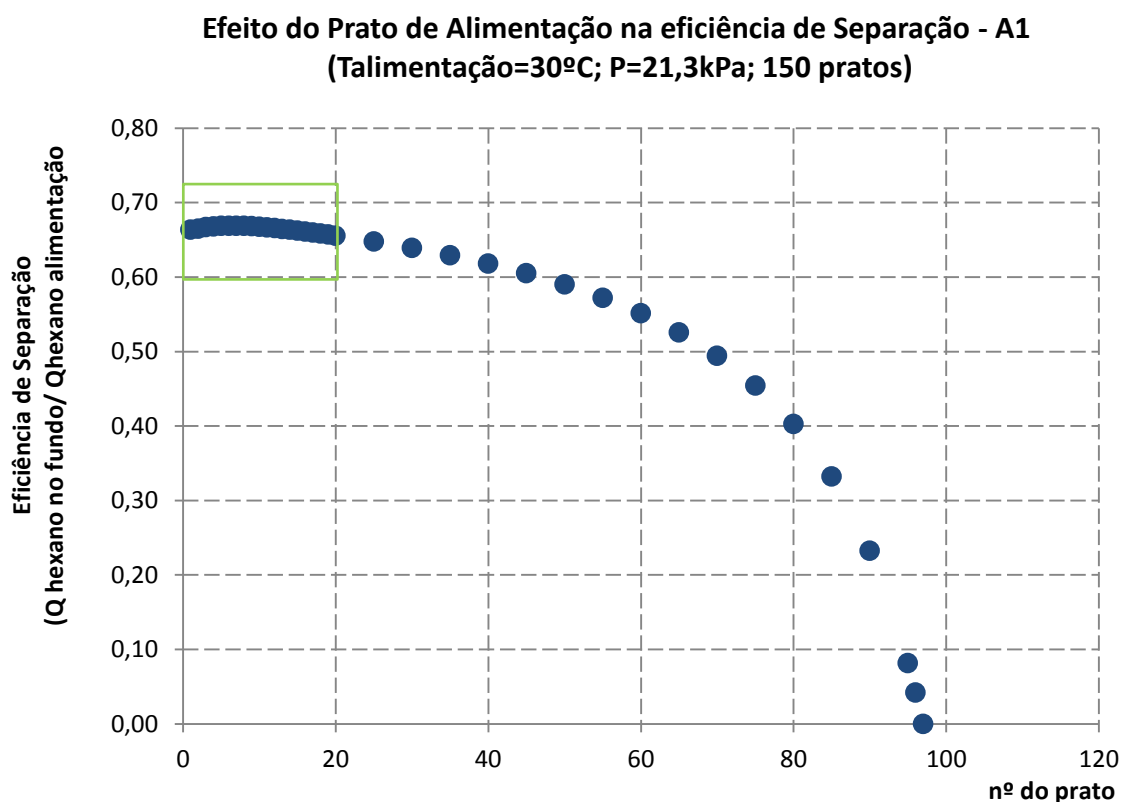


Gráfico 3.5: Efeito do prato de alimentação (1-97) da Coluna de Destilação na sua eficiência para o caso A (Anexo H)

Efeito do Prato de Alimentação na eficiência de Separação - A2
 (T_{alimentação}=30°C; P=21,3kPa; 150 pratos)

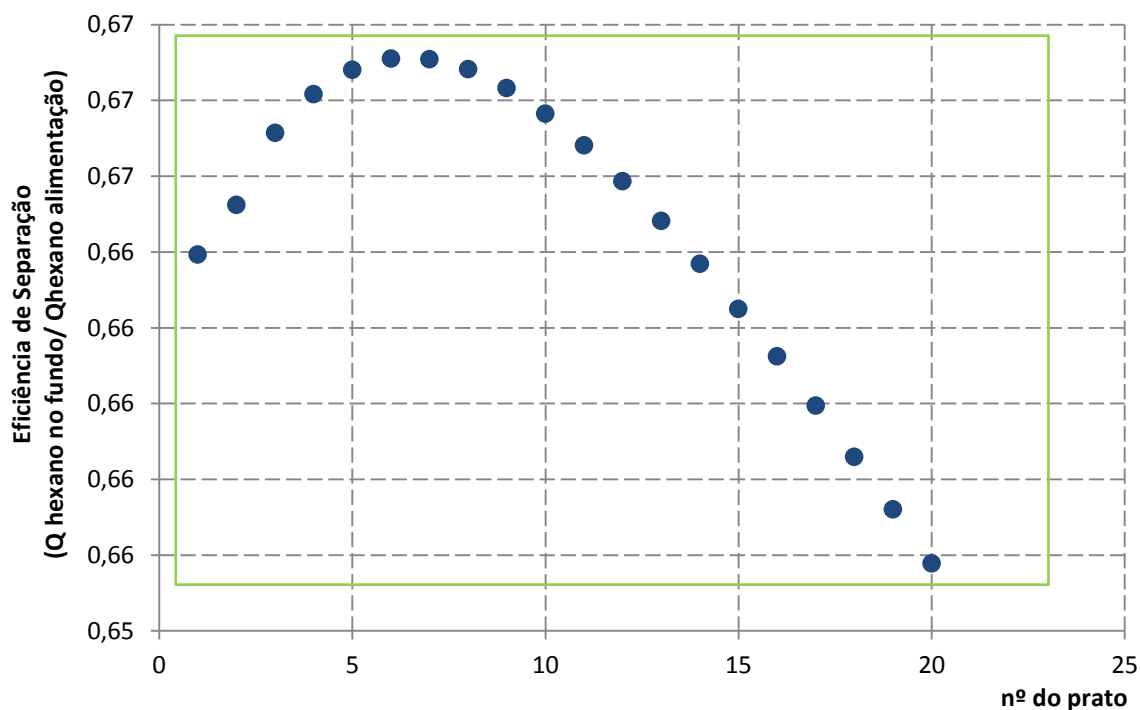


Gráfico 3.6: Efeito do prato de alimentação (1-20) da Coluna de Destilação na sua eficiência para o caso A (Anexo H)

Efeito do Prato de Alimentação na eficiência de Separação - B1
 (T_{alimentação} =70°C; P=101.3kPa; 130 pratos)

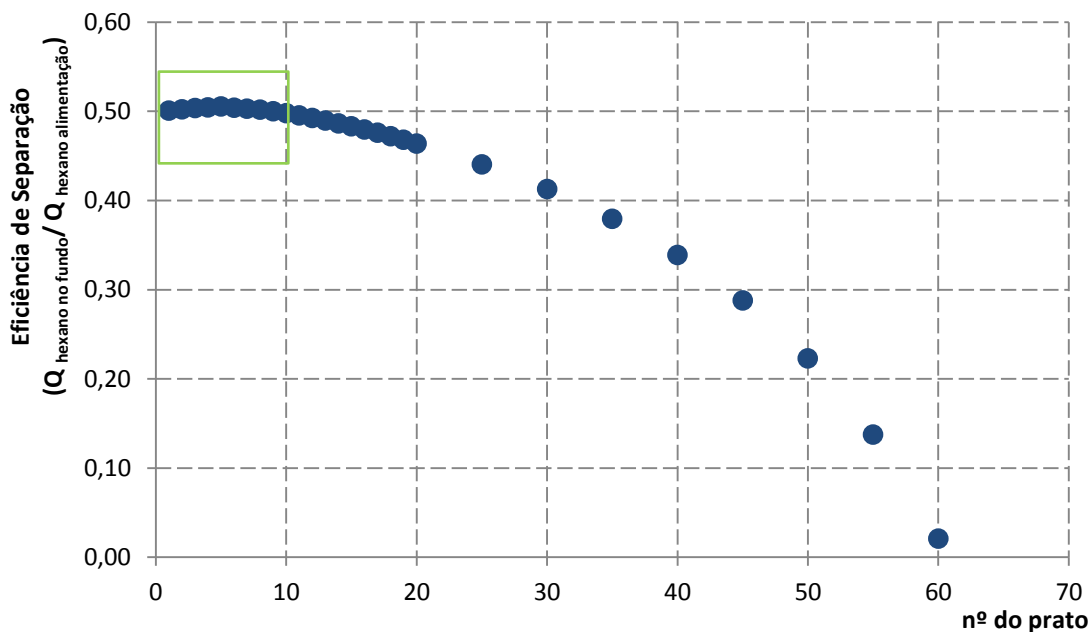


Gráfico 3.7: Efeito do prato de alimentação (1-60) da Coluna de Destilação na sua eficiência, para o caso B (Anexo I)

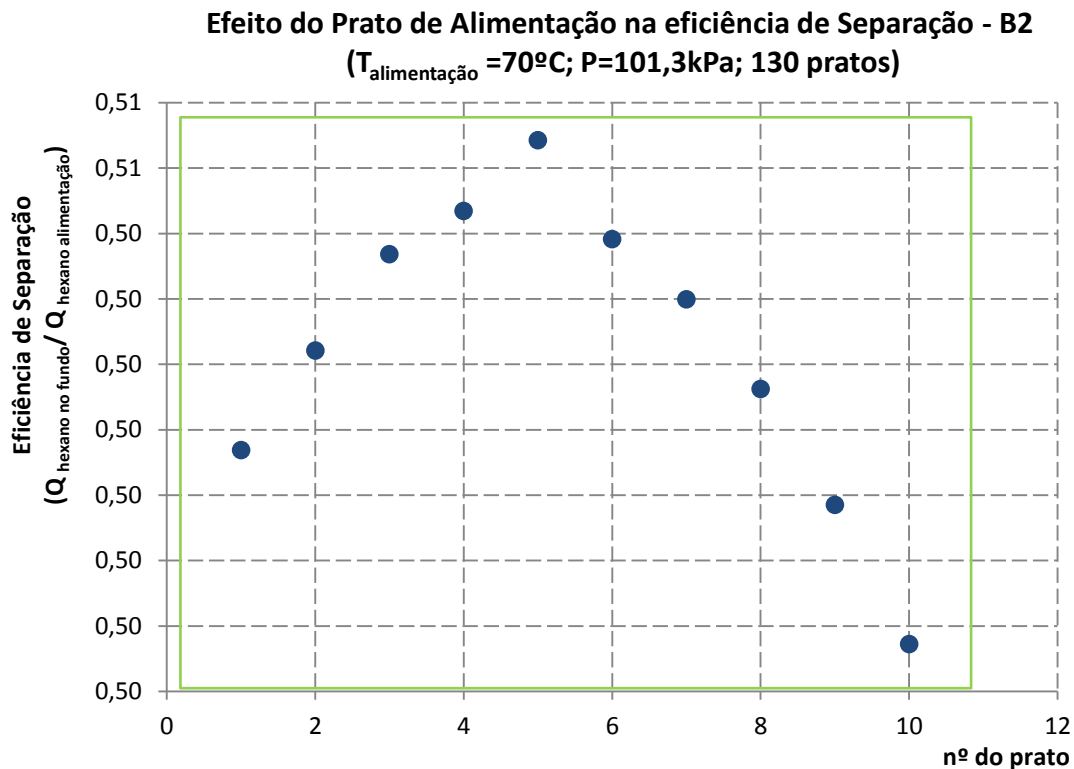


Gráfico 3.8: Efeito do prato de alimentação (1-10) da Coluna de Destilação na sua eficiência, para o caso B (Anexo I)

Pode-se observar pelos valores obtidos na tabela da página seguinte que o Caso B possui uma eficiência menor e um consumo de energia maior. Este último é reflexo dos caudais a retornarem à coluna, ou seja, apesar de se gastar menos energia a arrefecer a corrente de entrada, à pressão atmosférica, o caudal vaporizado pelo reboiler e o caudal condensado pelo condensador são superiores, o que requer uma maior energia fornecida a ambos os equipamentos, comparativamente com o Caso A que, devido à melhoria na eficiência possui um caudal de condensado menor e mais n-hexano a sair pela corrente de fundo. No entanto, algo que não está na tabela, mas é factor determinante na escolha de um projecto, é o custo de construção do equipamento e de operação, o que no Caso A, devido às condições de vácuo e aos mais 20 pratos da coluna, são maiores que no Caso B.

Independentemente das condições não é possível, de acordo com o simulador separar totalmente o 1-hexeno do n-hexano, o que revela que a Destilação Simples não é o método mais indicado para a separação entre olefinas e parafinas (como foi dito no início do capítulo). Segue-se o estudo da separação por Destilação Extractiva.

Tabela 3.11: Comparação dos parâmetros Simulados e resultados obtidos nos dois casos estudado

Parâmetro	Unidades	Caso A	Caso B	
nº Pratos	-	150	130	
Prato de Alimentação	-	6	5	
Pressão do condensador	kPa	21,3	101,3	
Pressão do <i>reboiler</i>	kPa	21,3	101,3	
Razão de Refluxo	-	10	10	
Recuperação do 1-hexeno no topo	Fracção Molar	1,0	1,0	
Corrente 1 (alimentação)				
Caudal n-Hexano	kg/h	19500,0	19500,0	
Caudal 1-Hexeno	kg/h	700,0	700,0	
Temperatura	°C	30,0	70,0	
Corrente 2 (topo)				
Caudal n-Hexano	kg/h	6452,47	9644,21	
Caudal 1-Hexeno	kg/h	700,00	700,00	
Temperatura	°C	25,5	68,5	
Corrente 3 (fundo)				
Caudal n-Hexano	kg/h	13047,5	9855,8	
Caudal 1-Hexeno	kg/h	0	0	
Temperatura	°C	26,2	69,0	
Eficiência da Separação		%	0,67	0,51
Corrente Q-100 (arrefecedor)				
Energia	kW	2529,0	2011,0	
Corrente C (condensador)				
Energia	kW	7930,0	10580,0	
Corrente R (<i>reboiler</i>)				
Energia	kW	7879,0	10570,0	
Consumo de Energia		kW	18338,0	23161,0

3.3.1.3 Destilação por Destilação Extractiva

Numa segunda abordagem, foi estudada em *Hysys* a separação entre o n-hexano e 1-hexeno através de uma destilação extractiva. Neste caso, o agente adicionado à coluna para separar a mistura é o n-metil-2-pirrolidona (NMP), que se revelou, para menores concentrações, em estudos já desenvolvidos, como um bom separador [51]. Este solvente é utilizado na indústria para a adsorção dos gases ácidos existentes no gás natural, na

separação entre compostos aromáticos e compostos não-aromáticos e entre diolefinas e as fracções C4 e C5 [50].

Apesar de ser mais volátil, a dupla ligação do 1-hexeno confere mobilidade à molécula, tornando-a mais fácil de ser polarizada pelo agente extractivo. Assim sendo, o NMP, apresenta maior selectividade para o 1-hexeno (devido à mobilidade do carbono da dupla ligação), o que significa que na coluna de destilação extractiva vai-se obter n-hexano puro na corrente de topo, e no fundo, uma mistura de 1-hexeno e NMP. A separação desta corrente, por destilação simples, permite a recuperação, reciclagem e futura reutilização do NMP como solvente [50]. O sistema da destilação extractiva com NMP está representado na Figura 3.21.

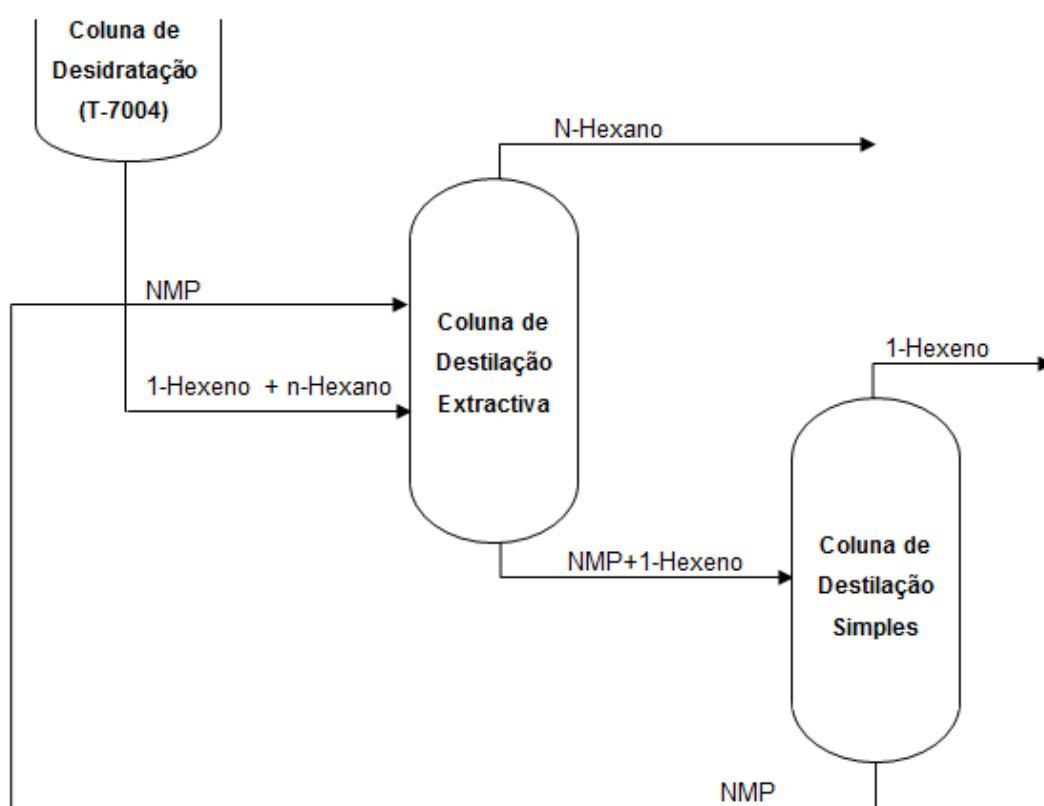


Figura 3.21: Esquema do sistema de Destilação Extractiva

O primeiro ponto a considerar na implementação da simulação da coluna de destilação extractiva foi a escolha do pacote de propriedades. Neste caso específico, a adição do NMP (molécula apolar) vai alterar a interacção entre os dois componentes da mistura, o que significa que o modelo termodinâmico Peng-Robinson, contrariamente ao que acontece nas outras simulações, não é o adequado. Modelos de actividade como o NRTL, Van Laar e Wilson (descritos no primeiro capítulo) são mais indicados, uma vez que têm em consideração os coeficientes binários de interacção das espécies químicas e que o simulador permite a

introdução de novos valores para estes parâmetros, diferentes aos existentes na base de dados, de modo a que o modelo se ajuste ao sistema simulado.

Como a determinação dos parâmetros de equilíbrio binário dos vários modelos de actividade requer resultados de equilíbrio liquido-vapor obtidos laboratorialmente, o que se encontra fora do âmbito deste trabalho, foi feita uma pesquisa bibliográfica de modo a encontrar o modelo que melhor descreve o sistema da mistura ternária n-hexano/1-hexano/NMP e quais os coeficientes a introduzir para esse modelo no Hysys.

No decorrer da pesquisa, não foi encontrado nenhum tipo de documento que estudasse o comportamento da mistura ternária referida, não existindo dados de equilíbrio para este sistema. No entanto, como os coeficientes binários de uma mistura ternária podem ser calculados a partir de dados experimentais de três misturas binárias [33] (1-hexeno/n-hexano, n-hexano/NMP e 1-hexeno/NMP) foram considerados os resultados experimentais apresentados na tese de MOODLEY [31]. Neste documento é exposto o estudo do equilíbrio de vários sistemas binários contendo 1-hexeno e n-hexano, entre eles a mistura 1-hexeno/n-hexano a 55 °C, 80 °C e 105 °C e a mistura NMP/n-hexano a 45 kPa, 80 kPa e 100 kPa. Após obter os dados de equilíbrio para os referidos sistemas, MOODLEY comparou-os com os resultados previstos pelos diferentes modelos termodinâmicos e determinou os que apresentavam um menor desvio, ou seja, os que representam melhor a realidade. As conclusões obtidas estão apresentadas na Tabela 3.12.

Tabela 3.12: Modelos Termodinâmicos que melhor se ajustam às misturas binárias

Sistema 1-Hexeno/n-Hexano		Sistema 1-Hexeno/n-Hexano	
Temperatura	Modelo	Pressão	Modelo
55°C	Wilson	45kPa	Van Laars
80°C	NRTL	80kPa	Wilson
105°C	NRTL	100kPa	NRTL

A partir destes resultados, como a corrente de fundo da T-7004 se encontra a 83°C e vai-se operar perto da pressão atmosférica, foi escolhido como pacote de propriedades o modelo de actividade NRTL (Figura 3.22). Como foi referido anteriormente, este modelo tem em consideração os parâmetros de interacção binária, e estes alteram-se com a adição do agente extractivo, o que significa que estes valores também têm que ser especificados.

Os parâmetros de interacção binária são representados no Hysys em forma de matriz, na qual estão incluídos os coeficientes para cada par de componentes. De acordo com os valores que existem na base de dados, o simulador estima o valor dos coeficientes. Neste caso, como se pode observar na Figura 3.23, o Hysys apenas têm caracterizado a interacção binária do par 1-hexeno/hexano.

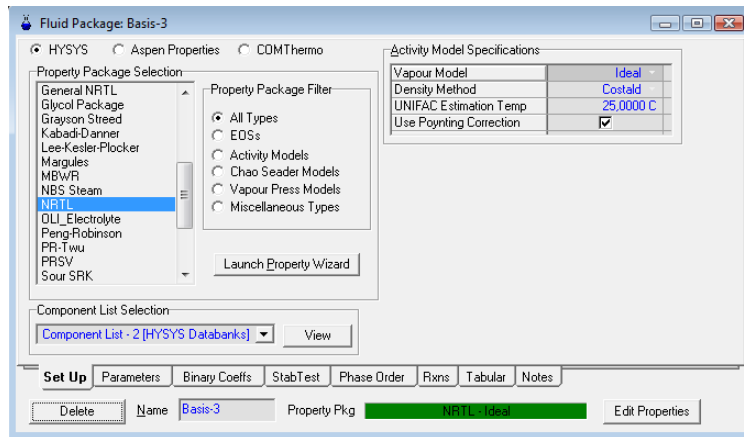


Figura 3.22: Escolha do Pacote de propriedades para a coluna extractiva

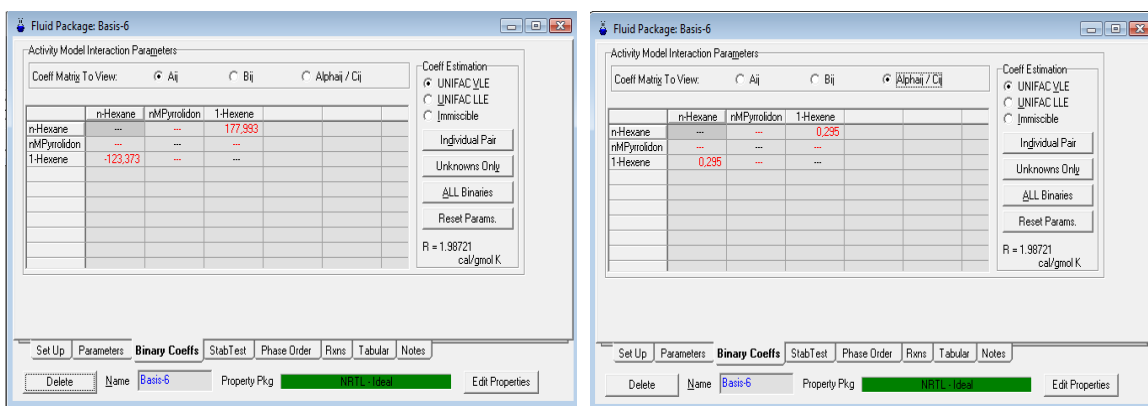


Figura 3.23: Coeficientes binários determinados pela base de dados do Hysys

Estes valores são ser alterados de acordo com os valores encontrados por Moodley para a mistura de 1-hexeno/n-hexano a 80°C e a mistura NMP/1-hexeno a 100kPa (Anexo J). Em relação ao par NMP/n-hexano, os valores foram estimados através do modelo de previsões de parâmetros de equilíbrio líquido-vapor UNIFAC, que tem como base as contribuições de grupos funcionais. A Figura 3.24 exhibe os valores finais definidos para os coeficientes binários. A azul são os valores retirados da tese de MOODLEY, que resultam de experimentação e a vermelho está o valor estimado pelo método UNIFAC.

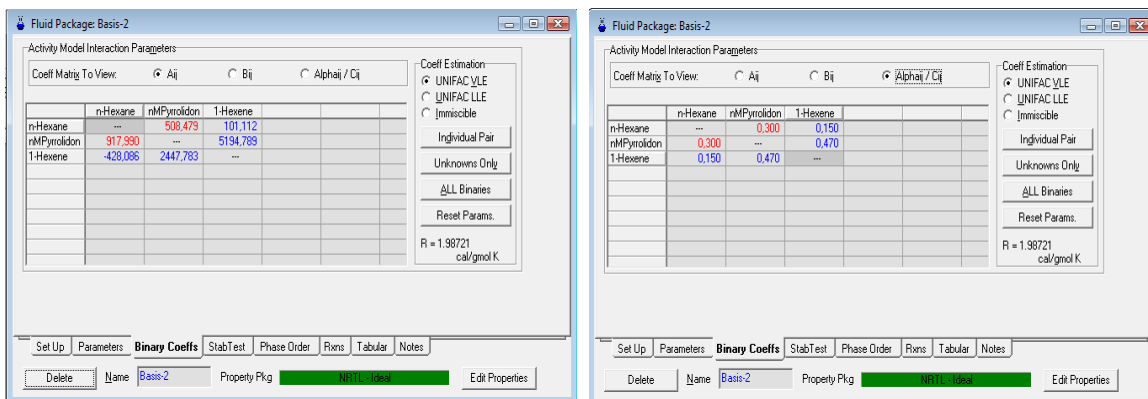


Figura 3.24: Coeficientes binários introduzidos no Hysys

Após a introdução dos componentes, da escolha do pacote de propriedades e da alteração dos parâmetros binários do modelo, procedeu-se à implementação das colunas de destilação de acordo com o esquema da Figura 3.21. Ambas as colunas possuem 10 pratos e são auxiliadas por um reboiler e um condensador total que possuem pressões de operação correspondentes a 110 kPa. A alimentação da mistura n-hexano/1-hexeno, cuja composição está definida na Tabela 3.10 (da pág. 69) entra no meio da coluna, no 5º prato, enquanto que o agente extractivo entra no perto do topo, no 2ºprato, de modo a garantir a sua presença na fase líquida (numa quantidade considerável) em todos os pratos [52]. A corrente de fundo da extractiva entra na coluna de destilação simples também no 5º prato (Figura 2.25).

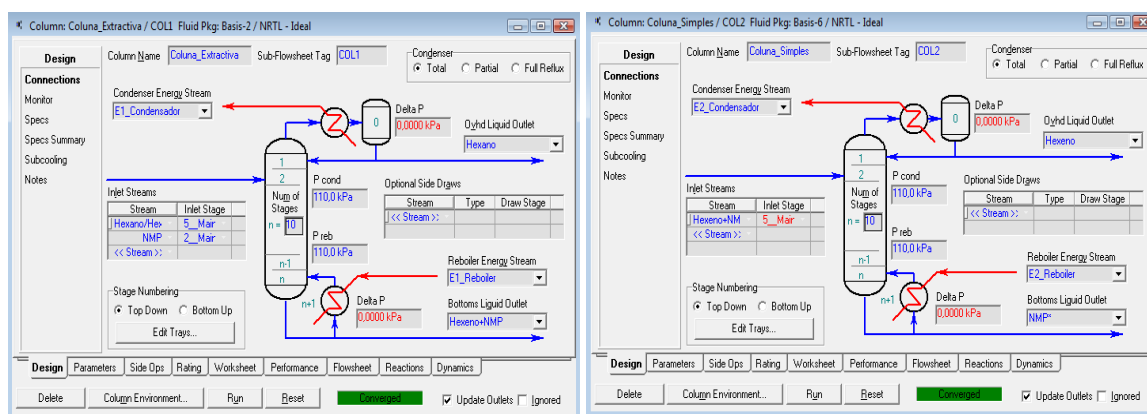


Figura 3.25: Template de *Design* das duas colunas de destilação da Unidade Extractiva

Segundo dados experimentais recolhidos (Lei et al, 2006), é possível verificar-se o aumento da selectividade da mistura 1-hexeno/n-hexano na presença do n-metil-2-pirrolidona.

Na Tabela 3.13 pode-se observar ainda que à medida que a concentração do solvente diminui, o valor da selectividade da mistura tende a aproximar-se da unidade, o que significa que ao se aumentar a alimentação de solvente, a separação entre os dois compostos é facilitada [51].

Tabela 3.13: Selectividade do 1-hexeno/n-hexano a 60°C para diferentes concentrações de NMP (fase líquida com concentrações de $x_{n\text{-hexano}}=0.2727$ e $x_{1\text{-hexeno}}=0.7273$) [51]

Agente extractivo	Concentração	Selectividade
Sem Solvente	0	1,0741
NMP	0,7519	1,4945
	0,8643	1,4523
	0,94064	1,6631
	0,96192	1,7338
	0,97642	1,7570
	0,98583	1,7717
	0,991802	1,7770
	0,998049	1,7722

De acordo com estes resultados, o caudal da corrente de NMP a entrar na coluna extractiva, de forma a alterar significativamente o valor da selectividade do sistema, terá de ser bastante superior ao da mistura. Neste contexto, de forma a garantir uma primeira convergência do sistema e atendendo ao tamanho das colunas, estabeleceu-se um caudal, por excesso, de 1000kmol/h (99133kg/h). A temperatura e pressões desta corrente foram definidas inicialmente a 25°C e 101,3kPa.

A convergência das colunas foi um resultado difícil de alcançar, tendo sido necessário proceder-se a vários ensaios, onde se alternavam as especificações (neste caso são necessárias duas). A coluna de destilação extractiva convergiu definindo-se a recuperação total de NMP na corrente de fundo e uma fracção mássica de 1E-07 para o hexano na corrente de fundo (Figura 2.26). Relativamente à coluna de destilação simples, os parâmetros especificados para os quais ela convergiu respeitam a razão de refluxo de 5 e a fracção mássica de NMP no topo de 1E-8 (Figura 2.27).

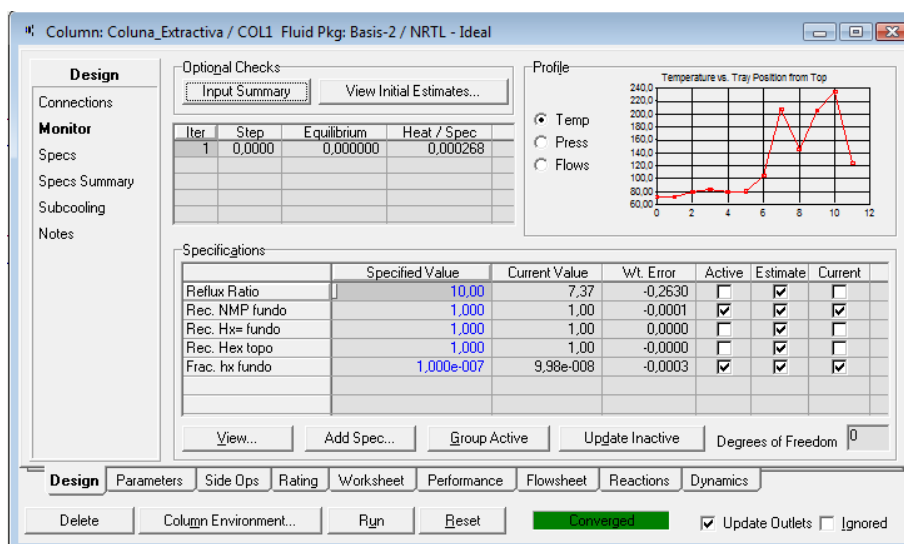


Figura 3.26: Especificações de convergência da coluna de destilação extractiva

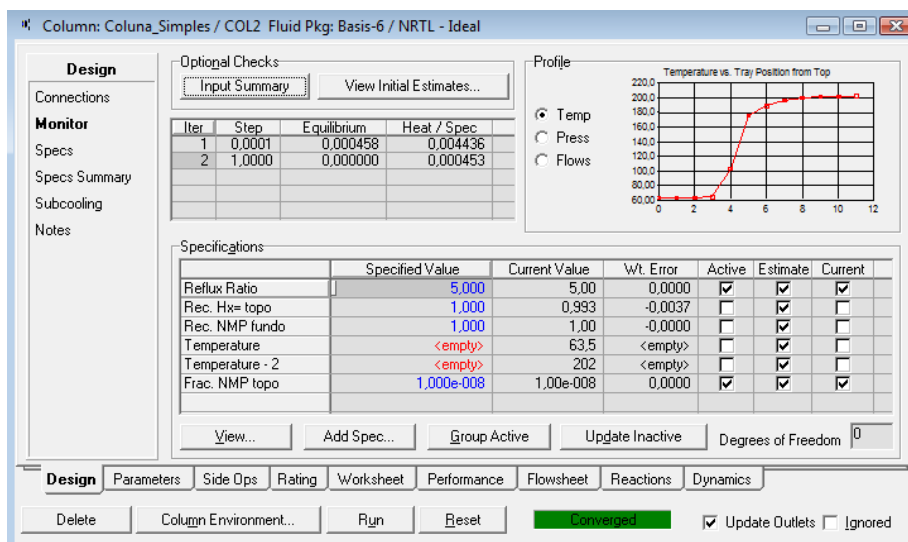


Figura 3.27: Especificações de convergência da coluna de destilação simples

Nestas condições, ambas as colunas convergem, o reciclo da corrente de fundo de NMP é implementado e a simulação da unidade extractiva fica de acordo com a Figura 2.28. No entanto, analisando as restantes condições que deveriam ser satisfeitas, verifica-se que, enquanto que a primeira coluna também consegue recuperar no fundo todo o hexano, não ultrapassando a razão de refluxo de 10, a segunda coluna não separa totalmente as duas espécies, sendo que 0,07% (em massa) ou 4,62kg/h de 1-hexeno segue na corrente de agente extractivo e recircula pelo processo. Embora este valor seja aceitável, pois não provoca problemas na separação que se quer obter na coluna extractiva, procedeu-se a uma análise do efeito da razão de refluxo e da temperatura, de forma a optimizar a separação na coluna simples.

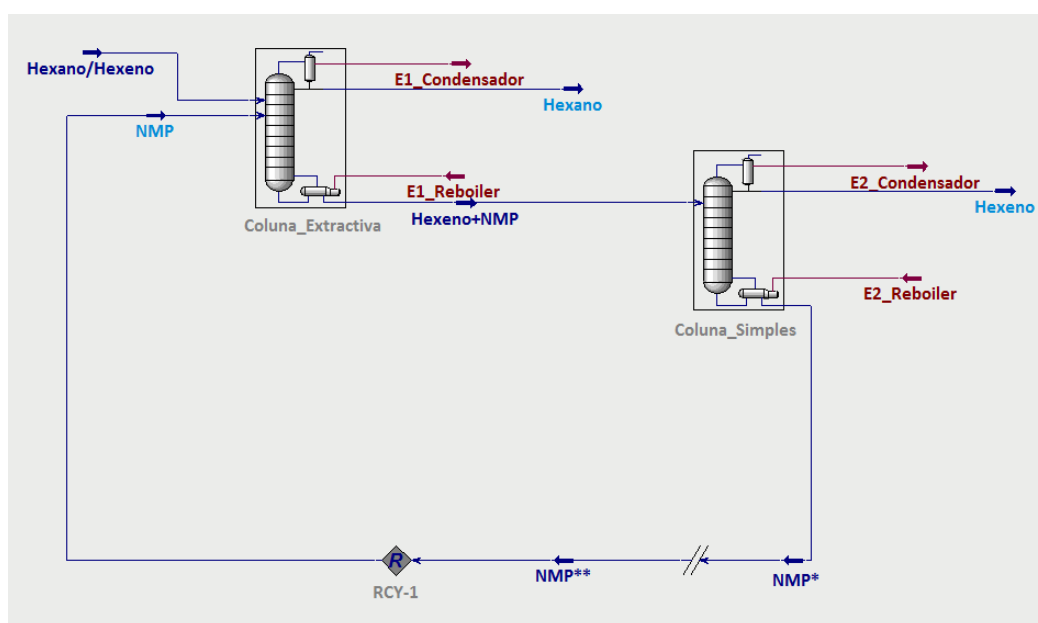


Figura 3.28: Diagrama da unidade de Destilação Extractiva

Numa primeira tentativa para melhorar esta separação aumentou-se a razão de refluxo até 10. A Tabela 3.14 apresenta, de acordo com o esperado, a melhoria observada na recuperação de 1-hexeno na corrente de topo à medida que foi aumentada a razão de refluxo.

Contudo, nem com a máxima razão de refluxo a recuperação é completa, o que levou um segundo cenário, no qual se adicionou um arrefecedor entre as duas colunas, de acordo com a Figura 3.29, de forma a diminuir a temperatura da alimentação da coluna de destilação simples.

Tabela 3.14: Efeito da Razão de refluxo na recuperação do 1-hexeno na coluna de destilação simples

Razão de refluxo	Recuperação de Hexeno	Caudal de Hexeno no topo
-	Fracção Mássica	kg/h
5	0,993	5,1
6	0,995	3,7
7	0,996	2,9
8	0,997	2,3
9	0,997	1,9
10	0,998	1,6

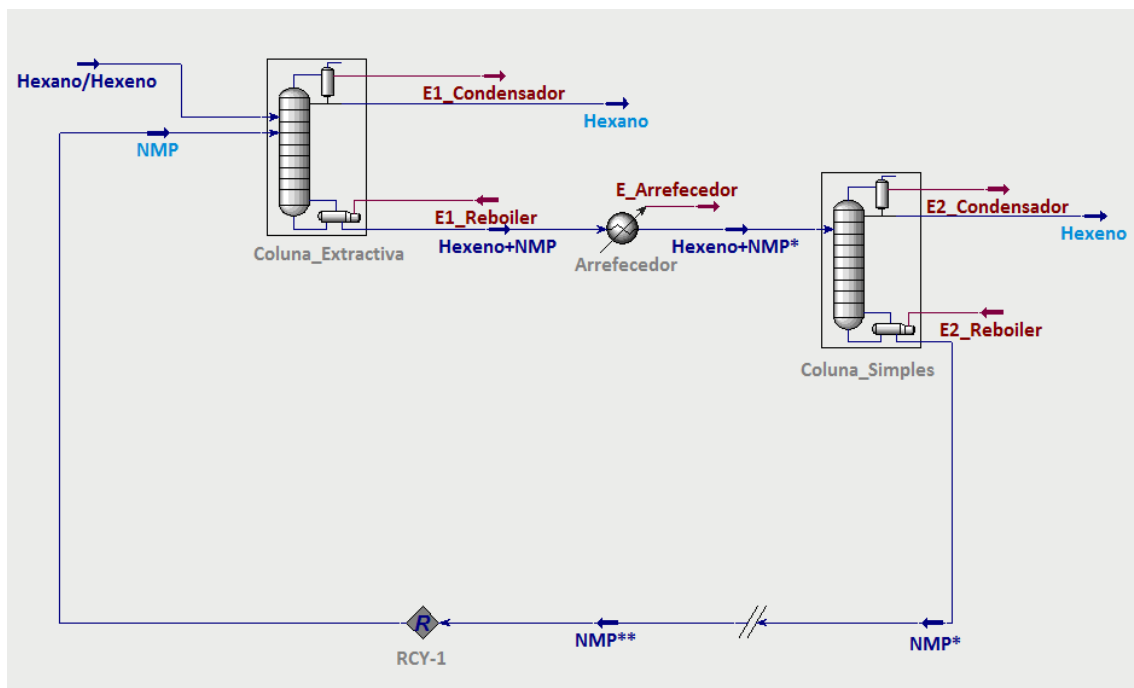


Figura 3.29: Diagrama da unidade de Destilação Extractiva com arrefecedor

Para se verificar qual o efeito que o arrefecedor teria sob a separação entre o 1-hexeno e o NMP, variou-se a temperatura de entrada entre os 125,1°C (temperatura actual) e os 30°C e escolheu-se, através dos resultados obtidos pelo do simulador para as diferentes razões de refluxo, o caudal de hexeno existente na corrente de NMP (no fundo da coluna) e a energia necessária ao arrefecedor para reduzir a temperatura até ao valor definido. Estes valores estão exibidos no gráfico abaixo.

Efeito da Diminuição da Temperatura na Recuperação de hexeno

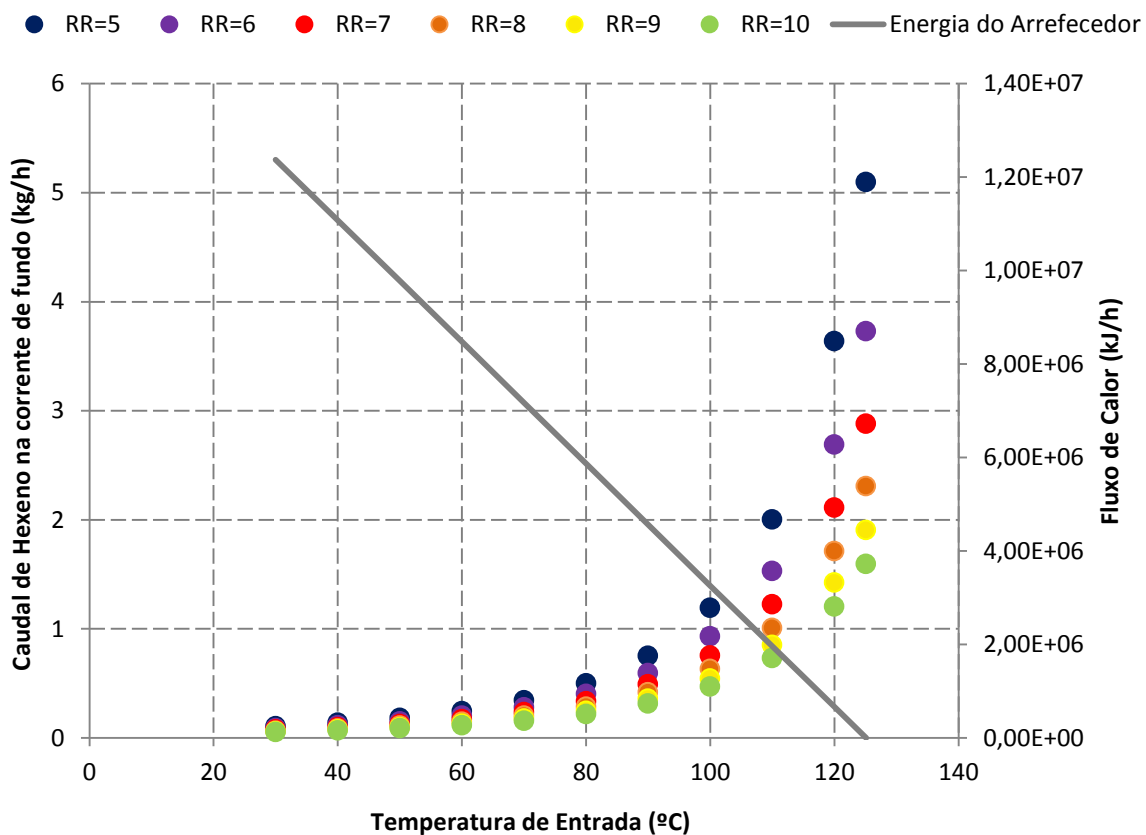


Gráfico 3.9: Efeito da diminuição da temperatura da alimentação na recuperação de 1-hexeno e no fluxo de calor do arrefecedor (tabela Anexo K)

Como o caudal da corrente que é arrefecida e a variação de temperatura é igual, independentemente da razão de refluxo imposta na coluna de destilação simples, a energia requerida pelo arrefecedor é a sempre mesma. Em relação à recuperação do n-hexeno na corrente de topo, observa-se que a melhoria associada ao aumento da razão de refluxo vai-se atenuando para valores de temperatura mais baixos. A recuperação considera-se completa (=1) a partir de valores do caudal na corrente de fundo iguais ou inferiores a, aproximadamente, 0,40 kg/h, o que significa que, para qualquer uma das razões de refluxo a temperatura da alimentação deve ser por volta dos 80°C (ou menos).

Após se definir a razão de refluxo de 7 e a temperatura de saída do permutador a 80°C, a coluna de destilação simples, no qual é recuperado e recirculado o agente extractivo respeita todas as especificações (activas e inactivas) previstas (Figura 3.30).

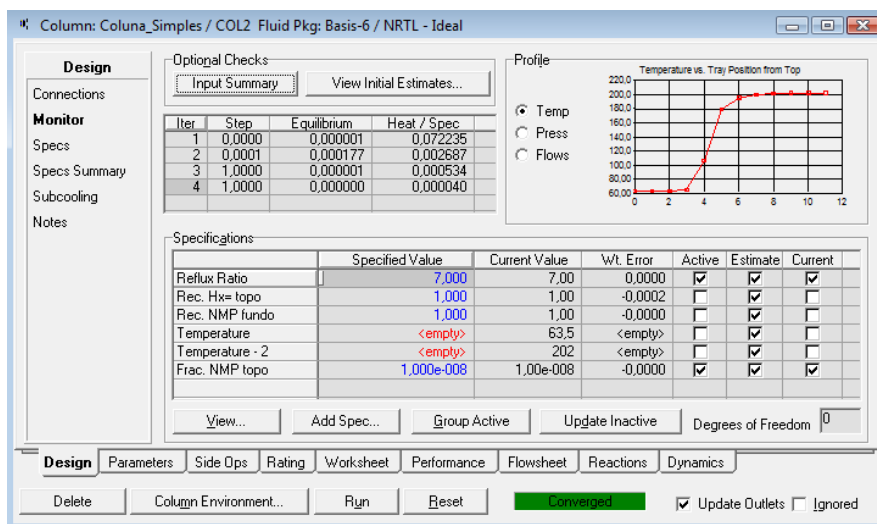


Figura 3.30: Especificações de convergência da coluna de destilação simples com arrefecedor

O último passo de otimização da simulação está relacionado com o caudal mínimo de NMP. Nesta linha de raciocínio foi-se diminuindo de forma ligeira o caudal do agente extractivo alimentado até ao ponto em que o sistema já não conseguia convergir. O valor mínimo (sem que comprometa as especificações da coluna) encontrado foi de 930kmol/h (92193kg/h), que corresponde a um caudal de solvente 4,56 vezes superior ao da mistura a separar.

A Tabela 3.15 apresenta as composições e condições das correntes mássicas e o fluxo de calor associado a todas as correntes. Pode-se observar que, na corrente de topo da coluna de destilação extractiva sai praticamente todo o n-hexano existente na alimentação, com algum NMP (0,026%), e no fundo a corrente é constituída por 1-hexeno e o NMP. Por sua vez, pela da coluna de destilação simples obtém uma corrente pura de hexeno e uma corrente de agente extractivo com 0,6 kg/h de hexeno, que circula continuamente através do reciclo. Este sistema opera em condições não muito severas, dentro da gama de valores da secção de recuperação do solvente, sendo que a pressão encontra-se um pouco acima da atmosférica (110 kPa) e a temperatura varia entre os 66 °C (próximo do ponto de ebulição do 1-hexeno) e os 205,6 °C (próximo do ponto de ebulição do NMP a aproximadamente 202 °C).

Na tentativa de se separar completamente o hexano do NMP foi verificado que o simulador estabelecia valores de refluxo não viáveis (por exemplo 300). Por outro lado, ao se aumentar o número de pratos do equipamento, surgiam problemas de convergência, o que significa que uma alternativa seria mudar o prato de alimentação de NMP na coluna. De acordo com os resultados obtidos para o efeito do prato de alimentação do agente extractivo em relação ao seu caudal na corrente de topo (junto ao hexano), representados na Tabela 3.16, pode-se verificar que à medida que a entrada de NMP se vai afastando do topo da coluna, o seu caudal na corrente de hexano vai diminuindo (as restantes especificações foram respeitadas e a separação não foi afectada).

Tabela 3.15: Condições e Caudais das correntes da destilação extractiva

Nome da corrente	Caudal mássico (kg/h)				Fracção de vapor	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Fluxo de calor (kJ/h)
	Hexano	Hexeno	NMP	Total				
Hexano/Hexeno	19500,0	700,0	-	20200,0	1	82,87	153,3	-3,61E+07
NMP	-	0,6	92193,0	92193,6	0	205,5	110,0	-2,24E+08
Hexano	19500,0	-	24,5	19524,0	0	71,88	110,0	-4,28E+07
Hexeno+NMP	9,0E-03	700,6	92169,2	92869,8	0	122,1	110,0	-2,34E+08
Hexeno+NMP*	9,0E-03	700,0	91660,0	92360,0	0	80	110,0	-2,37E+08
Hexeno	9,0E-03	700,0	-	700,0	0	66,1	110,0	-5,32E+05
NMP*	-	0,6	92169,2	92169,8	0	205,6	110,0	-2,24E+08
NMP**	-	0,6	92169,2	92169,8	0	205,5	110,0	-2,24E+08
E1_Condensador								3,73E+07
E1_Reboiler								2,74E+07
E_Arrefecedor								5,10E+06
E2_Condensador								1,40E+06
E2_Reboiler								1,56E+07

Como a partir do 5º prato (estágio de alimentação da mistura) a coluna não converge, a corrente de n-metil-2-pirrolidona deve entrar na coluna no 4º prato. Para esta situação a corrente de topo da coluna de destilação extractiva contém 19499,99 kg/h de n-hexano (valor não variou com a alteração do prato de alimentação) e 1,61kg/h de NMP, que corresponde a 100ppm.

Tabela 3.16: Efeito do prato de alimentação de NMP na coluna de destilação extractiva no caudal de NMP na corrente de topo

Prato de Alimentação de NMP	Caudal de NMP no topo (Kg/h)
1	ñ converge
2	24,5
3	8,46
4	1,61
5	ñ converge

Para eliminar totalmente o NMP seria necessário adicionar outra coluna, de forma semelhante ao que existe para a corrente de fundo, no qual é possível obter, no topo, uma corrente de solvente puro, sem resíduos e apto para ser reutilizado no processo e no fundo uma corrente com os 1.61kg/h de agente extractivo, que vai ser recirculado, juntamente com a corrente de funda da coluna de destinação simples, de novo para a extractiva (Figura 3.31).

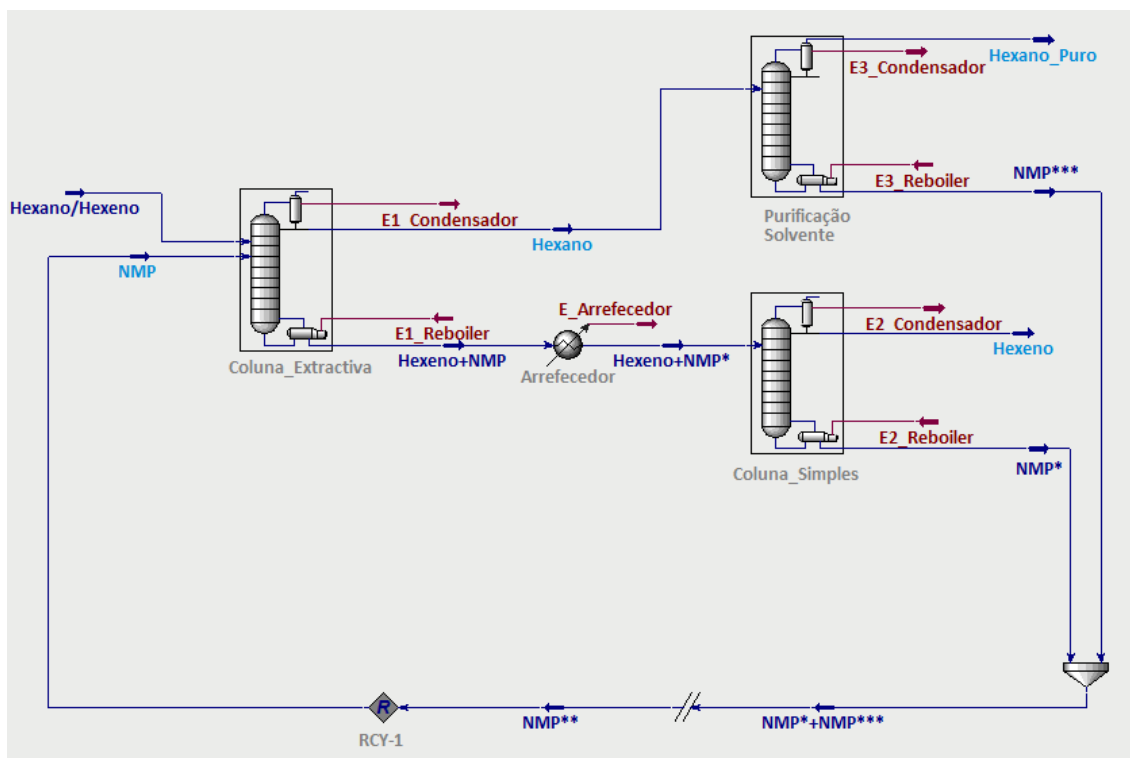


Figura 3.31: Diagrama da unidade de Destilação Extractiva com purificação do hexano (coluna Anexo L)

Após esta análise, confirmou-se que a destilação extractiva com n-metil-2-pirrolidona é um método de separação adequado para o sistema n-hexano/1-hexeno, pois permite obter as duas espécies separadamente.

3.3.2 Substituição do Solvente

A tecnologia de *Slurry* para produção de Polietileno de Alta Densidade não se limita à utilização do n-hexano com solvente. A preferência incide sob compostos com um máximo de 12 carbonos, no entanto, podem ter uma estrutura linear ou cíclica, saturada ou insaturada. Alguns dos solventes que também podem ser utilizados neste tipo de processo são o propano, butano, isobutano, pentano, heptano, ciclo-pentano, ciclo-hexano, benzeno, tolueno e xileno [53].

Neste contexto, estudou-se a utilização de pentano como solvente. Esta escolha deve-se ao facto de existir uma possibilidade de melhorar a eficiência energética do processo e, como o composto é constituído por um número ímpar de carbonos, de facilitar a separação com os comonómeros >C4 (que tendem a possuir número par), como a analisada no caso de estudo anterior. Adicionalmente, a capacidade que uma unidade de produção de polímeros apresenta em operar com diferentes solventes, confere-lhe um maior poder resposta às flutuações do custo destes e, conseqüentemente, uma maior competitividade no mercado.

Desta forma, n-hexano foi substituído por n-pentano e procedeu-se a uma análise da resposta do sistema simulado a esta alteração, cujo principal objectivo seria verificar a aplicabilidade da unidade de recuperação de solvente e analisar qual o impacto energético que teria tal substituição.

3.3.2.1 Alterações Operacionais da Simulação Implementada

A principal diferença entre estes compostos é o nº de carbonos que constituem a cadeia. Ambos têm uma estrutura linear constituída por carbono e hidrogénio, o que lhes confere propriedades físicas e químicas, a nível de polaridade e reactividade, semelhantes. Um parâmetro que é bastante diferente entre eles (já que é influenciado pelo tamanho da cadeia) é o ponto de ebulição. Pode-se observar na Tabela 3.17 que o hexano entra em ebulição a uma temperatura, aproximadamente, 30°C superior à do n-pentano, o que vai influenciar bastante a temperatura de operação dos equipamentos da secção simulada.

Tabela 3.17: Propriedades Base do n-Hexano e do n-Pentano (*Hysys*)

Componente	Fórmula Química	Massa Molecular (g/mol)	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade (kg/m ³)
n-Hexano	C6H14	86,18	68,73	662,7
n-Pentano	C5H12	72,15	36,06	629,7

Após a substituição do solvente na lista de componentes implementada para a simulação original (Figura 3.32), a unidade apresentou problemas de funcionamento na coluna de Lavagem de Hexano T-7003 e na Coluna Desidratação de Hexano (T-7004).

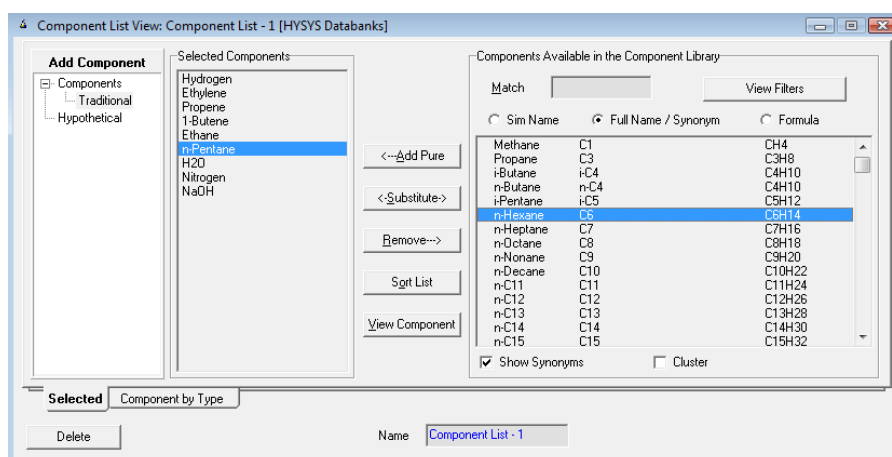


Figura 3.32: Substituição do Solvente na lista de componentes do *Hysys*

A coluna T-7003 teve dificuldade em convergir devido à especificação da fracção mássica de solvente para a corrente de fundo (corrente 17) a 0,85. Assim sendo, foi redefinido o parâmetro de convergência de modo a que a coluna recuperasse todo o Baixo Polímero na corrente 17 (Figura 3.33).

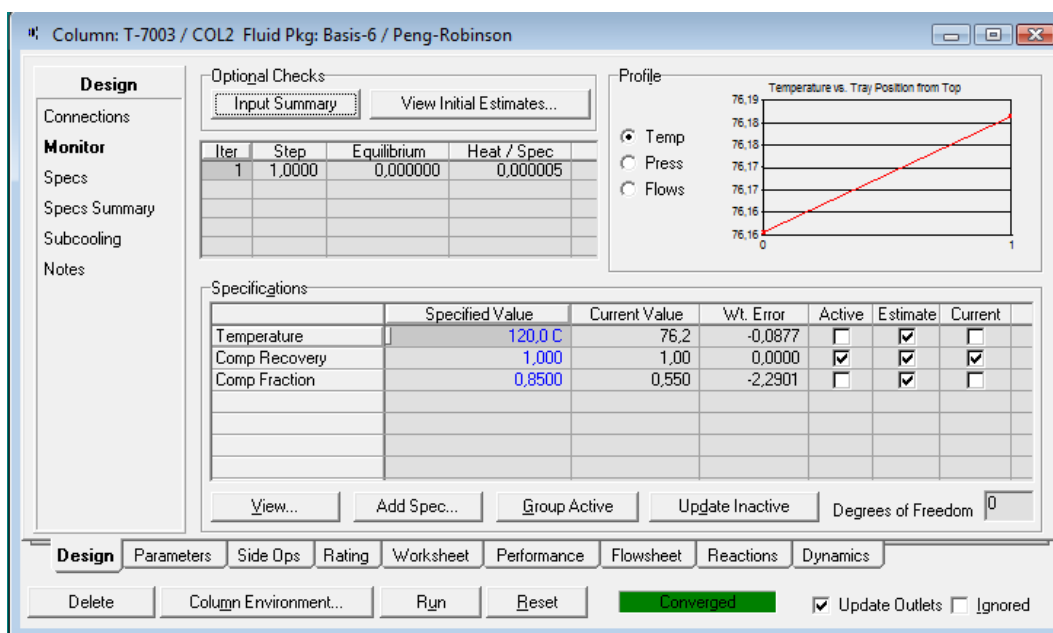


Figura 3.33: Especificações de Convergência da Coluna T-7003 com n-pentano

Para esta condição, obteve-se uma fracção de mássica de n-pentano de 0,55, que se traduz num caudal de reciclo e de entrada para o Balão D-7003 menor comparativamente ao da unidade com n-hexano. Contudo, numa visão mais abrangente, verifica-se que tanto a corrente de topo da coluna (corrente 723) como a corrente de Baixo Polímero do Balão D-7004 (corrente LP) possuem um caudal semelhante ao da simulação original, o que significa que a variação da fracção mássica na corrente de fundo não causa grande impacto na secção de Desidratação e na separação de Baixo Polímero. As diferenças entre os parâmetros de funcionamento para a coluna T-7003 com n-hexano e com n-pentano são apresentados na Tabela 3.18.

A análise aos resultados para a energia fornecida ao E-7003 e ao E-7011 não pode ter em consideração apenas os valores apresentados na tabela, pois estes dependem do caudal de operação. Desta forma, como no caso do pentano os caudais são menores, o consumo de energia será, por norma inferior, no entanto, atendendo ao caudal que passa pelos permutadores, temos um consumo específico de 32,71 kJ/kg e 97,60 kJ/kg no *reboiler* da T-7003 e 421,61 kJ/kg e 286,67 kJ/kg no E-7011, para o pentano e o hexano respectivamente. Assim sendo, utilizando-se pentano, o consumo de energia é menor na coluna, mas devido à baixa temperatura de entrada do E-7011, este requer mais energia para aumentar a corrente até aos 220°C.

Tabela 3.18: Comparação entre Parâmetros da Coluna T-7003 para n-Hexano ou n-Pentano *obtidos em Hysys*

Parâmetros da Coluna T-7003	Unidades	Com Hexano	Com Pentano
Pressão da Coluna	kPa	395,50	395,50
Temperatura de topo da Coluna	°C	119,5	82,9
Temperatura de fundo da Coluna	°C	121,6	76,2
Cauda do Destilado (Corrente 723)	kg/h	9503,48	9504,26
Caudal de Reciclo (Corrente 737)	kg/h	22668,04	7556,00
Caudal de entrada do D-7003 (Corrente 17)	kg/h	3387,21	1129,91
Recuperação de Baixo Polímero na Corrente de fundo (Corrente 17)	Fracção Mássica	1,00	1,00
Concentração de Hexano na Corrente de fundo (Corrente 17)	Fracção Mássica	0,85	0,55
Energia Fornecida ao <i>Reboiler</i> E-7003 (Corrente MS_E-7003)	kJ/h	3,70E+06	3,18E+05
Energia Fornecida ao Permutador E-7011 (Corrente HS_E-7011)	kJ/h	9,71E+05	4,76E+05

Em relação à Coluna de Desidratação, o problema exibido pelo simulador está directamente relacionado com o Balão Receptor da Coluna de Lavagem D-7006, uma vez que, como este estava especificado com uma temperatura de operação de 42°C, todo o solvente vaporizava e saía para a linha de queima, o que significa que o caudal de alimentação para a Coluna T-7004 era nulo e, conseqüentemente, esta não poderia operar. Como solução diminuiu-se a temperatura de trabalho do D-7006 para um valor abaixo do ponto de ebulição do n-pentano, nomeadamente, para 25°C. Esta alteração implica uma redução de temperatura pelo permutador que antecede o D-7006 (E-7004) de, sensivelmente, 36°C para 25°C, o que não é possível através de água de refrigeração, fluido utilizado presentemente, o que significa que, para utilizar n-pentano como solvente, este permutador teria de ser refrigerado através de brine. Antes de se afirmar como viável, esta opção teria de ser verificada e validada, uma vez que o permutador é feito de aço de carbono, tal como os que utilizam este fluido refrigerante, no entanto com diferentes especificações.

De seguida, é apresentada a diferença entre os valores dos parâmetros da coluna de Desidratação, (Tabela 3.19) e os diferentes valores de temperaturas de entrada e saída dos permutadores (Tabela 3.20) operando com hexano ou pentano.

Em consonância com o previsto, para uma mesma pressão de funcionamento da coluna T-7004, a temperatura das correntes de topo e de fundo são menores para o pentano

(em comparação com o hexano). Estes valores aproximam-se de metade das temperaturas obtidas na simulação de referência e vão de acordo com o ponto de ebulição de ambos os solventes.

Procedendo-se ao mesmo tipo de análise feito para o consumo de energia da coluna T-7003, neste caso, utilizando-se o hexano como solvente, são consumidos 152,82 kJ/kg no *reboiler* E-7005 e 113,24 kJ/kg no arrefecedor E-7006, enquanto que ao utilizar pentano, estes valores correspondem a 176,21 kJ/kg e 33,59 kJ/kg. De acordo com estes resultados, na simulação em que se trabalha com pentano, há um consumo energético superior na T-7004 e inferior no E-7006, o que faz sentido devido à menor temperatura de operação para este caso, uma vez que o *reboiler* aquece a corrente e o E-7006 arrefece a corrente até aos 35°C.

Tabela 3.19: Comparação entre Parâmetros da Coluna T-7004 para n-Hexano ou n-Pentano *obtidos em Hysys*

Parâmetros da Coluna T-7004	Unidades	Com Hexano	Com Pentano
Pressão da Coluna	kPa	135,60	135,60
Temperatura de topo da Coluna	°C	65,0	36,8
Temperatura de fundo da Coluna	°C	82,9	49,0
Caudal da Alimentação (Corrente 725)	kg/h	14382,3	19798,4
Cauda do Destilado (Corrente 728)	kg/h	4902,33	9826,46
Caudal de Fundo (Corrente In_P-7007)	kg/h	9979,48	9971,90
Recuperação de água na Corrente de topo (Corrente 728)	Fracção Mássica	1,00	1,00
Energia Fornecida ao Permutador E-7005 (Corrente LS_E-7005)	kJ/h	2,87E+06	3,54E+06
Energia Fornecida ao Permutador E-7006 (RRCW_E-7006)	kJ/h	1,13E+06	3,35E+05

Pode-se observar que, apesar do caudal da corrente de fundo com o solvente desidratado, que segue para o tanque D-7007, ser aproximadamente o mesmo nas duas simulações, o caudal de topo que se encontra em recirculação é maior para o n-pentano, o que se reflecte num caudal de entrada à coluna também superior. Este aumento de aproximadamente 5000kg/h, no entanto, não cauda problemas de funcionamento na T-7004, uma vez que, para as dimensões e espaçamento entre pratos estipulados no dimensionamento da coluna no *Hysys* não surge qualquer tipo de problema, nomeadamente inundação da coluna (Figura 3.34).

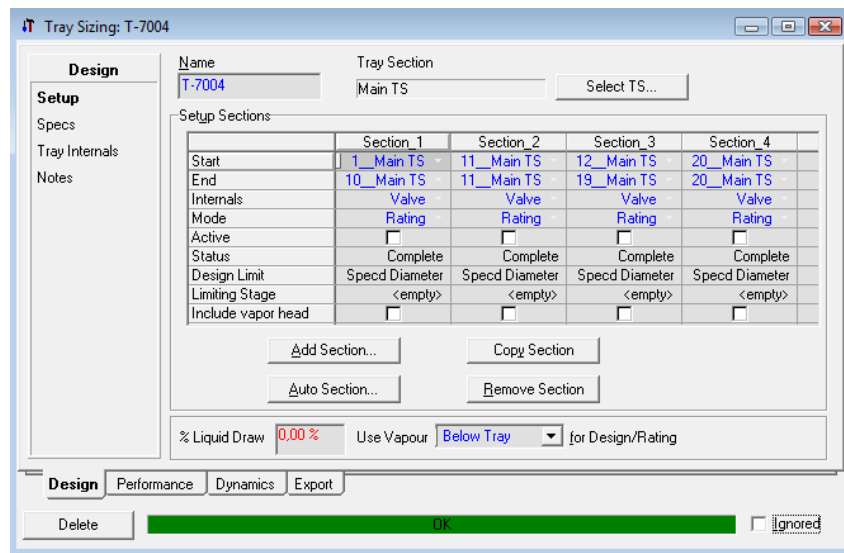


Figura 3.34: Dimensionamento da Coluna T-7004 em Hysys

Tabela 3.20: Comparação entre as temperaturas de entrada e saída nos permutadores para o n-Hexano ou n-Pentano *obtidas em Hysys*

Permutadores	Temperatura n-hexano (°C)		Temperatura n-pentano (°C)	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
E-7004	63,3	40,0	35,9	24,81
E-7006	83,1	35,0	49,2	35,0
E-7008	40,0	10,0	25,0	10,0
E-7009	35,0	0,0	35,0	0,0
E-7011	121,6	220,0	79,2	220,0
E-7012	139,9	180,0	140,0	180,0
E-7014	42,0	0,0	30,0	0,0
E-7073	180,0	42,0	180,0	30,0

O permutador E-7004, que arrefece as correntes de topo das colunas T-7003 e T-7004, o E-7006, que arrefece a corrente de fundo da T-7004, o E-7008, cuja função é condensar os compostos pesados que saem no topo do balão D-7006, e o E-7014 que arrefece os não condensáveis do D_E-7073, apresentam uma variação de temperatura, quando operam com n-pentano, menor (comparativamente ao n-hexano). Em situação oposta estão o E-7011, que aquece a corrente de entrada para o D-7003, e o E-7073 que arrefece a corrente de topo do balão D-7004. Estes exibem uma diferença entre a temperatura de entrada e saída maior, o que significa que caso o caudal que os atravessa fosse o mesmo, estes requereriam um maior consumo de energia. Os restantes permutadores operam de forma semelhante em ambos os casos.

A amplitude de temperatura de entrada e saída nos permutadores, condensadores e reboiles, não indica por si só qual a energia necessária ao arrefecimento ou aquecimento da corrente. É também necessário ter em consideração o caudal que atravessa estes equipamentos. O consumo de utilidades para a unidade simulada com o n-pentano está representado na Tabela 3.21. Atendendo aos valores obtidos pelo *Hysys*, observa-se que, comparando o uso de pentano como solvente com o processo de referência, existe um consumo maior de vapor de alta pressão, no reboiler da coluna de desidratação e de brine (Tabela 3.22). Apesar de se verificar um consumo superior de brine no E-7008 devido ao aumento do caudal que é libertado para a *flare*, é o permutador E-7004 que é responsável por cerca de 99% do consumo total deste líquido refrigerante. Este permutador requer uma grande quantidade de energia pois, o caudal a que opera é elevado e, para além de arrefecer também condensa parcialmente a corrente de entrada ao balão D-7006. Note-se que este condensador, na simulação com hexano, é refrigerado com água e também corresponde a maior parte de consumo de utilidades. Utilizando pentano apenas se utiliza água de refrigeração no permutador E-7006, diminuindo-se o consumo específico de 40.396 para 1.785 kg_{água}/ton_{Hx recuperado}. Também foi observada uma diminuição no consumo de Vapor de média e alta pressão.

Tabela 3.21: Consumo de Utilidades da secção 70 com n-pentano obtido pelo *Hysys*

Utilidade	Corrente	Caudal Mássico (kg/h)	Consumo Específico (kg utilidades/kg Pent recuperado)
Vapor Baixa Pressão	LS_E-7005	1686,00	0,19
	Total	1686,00	0,19
Vapor Média Pressão	MS_E-7003	166,40	0,02
	Total	166,40	0,02
Vapor Alta Pressão	HS_E-7011	285,40	0,03
	HS_E-7012	24,23	0,003
	Total	309,63	0,03
Brine	BR_E-7004	3,95E+05	43,99
	BR_E-7008	1395,00	0,16
	BR_E-7009	-	-
	BR_E-7014	-	-
	BR_E-7073	17,35	0,002
Total	3,96E+05	44,15	
Água de Refrigeração	RRCW_E-7006	1,60E+04	1,78
	Total	1,60E+04	1,78

Tabela 3.22: Comparação entre o consumo de Utilidades com Hexano e com Pentano

Utilidade	Consumo Específico	Consumo Específico	Poupança
	(kg utilidades/ton Hx recuperado)	(kg utilidades/ton Pent recuperado)	
Vapor Baixa Pressão	152	187	-23%
Vapor Média Pressão	215	18	91%
Vapor Alta Pressão	67	34	49%
Brine	91	44.158	-47992%
Água de Refrigeração	40.396	1.785	96%

Para finalizar a análise a este caso de estudo, são apresentados nas Tabelas (3.23-3.25) os balanços mássicos e energéticos globais da unidade simulada e o balanço ao pentano.

Tabela 3.23: Balanço Mássico Global com n-pentano obtido pelo Hysys

Entrada			Saída		
Corrente		Caudal (kg/h)	Corrente		Caudal (kg/h)
306	Alimentação de Pent. da Uni. 30	10012,5	756	Saída de Pent. para Uni. 10 e 20	8974,7
701	Alimentação de Pent. de Make-up	500,0	759	Pent. para Selagem das Bombas	997,3
PW_724	Água de Lavagem para D-7006	2500,0	RG_D-7008	Água removida do D-7008A/B	0,0
			758	Linha de queima do D-7007	0,0
			730	Linha de Queima do D-7006	33,0
			745	Linha de queima do E-7073	0,0
			LP	Saída do Baixo Polímero	507,7
			729	Água de lavagem do D-7006	2499,9
Total		13013			13013

Tabela 3.24: Balanço Mássico ao n-pentano obtido pelo Hysys

Entrada			Saída		
Corrente		Caudal (kg/h)	Corrente		Caudal (kg/h)
306	Alimentação de Pent. da Uni. 30	9482,3	756	Saída de Pent. para Uni. 10 e 20	8974,7
701	Alimentação de Pent. de Make-up	500,0	759	Pent. para Selagem das Bombas	997,2
			RG_D-7008	Água removida do D-7008A/B	0,0
			LP	Saída do Baixo Polímero	0,1
			730	Linha de Queima do D-7006	10,3
Total		9982			9982

Como os caudais de entradas ao sistema permaneceram inalterados, o total de entradas (e de saídas) no balanço mássico global é igual independentemente do solvente utilizado. O mesmo acontece no balanço mássico ao n-pentano, uma vez que a quantidade de solvente a ser alimentada à secção #70 é a mesma. No entanto este valor é distribuído entre as diferentes correntes de saída de forma diferente nos dois casos, ou seja, observa-se no caso do n-pentano uma maior libertação de solvente para a flare (10kg/h em vez de 2,5kg/h) e uma menor quantidade de solvente recuperado é encaminhado para outras secções da unidade, correspondente a 89,91%.

Em relação ao balanço energético representado na Tabela 3.25, pode se observar que o total de entradas não corresponde ao total de saídas. Esta diferença de 0,23% pode ser consequência das condições de convergência do simulador, cuja sensibilidade, admitem um erro desta ordem de grandeza ou devido aos arredondamentos dos valores retirados do Hysys.

O aumento do consumo de brine, implica um aumento de custo das utilidades da fábrica, o que significa que a utilização de pentano pode não ser uma opção viável. Para uma análise mais conclusiva teria que ser elaborado um estudo aos efeitos que esta substituição teria nas outras secções do processo, nomeadamente na zona de polimerização, que contempla-se também uma vertente de avaliação económica.

Tabela 3.25: Balanço Energético Global com n-pentano obtido pelo *Hysys* (Referência: Entalpia de formação da água a 25°C a 1 atm)

Entrada			Saída		
Corrente		Fluxo de Calor (kJ/h)	Corrente		Fluxo de Calor (kJ/h)
306	Alimentação de Pent. da Uni. 30	-2,01E+07	756	Saída de Pent. para Uni. 10 e 20	-2,19E+07
701	Alimentação de Pent. de Make-up	-1,19E+06	759	Pent. para Selagem das Bombas	-2,37E+06
PW_724	Água de Lavagem para D-7006	-3,97E+07	RG_D-7008	Água removida do D-7008A/B	-3,55E-23
			758	Linha de queima do D-7007	-
HS_E-7011	Vapor de Alta Pressão para o E-7011	4,76E+05	730	Linha de Queima do D-7006	-1,92E+04
HS_E-7012	Vapor de Alta Pressão para o E-7012	4,04E+04	745	Linha de queima do E-7073	-
MS_E-7003	Vapor de Média Pressão para o E-7003	3,18E+05	LP	Saída do Baixo Polímero	-9,12E+05
LS_E-7005	Vapor de Baixa Pressão para o E-7005	3,54E+06	729	Água de lavagem do D-7006	-3,97E+07
E_P-7080A/R	Energia à Bomba P-7080A/R	8,58E+02			
E_P-7006A/R	Energia à Bomba P-7006A/R	4,56E+04	BR_E-7073	Brine para o condensador E-7073	3,52E+02
E_P-7007A/R	Energia à Bomba P-7007A/R	5,84E+03	BR_E-7014	Brine para o condensador E-7014	-
E_P-7008A/R	Energia à Bomba P-7008A/R	4,32E+04	BR_E-7008	Brine para o condensador E-7008	2,83E+04
E_P-7011A/R	Energia à Bomba P-7011A/R	6,86E+04	BR_E-7009	Brine para o condensador E-7009	-
MS+HS_D-7003	Vapor para o D-7003	-1,72E+05	BR_E-7004	Brine para o condensador E-7004	8,01E+06
MS+HS_D-7004	Vapor para o D-7004	-	RRCW_E-7006	Água de Refrigeração para E-7006	3,35E+05
Total		-5,67E+07			-5,66E+07



Conclusão

Através do software Aspen Hysys (v. 7.3) representou-se a secção de Recuperação de Solvente do processo de produção de polietileno de alta densidade. A simulação utilizou, como pacote de propriedades, a equação de estado *Peng Robinson* e, para representar o baixo polímero, foi criado um componente hipotético. Após a implementação da simulação foi feita uma comparação entre os valores previstos (retirados do PFD da unidade e das folhas de especificação dos equipamentos) e a resposta dada pelo simulador. Verificou-se que, apesar de algumas variações de temperatura, caudais e concentrações entre os valores comparados, a função dos equipamentos estava de acordo com o esperado. As diferenças situam-se, na sua maioria, entre os 0-5%, existindo apenas dois parâmetros onde o erro relativo da simulação está acima dos 10%. Através desta validação pode concluir-se que o pacote de propriedades escolhido e as operações unitárias introduzidas reproduzem uma simulação com o comportamento semelhante ao da unidade processual.

Posteriormente, com objectivo de se estabelecer as condições óptimas de processo, através da avaliação da resposta do sistema simulado a alterações impostas relativamente às espécies que intervêm nesta secção, foram elaborados dois casos de estudo: substituição do comonomero e substituição do solvente.

No primeiro caso de estudo foi considerada a substituição dos comonomeros actualmente utilizados na fábrica, o propileno ou o 1-buteno, por 1-hexeno. Esta alteração vai trazer consequências na purificação do solvente uma vez que a secção 70 não está preparada para separar o 1-hexeno do n-hexano. Neste contexto, estudou-se a eficiência desta separação através da adição de uma unidade de destilação simples e de uma unidade de destilação extractiva com n-metil-2-pirrolidona (NMP). Ambas as unidades foram simuladas em Hysys, tendo sido utilizado, no primeiro, a equação PR como pacote de propriedades e no segundo, devido a alterações nos coeficientes binários da mistura após adição do agente extractivo, o modelo de actividade NRTL.

A melhor separação entre os dois compostos da mistura por destilação simples foi obtida com uma coluna de 150 pratos, com reboiler e condensador total a trabalhar em vácuo (21,3 kPa) e cuja mistura é alimentada no 6º prato. Para este cenário a eficiência de separação ($\frac{\text{Caudal de hexano no fundo}}{\text{Caudal de hexano alimentado}}$) é de 67%, ou seja, sai juntamente com o 1-hexeno, no topo da coluna, cerca de 6,5 ton/h de n-hexano. Atendendo às implicações económicas que teria a implementação e operação de uma coluna com elevado número de pratos sob vácuo,

estabeleceu-se condições na coluna de modo a respeitar as limitações processuais, que admitem uma eficiência mínima de separação de 49%, e que operasse próximo da pressão atmosférica. Para este caso, com uma eficiência de 51%, correspondendo a um caudal de 9,9 ton/h de hexano no topo, poder-se-ia utilizar uma coluna de 130 pratos e com a alimentação a entrar no 5^o.

A separação completa dos dois componentes apenas é conseguida por destilação extractiva, revelando-se assim, este processo, como o mais eficiente. A coluna de destilação extractiva simulada contém apenas 10 pratos. O condensador total e o reboiler operam a 110 kPa e são alimentados à coluna o solvente e a mistura a separar, respectivamente, no 4^o e 5^o prato. O agente extractivo sai juntamente com o 1-hexeno na corrente de fundo da coluna extractiva, sendo posteriormente recuperado numa segunda coluna de destilação, que contém o mesmo número de pratos e opera à mesma pressão. Depois de optimizada, obteve-se a melhor recuperação quando a corrente de alimentação (5^o prato) é arrefecida para 80°C e cuja razão de refluxo corresponde a 7. O caudal mínimo de agente extractivo utilizado no sistema corresponde a 4,56 vezes ao caudal da mistura n-hexano/1-hexeno, este sai da segunda coluna e volta a entrar na coluna extractiva, sendo apenas necessário adicionar ao longo da operação da unidade eventuais perdas que seguem pelas correntes de destilado. Para purificar o n-hexano de modo a ser reutilizado no processo, a corrente de topo é submetida a uma destilação numa coluna com 12 pratos, alimentada no 4^o andar e a operar com uma pressão de 110 kPa, obtendo-se um destilado apenas com traços de NMP.

O segundo caso de estudo, aplicado sobre a simulação inicial da secção 70, incidiu sob a alteração de n-hexano por n-pentano como solvente do processo. Esta substituição permite, sem comprometer a função dos equipamentos, que as colunas operem a uma temperatura inferior à actual. Se por um lado esta diminuição reduz o consumo de vapor de média e alta pressão, por outro, devido à utilização de brine ao invés de água no E-7004, aumenta o consumo deste fluido refrigerante de 0,09 kg/h para 44,15 kg/h. Embora, o consumo de água tenha diminuído quase na mesma proporção (de 40,38 kg/h para 1,78 kg/h), o brine tem um custo bastante superior, o que pode tornar esta opção como não viável economicamente. Como a nível de rentabilidade global da secção 70, também não é observada uma melhoria em relação ao hexano, para uma melhor conclusão acerca de qual o solvente mais vantajoso, seria necessário proceder-se a uma análise sobre as alterações que poderiam ser executadas nas pressões do processo e elaborar um estudo económico.

Estes resultados, especialmente para o caso do pentano, revelam a importância da utilização de ferramentas de simulação na fase de design e operação de um processo industrial, na medida em que permite fazer estudos preliminares sem os custos associados à experimentação laboratorial ou fabril.



Trabalhos Futuros

De forma a aprofundar o estudo elaborado nesta dissertação poder-se-ia analisar, a partir da simulação implementada em Hysys, outras alternativas para comónmeros, como por exemplo o 1-octeno, ou outras alternativas de solventes adicionados à destilação extractiva (considerando o n-hexeno).

Noutra perspectiva, no âmbito da simulação de processos, é necessário ter em conta que a característica dinâmica de um processo químico pode, muitas vezes, limitar a eficiência do sistema de controlo. Assim, estender-se a simulação completa da secção 70 (que foi elaborada em estado estacionário) para estado dinâmico, vai permitir uma maior aproximação do comportamento real das variáveis de processo, na medida em que regista a resposta do sistema às perturbações provocadas, contribuindo para a identificação das zonas com maior dificuldade em atingir o equilíbrio e, conseqüentemente, para a optimização do controlo implementado.

Seguindo as novas tendências da indústria química, Lei et al [28], publicaram um artigo no qual se estuda a utilização de líquidos iónicos como agentes extractivos na separação, admitindo que estes são vantajosos, uma vez que apresentam as qualidades de uma mistura de solventes líquidos com sais sólidos dissolvidos. Desta forma, simular a separação da mistura n-hexano/1-hexeno por destilação extractiva utilizando-se, ao invés do NMP, líquidos iónicos, seria uma boa análise, na medida em que existe a possibilidade de esta apresentar vantagens em relação à situação considerada neste trabalho, nomeadamente na purificação de n-hexano.

O caso do pentano realizado nesta dissertação deve ser aprofundado através de estudos de viabilidade económica, de modo a ser possível validar a sua aplicabilidade como substituto de hexano.

Numa perspectiva mais abrangente, será vantajoso para futuros estudos, a implementação de uma simulação com todas as secções da fábrica de produção de polietileno de alta densidade. Neste caso, nomeadamente para a simulação dos reactores, como o Hysys não consegue representar reacções de polimerização, é necessário a utilização de um *software* mais específico como o Aspen Polymers.



Referências Bibliográficas

- [1] H. Rappaport, “Ethylene and Polyethylene Global Overview, SPI Film & Bag”, Maio de 2011
- [2] “ Global HDPE demand expected to grow at a CAGR of 7.3% from 2009-2020”, Pastemart, <http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1702&Paper=global-HDPE-demand-expected-to-grow-CAGR-of-7.3-from-2009-2020-blow-molding-application> (cited: 12/09/2014)
- [3] P. Nunes, 2012, http://www.knoow.net/cienciaeconempr/gestao/economias_de_escal.htm (cited: 12/09/2014)
- [4] “HDPE grade Targets expanded medical applications”, Plastics Today, 2012, <http://www.plasticstoday.com/articles/hdpe-grade-targets-expanded-medical-applications1016201201>, (cited: 12/09/2014)
- [5] <http://www.abc.es/economia/20131119/abci-pemex-busca-pacto-carlos-201311191031.html> (cited: 20/05/2014)
- [6] Repsol, http://www.repsol.com/pt_pt/corporacion/conocer-repsol/default.aspx (cited: 20/05/2014)
- [7] B. Lopes, R. Bertolli, “Polieteno”, 2011, <http://www.slideshare.net/eduardoguirro/polietileno-10173090> (cited: 20/05/2014)
- [8] F. A. Mesquita, “Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão”, Tese de Mestrado, Dep. Eng. Metalurgica e Materiais, Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2010
- [9] F. M. Abreu, “Polimerização por Coordenação”, ENG 02004 Materias Poliméricos I <http://dc369.4shared.com/doc/jzt0qHQj/preview.html#1> (cited: 20/05/2014)
- [10] C. Edinson, 2009, <http://carlosedison.blogspot.pt/2009/09/polimerizacao-por-adicao-de-cadeia.html> (cited: 05/09/2014)
- [11] “Polyethylene Production Technologies”, Echem, Enppi, http://www.academia.edu/4066905/POLYETHYLENE_PRODUCTION_TECHNOLOGIES (cited: 06/09/2014)
- [12] S. Deffree, “Polyethylene synthesis is discovered by accident (again), March 27, 1933”, EDN Network, 2014, <http://www.edn.com/electronics-blogs/edn-moments/4410771/Polyethylene-synthesis-is-discovered--again--by-accident--March-27—1933> (cited: 06/09/2014)

- [13] A. Jagger, "Polyethylene: discovered by accident 75 years ago", ICIS Chemical Business, 2009, <http://www.icis.com/resources/news/2008/05/12/9122447/polyethylene-discovered-by-accident-75-years-ago/> (cited: 06/09/2014)
- [14] "High Density Polyethylene"
<http://wwwcourses.sens.buffalo.edu/ce435/Polyethylene/CE435Kevin.htm> (cited: 06/09/2014)
- [15] "HDPE- High Density Polyethylene", CPMA, 2012
http://www.cpmaindia.com/hdpe_about.php (cited: 06/09/2014)
- [16] F. M. B. Coutinho, I. L. Mello, L.C. S. Maria, "Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações", Instituto de Química, UERJ, 2003
- [17] N.A. Dotson et al, "Polymerization –process –modeling", Wiley-VCH, Canada, 1996
- [18] A. Csaba, "HDPE Technology, 2010", www.tvk.hu/repository/615512.pdf (cited: 06/09/2014)
- [19] M. Daftaribesheli, "Comparison of catalytic ethylene polymerization in slurry and gas phase", University of Twente-the Netherlands, Holanda, 2009
- [20] M. L. F. Carneiro, "Síntese automatizada de colunas de destilação: uma abordagem alternativa ao processo de projecto", Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Set 1996
- [21] A.F. Cordeiro, "Estudo de simulação e controle de uma unidade de processamento de gás natural", Unidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011
- [22] W. L. Luyben, "Distillation Design and control using Aspen Simulation", 1st ed., Wiley, 2006
- [23] J. M. Silva, "Simulação de Processos em Aspen Hysys", ISEL, Repsol Polímeros, Outubro 2013
- [24] N.C. Martins, "Produção de ácido acético e furfural a partir do condensado de cozimento ao sulfito ácido", Universidade de Aveiro, 2008
- [25] Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos
http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=223&Itemid=413 (cited: 11/08/2014)
- [26] L.B. Brondani, "Modelagem e simulação de destilação extractiva para recuperação de benzeno", Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013
- [27] J. A. Garcia, "Fundamental model for the prediction of distillation sieve tray efficiency: Hydrocarbon and aqueous systems", the University of Texas at Austin, 1999
- [28] Z. Lei, W. Arlt, P. Wassaerscheid, "Separation of 1-hexene and n-hexene with ionic liquids", Fluid Phase Equilibria 241 (2006) 290-299

- [29] M. M. F. S. Moura, "Destilação Extractiva: Fundamentos e aplicações", Dep. Eng. Química, Faculdade de Eng. Do Porto, Porto, 1983
- [30] B.M.R. Parente, "Equilíbrio Líquido-Vapor de solventes na presença de solutos não voláteis", Instituto Politécnico de Bragança, 2009
- [31] P. Moodley, "Vapour-Liquid Equilibria studies for binary systems containing 1-hexene and n-hexene", 2009
- [32] M. R. Eden, "Process Synthesis, Simulation and Optimization", Dep. Chemical Eng , Auburn University, 2012
- [33] J. M. Prausnitz, B. E. Poling, J. P. O'Connell, "The properties of Gases and Liquids", 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2001
- [34] Vapour Liquid Equilibrium (VLE): A Guide, 2002,
<http://web.mit.edu/10.213/www/handouts/vle.pdf> (cited: 16/09/2014)
- [35] Peng-Robinson equation, <http://kshmakov.org/fluid/note/3/> (cited: 16/09/2014)
- [36] " Selección de Modelos Termodinámicos"
http://www.ing.unlp.edu.ar/dquimica/paginas/catedras/ingproces/DisOpt2/Bibliografia2/UniSim/SleccionModelosTermodinamicos_UniSim.doc (cited: 16/09/2014)
- [37] M. M. Uematsu, " Estudo experimental e ajuste de modelos para previsão da solubilidade sólido-líquido no sistema ácido salicílico-etano-água", Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007
- [38] A. D.C. Júlio, "Sistemas de informação aplicados à engenharia de Processos Químicos - Comparação de simuladores de processo: Aspen vs HYSYS", Dissertação Mestrado de Eng. Química Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2008
- [39] TLV ToolBox, <http://www.tlv.com/global/TI/calculator/steam-table-pressure.html> (cited: 04/08/2014)
- [40] Martinez, Isidoro, "Properties of some particular solutions" 1995-2014
<http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/> (cited: 05/08/2014)
- [41] Wan, Thomas T.S., "Chapter-19: Brines and Brine Piping System"
<http://tswan888.files.wordpress.com/2010/01/chapter-19-brines-and-brine-piping-system.pdf> (cited: 05/08/2014)
- [42] Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
<http://www.iq.ufrgs.br/solid.html> (cited: 27/08/2014)

- [43] L. Berg, "Separation of 1-hexene from hexane by azeotropic distillation", U.S. Patent: 5,385,649A, 1995
- [44] Z. Wagner, I. Wichterle, *Fluid Phase Equilib.* 33 (1987) p.109-123
- [45] G.S. Petryaeva, N.V. Keltsev, E.A. Timofeeva, S. Khimicheskaya, P.F. Bryan, *Sep. Purif. Technol.* 33 (2004) 157-182
- [46] H. Renon, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 7 (1968) 220-225
- [47] D.G. Bessabov, J.P. Theron, R.D. Sanderson, H.H. Schwarz, M.S. Tiedemann, D. Paul, *Sep. Purif. Technol.* 16 (1999) 167-174
- [48] E. Curcio, e. Drioli, *Sep. Purif. Technol.* 34 (2005) 35-86
- [49] L. Berg, "Separation of 1-hexene from hexane by extractive distillation", U.S. Patent: 5460700A, 1995
- [50] K. Fischer, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria* (1996), 121-185
- [51] Z. Lei, W. Arlt, P. Wassaerscheid, "Selection of entrainers in the 1-hexene/n-hexane system with a limited solubility", *Fluid Phase Equilibria* 260 (2007) 29-35
- [52] A. Ghaee, R. Sotudeh-Gharebagh, N. Mostoufi; "Dynamic Optimization of the benzene extractive distillation unit", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol.254, No. 04, pp. 765-776, Oct-Dec 2008
- [53] L. V. Looveren, M. Moers, M. Wijffels, "Process for improving the devolatilization of polymer slurry produced in a polymerization reactor", U.S. Patent: 20130102741 A1, 2013
- [100] Y. S. J. Suryanarayana, "Solvent effect on relative volatility: n-hexane + 1-hexene system". *Chem. Eng. Data*, 1966, 11, 7-12
- [200] B. Marrufo, A. Aucejo, M. Sanchotello, S. Loras, "Isobaric vapor liquid equilibrium for binary mixtures of 1-hexene + n-hexane and cyclohexane + cyclohexane at 30, 60 and 101.3 kPa" *Fluid Phase Equilib.*, 2009, 279, 11-16

7.

Anexos

7.1 Anexo A – Programas de Simulação

Tabela 7.1: Principais Programas de Simulação e respectivas características [21]

Programa	Proprietário	Características*				
		F	SE	SD	D	C
Hysys, Aspen Plus	Aspen Technology, Inc.	x	x	x	x	x
CADSIM	Aurel Systems Inc.	x	x			
ProMax	Bryan Research & Engineering, Inc.	x	x		x	
COCO	CAPE ON	x	x			
USIM PAC	Caspeo	x	x		x	x
CHEMCAD	Chemstations, Inc.	x	x	x	x	
UniSim	Honeywell	x	x	x	x	x
SPEEDUP	Imperial College	x	x	x		
SuperPro Designer	Intelligen	x	x	x		x
Petro-Sim	KBC	x	x	x	x	x
Mobatec Modeler	Mobatec BV	x	x	x		
Petrox	Petrobras	x	x			
g_PROMS	Process Systems Enterprise Limited	x	x	x		
ProSimPlus	ProSim	x	x		x	
INDISS	RSI	x	x	x		
ProSimulator	Sim Infosystems	x	x	x		
SysCAD	SysCAD	x	x	x		
CHEMPRO	Technotrade	x	x		x	
EMSO	UFRS-ALSOC	x	x	x		
VMGSim	Virtual Materials Group	x	x	x	x	
DESIGN II	WinSim Inc.	x	x		x	
Omega	Yokogawa	x	x	x		

* F: Fluxograma, SE: Simulação Estacionária, SD: Simulação Dinâmica, D: Dimensionamento, C: Custo

7.2 Anexo B – Aplicações Industriais de Destilação Extractiva

Tabela 7.2: Aplicações Industriais respectivo solvente e processo de Destilação Extractiva [29]

Aplicação Industriais	Solvente	Processo
Separação Tolueno /Misturas Parafínicas	Fenol	Shell
Obtenção de butadieno a partir de misturas de hidrocarbonetos C4	Furfural	Neches e Phillips
	Mistura acetona/água	Shell
	Acetonitrilo	Shell
	n-metilpirrolidona	BASF
	Dimetilacetamida	Union Carbide
	Dimetilformamida	Nippon Zeon
Recuperação de aromáticos a partir de hidrocarbonetos	Fenol	Shell
	n-metilpirrolidona	Lurgi
	n-formilmorfolina	Koppers
Obtenção de Isopreno a partir de misturas C5	Dimetilformamida	Nippon Zeon
Obtenção de ciclohexano a partir de misturas de hidrocarbonetos	Fenol	-
	Anilina	-
Separação de propileno/propano na produção de acrilonitrilo	Acrilonitrilo	-
Separação de compostos obtidos por oxidação de hidrocarbonetos: acetona/metanol, cloreto de propilo/ cloreto de alilo	Água	-
Separação de álcoois na produção de run	Água	-

7.3 Anexo C – Extrapolação de Propriedades do BP

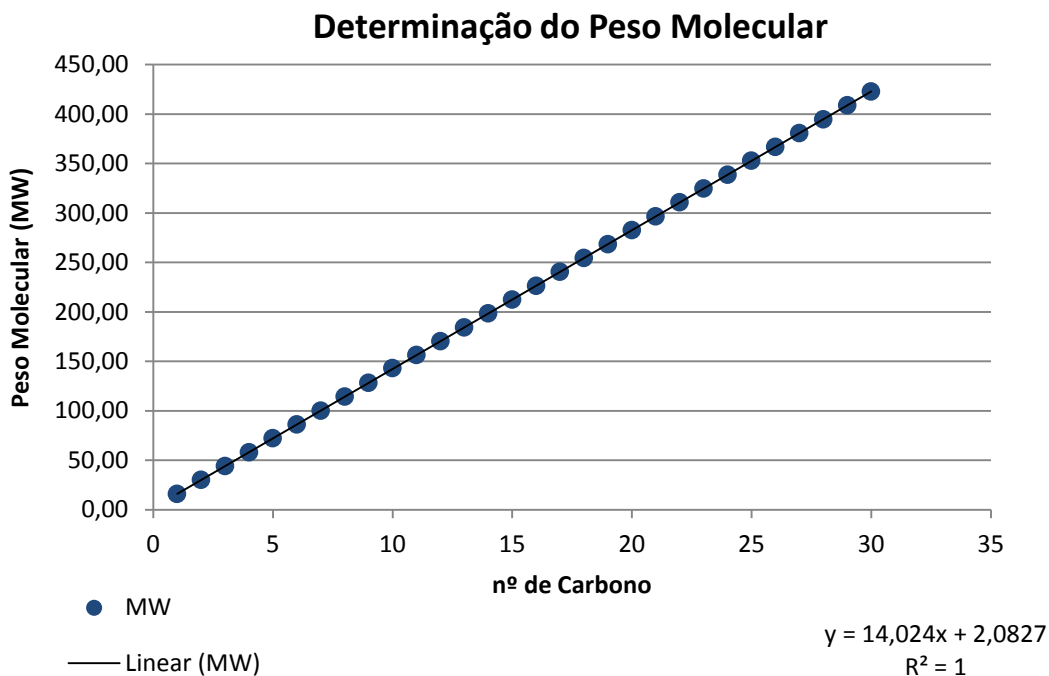


Gráfico 7.1: Extrapolação do Peso Molecular

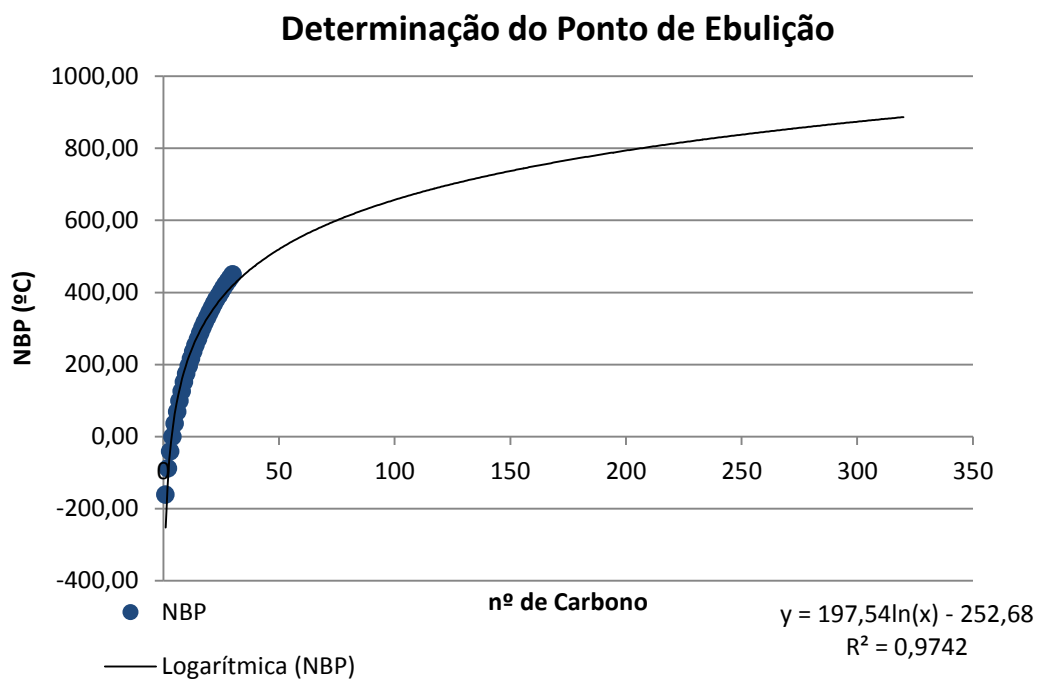


Gráfico 7.2: Extrapolação Ponto Ebulição

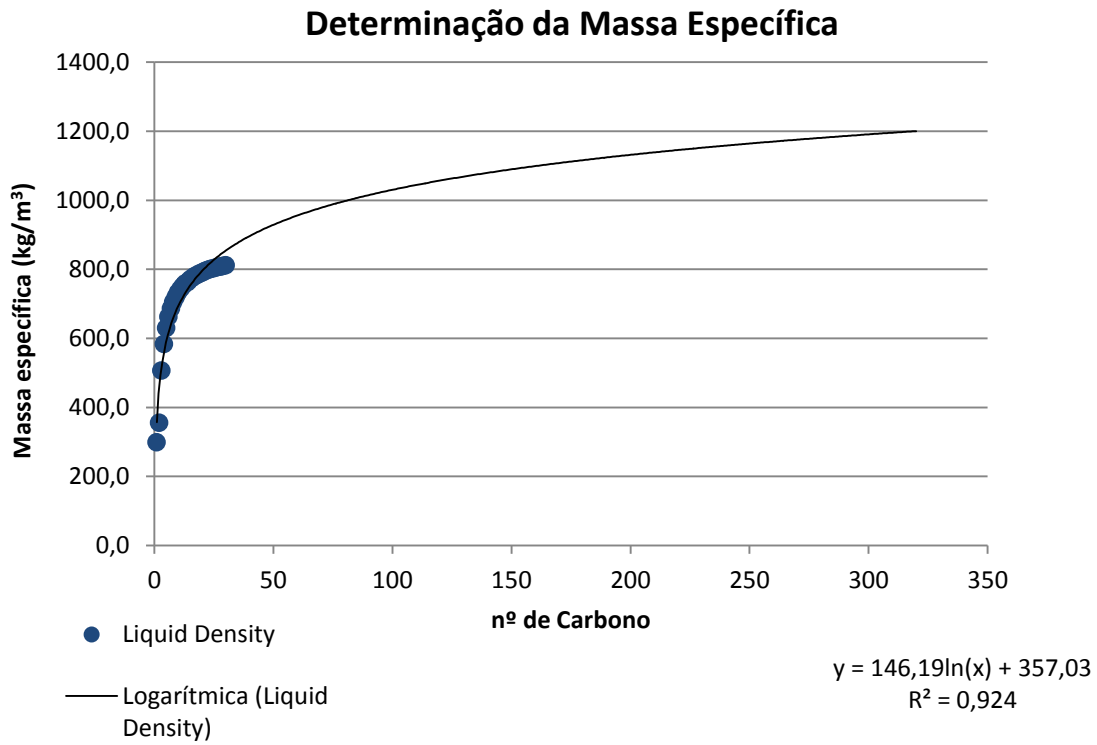


Gráfico 7.3: Extrapolação da Massa Específica

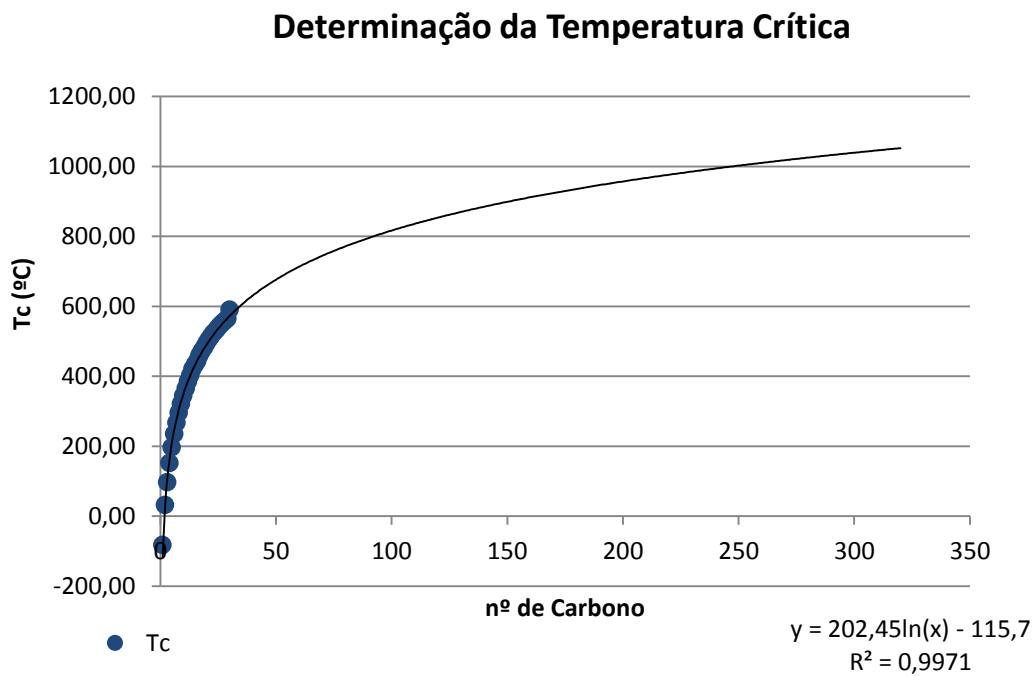


Gráfico 7.4: Extrapolação da Temperatura Crítica

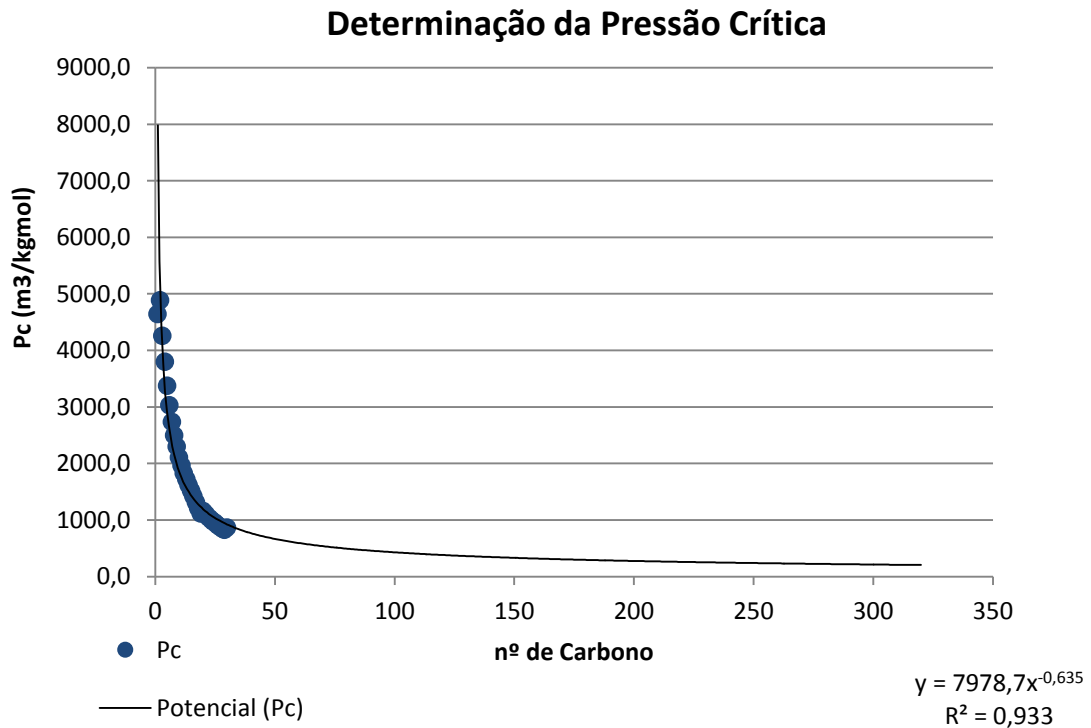


Gráfico 7.5: Extrapolação da Pressão Crítica

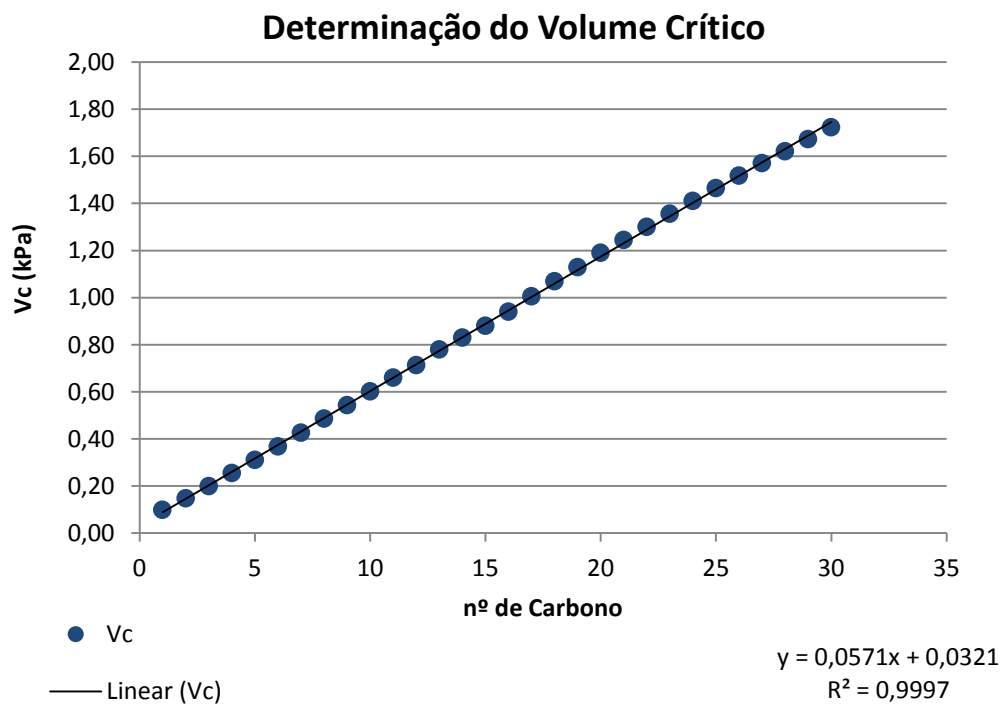


Gráfico 7.6: Extrapolação do Volume Crítico

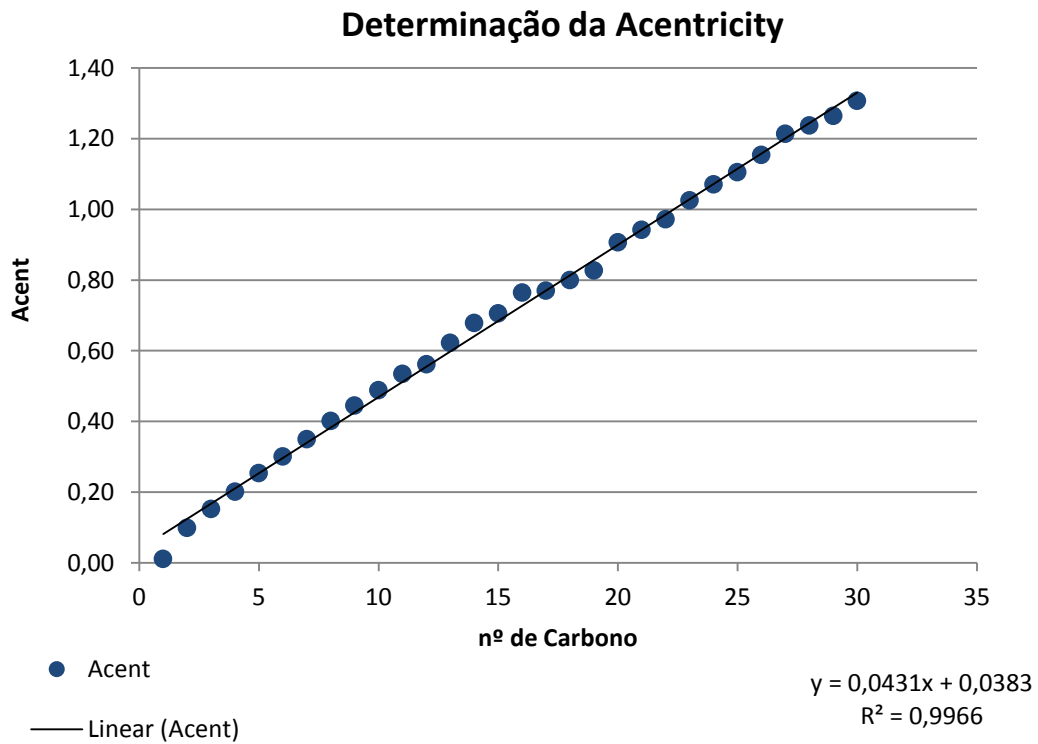


Gráfico 7.7: Extrapolação da Acentricidade

7.4 Anexo D – Especificações de Design das Colunas

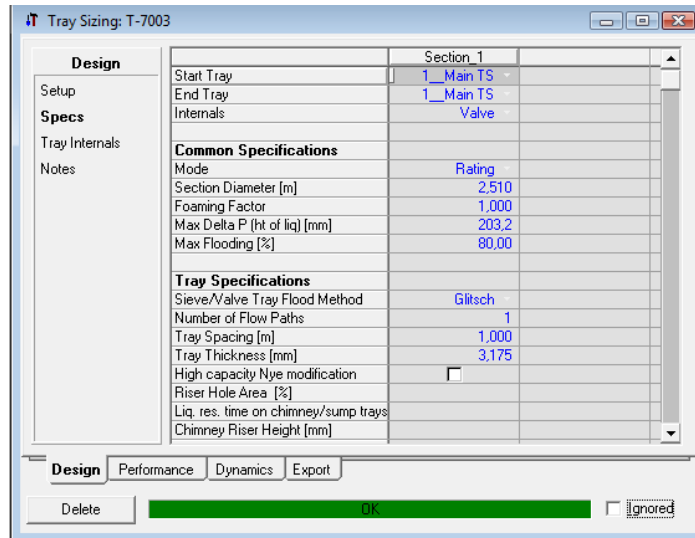


Figura 7.1: Especificações de Design do Dimensionamento da Coluna T-7003

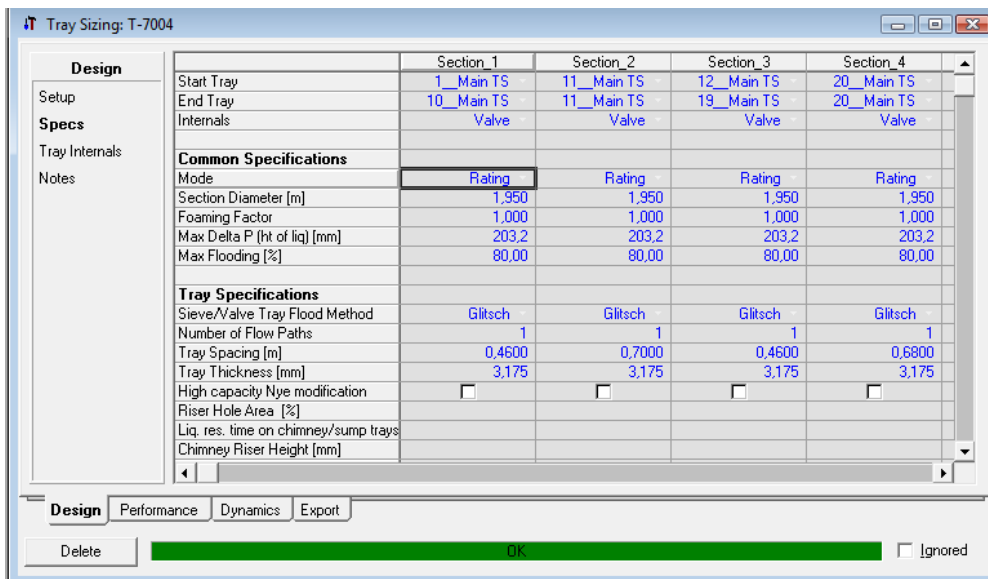


Figura 7.2: Especificações de Design do Dimensionamento da Coluna T-7004

7.5 Anexo E – Efeito do número de Pratos

Tabela 7.3: Efeito do número de pratos da coluna de alimentação na eficiência de separação

Nº Pratos	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação	Nº Pratos	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação
	Kg/h	($Q_{Hx\ fundo} / Q_{Hx\ alimentação}$)		Kg/h	($Q_{Hx\ fundo} / Q_{Hx\ alimentação}$)
75	nº Converge	-	130	8889,51	0,46
76	268,08	0,01	131	8940,03	0,46
77	733,61	0,04	132	8990,24	0,46
78	1155,52	0,06	133	9039,70	0,46
79	1548,68	0,08	134	9089,88	0,47
80	1934,71	0,10	135	9133,76	0,47
81	2287,81	0,12	136	9189,34	0,47
82	2613,51	0,13	137	9223,85	0,47
83	2937,98	0,15	138	9267,33	0,48
84	3227,32	0,17	139	9309,83	0,48
85	3509,04	0,18	140	9351,36	0,48
86	3772,29	0,19	141	9391,96	0,48
87	4021,84	0,21	142	9431,67	0,48
88	4258,67	0,22	143	9470,51	0,49
89	4483,69	0,23	144	9508,51	0,49
90	4697,72	0,24	145	9545,69	0,49
91	4901,52	0,25	146	9582,09	0,49
92	5095,79	0,26	147	9617,73	0,49
93	5281,18	0,27	148	9652,62	0,50
94	5458,25	0,28	149	9686,79	0,50
95	5627,54	0,29	150	9720,27	0,50
96	5789,42	0,30	151	9753,08	0,50
97	5944,73	0,30	152	9785,23	0,50
98	6092,16	0,31	153	9816,74	0,50
99	6236,23	0,32	154	9847,64	0,51
100	6373,29	0,33	155	9877,94	0,51
101	6509,22	0,33	156	9907,65	0,51
102	6633,74	0,34	157	9937,80	0,51
103	6753,52	0,35	158	9965,40	0,51
104	6870,89	0,35	159	9993,14	0,51
105	6983,98	0,36	160	10021,00	0,51
106	7093,04	0,36	161	10048,04	0,52
107	7198,26	0,37	162	10074,58	0,52
108	7299,85	0,37	163	10100,65	0,52
109	7397,98	0,38	164	10126,25	0,52
110	7492,82	0,38	165	10151,37	0,52
111	7584,56	0,39	166	10176,10	0,52
112	7673,30	0,39	167	10200,38	0,52
113	7759,21	0,40	168	10224,23	0,52

Nº Pratos	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação	Nº Pratos	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação
	Kg/h	($Q_{Hx \text{ fundo}} / Q_{Hx \text{ alimentação}}$)		Kg/h	($Q_{Hx \text{ fundo}} / Q_{Hx \text{ alimentação}}$)
114	7842,42	0,40	169	10247,66	0,53
115	7923,05	0,41	170	10270,70	0,53
116	8001,22	0,41	171	10293,75	0,53
117	8077,03	0,41	172	10315,64	0,53
118	8150,60	0,42	173	10337,93	0,53
119	8222,01	0,42	174	10357,07	0,53
120	8291,37	0,43	175	10381,17	0,53
121	8357,66	0,43	180	10479,84	0,54
122	8424,21	0,43	185	10573,20	0,54
123	8487,89	0,44	190	10659,73	0,55
124	8549,82	0,44	195	10740,17	0,55
125	8610,08	0,44	200	10815,14	0,55
126	8668,47	0,44	225	11124,22	0,57
127	8725,85	0,45	250	11356,58	0,58
128	8781,48	0,45	275	11534,51	0,59
129	8835,69	0,45	300	11676,32	0,60

7.6 Anexo F – Efeito da Pressão

Tabela 7.4: Efeito da Pressão da Coluna de Destilação na sua eficiência

Nº Pratos	P _{cond} : 131,3 kPa/ P _{reb} : 131,3 kPa		P _{cond} : 101,3 kPa/ P _{reb} : 101,3 kPa		P _{cond} : 81,3 kPa/ P _{reb} : 81,3 kPa	
	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação
	Kg/h	$(Q_{Hx \text{ fundo}} / Q_{Hx \text{ alimentação}})$	Kg/h	$(Q_{Hx \text{ fundo}} / Q_{Hx \text{ alimentação}})$	Kg/h	$(Q_{Hx \text{ fundo}} / Q_{Hx \text{ alimentação}})$
76	ñ converge	-	550,99	0,03	1839,90	0,09
80	652,72	0,03	2160,99	0,11	3262,63	0,17
90	3785,05	0,19	4856,90	0,25	5615,56	0,29
100	5670,26	0,29	6493,72	0,33	7108,79	0,36
110	6895,82	0,35	7585,48	0,39	8096,95	0,42
120	7783,89	0,40	8371,88	0,43	8811,66	0,45
130	8441,37	0,43	8958,92	0,46	9348,10	0,48
140	8948,16	0,46	9413,91	0,48	9765,60	0,50
150	9350,66	0,48	9776,68	0,50	10099,42	0,52

Nº Pratos	P _{cond} : 61,3 kPa/ P _{reb} : 61,3 kPa		P _{cond} : 41,3 kPa/ P _{reb} : 41,3 kPa		P _{cond} : 21,3 kPa/ P _{reb} : 21,3 kPa	
	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação
	Kg/h	$(Q_{Hx \text{ fundo}} / Q_{Hx \text{ alimentação}})$	Kg/h	$(Q_{Hx \text{ fundo}} / Q_{Hx \text{ alimentação}})$	Kg/h	$(Q_{Hx \text{ fundo}} / Q_{Hx \text{ alimentação}})$
76	3249,44	0,17	4835,26	0,25	6837,35	0,35
80	4455,64	0,23	5817,01	0,30	7566,02	0,39
90	6498,68	0,33	7524,10	0,39	8844,37	0,45
100	7798,81	0,40	8611,72	0,44	9703,34	0,50
110	8674,90	0,44	9365,59	0,48	10297,63	0,53
120	9311,99	0,48	9914,74	0,51	10736,45	0,55
130	9793,18	0,50	10332,48	0,53	11073,55	0,57
140	10169,22	0,52	10660,70	0,55	11340,37	0,58
150	10470,97	0,54	10925,19	0,56	11556,74	0,59

Q_{Hx alimentação}: 19500kg/h; T_{entrada}: 82.87°C; Alimentação no 2º prato

7.7 Anexo G – Efeito da Temperatura

Tabela 7.5: Efeito da temperatura de entrada da Coluna de Destilação na sua eficiência

Nº Pratos	T alimentação: 82,87 °C		T alimentação: 70 °C		T alimentação: 60 °C	
	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação
	Kg/h	$(Q_{Hx\ fundo} / Q_{Hx\ alimentação})$	Kg/h	$(Q_{Hx\ fundo} / Q_{Hx\ alimentação})$	Kg/h	$(Q_{Hx\ fundo} / Q_{Hx\ alimentação})$
76	268,08	0,01	292,31	0,01	293,97	0,02
80	1934,71	0,10	2116,86	0,11	2129,07	0,11
90	4697,72	0,24	5152,67	0,26	5182,27	0,27
100	6373,29	0,33	7002,40	0,36	7044,53	0,36
110	7492,82	0,38	8243,16	0,42	8293,26	0,43
120	8291,37	0,43	9129,23	0,47	9185,41	0,47
130	8889,51	0,46	9793,08	0,50	9853,43	0,51
140	9351,36	0,48	10308,41	0,53	10371,98	0,53
150	9720,27	0,50	10719,33	0,55	10785,71	0,55

Nº Pratos	T alimentação: 50 °C		T alimentação: 40 °C		T alimentação: 30 °C	
	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação
	Kg/h	$(Q_{Hx\ fundo} / Q_{Hx\ alimentação})$	Kg/h	$(Q_{Hx\ fundo} / Q_{Hx\ alimentação})$	Kg/h	$(Q_{Hx\ fundo} / Q_{Hx\ alimentação})$
76	295,57	0,02	297,09	0,02	298,60	0,02
80	2140,81	0,11	2152,07	0,11	2163,20	0,11
90	5211,91	0,27	5240,53	0,27	5268,24	0,27
100	7085,54	0,36	7125,05	0,37	7164,93	0,37
110	8341,40	0,43	8388,70	0,43	8434,76	0,43
120	9239,31	0,47	9292,15	0,48	9343,61	0,48
130	9911,96	0,51	9969,98	0,51	10024,55	0,51
140	10433,87	0,54	10494,21	0,54	10552,99	0,54
150	10850,33	0,56	10913,32	0,56	10974,70	0,56

$Q_{Hx\ alimentação}$: 19500kg/h; Alimentação no 2º prato; P_{cond} : 101,3 kPa/ P_{reb} : 110,3 kPa

7.8 Anexo H – Efeito do Prato de Alimentação (A)

Tabela 7.6: Efeito do prato de alimentação (1-97) da Coluna de Destilação na sua eficiência para o caso A

Prato da Alimentação	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação
	Kg/h	($Q_{Hx\ fundo} / Q_{Hx\ alimentação}$)
1	12946,69	0,66
2	12972,32	0,67
3	13009,32	0,67
4	13029,32	0,67
5	13041,78	0,67
6	13047,51	0,67
7	13047,19	0,67
8	13042,12	0,67
9	13032,44	0,67
10	13019,17	0,67
11	13002,99	0,67
12	12984,46	0,67
13	12964,03	0,66
14	12942,03	0,66
15	12918,73	0,66
16	12894,31	0,66
17	12868,92	0,66
18	12842,65	0,66
19	12815,56	0,66
20	12787,70	0,66
25	12637,24	0,65
30	12467,69	0,64
35	12275,39	0,63
40	12056,09	0,62
45	11803,79	0,61
50	11510,58	0,59
55	11154,63	0,57
60	10754,92	0,55
65	10257,18	0,53
70	9642,48	0,49
75	8865,19	0,45
80	7853,06	0,40
85	6481,73	0,33
90	4534,54	0,23
95	1594,86	0,08
96	819,23	0,04
97	ñ Converge	-

$Q_{Hx\ alimentação}$: 19500kg/h; ; $T_{entrada}$: 82.87°C; P_{cond} : 101,3 kPa/ P_{reb} : 101,3 kPa; (150 pratos)

7.9 Anexo I – Efeito do Prato de Alimentação (B)

Tabela 7.7: Efeito do prato de alimentação (1-60) da Coluna de Destilação na sua eficiência, para o caso B

Prato da Alimentação	Caudal de Hx no fundo	Eficiência da Separação
	Kg/h	$(Q_{Hx\ fundo} / Q_{Hx\ alimentação})$
1	9763,36	0,50
2	9793,08	0,50
3	9821,83	0,50
4	9834,68	0,50
5	9855,79	0,51
6	9826,31	0,50
7	9808,36	0,50
8	9781,64	0,50
9	9747,07	0,50
10	9705,59	0,50
11	9658,03	0,50
12	9605,15	0,49
13	9547,58	0,49
14	9485,84	0,49
15	9420,32	0,48
16	9351,32	0,48
17	9279,06	0,48
18	9203,69	0,47
19	9125,28	0,47
20	9043,88	0,46
25	8586,74	0,44
30	8046,74	0,41
35	7397,69	0,38
40	6604,82	0,34
45	5614,41	0,29
50	4348,11	0,22
55	2680,53	0,14
60	402,30	0,02
61	ñ Converge	-

$Q_{Hx\ alimentação}$: 19500kg/h; ; $T_{entrada}$: 82.87°C; P_{cond} : 101,3 kPa/ P_{reb} : 101,3 kPa; (130 pratos)

7.10 Anexo J – Parâmetros Binários

Tabela 7.8: Parâmetros Binários da mistura 1-hexeno/n-hexano

MODEL	1-Hexene (1) + n-Hexane (2) System		
	55 °C	80 °C	105 °C
NRTL			
$g_{12} - g_{21}$ (cal/mol)	-267.3609	-428.0856	-485.6784
$g_{22} - g_{12}$ (cal/mol)	43.3465	101.1122	90.1752
α	0.15	0.15	0.15
K_{12}	0.1506	0.1490	0.1504
Average δP (kPa)	0.2192	0.3394	1.2255
Average δy_1	0.0055	0.0096	0.0109
Van Laar			
A_{12}	0.0091	0.01	3.7950
A_{21}	0.1686	0.5	0.0893
K_{12}	0.02	0.001	0.1459
Average δP (kPa)	0.1783	1.8107	3.9064
Average δy_1	0.0049	0.0096	0.0096
Wilson			
Λ_{12}	3.4212	3.2469	0.01
Λ_{21}	0.1103	0.1144	0.01
K_{12}	0.1682	0.0972	0.001
Average δP (kPa)	0.0733	0.4709	1.6329
Average δy_1	0.0044	0.0081	0.0088

Tabela 7.9: Parâmetros Binários da mistura NMP/1-hexeno

MODEL	n-Methyl-2-pyrrolidone(1) + 1-Hexene (2) System		
	45 kPa	80 kPa	100 kPa
NRTL^a			
$g_{12} - g_{21}$ (J/mol)	2447.783	2389.843	5194.789
$g_{22} - g_{12}$ (J/mol)	2556.108	1825.111	6171.581
α	0.1	0.1	0.4796
Average δT (K)	1.5423	2.0923	2.5029
Average δy_1	0.0029	0.0087	0.0068
Van Laar^a			
A_{12}	2.1507	1.7718	1.2913
A_{21}	1.3124	1.0958	1.2047
Average δT (K)	0.3352	1.2983	1.7037
Average δy_1	0.0026	0.0091	0.0073
Wilson^a			
$\lambda_{12} - \lambda_{11}$ (J/mol)	11712.58	5473.75	3088.48
$\lambda_{12} - \lambda_{22}$ (J/mol)	-224.65	36.94	1563.82
Average δT (K)	1.3215	1.2193	1.6559
Average δy_1	0.0022	0.0085	0.0066
UNIQUAC^b			
τ_{12}	0.21	14.48	-0.34
τ_{21}	-0.85	18.22	-0.0044
Average δT (K)	0.7212	1.7241	1.9163
Average δy_1	0.0023	0.0070	0.0067

^aModels regressed using the Microsoft Excel computer program.

^bModel regressed using Aspen simulation program.

7.11 Anexo K – Efeito da Temperatura

Tabela 7.10: Efeito da diminuição da temperatura da alimentação na recuperação de 1-hexeno e no fluxo de calor do arrefecedor

Razão de refluxo: 5			
Temperatura de entrada	Recuperação de Hexeno	Caudal de Hexeno no fundo	Fluxo de calor no arrefecedor
°C	Fracção Mássica	kg/h	kJ/h
125,1	0,993	5,0968	-
120	0,995	3,6401	6,62E+05
110	0,997	2,0033	1,96E+06
100	0,998	1,1921	3,26E+06
90	0,999	0,7537	4,56E+06
80	0,999	0,5007	5,87E+06
70	1,0	0,3456	7,18E+06
60	1,0	0,2466	8,48E+06
50	1,0	0,1829	9,78E+06
40	1,0	0,1382	1,11E+07
30	1,0	0,1067	1,24E+07

Razão de refluxo: 6			
Temperatura de entrada	Recuperação de Hexeno	Caudal de Hexeno no fundo	Fluxo de calor no arrefecedor
°C	Fracção Mássica	kg/h	kJ/h
125,1	0,995	3,7313	-
120	0,996	2,6904	6,62E+05
110	0,998	1,5322	1,96E+06
100	0,999	0,9311	3,26E+06
90	0,999	0,5959	4,56E+06
80	1,0	0,4025	5,87E+06
70	1,0	0,2807	7,18E+06
60	1,0	0,2028	8,48E+06
50	1,0	0,1506	9,78E+06
40	1,0	0,1147	1,11E+07
30	1,0	0,0892	1,24E+07

Razão de refluxo: 7			
Temperatura de entrada	Recuperação de Hexeno	Caudal de Hexeno no fundo	Fluxo de calor no arrefecedor
°C	Fracção Mássica	kg/h	kJ/h
125,1	0,996	2,8820	-
120	0,997	2,1117	6,62E+05
110	0,998	1,2270	1,96E+06
100	0,999	0,7561	3,26E+06
90	0,999	0,4930	4,56E+06
80	1,0	0,3353	5,87E+06
70	1,0	0,2365	7,18E+06
60	1,0	0,1720	8,48E+06
50	1,0	0,1285	9,78E+06
40	1,0	0,0982	1,11E+07
30	1,0	0,0767	1,24E+07

Razão de refluxo: 8

Temperatura de entrada	Recuperação de Hexeno	Caudal de Hexeno no fundo	Fluxo de calor no arrefecedor
°C	Fracção Mássica	kg/h	kJ/h
125,1	0,997	2,3094	-
120	0,998	1,7117	6,62E+05
110	0,999	1,0093	1,96E+06
100	0,999	0,634	3,26E+06
90	1,0	0,4175	4,56E+06
80	1,0	0,2866	5,87E+06
70	1,0	0,2036	7,18E+06
60	1,0	0,149	8,48E+06
50	1,0	0,1119	9,78E+06
40	1,0	0,086	1,11E+07
30	1,0	0,0674	1,24E+07

Razão de refluxo: 9

Temperatura de entrada	Recuperação de Hexeno	Caudal de Hexeno no fundo	Fluxo de calor no arrefecedor
°C	Fracção Mássica	kg/h	kJ/h
125,1	0,997	1,9058	-
120	0,998	1,426	6,62E+05
110	0,999	0,852	1,96E+06
100	0,999	0,5434	3,26E+06
90	1,0	0,3608	4,56E+06
80	1,0	0,2492	5,87E+06
70	1,0	0,1783	7,18E+06
60	1,0	0,1312	8,48E+06
50	1,0	0,099	9,78E+06
40	1,0	0,0764	1,11E+07
30	1,0	0,0602	1,24E+07

Razão de refluxo: 10

Temperatura de entrada	Recuperação de Hexeno	Caudal de Hexeno no fundo	Fluxo de calor no arrefecedor
°C	Fracção Mássica	kg/h	kJ/h
125,1	0,998	1,5959	-
120	0,998	1,2056	6,62E+05
110	0,999	0,7329	1,96E+06
100	0,999	0,4704	3,26E+06
90	1,0	0,3156	4,56E+06
80	1,0	0,2199	5,87E+06
70	1,0	0,1582	7,18E+06
60	1,0	0,1171	8,48E+06
50	1,0	0,0887	9,78E+06
40	1,0	0,0688	1,11E+07
30	1,0	0,0543	1,24E+07

7.12 Anexo L – Coluna de Purificação

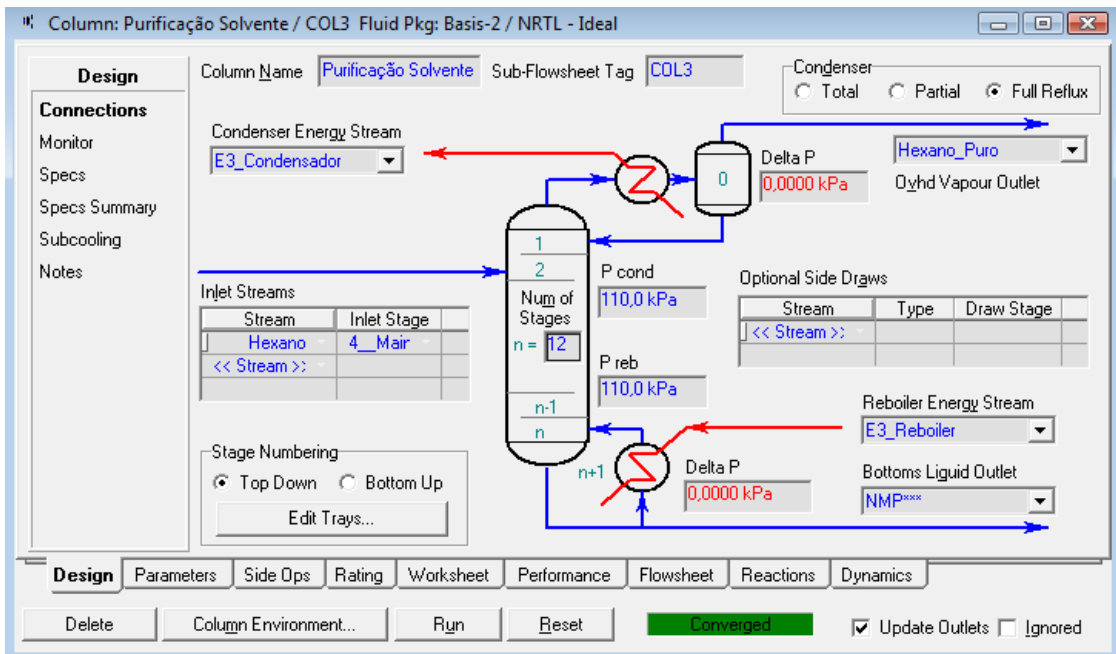


Figura 7.3: Template de Design da coluna de purificação de Hexano

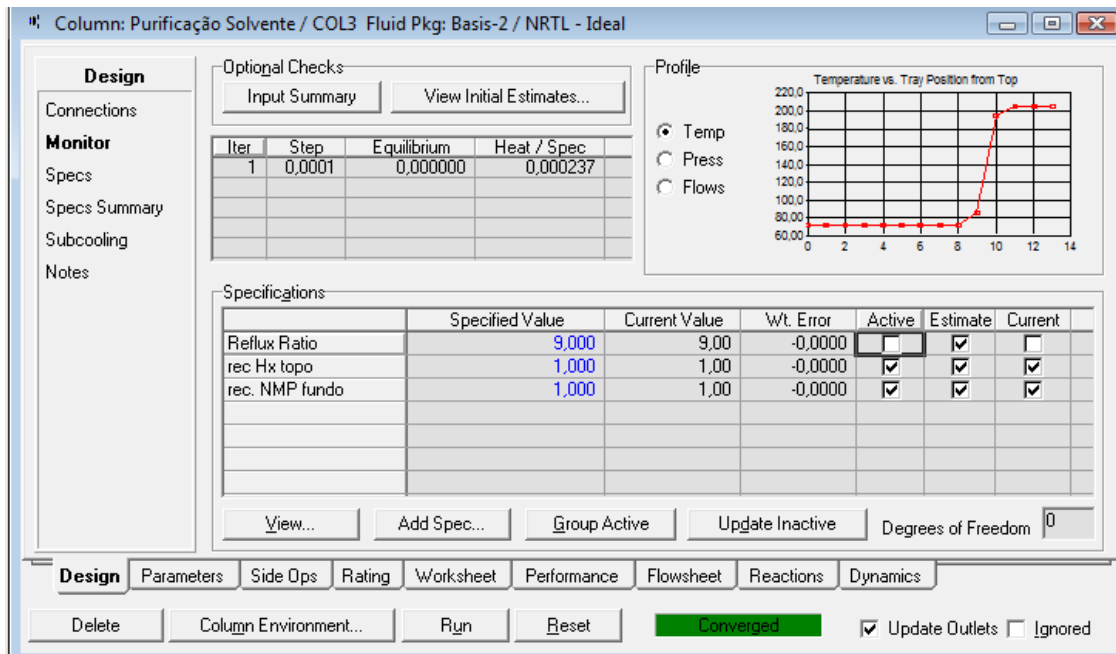


Figura 7.4: Especificações de convergência da coluna de purificação de hexano