



**João Pedro Silva Alves**

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Determinação do ponto ótimo de trabalho de uma Unidade de Combustão Catalítica**

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

Orientador: Eng. Paulo Alexandre Correia Alves, Eng<sup>o</sup> de  
Processo, Indorama Ventures Portugal  
Co-orientador: Dr. Mário Fernando José Eusébio, Professor  
Auxiliar, FCT-NOVA

Júri

Presidente: Prof. Dra. Isabel Maria Rôla Coelho, Professor Auxiliar com Agregação.  
Arguentes: Prof. Dr. Pedro Miguel Calado Simões, Professor Auxiliar com Agregação.  
Vogal: Eng. Paulo Alexandre Correia Alves, Engenheiro de Processo



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2019**



## **Determinação do ponto ótimo de trabalho de uma Unidade de Combustão Catalítica**

Copyright © João Pedro Silva Alves, 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 objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*Aos meus pais pelo apoio incondicional e às minhas irmãs por  
todos os bons (e maus) momentos*



## AGRADECIMENTOS

A conclusão desta dissertação não teria sido possível sem o apoio e empenho de um enorme grupo de pessoas. Gostava de aproveitar este pequeno texto para agradecer a todos os que, direta ou indiretamente, me ajudaram a concluir o que se tornou no trabalho mais importante e desafiante da minha vida académica. Um enorme obrigado a todos.

Em primeiro lugar, a pessoa que tornou toda esta jornada possível, o professor doutor Mário Fernando José Eusébio. Continuou a ser a pessoa incansável que tinha demonstrado ser como meu orientador em Projeto, gastando preciosas horas do seu tempo livre para ler, corrigir e rabiscar de cima a baixo cada revisão da dissertação que lhe era enviada. Em todo o processo mostrou-se sempre disponível para retirar qualquer dúvida existente e até criar novas dúvidas quando faltava a inspiração. É sem dúvida um professor exemplar, espero que nos continue a "chatear" durante muitos e longos anos.

Para os meus dois orientadores, Pedro Rodrigues e Paulo Alves, não tenho palavras capazes de descrever o quão agradecido estou, mas vou tentar. Desde o primeiro dia na Indorama que fui recebido não como um estagiário, mas como um colega. Tanto o Pedro como o Paulo fizeram de tudo para me integrar na equipa de engenharia de processo, o que me permitiu aprender de tudo um pouco, desde colunas a separadores de lamas. Um enorme obrigado aos dois por me terem tornado num melhor engenheiro.

Gostava também de agradecer os restantes trabalhadores da Indorama Ventures Portugal, que me ajudaram sempre que possível a resolver qualquer problema que surgia durante a minha estadia na empresa. Gostava de agradecer especialmente aos meus colegas da sala de engenharia, Nuno Fernandes, Rui Ribeiro e Tiago Caetano, por todas as conversas (mesmo as que não tinham a ver com o trabalho) e por ajudarem a tornar aquela sala num ambiente mais amigável. Agradeço também ao diretor de tecnologia, Roberto Mularigu, gostava de agradecer por me ter sempre disponibilizado todo o material necessário à dissertação e, principalmente, todo o material que envolvia outros temas do meu interesse. Foi muito graças a si que consegui explorar melhor outras áreas da engenharia química e despertei o meu interesse nas mesmas.

Tenho de agradecer ao meu pai e à minha mãe, não só pelo apoio dado durante esta fase, mas principalmente pelo apoio dado durante estes 5 anos de faculdade que se tornaram 6. Mesmo quando estive na fase mais difícil da minha vida académica nunca deixaram de acreditar em mim e de me incentivar para que eu conseguisse terminar esta

---

jornada. Sem vocês provavelmente nunca teria chegado onde cheguei, adoro-vos. As minhas irmãs, apesar de vocalizarem que não acreditavam em mim (como qualquer boa irmã) acredito que ficam contentes em ver-me terminar esta etapa. Muitos beijos Ca e Torom.

A todos os meus colegas, veteranos, caloiros, conhecidos e amigos que ajudaram a moldar a minha vivência acadêmica quero estender os meus agradecimentos. Levo para sempre comigo as memórias criadas com os "Amiguinhos do Zalves", os "mecânicos" e muitos, muitos outros que marcaram estes grandes 6 anos da minha vida. Um abraço mais especial para os meus colegas de Sines que me acompanham desde criança e com quem ainda hoje posso contar. Um agradecimento mais caloroso para a Patrícia, obrigado por tudo.

## RESUMO

---

Um dos principais focos das indústrias químicas é a otimização contínua dos processos utilizados para menor risco de avaria, melhoria da qualidade do produto ou redução dos custos de operação. É neste último caso que se enquadra a otimização da unidade de combustão catalítica sugerida pela Indorama Ventures Portugal.

A presente dissertação estudou a unidade de combustão catalítica e equipamentos adjacentes para minimizar os seus custos de operação cumprindo a legislação ambiental a que fábrica está sujeita. Além disso, foi também necessário garantir que as alterações propostas não afetam o correto funcionamento das unidades que existem a jusante do combustor catalítico, nomeadamente o expensor de gases e o sistema de gás inerte.

Foi criado um modelo termodinâmico semi-empírico capaz de simular o funcionamento do combustor catalítico para que se possa prever o efeito que a alteração do caudal de alimentação de metanol tem nas condições de operação. Este modelo permite a manipulação deste caudal e da composição e caudal de hidrocarbonetos no combustor. Foram realizados testes de redução do caudal de metanol ao combustor para compreender o efeito que este tem na temperatura à saída do combustor e o efeito que esta temperatura tem na produção elétrica no expensor de gases. Com estes testes e o conjunto de dados históricos da fábrica foi possível implementar o modelo com sucesso.

Aplicando o modelo chegou-se a uma temperatura ótima de operação correspondente a 373°C, o que equivale a um caudal de metanol de 162,24 *kg/hr*. Estes resultados levam a uma poupança anual de cerca de 1,8 milhões de euros face às condições de projeto da fábrica e garantem emissões atmosféricas inferiores às estipuladas na licença ambiental da fábrica e que todos os equipamentos funcionam corretamente.

**Palavras-chave:** Otimização, Ácido Teraftálico Purificado, Combustor Catalítico, Metanol

---



## ABSTRACT

---

One of the main focus of the chemical industry is the continuous optimization of processes in order to reduce the risk of equipment failure, improve the product's quality or reduce the operation costs. This dissertation focuses on this last one, aiming to optimize the catalytic converter unit in Indorama Ventures Portugal.

This dissertation studied the catalytic converter unit and adjacent equipment in order to reduce their operation costs without breaching the atmospheric emission limits dictated by law. Furthermore, the proposed changes mustn't affect the units that come after the catalytic converter, namely the gas expander and the inert gas transport system.

For this effect a thermodynamical semi empirical model capable of simulating the catalytic converter unit was created that could be able to foresee the effect had by altering certain process variables. A fuel (methanol) reduction test was carried to understand the effect that this variable has on the exit temperature of the gases on the catalytic converter and the effect that this temperature has on the expander's energy production. With these tests and the historical data held by the factory the semi empirical model was successfully implemented.

Applying the model the optimal operation temperature was determined to be 373°C, which requires a methanol flow of 162,24 *kg/hr*. These changes lead to anual savings of about 1,8 million euros when compared to the factory's project conditions whilst still assuring atmospheric emissions are below the limits demanded by environmental licence and that all equipment work as expected.

**Keywords:** Optimization, Purified Teraphthalic Acid, Catalytic Converter, Methanol

---



# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>Enquadramento e Motivação</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Introdução</b>	<b>7</b>
2.1	Processo Amoco . . . . .	7
2.1.1	Tratamento de gases . . . . .	9
2.1.2	Outros processos . . . . .	10
2.2	Combustor Catalítico . . . . .	11
2.2.1	Combustão . . . . .	12
2.2.2	Catalisadores . . . . .	13
2.3	Expansor de gases . . . . .	14
2.3.1	Efeito da temperatura . . . . .	15
2.4	Otimização . . . . .	16
2.5	Estado da arte . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>19</b>
3.1	Materiais . . . . .	19
3.2	Métodos . . . . .	19
3.2.1	Teste de redução de metanol . . . . .	19
3.2.2	Análises da composição gasosa dos <i>overheads</i> do reator . . . . .	20
3.2.3	Construção dos modelos de simulação do combustor catalítico . . . . .	20
3.2.4	Equações necessárias à construção do modelo . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>29</b>
4.1	Desenvolvimento do modelo termodinâmico . . . . .	29
4.1.1	Cálculo da temperatura à saída do HPCCU . . . . .	29
4.1.2	Correlação entre a temperatura do <i>offgas</i> e a produção de eletricidade no expansor . . . . .	34
4.1.3	Cálculo das emissões atmosféricas . . . . .	35
4.1.4	Temperatura mínima a que se garantem os limites de emissões . . . . .	37
4.2	Adaptação ao modelo termodinâmico semi-empírico . . . . .	38
4.2.1	Cálculo do caudal de gás à entrada do HPCCU . . . . .	39
4.2.2	Efeito das impurezas da matéria-prima na composição do <i>offgas</i> . . . . .	39

4.2.3	Cálculo da temperatura de saída do <i>offgas</i> em função do caudal de metanol e alterações na composição . . . . .	40
4.2.4	Verificação das variáveis estudadas . . . . .	46
4.2.5	Testes ao modelo utilizando o caudal aproximado de <i>offgas</i> . . . . .	48
4.2.6	Análise de sensibilidade às variáveis do modelo . . . . .	52
4.3	Determinação do ponto ótimo de operação do combustor catalítico . . . . .	53
4.3.1	Possíveis fontes de erro e correções sugeridas . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Conclusão e trabalhos futuros</b>	<b>59</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>61</b>
<b>I</b>	<b>Curvas de desempenho do expensor</b>	<b>67</b>

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Vista aérea da IVP . . . . .	1
1.2	Ácido tereftálico . . . . .	2
1.3	Diagrama de blocos do combustor catalítico e equipamentos associados . . .	3
2.1	Principais reações da produção de Ácido Tereftálico Purificado (PTA) (Processo <i>Amoco</i> ) . . . . .	8
2.2	Diagrama de blocos típico de um processo <i>Amoco</i> . . . . .	9
3.1	Diagrama de blocos representativo do processo de criação e validação do modelo termodinâmico . . . . .	24
3.2	Diagrama de blocos representativo do processo de criação e validação do modelo termodinâmico semi-empírico . . . . .	26
3.3	Descrição resumida dos passos necessários à aplicação do modelo de simulação do combustor catalítico . . . . .	28
4.1	Temperaturas medidas e calculadas para a saída do <i>offgas</i> entre Agosto de 2018 e Julho de 2019 . . . . .	32
4.2	Diferença entre a temperatura de <i>offgas</i> medida e a calculada pelo modelo termodinâmico . . . . .	33
4.3	Efeito da temperatura de saída do <i>offgas</i> na potência gerada no expensor . . .	35
4.4	Efeito da temperatura de saída do <i>offgas</i> na conversão de CO e COV's . . . . .	36
4.5	Aproximação gráfica aos dados do licenciador sobre o efeito da temperatura de saída do <i>offgas</i> na conversão de CO e COV's . . . . .	36
4.6	Caudal mássico médio diário de COVs para o período entre Agosto de 2018 e Julho de 2019 e caudal médio para os períodos entre Julho de 2018 e Dezembro de 2018 e Janeiro de 2019 e Julho de 2019 . . . . .	39
4.7	Temperaturas medidas e calculadas para a saída do <i>offgas</i> entre Agosto de 2018 e Julho de 2019 segundo a Hipótese 1 . . . . .	43
4.8	Diferença entre a temperatura de <i>offgas</i> medida e a calculada pelo modelo termodinâmico semi-empírico segundo a Hipótese 1 . . . . .	43
4.9	Temperaturas medidas e calculadas para a saída do <i>offgas</i> entre Agosto de 2018 e Julho de 2019 segundo a Hipótese 2 . . . . .	45

4.10	Diferença entre a temperatura de <i>offgas</i> medida e a calculada pelo modelo termodinâmico semi-empírico segundo a Hipótese 2 . . . . .	46
4.11	Temperaturas medidas e calculadas para a saída do <i>offgas</i> utilizando o modelo termodinâmico após ajuste do caudal . . . . .	48
4.12	Temperaturas medidas e calculadas para a saída do <i>offgas</i> utilizando o modelo termodinâmico semi-empírico segundo a Hipótese 1 após ajuste do caudal .	50
4.13	Diferença entre a temperatura de <i>offgas</i> medida e a calculada pelo modelo termodinâmico semi-empírico segundo a Hipótese 1 após ajuste do caudal .	51
4.14	Temperaturas medidas e calculadas para a saída do <i>offgas</i> utilizando o modelo termodinâmico semi-empírico segundo a Hipótese 2 após ajuste do caudal .	51
4.15	Diferença entre a temperatura de <i>offgas</i> medida e a calculada pelo modelo termodinâmico semi-empírico segundo a Hipótese 2 após ajuste do caudal .	52
4.16	Resultados da análise de sensibilidade às variáveis do modelo . . . . .	53
4.17	Efeito da temperatura de saída do <i>offgas</i> no balanço monetário do HPCCU e expensor . . . . .	55
I.1	Curva de performace do expensor a T1 . . . . .	68
I.2	Curva de performace do expensor a T2 ( $T_2 > T_1$ ) . . . . .	69

## LISTA DE TABELAS

1.1	Limites de emissões apresentados na licença ambiental da IVP . . . . .	2
2.1	Estado físico dos compostos a 25°C e 1 atm . . . . .	12
2.2	Temperatura de Tammann de alguns metais nobres . . . . .	14
3.1	Conjunto de variáveis medidas e o seu efeito . . . . .	21
3.2	Conjunto de variáveis manipuladas e o seu efeito . . . . .	22
4.1	Entalpias de combustão e calores específicos dos compostos presentes no HPCCU a 25°C . . . . .	30
4.2	Calores específicos dos compostos presentes no HPCCU a 300°C e fatores $C_{pr}T_r$ e $C_{pc}T_c$ . . . . .	30
4.3	Entalpias de combustão dos compostos a 300°C . . . . .	30
4.4	Número de moles à entrada do HPCCU e energia libertada pela combustão dos compostos . . . . .	30
4.5	Diferença entre temperatura prevista e temperatura calculada pelo modelo termodinâmico . . . . .	31
4.6	Valores de caudal mássico e molar de Ácido Acético e Acetato de Metilo assumidos no projeto da fábrica . . . . .	32
4.7	Efeito da temperatura à saída do HPCCU na conversão de CO e COVs . . . . .	37
4.8	Percentagens mínimas de conversão para os compostos emitidos e temperaturas mínimas associadas . . . . .	38
4.9	Impurezas presentes no Ácido Acético em percentagem e em massa . . . . .	40
4.10	Impurezas presentes no para-Xileno em percentagem e em massa . . . . .	40
4.11	Impurezas que seguem para o tratamento de gases . . . . .	41
4.12	Caudal mássico médio mensal de Acetato de Metilo e Ácido Acético para o período estudado . . . . .	42
4.13	Entalpias de combustão e calores específicos das impurezas presentes no HPCCU às condições padrão . . . . .	44
4.14	Calores específicos das impurezas no HPCCU a 300°C e fatores $C_{pr}T_r$ e $C_{pc}T_c$ . . . . .	44
4.15	Entalpias de combustão das impurezas a 300°C . . . . .	45
4.16	Caudal mássico médio mensal de Acetato de Metilo e Ácido Acético após ajuste de caudal de <i>offgas</i> . . . . .	49

4.17 Caudal mássico de impurezas que seguem para o HPCCU após ajuste de caudal	50
4.18 Valores de caudal mássico assumidos para a análise de sensibilidade . . . . .	52
4.19 Composição mássica considerado para otimização do combustor catalítico .	54
4.20 Efeito da alteração de temperatura de saída do gás no balanço monetário da Indorama . . . . .	56
4.21 Possíveis fontes de erro no funcionamento do HPCCU, efeito no processo, risco associado e correções sugeridas . . . . .	57

## NOMENCLATURA

$\gamma$	Coefficiente de expansão adiabática.
$\Delta H_c(T_c)$	Entalpia de combustão à temperatura de combustão ( $kJ/mol$ ).
$\Delta H_c(T_r)$	Entalpia de combustão à temperatura de referência ( $kJ/mol$ ).
$\Delta H_c$	Entalpia de combustão da corrente que circula no HPCCU ( $kJ/mol$ ).
$\Delta H_{cAcetMet}^*$	Entalpia de combustão do Acetato de Metilo ( $kJ/mol$ ).
$\Delta H_{cActAcet}^*$	Entalpia de combustão do Ácido Acético ( $kJ/mol$ ).
$\Delta H_{cMet}^*$	Entalpia de combustão ajustada do metanol ( $kJ/mol$ ).
$\Delta H_c^*$	Entalpia de combustão ajustada ( $kJ/mol$ ).
$\Delta H_c^0$	Entalpia de combustão às condições padrão ( $kJ/mol$ ).
$\Delta H_e$	Entalpia da corrente à entrada fo HPCCU ( $kJ/mol$ ).
$\Delta H_f^0$	Entalpia de formação às condições padrão ( $kJ/mol$ ).
$\Delta H_s$	Entalpia da corrente à saída do HPCCU ( $kJ/mol$ ).
$\Delta H_t$	Variação total de entalpia ( $kJ/mol$ ).
$\Delta H_v$	Entalpia de vaporização da corrente que circula no HPCCU ( $kJ/mol$ ).
$\delta Q$	Transferência de calor( $J$ ).
$\Delta T_m$	Diferença de temperatura associada à combustão de CO e Metanol (C).
$\%_{convMet}$	Porcentagem de conversão do metanol.
$\eta_e$	Eficiência isentrópica do expensor.
$\Delta H_{ci}^*$	Entalpia de combustão ajustada para o composto i ( $kJ/mol$ ).
$C_{HPCCU}$	Custo de operação do combustor catalítico (€/ano).
$C_{exp}$	Custo de operação do expensor de gases (€/ano).
$C_{op}$	Custo de operação da fábrica (€/ano).
$C_{pg}$	Calor específico do <i>offgas</i> ( $kJ/kg K$ ).
$C_{res}$	Custo de operação das restantes unidades da fábrica (€/ano).
$C_p$	Calor específico a pressão constante ( $kJ/kG K$ ).
$C_{p_c}$	Calor específico à temperatura da combustão ( $kJ/kG K$ ).
$C_{p_r}$	Calor específico à temperatura de referência ( $kJ/kG K$ ).
$E_{HCs}$	Energia libertada pela combustão dos hidrocarbonetos presentes no HPCCU ( $kJ$ ).

## NOMENCLATURA

---

$E_{cCO}^*$	Energia associada à combustão de CO ( <i>kJ</i> ).
$E_{cCO}^*$	Energia associada à combustão de Metanol ( <i>kJ</i> ).
$E_{cd}^*$	Energia de combustão dos compostos de composição desconhecida ( <i>kJ</i> ).
$E_{cm}^*$	Energia de combustão dos compostos de composição conhecida ( <i>kJ</i> ).
$E_{ct}^*$	Energia libertada pela combustão ( <i>kJ</i> ).
$MW_{AcetMet}$	Massa molar do Acetato de Metilo ( <i>g/mol</i> ).
$MW_{ActAcet}$	Massa molar do Ácido Acético ( <i>g/mol</i> ).
$MW_{met}$	Massa molecular do metanol ( <i>g/mol</i> ).
$Q_{gc}$	Caudal de ar à saída do compressor ( <i>ton/hr</i> ).
$Q_{gcr}$	Caudal de ar que segue para o primeiro cristalizador ( <i>ton/hr</i> ).
$Q_{og}$	Caudal de <i>offgas</i> ( <i>ton/hr</i> ).
$R$	Constante universal dos gases perfeitos ( <i>(atm/L)/(mol/k)</i> ).
$T$	Temperatura do gás ( <i>K</i> ).
$T_1$	Temperatura inicial do gás ( <i>K</i> ).
$T_2$	Temperatura do gás expandido ( <i>K</i> ).
$T_e$	Temperatura de entrada do <i>offgas</i> ( <i>C</i> ).
$T_{ext}$	Temperatura exterior ( <i>K</i> ).
$T_s$	Temperatura de saída do <i>offgas</i> ( <i>C</i> ).
$T_c$	Temperatura a que se dá a combustão ( <i>K</i> ).
$T_r$	Temperatura de referência ( <i>K</i> ).
$W_i$	Trabalho ideal do expensor ( <i>J</i> ).
$W_r$	Trabalho real do expensor ( <i>J</i> ).
$dS$	Varição de entropia ( <i>J/K</i> ).
$h_1$	Entalpia específica da corrente à entrada do expensor ( <i>J/kg</i> ).
$h_{2i}$	Entalpia específica ideal da corrente à saída do expensor ( <i>J/kg</i> ).
$h_{2r}$	Entalpia específica real da corrente à saída do expensor ( <i>J/kg</i> ).
$m_{AcetMet}$	Massa de Acetato de Metilo presente à entrada do HPCCU ( <i>kg/hr</i> ).
$m_{ActAcet}$	Massa de Ácido Acético presente à entrada do HPCCU ( <i>kg/hr</i> ).
$m_{CO}$	Massa de CO ( <i>mg</i> ).
$m_g$	Massa de <i>offgas</i> ( <i>kg</i> ).
$m_{met}$	Caudal mássico de metanol ( <i>kg/hr</i> ).
$n$	Moles de gás ( <i>mol</i> ).
$n_i$	Número de moles do composto <i>i</i> ( <i>mol</i> ).
$p$	Pressão do gás ( <i>N/m<sup>2</sup></i> ).
$p_1$	Pressão inicial do gás ( <i>N/m<sup>2</sup></i> ).
$p_2$	Pressão do gás expandido ( <i>N/m<sup>2</sup></i> ).
$ppm_{CO}$	Concentração de CO ( <i>ppm</i> ).

- $v_1$  Volume inicial do gás ( $m^3$ ).  
 $v_2$  Volume do gás expandido ( $m^3$ ).  
 $w$  Trabalho de expansão ( $J$ ).  
 $w_q$  Trabalho de expansão adiabática ( $J$ ).



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

4-CBA	4-Carboxilbenzaldeído.
COV	Compostos Orgânicos Voláteis.
CTA	Ácido Tereftálico Bruto.
DMT	Tereftalato de dimetila.
GWP	Potencial de Aquecimento Global.
HPCCU	<i>High Pressure Catalytic Converter Unit.</i>
IVL	Indorama Ventures Limited.
IVP	Indorama Ventures Portugal.
MSC	Mediterranean Shipping Company.
NO <sub>x</sub>	Óxidos de Azoto.
PAC	<i>Process Air Compressor.</i>
PE	Poliéster.
PET	Politereftalato de Etileno.
PTA	Ácido Tereftálico Purificado.
VLE	Valor Limite de Emissões.
ZILS	Zona Industrial e Logística de Sines.



## ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

A Indorama Ventures Portugal (IVP) tem uma capacidade instalada de produção de PTA de 700 mil toneladas/ano, o equivalente a aproximadamente 87 toneladas/hora para 330 dias de operação. A fábrica está instalada na Zona Industrial e Logística de Sines (ZILS), numa área de 17 hectares, e emprega cerca de 350 colaboradores (150 diretos e 200 indiretos [1]). A figura 1.1 mostra uma vista aérea da fábrica. O volume de negócios anual esperado (para uma produção de 87 toneladas/hora) é de 600 milhões de euros [2].



Figura 1.1: Vista aérea da IVP [3]

O PTA ( $C_8H_6O_4$ ) é um ácido di-carboxílico, com o aspeto de um pó branco à temperatura e pressão ambiente (figura 1.2). O PTA é principalmente utilizado na produção de fibras de Poliéster (PE) e resinas Politereftalato de Etileno (PET) para garrafas, com uma percentagem de consumo associada a estes usos de 65% e 27% (média mundial), respetivamente. Mais de 50% da produção atual é localizada na China [4].

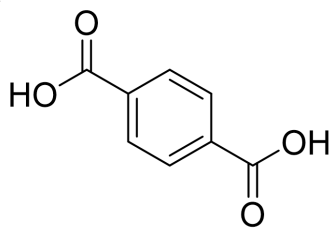


Figura 1.2: Ácido tereftálico

Existem vários métodos de produção industrial de PTA, no entanto o processo *Amoco* (também conhecido como processo *Mid-Century*) é o mais amplamente utilizado na indústria química [5, 6]. Em 2010, 70% da produção de PTA era feita utilizando este processo [7].

A crescente preocupação com as emissões atmosféricas associadas à indústria química levou, nos últimos anos, à criação de vários sistemas que reduzem ou transformam as emissões em produtos considerados seguros para o ambiente ou em quantidades consideradas não prejudiciais. Tal como todas as empresas químicas, a IVP está sujeita a uma licença ambiental que indica os limites de emissões que esta deve cumprir. O resumo destes valores, para o ponto de emissão que está a jusante do combustor catalítico, encontra-se na tabela 1.1 [8].

Tabela 1.1: Limites de emissões apresentados na licença ambiental da IVP

Parâmetro	Valores Limite de Emissões	Frequência de monitorização
Monóxido de Carbono (CO)	110 mg/Nm <sup>3</sup>	Duas vezes / ano Contínuo
Partículas totais em suspensão	25 mg/Nm <sup>3</sup> (se caudal > 0,5 kg/hora) 50 mg/Nm <sup>3</sup> (se caudal < 0,5 kg/hora)	Duas vezes / ano
Compostos orgânicos, expressos em carbono total	200 mg/Nm <sup>3</sup>	
Compostos orgânicos voláteis não metânicos (COVNM), expressos em carbono total	110 mg/Nm <sup>3</sup>	
Br e compostos inorgânicos de Br, expressos em HBr	5 mg/Nm <sup>3</sup>	
Benzeno	5 mg/Nm <sup>3</sup> (se caudal > 0,025 kg/hora)	

Uma das técnicas de redução de emissões utilizada na IVP é a utilização de reatores de combustão catalítica (*High Pressure Catalytic Converter Unit* (HPCCU)) de forma a promover reações de combustão de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) e CO (Monóxido de Carbono) em CO<sub>2</sub> (Dióxido de Carbono) e água [9–11]. Estes reatores utilizam, normalmente, catalisadores de metais nobres devido às suas capacidades de oxidação [12] e resistência a envenenamento [13] mas devido ao preço elevado destes metais começa a estudar-se a aplicação de catalisadores de metais não nobres [14, 15]. Estas reações de combustão dão-se a temperaturas superiores a 300°C [11, 16]. De forma a promover a combustão e aumentar a temperatura do combustor catalítico, é necessária a introdução

de um combustível auxiliar na mistura de gases de processo (*offgas*). Utiliza-se para este efeito metanol, que é injetado diretamente na corrente gasosa antes desta dar entrada no combustor. A figura 1.3 representa um diagrama de blocos do combustor catalítico (D1-167) e alguns dos equipamentos a jusante e montante do mesmo.

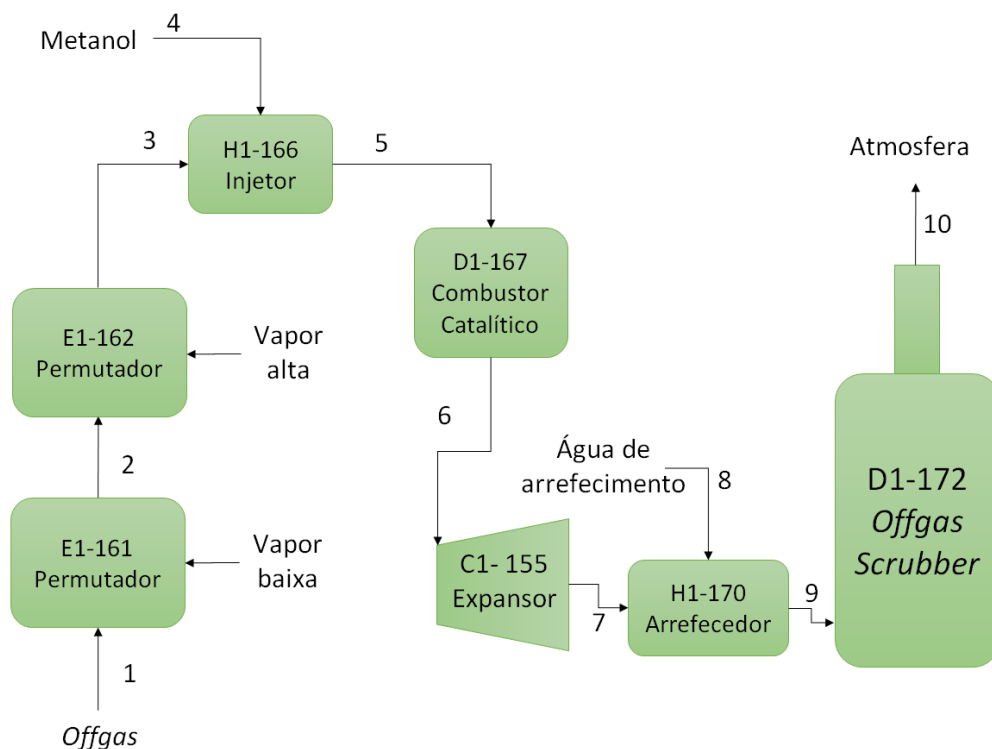


Figura 1.3: Diagrama de blocos do combustor catalítico e equipamentos associados

A corrente gasosa proveniente dos *overheads* do reator, corrente 1, passa por dois permutadores de calor, E1-161 e E1-162, que a aquecem com vapor de baixa e de alta pressão, respetivamente. Este aquecimento aumenta a temperatura dos 38°C até aos 300°C. Esta corrente é depois misturada com o combustível auxiliar, metanol (corrente 4), no injetor H1-166 em quantidade suficiente para que seja possível atingir a temperatura desejada à saída do combustor catalítico. No combustor, as reações de conversão de COV e CO libertam energia, levando ao aquecimento da corrente gasosa. A corrente 6 dá então entrada no expansor de *offgas* C1-155 onde este é expandido adiabaticamente, fazendo rodar o veio do expansor.

Este veio é comum ao expansor, compressor, turbina e motor/gerador. Durante o funcionamento normal da fábrica a energia aproveitada no expansor e na turbina supera a energia gasta no compressor, pelo que se gera energia elétrica em excesso, que é aproveitada para consumo interno em toda a unidade fabril.

A corrente 7 passa pelo *desuperheater* H1-170, onde é arrefecida com água e segue então para o *scrubber* de *offgas* D1-172, onde é lavada com água de processo (*wastewater*)

e uma solução de soda cáustica 5%.

As medições das emissões são feitas no topo do *scrubber* de *offgas*, corrente 10, por um medidor de CO. Estas são medidas em tempo real e comparadas posteriormente com medições feitas por uma entidade independente à empresa, não só para validação do comportamento do medidor como também para verificar se as emissões de COV e HBr (Ácido Bromídrico), não medidas pela IVP em contínuo, estão dentro do limite da lei.

O principal objetivo deste trabalho é realizar um estudo sobre o sistema de combustão catalítica de forma que seja possível compreender como as variáveis do processo afetam estes equipamentos e para que se possa trabalhar o mais próximo do ótimo no que diz conta ao consumo de metanol e à produção de energia, mantendo mesmo assim as emissões atmosféricas dentro dos limites.

Também está contemplada nesta dissertação o estudo da relação entre o metanol consumido no combustor e a energia gerada no expansor, tentando-se chegar a um ponto ótimo de operação que maximize o rendimento das duas unidades. Isto resultará numa redução de custos associados à compra de metanol enquanto se mantém um saldo energético positivo da fábrica de PTA.

Isto passará pela construção de um modelo preditivo do funcionamento do combustor e da sua subsequente validação com dados experimentais. Este modelo será criado no software Microsoft Excel.

A criação de um modelo não só permite prever as condições a que a unidade se encontra a trabalhar, como o efeito que possíveis alterações terão no processo; sendo um projeto de grande interesse para o futuro da IVP. Além disso, o modelo também permitirá fazer uma aproximação do efeito destas alterações nos custos de operação, fazendo o balanço entre o dinheiro poupado no combustor (tendo em conta o preço do metanol) e o dinheiro que se perde por necessidade de compra de eletricidade à rede nacional.

A redução do consumo de metanol está associada a duas grandes desvantagens. A redução da temperatura à saída do combustor pode levar a que a corrente gasosa se aproxime do ponto de orvalho após expansão, o que pode levar à condensação de compostos potencialmente corrosivos no interior do expansor e manutenção precoce deste equipamento e dos equipamentos a jusante. O outro problema está ligado à combustão parcial de CO e COV caso não haja um aumento necessário da temperatura para a conversão total dos mesmos. Para diminuir o risco associado a esta problemática define-se os 95°C como temperatura mínima do gás à saída do expansor, 10°C acima da temperatura a que o equipamento se desliga automaticamente (dá-se o "*trip*" da fábrica). Este limite deve-se à recomendação do fornecedor do equipamento, pois a esta temperatura o risco de condensação de HBr no interior do expansor é bastante elevado.

Testes realizados anteriormente utilizando um modelo simples apontam para possíveis poupanças na ordem dos 1,5 milhões de euros anuais após a otimização destes sistemas, o que corresponderia a uma redução no consumo de metanol de cerca de 80% face às estimativas de projeto do licenciador.

## 1.1 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Compreender o funcionamento da unidade de combustão catalítica e o impacto recíproco que esta tem nas restantes unidades da fábrica.
- Elaborar um modelo baseados em fundamentos termodinâmicos do funcionamento do combustor catalítico
- Recolher dados históricos para o funcionamento das unidades de combustão catalítica, expensor, e *scrubber* de *offgas* de forma a validar o modelo
- Ajustar o modelo anterior a um modelo termodinâmico semi-empírico. Verificar se este modelo prevê corretamente alterações no processo.
- Encontrar o ponto ótimo de operação do combustor catalítico, que minimiza os custos totais para empresa
- Garantir que as alterações propostas não colocam em causa o funcionamento da fábrica



## INTRODUÇÃO

## 2.1 Processo Amoco

O processo *Amoco* foi patenteado nos anos 50 pela *Mid-Century Corporation* e este foi depois comprado pela empresa *Amoco*, que o utilizou para iniciar a produção a nível industrial de PTA para a produção de polímeros. Trata-se de um processo bastante atraente do ponto de vista económico, devido à sua elevada seletividade e rendimento, e condições de operação mais ligeiras do que outros processos atualmente utilizados [17]. O processo AMOCO opera normalmente a 175-225°C enquanto que processos como a oxidação multi-estágio opera a 235-290°C e o processo desenvolvido pela Eastman opera a temperaturas mais baixas, 175-230°C, mas requer o uso de dois reatores de oxidação em série [18]. Processos anteriormente utilizados como o Henkel I e Henkel II operavam a 430-440 °C e com pressões de 5-20 bar e 50 bar, respetivamente [19]. São produzidos compostos oxidados, como por exemplo, di-carboxilos, na presença de catalisadores de Co (Cobalto) e Mn (Manganês), sob a forma de sais, e um promotor de oxidação; normalmente um composto à base de Br (Bromo) [20, 21]. Este processo é maioritariamente utilizado para a produção de PTA. Cerca de 70% da produção mundial de PTA é obtida por oxidação *Amoco* e, em 2012, quase todas as novas unidades de produção de PTA utilizavam esta tecnologia [18].

A figura 2.1 apresenta um resumo de algumas das reações que se dão durante o processo.

A reação é uma oxidação em fase líquida de para-xileno, em que o solvente é o ácido acético. A mistura de ácido acético, para-xileno e catalisadores é colocada num reator agitado com temperaturas entre os 175 e os 225°C e a pressões entre os 15 e os 30 bar [21]. A fonte de oxigénio é, tipicamente, ar comprimido. O caudal de alimentação de

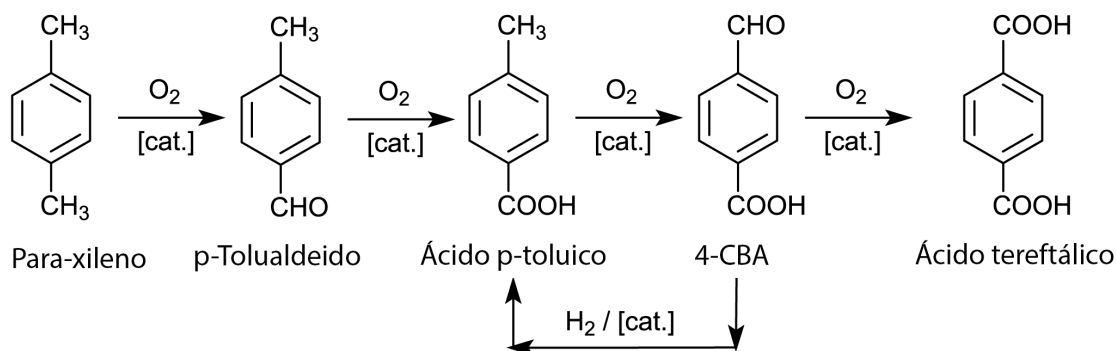


Figura 2.1: Principais reações da produção de PTA (Processo Amoco)

ar deve ser ajustado de forma a manter uma concentração volumétrica de oxigénio após reação de 0,5 a 8%, de forma a evitar a formação de atmosferas explosivas [22].

O processo é exotérmico, sendo o calor da reação removido por evaporação do solvente [18]. Os gases produzidos no reator são, na sua maior parte, condensados e retornados ao reator, reciclando o solvente. A parte não condensada é enviada para tratamento de gases.

O calor removido é aproveitado para gerar vapor de baixa e média pressão que será posteriormente utilizado para aquecimentos ou para gerar energia elétrica.

A utilização de bromo como catalisador leva à formação de compostos bromídricos altamente corrosivos, o que obriga à utilização de revestimentos de titânio ou ligas metálicas nalguns equipamentos. Isto aumenta o investimento inicial em equipamentos [20].

A mistura obtida no reator, que tem um tempo de residência de cerca de 2 horas, passa por um ou mais cristalizadores, que arrefecem a mistura por despressurização sucessiva em cada cristalizador. A mistura, agora contendo uma grande fração sólida, é passada por um processo de centrifugação ou filtração, podendo ser utilizados filtros de vácuo, onde a fração sólida de ácido tereftálico é recuperada.

Nesta fase, o ácido tereftálico já apresenta uma grande pureza (superior a 99%) [21], no entanto, chama-se ao produto recuperado nesta fase Ácido Tereftálico Bruto (CTA) (do inglês *Crude Terephthalic Acid*). Isto deve-se ao facto de ainda conter uma quantidade considerável de 4-Carboxilbenzaldeído (4-CBA), que é produto da oxidação incompleta do para-xileno (ver figura 2.1). O 4-CBA presente no produto final atua como terminador de cadeia na polimerização de PET, pelo que deve ser removido ao máximo do PTA.

O CTA passa por um processo de purificação que converte o 4-CBA em ácido p-toluico, que é mais facilmente separado do ácido tereftálico pois é solúvel em água. Assim,

o solvente utilizado nesta fase é água. O primeiro passo da purificação é a hidrogenação seletiva do 4-CBA presente na mistura sobre um leito de paládio suportado em carvão ativado.

Após o reator a mistura passa por um ou mais cristalizadores em que a temperatura é regulada por depressurização sucessiva, tal como na fase de oxidação. Obtém-se uma parte sólida, que já se denomina PTA, com concentrações de 4-CBA inferiores a 25ppm [21].

O PTA obtido passa ainda por processos de filtração e/ou centrifugação até se atingir a humidade desejada e é armazenado em silos de produto final.

### 2.1.1 Tratamento de gases

O tratamento de gases consiste num conjunto de unidades que permitem o tratamento e reaproveitamento dos vapores não reciclados de volta ao reator. A figura 2.2 representa um diagrama de blocos simplista da fábrica em que a secção de tratamento de gases se encontra destacada.

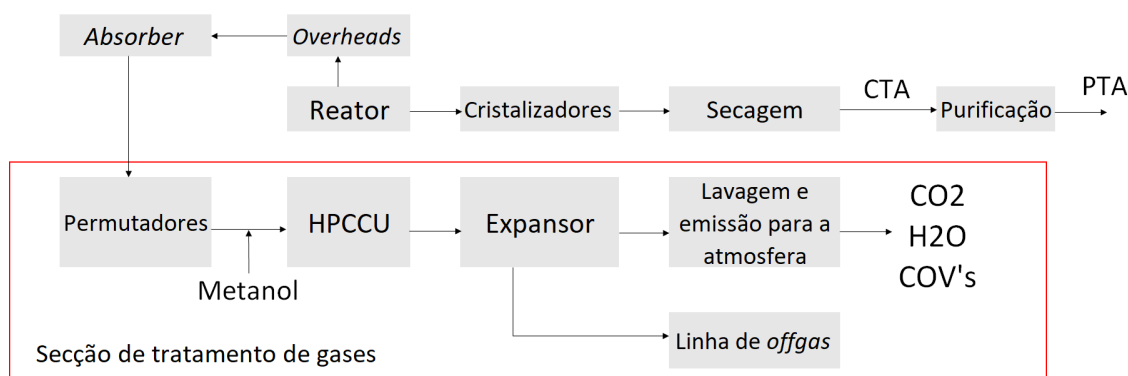


Figura 2.2: Diagrama de blocos típico de um processo *Amoco*.

A parte gasosa que não é condensada nos permutadores no topo do reator é encaminhada para uma coluna de absorção com o intuito de remover o máximo de ácido acético presente no vapor.

A corrente gasosa, agora contendo principalmente CO, passa por um separador gás-líquido para que haja uma última oportunidade de recuperar solvente.

Os gases seguem para o combustor catalítico onde é dada a conversão de CO e hidrocarbonetos em  $CO_2$  e água. Caso necessário, é adicionado um combustível de suporte que aumenta a temperatura da corrente gasosa até uma em que se atinga a conversão esperada no combustor.

Nesta fase do tratamento de gases deverá ser garantido que o caudal e a temperatura da corrente gasosa que seguem para o expensor asseguram o seu correto funcionamento.

A maior parte do *offgas* aquecido segue para o expensor onde é expandido adiabaticamente, aproveitando o seu calor e pressão para gerar energia elétrica. Parte do *offgas* é desviado do expensor para um *scrubber* onde é lavado com soda cáustica e seco para que possa ser utilizado nos sistemas de transporte pneumático da fábrica.

Os gases expandidos passam num outro *scrubber* onde são também lavados com soda cáustica antes de serem libertados para a atmosfera. No topo deste equipamento existe um medidor de emissões que analisa continuamente as emissões de CO.

O ponto de operação da unidade de combustão catalítica deve ser escolhido de tal forma que se tenham emissões atmosféricas inferiores ao limite da lei, sem que isto ponha em causa o correto funcionamento da fábrica.

### 2.1.2 Outros processos

Apesar das vantagens do processo *Amoco* a utilização de Bromo, que leva à utilização de equipamentos mais caros, e a necessidade de uma fase de purificação fez com que outros processos fossem utilizados como alternativa.

Este é o caso da oxidação multi-estágio. Neste processo evita-se a utilização de uma fase de purificação recorrendo a uma oxidação mais intensiva, desta vez separada em dois reatores em série. Isto permite atingir um ácido tereftálico com pureza suficiente para ser utilizado como matéria prima na produção de plásticos, com concentrações de 4-CBA de aproximadamente 200-300 ppm. Este processo utiliza o mesmo tipo de catalisadores que o processo *Amoco*, pelo que é necessária a utilização de equipamentos revestidos com titânio ou outros materiais resistentes à corrosão. Cerca de 11% do ácido tereftálico produzido em 2012 utilizava este processo. É principalmente utilizado no Japão [18].

O PTA pode ser obtido a partir da hidrólise de Tereftalato de dimetila (DMT), mas este processo correspondeu a apenas 2% da produção de ácido tereftálico no ano de 2012 e tem reduzido significativamente nos últimos anos [18].

A oxidação de para-xileno também pode ser feita utilizando como catalisador o cobalto, como solvente o ácido acético e como ativador o acetaldéido. Este processo dispensa a utilização de revestimentos de titânio, pois não se utiliza o bromo como ativador. A Eastman Chemical utilizava este processo numa das suas unidades, mas mais tarde adaptou-a aos catalisadores *Amoco* [18].

Recentemente, têm havido alguns desenvolvimentos na utilização de novos catalisadores e ativadores, como por exemplo a utilização de líquidos iônicos que cumram ambas as funções. Isto permitiria a utilização de equipamentos mais baratos (com menor tolerância à corrosão). Apesar de já existirem estudos sobre a sua aplicação estes processos ainda não foram testados à escala industrial [20, 23].

## 2.2 Combustor Catalítico

Em 2014, as indústrias químicas, os transportes e os produtores e distribuidores de energia somavam aproximadamente 68% das emissões de gases de efeito de estufa mundiais [24]. Muitas das emissões produzidas pela utilização de combustíveis fósseis são prejudiciais para o ambiente e para as populações que habitam junto as indústrias ou em zonas densamente populadas. O impacto ambiental de cada composto depende de vários fatores, como a sua estrutura, constituição e reatividade.

Uma das maneiras de quantificar o impacto de cada emissão é o Potencial de Aquecimento Global (GWP) (do inglês *Global Warming Potential*). O GWP é uma escala relativa em que uma tonelada de CO<sub>2</sub> equivale ao valor de 1. Quanto maior for o valor de GWP maior o efeito que uma tonelada desse gás terá no aumento da temperatura global, quando comparado com o CO<sub>2</sub>, para um dado período de tempo. Os fatores mais importantes para o este fator são a eficiência de captura de calor desse gás e o seu tempo de vida na atmosfera [25].

O CO<sub>2</sub> apresenta o valor mais baixo de GWP pelo que as empresas devem tentar que o máximo das suas emissões, no caso de não serem evitáveis ou capturáveis, sejam convertidas em dióxido de carbono ou outros compostos de baixo GWP.

Um dos compostos problemáticos é o CO. Este não contribui diretamente para o aquecimento da atmosfera, tem um GWP baixo, mas, devido à sua elevada reatividade, aumenta indiretamente o potencial de outros gases de efeito de estufa. O CO reage com os radicais OH (Hidróxilo) presentes na atmosfera, baixando a sua disponibilidade. Estes radicais têm um papel importante na redução de outros gases de efeito de estufa, pelo que uma diminuição da sua responsabilidade se traduziria numa maior acumulação deles. Além disto, a presença de CO aumenta a formação de Ozono, que é um gás com elevado GWP [26].

Analogamente, muitos dos COV também apresentam um baixo potencial de aquecimento global, estando principalmente envolvidos na formação de ozono [27].

Os combustores catalíticos (ou conversores catalíticos) permitem a transformação destes compostos em emissões menos prejudiciais ao meio ambiente, nomeadamente CO<sub>2</sub> e água. Estes equipamentos utilizam catalisadores de forma a promover as reações de

oxidação destes compostos, fazendo com que estas aconteçam a temperaturas mais baixas [10].

### 2.2.1 Combustão

O combustor catalítico deve respeitar a conservação de energia. Sendo assim, a entalpia da corrente de saída deve ser igual à entalpia da corrente de entrada, mais as variações de entalpia associadas à combustão, como ilustrado na equação 2.1.

$$\Delta H_s = \Delta H_e + \Delta H_c - \Delta H_v \quad (2.1)$$

O estado de referência utilizado para o balanço são os 25°C à pressão atmosférica, estando os compostos no seu estado preferencial nestas condições. A tabela 2.1 indica o estado preferencial dos compostos estudados.

Tabela 2.1: Estado físico dos compostos a 25°C e 1 atm

Compostos líquidos	Compostos gasosos
Água	Acetato de Metilo Monóxido de Carbono
Ácido Acético	Metanol Brometo de Metilo

As reações de combustão são reações de oxidação em que os produtos de reação são CO<sub>2</sub>, água e energia. Dependendo do composto oxidado podem ainda formar-se um ou mais compostos adicionais. A equação 2.2 é uma representação genérica de uma reação de combustão de um composto X.



A entalpia de combustão é então calculada pela diferença das entalpias de formação dos produtos e dos reagentes, tendo em conta a estequiometria da reação, como exemplificado na equação 2.3.

$$\Delta H_c^o = -x\Delta H_f^o(CO_2, g) - y\Delta H_f^o(H_2O, l) - z\Delta H_f^o(Z) + n\Delta H_f^o(X) + m\Delta H_f^o(O_2, g) \quad (2.3)$$

As combustões dão-se a temperaturas diferentes da temperatura padrão. Pela definição de entalpia, e assumindo que trabalhamos com gases ideais, temos que:

$$\Delta H(T_c) = \Delta H(T_r) * \int_{T_r}^{T_c} C_p dT \quad (2.4)$$

Esta dependência da temperatura pode aplicar-se diretamente à entalpia de combustão. Resolvendo o integral assumindo que, para este intervalo de temperatura, a variação do  $C_p$  é significativa e que não há variação do número de moles temos:

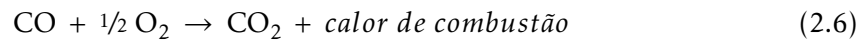
$$\Delta H_c(Tc) = \Delta H_c(Tr) + [(Cp_c * Tc) - (Cp_r * Tr)] \quad (2.5)$$

Com a equação 2.5 é possível calcular a entalpia de combustão dos componentes para qualquer temperatura a partir da entalpia de combustão tabelada à temperatura de referência.

### 2.2.2 Catalisadores

Os catalisadores utilizados neste tipo de reação são, tipicamente, metais de transição. Estes tipos de catalisadores são amplamente utilizados nos combustores catalíticos presentes nos sistemas de escape dos automóveis, onde são utilizados para converter CO, COV e Óxidos de Azoto (NOx) em emissões mais seguras para o ambiente. Os catalisadores mais comuns para estes efeitos são Pt (Platina) e Pd (Paládio) para a conversão de CO e COVs e Rh (Ródio) para a conversão dos NOx [10, 13].

As equações 2.6 e 2.7 mostram as reações de combustão para o CO e COV, respetivamente.



Estes catalisadores devem apresentar temperaturas de fusão superiores à temperatura a que se irá dar a reação de oxidação, de modo a garantir que o catalisador funciona corretamente. Mais concretamente, a temperatura de *Tammann*, equivalente a metade da temperatura de fusão do metal, deve ser superior à temperatura de operação [13]. Os catalisadores de metais nobres apresentam temperaturas de *Tammann* superior à de outros metais, como por exemplo o ouro. Trabalhar acima da temperatura de *Tammann* do material aumenta o risco de sinterização e compromete o funcionamento do combustor. A tabela 2.2 mostra a temperatura de *Tammann* de alguns metais.

Apesar da sua recuperação ser possível [13] nem sempre é possível recuperar 100% do catalisador, devido a perdas ligeiras que ocorrem durante o funcionamento normal do combustor.

A platina apresenta várias vantagens sobre outros catalisadores:

Tabela 2.2: Temperatura de Tammann de alguns metais nobres [13]

<b>Metal</b>	<b>Temperatura de Tammann</b>
Prata (Ag)	345 °C
Ouro (Au)	395 °C
Cobre (Cu)	405 °C
Ferro (Fe)	630 °C
Paládio (Pd)	640 °C
Platina (Pt)	750 °C
Ródio (Rh)	845 °C

- O catalisador é bastante estável e facilmente preparado [16]
- Elevada temperatura de fusão [13]
- Elevada resistência à ação de contaminantes comuns [13]
- Eficiência próxima de 100% para a oxidação de CO [10]

Utilizando catalisadores de Pt e/ou Pd é possível atingir uma conversão quase completa de CO em CO<sub>2</sub> com temperaturas a partir de cerca de 200°C [10, 16].

As temperaturas elevadas a que as combustões se dão podem levar à sinterização do revestimento do combustor, tornando inacessíveis os centros metálicos e baixando significativamente a atividade do leito [28]. Esta redução de atividade é tida em conta no tempo de vida esperado do catalisador, mas pode ser verificada diretamente medindo o ponto do leito em que a conversão atinge a conversão de saída. À medida que o catalisador envelhece a conversão máxima é atingida num ponto mais profundo do leito. A reação é exotérmica, então o ponto onde a temperatura do gás iguala a temperatura à saída é o ponto em que se atinge a conversão máxima.

Estes catalisadores são bastante caros, pelo que se tem apostado, nos últimos anos, em tecnologias alternativas que reduzam o investimento em equipamento. Uma das alternativas consideradas é a da utilização de metais mais baratos, como o pó de cobre [14].

### 2.3 Expansor de gases

Muitas reações produzem correntes secundárias que contêm grandes quantidades de energia. De forma a otimizar o consumo de utilidades, estas correntes podem ser aproveitadas para a produção de utilidades quentes ou a produção de energia elétrica [21, 29].

No caso dos expansores de gases, uma corrente quente e pressurizada é utilizada para produzir energia elétrica. Isto permite recuperar alguma da energia gasta no funcionamento normal da fábrica. Na reação de formação de PTA forma-se uma grande quantidade de gás durante a oxidação. Esta corrente (denominada *offgas*) é utilizada tanto para produção de vapor como para aproveitamento no expansor.

A expansão teórica dos gases é adiabática, o sistema é completamente isolado e não existem trocas de calor com o exterior. É possível aproximar expansões reais a condições adiabáticas quando a expansão é realizada muito rapidamente. A alteração de volume e pressão no gás induz uma redução da temperatura do mesmo, apesar de não existirem trocas de calor com o exterior estas acontecem internamente no sistema [30–32].

Quando uma expansão é adiabática e reversível denomina-se expansão isentrópica, pois a entropia é constante [32]. Na realidade a maior parte dos sistemas apenas se aproximam das condições de isentropia, sendo possível verificar a sua eficiência face ao ideal com as equações 2.8 a 2.10 [33]:

$$\eta_e = \frac{\text{Trabalho real do expansor}}{\text{Trabalho ideal do expansor}} \quad (2.8)$$

$$\frac{W_r}{W_i} \simeq \frac{h_1 - h_{2r}}{h_1 - h_{2i}} \quad (2.9)$$

$$\eta_e \simeq \frac{h_1 - h_{2r}}{h_1 - h_{2i}} \quad (2.10)$$

O comportamento não ideal pode ser explicado pela 2ª lei da termodinâmica (equação 2.11). Para uma expansão ideal isentrópica estaríamos a trabalhar numa condição imaginária em que o sistema e o exterior estão em equilíbrio térmico e é o processo de expansão é 100% reversível. Não existe variação de calor porque o processo é adiabático, logo  $\delta Q$  é nulo. Um processo real apenas seria isentrópico se fosse realizado a temperatura constante, de forma a evitar variações de entropia. Na realidade isto não é possível pois existem sempre diferenças de temperatura entre o sistema e o exterior e porque os processos de transferência de calor são irreversíveis [31].

$$\delta Q \leq T_{ext} dS \quad (2.11)$$

### 2.3.1 Efeito da temperatura

O trabalho gerado na expansão de um gás é dado pela equação 2.12 (considerando gás ideal e desprezando o efeito da fricção). Com esta equação é possível perceber que o

trabalho gerado depende da alteração do volume do gás. Assume-se que a alteração de pressão para uma variação pequena do volume é constante [32].

$$w = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (2.12)$$

Para o caso da expansão adiabática temos que  $pv^\gamma = k$ , e, sendo este fator constante. Desta expressão retiramos também que  $k2v^{-\gamma} = p$  e que  $k2v^{1-\gamma} = pv$ . Substituindo na equação anterior obtemos as equações 2.13 a 2.14 [32].

$$w_q = \int_{v_1}^{v_2} p dv = k2 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^\gamma} = \frac{k2}{1-\gamma} (v_2^{1-\gamma} - v_1^{1-\gamma}) \quad (2.13)$$

$$w_q = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{\gamma - 1}, \gamma > 1 \quad (2.14)$$

Aplicando a equação dos gases ideais, com base de 1 mol (equação 2.15), na equação anterior temos então a relação entre a temperatura do gás e o trabalho gerado pela expansão adiabática, equação 2.16 [32].

$$pv = nRT \quad (2.15)$$

$$w_q = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} \quad (2.16)$$

## 2.4 Otimização

A otimização é uma técnica de modelação em que se utilizam modelos matemáticos de forma a representar uma situação real. Tem como objetivo maximizar ou minimizar um ou mais parâmetros da situação real estudada. Os modelos de otimização são compostos por 3 partes [34]:

- Variáveis: Representam os parâmetros do modelo que podem ser manipulados para alterar o resultado final.
- Restrições: Limitações a que as variáveis estão sujeitas. Devem garantir que o modelo opera dentro das condições de segurança e/ou dentro dos limites de qualidade especificados.
- Função objetivo: Função central do modelo. As variáveis devem todas afetá-la direta ou indiretamente. É o resultado desta função que deve ser otimizado.

Após a construção do modelo a otimização pode ser feita de diversas formas. Uma das técnicas utilizadas é a otimização com recurso a ferramentas de programação. Este método é bastante exato e permite um grande grau de customização tanto das variáveis como das restrições, sem afetar muito o tempo de processamento da função. Outra técnica utilizada é a análise gráfica das variáveis, em que se estuda o impacto da alteração das variáveis no resultado da função objetivo, tentando chegar assim a um ponto ótimo ou a uma zona ótima de funcionamento [34].

Numa otimização tem-se como objetivo típico a maximização de um rendimento ou minimização de custos. Para estes casos a função objetivo deve ter como base a minimização ou maximização, dependendo do objetivo, de fatores individuais do processo para que se chegue a um valor ou intervalo de valores para as variáveis consideradas em que se deve operar, este é o intervalo ótimo de funcionamento. Limitando este intervalo aos valores permitidos pelas restrições impostas é possível determinar qual o ponto, ou pontos, onde se atinge o valor máximo ou mínimo da função objetivo.

Para a otimização proposta na presente dissertação a função objetivo tenta minimizar os custos de operação totais da fábrica. O ponto ótimo corresponderá ao conjunto de variáveis em que os custos de operação, não só do combustor catalítico como o dos restantes equipamentos da fábrica, atingem o mínimo dentro do intervalo ótimo de funcionamento limitado pelas restrições.

## 2.5 Estado da arte

As reações que ocorrem nos combustores catalíticos são conhecidas desde 1854, quando foram documentadas pela primeira vez [35], no entanto o uso de combustores catalíticos como geradores de calor data ao pós-segunda guerra mundial, quando o uso de gás natural como combustível se expandiu à utilização doméstica. A bibliografia presente na altura já evidenciava a capacidade que estes sistemas tinham para gerar grandes quantidades de energia, proveniente da combustão de hidrocarbonetos, com reduzidas emissões tanto do combustível utilizado como de CO [36]. O catalisador utilizado na altura era composto por platina e amianto e permitia a combustão a temperaturas mais baixas do que a combustão não catalisada. No entanto, este sistema apresentava perdas substanciais de eficiência com a sua utilização na ordem de "5%/1000h de operação". Devido às limitações existentes estes sistemas não poderiam ser aplicados sem que houvesse uma alteração nos catalisadores.

Esta alteração passou pela utilização de catalisadores de platina/paládio suportados em alumina ou em suportes cerâmicos. Estes catalisadores são utilizados até hoje, tornando-se essenciais para a conversão de CO e hidrocarbonetos à escala industrial [28].

O processo atualmente utilizado nas fábricas de PTA é essencialmente idêntico

ao utilizado pela indústria automóvel nos combustores catalíticos presentes nos sistemas de escape dos seus veículos. A principal diferença é que nos escapes dos automóveis utilizam-se dois tipos de catalisadores, um primeiro bloco tipicamente contendo Platina ou Paládio em que se dão as reações de oxidação e um segundo, tipicamente contendo Ródio, em que se dão as reações de redução [13, 37]. À mesma gama de temperatura que a do tratamento de gases, superior a 300°C, atingem-se conversões de CO superiores a 98% [11, 38] e de hidrocarbonetos superiores a 95% [11].

A simulação das reações que ocorrem nos combustores catalíticos tem sido um dos objetivos de vários estudos realizados desde que estas foram descobertas. Uma das abordagens tomadas é a criação de modelos que preveem a cinética deste tipo de reações. A reação de combustão do Monóxido de Carbono tem sido bastante estudada e existem vários modelos que prevêm a sua cinética [35, 39]. Posteriormente, foram criados modelos baseados nestes criados para a combustão de CO que foram adaptados a outros compostos tipicamente presentes em sistemas de combustão catalítica [37, 40, 41]. Estes modelos permitiram prever o funcionamento destes equipamentos e, assim, otimizá-los, principalmente ao nível das emissões atmosféricas.

Outra abordagem que pode ser tomada é a criação de modelos baseados em dados experimentais, ou seja, a criação de modelos empíricos ou semi-empíricos. Este tipo de modelos é muito utilizado na indústria automóvel para tentar alcançar os objetivos cada vez mais restritos de emissões atmosféricas [42] ou para estimar parâmetros como a temperatura de *lightoff* em combustores catalíticos aplicados nos escapes de automóveis [43]. Esta abordagem permite uma aproximação mais precisa a condições experimentais específicas pois o ajuste à realidade é feito tendo estas em conta.

Na presente dissertação segue-se a segunda abordagem, tentando ajustar o modelo criado aos dados empíricos existentes na IVP.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais

Para a recolha de dados utilizou-se o sistema de controlo da fábrica. Este recolhe e guarda toda a informação medida pelos controladores e instrumentos de todas as unidades desde o primeiro arranque da fábrica. Além disso o programa utilizado para aceder ao sistema de controlo permite visualizar cada variável para qualquer período de tempo e transpor estes valores como média mensal, diária ou horária para outros programas de tratamento de dados (por exemplo, o Microsoft Excel).

Este sistema foi utilizado para visualizar e recolher informação sobre as variáveis que afetam o funcionamento do combustor catalítico e unidades adjacentes para o período entre Agosto de 2018 e Julho de 2019. Este período foi escolhido pois entre estas datas a fábrica funcionou de forma estável, com poucas paragens não previstas, e houve variações nalgumas variáveis importantes (caudal de metanol e temperatura de saída do HPCCU) que poderiam ser utilizadas para validar o modelo.

Para o tratamento e representação gráfica dos dados recolhidos e para a construção do modelo de simulação do combustor catalítico utilizou-se o Microsoft Excel.

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Teste de redução de metanol

Um dos principais parâmetros a otimizar é o caudal de metanol, pois este corresponde a uma grande fatia dos custos de operação do combustor catalítico. De forma a compreender melhor o impacto que alterações neste caudal têm não só no HPCCU como nas

restantes unidades da fábrica foi proposto um teste de redução da temperatura de saída do combustor tentando fixar todas as outras variáveis.

Estes resultados serão utilizados para validar o balanço ao combustor, verificando se este apresenta resultados semelhantes ao do teste, e para tentar confirmar a dependência existente entre a temperatura de entrada do expensor de gases e a potência gerada no mesmo.

### **3.2.2 Análises da composição gasosa dos *overheads* do reator**

Um dos parâmetros que deve ser conhecido para a validação correta do modelo é a composição dos gases que dão entrada no HPCCU. A IVP não tem dados históricos que possam ser utilizados e então foram requisitadas várias medições para que a composição correta possa ser inserida no modelo de simulação.

Caso estas medições não possam ser realizadas atempadamente utilizar-se-á a composição de *offgas* prevista no balanço mássico da fábrica.

### **3.2.3 Construção dos modelos de simulação do combustor catalítico**

O funcionamento do HPCCU e dos equipamentos a jusante e montante estão sujeitos a diversas variáveis, mas nem todas têm efeito direto nos cálculos realizados para o modelo. Fez-se um levantamento das variáveis que poderiam influenciar o modelo, dividindo-as em variáveis medidas e manipuladas, sendo que as segundas estão sujeitas a sistemas de controlo e cujo valor é definido pelos operadores da instalação.

Estas estão representadas nas tabelas 3.1 e 3.2 que listam as variáveis medidas e as variáveis manipuladas respetivamente e, quando aplicável, a forma como estas afetam o modelo.

O efeito das variáveis foi verificado utilizando as ferramentas de análise de variáveis do sistema de controlo da fábrica para um período curto (1 dia) em que se observou uma grande flutuação da temperatura à saída do combustor.

O conjunto de variáveis consideradas é comum a todos os modelos criados.

Tabela 3.1: Conjunto de variáveis medidas e o seu efeito. + (efeito moderado) ++ (efeito significativo) - (sem efeito)

Variáveis medidas	Impacto	Efeito
Pressão de offgas à entrada do tratamento	-	
Temperatura do offgas à saída do 1º permutador		
Pressão do vapor de aquecimento do 1º permutador		
Caudal de offgas à saída do 2º permutador	++	- Equivale ao caudal mássico de gás que passa pelo combustor - Afeta a quantidade de metanol necessário para atingir a temperatura de saída
Temperatura do offgas à entrada do injetor de metanol	++	- Tem efeito na temperatura do offgas à entrada do combustor
Caudal de metanol injetado	++	- Ligado diretamente ao aumento da temperatura do offgas no combustor - Utilizada nos cálculos do balanço energético
Temperatura do offgas à entrada do combustor catalítico	++	- Utilizada nos cálculos do balanço energético - Tem impacto na quantidade de metanol necessária - Utilizada para calcular o tempo de vida do catalisador
Medição da temperatura ao longo do leito do combustor	+	- Utilizada para calcular o tempo de vida do catalisador - Permite acompanhar a evolução da conversão ao longo do leito
Temperatura do offgas à entrada do expensor Temperatura do offgas à saída do expensor Pressão do offgas à saída do expensor	+	- Afetam a potência gerada no expensor - Dependem das condições à saída do combustor
Rate da fábrica de oxidação Consumo de para-xileno	+	- Afetam a quantidade de gás que segue para tratamento
Medição de CO	++	- Permite estimar a qualidade da queima no combustor - Tem um máximo limitado pela licença ambiental da fábrica
Potência gerada na turbina	-	
Potência gerada no expensor	+	- Calculada com base nas pressões e temperaturas à entrada e saída do expensor - Afeta os custos de operação da fábrica (+potência = -custos)

Tabela 3.2: Conjunto de variáveis manipuladas e o seu efeito. + (efeito moderado) ++ (efeito significativo) - (sem efeito)

Variáveis manipuladas	Impacto	Efeito
Temperatura do offgas à saída do 2º permutador Pressão do offgas à saída do 2º permutador	++	- Controlam as condições a que o offgas da entrada no combustor - A temperatura tem impacto no balanço energético - A pressão irá ter efeito na potência gerada no expensor
Temperatura do retorno de condensados do 2º permutador	-	
Temperatura do offgas à saída do combustor catalítico	++	- Utilizada nos cálculos do balanço energético - Afeta a conversão de COV's no offgas - Afeta a potência gerada no expensor
Pressão do offgas à entrada do expensor	+	- Afeta a potência gerada no expensor - Utilizada no cálculo da potência
Nível de líquido no gerador de vapor E1-927	-	

De forma a otimizar a unidade de combustão catalítica é necessário definir uma função objetivo e as limitações da mesma. O objetivo da otimização é minimizar os custos de operação da fábrica, pelo que a otimização se limita a encontrar o conjunto de variáveis em que este valor é minimizado, sem ultrapassar as limitações impostas. Representando matematicamente obtemos a equação 3.1.

$$Min(C_{op}) = Min(C_{HPCCU} + C_{exp} + C_{res}) \quad (3.1)$$

As alterações no combustor não aparentam afetar outras unidades da fábrica que não o expensor, pelo que a função objetivo fica reduzida à equação 3.2.

$$Min(C_{op}) = Min(C_{HPCCU} + C_{exp}) \quad (3.2)$$

Esta função está sujeita às seguintes limitações:

- As emissões atmosféricas estão limitadas pela licença ambiental (tabela 1.1)
- A temperatura de saída do HPCCU deve ser inferior a 500°C (temperatura máxima de operação)
- A temperatura à entrada do expensor deve ser superior a 360°C (temperatura mínima recomendada pelo fornecedor do equipamento)

O primeiro modelo a ser construído é modelo termodinâmico. Este modelo assume que a unidade de combustão catalítica se comporta como previsto no projeto da fábrica, estando sujeito às seguintes considerações:

- A combustão dos componentes dá-se à temperatura de entrada do *offgas*
- A eficiência da combustão é a prevista no balanço de massa
- A água formada nas reações de combustão está no estado líquido
- O metanol dá entrada no combustor no estado gasoso
- Os cálculos da entalpia têm como base os compostos

Este modelo tem como objetivo calcular:

- A alteração da temperatura à saída do HPCCU com base no caudal de metanol
- A alteração de produção de energia elétrica no expensor associada à alteração da temperatura à entrada do mesmo
- As emissões atmosféricas esperadas para determinada temperatura de saída do HPCCU

A metodologia utilizada na construção do modelo encontra-se esquematizada na figura 3.1

O modelo termodinâmico semi-empírico utiliza os dados disponíveis para fazer aproximações de algumas variáveis cujo valor não se conhece, em vez de utilizar os dados previstos pelo projeto da fábrica ou pela literatura. Como consequência, este modelo está sujeito a diferentes considerações:

- A combustão dos componentes dá-se à temperatura de entrada do *offgas*
- A eficiência de combustão dos COVs é a prevista pelo licenciador

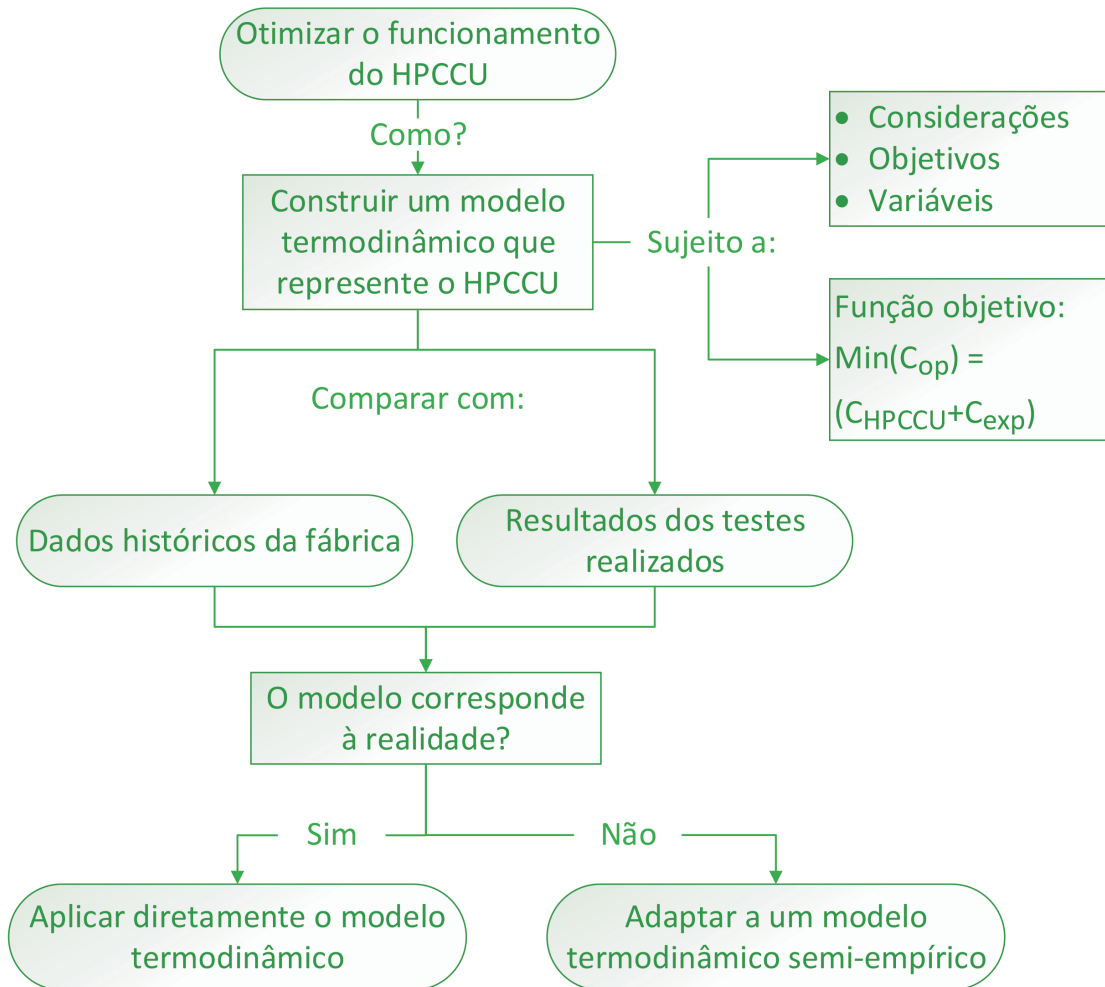


Figura 3.1: Diagrama de blocos representativo do processo de criação e validação do modelo termodinâmico

- A água formada nas reações de combustão está no estado líquido
- O metanol dá entrada no combustor no estado gasoso
- Os cálculos da entalpia têm como base os compostos
- O CO não ultrapassa o limite de emissões para temperaturas no HPCCU superiores a 300°C
- A composição do *offgas* não é constante e pode ser estimada
- A potência no expensor varia linearmente com a temperatura de entrada do gás no mesmo

Além disso, os objetivos do modelo também devem ser ajustados:

- A composição aproximada do *offgas*
- A alteração da temperatura à saída do HPCCU com base na composição do *offgas*
- A alteração da produção de energia elétrica no expensor associada à alteração da temperatura à entrada do mesmo
- As emissões atmosféricas esperadas para determinada temperatura de saída do HPCCU

Ao contrário do modelo anterior, o processo de criação e validação do modelo termodinâmico semi-empírico é iterativo, sendo necessário o ajuste das considerações e aproximações efetuadas para que o modelo se aproxime mais da realidade. Considera-se que a iteração que mais se aproxima dos dados reais é que melhor simula o combustor catalítico.

A metodologia utilizada na construção do modelo termodinâmico semi-empírico encontra-se esquematizada na figura 3.2

Este modelo segue a mesma função objetivo para a determinação do ponto ótimo de operação e está sujeito às mesmas limitações que o modelo termodinâmico.

### 3.2.4 Equações necessárias à construção do modelo

#### 3.2.4.1 Cálculo da temperatura à saída do HPCCU

Reajustando a equação 2.1 podemos simplificá-la um pouco e criar uma ligação entre a massa (ou número de moles) de compostos convertidos e a temperatura de saída do gás. Começamos por agrupar a entalpia de entrada e de saída num só termo, este corresponde à variação de entalpia do gás devido às reações de oxidação. Podemos também agrupar as entalpias de combustão e vaporização num novo termo correspondente à entalpia de combustão à qual se retirou a entalpia de vaporização, este fator será denominado "entalpia de combustão ajustada"(equação 3.3).

$$\Delta H_t = \sum_{i=1}^N \Delta H_{ci}^* \quad (3.3)$$

A variação de entalpia de combustão total da mistura é a soma da variação da entalpia de combustão ajustada de cada componente. Obtém-se a energia libertada pela combustão multiplicando a entalpia de combustão pelo número de moles que reagem. Para um sistema com N compostos a energia total libertada é a soma das energias de cada composto, como representado na equação 3.4.

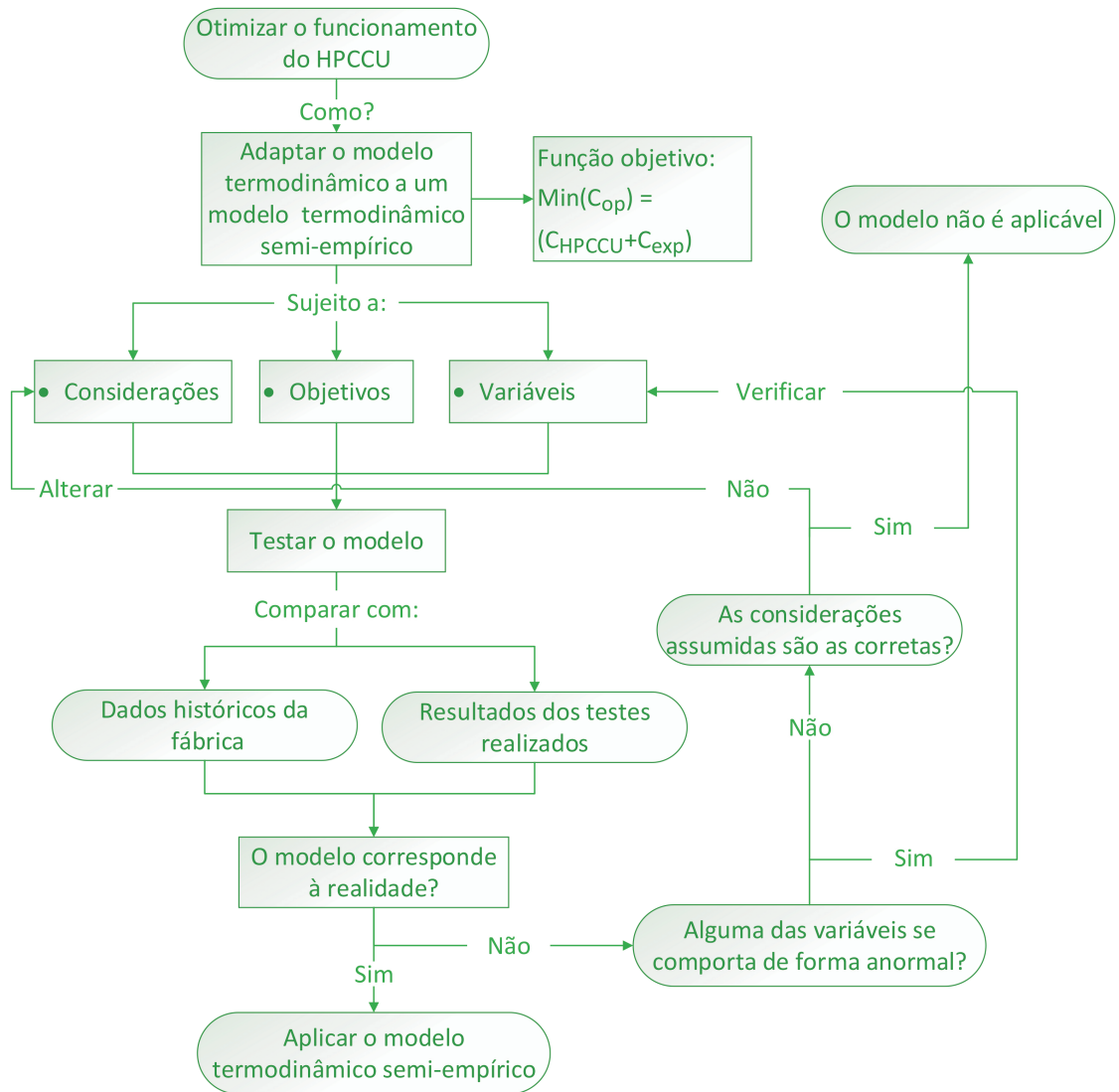


Figura 3.2: Diagrama de blocos representativo do processo de criação e validação do modelo termodinâmico semi-empírico

$$E_{ct}^* = \sum_{i=1}^N \Delta H_{ci}^* * n_i \quad (3.4)$$

O aumento de temperatura associado a esta combustão pode ser calculado através da equação 3.5. Somando este  $\Delta T$  à temperatura de entrada do HPCCU obtém-se a temperatura de saída do *offgas* calculada. Esta deve ser comparada com a temperatura medida no sistema de controlo da fábrica.

$$\Delta T = \frac{E_c^*}{C_{pg} * m_g} \quad (3.5)$$

### 3.2.4.2 Cálculo da composição do gás à entrada do HPCCU

Como é possível verificar na tabela 3.1 apenas se tem a medição da composição de CO (medida em percentagem mássica) e de metanol (medido em caudal). Para os restantes componentes assumiu-se a composição de projeto, mas devido a alterações feitas ao funcionamento da fábrica desde que esta iniciou a produção é provável que haja uma variação aos valores previstos.

Pelo balanço energético é possível saber a quantidade de energia correspondente à combustão destes compostos (equação 3.6). Não existem medições que sirvam para base da composição média do *offgas* após as alterações na fábrica, assim assume-se que a contribuição energética em percentagem se mantem a da composição de projeto, 70% da energia libertada pelos compostos em falta corresponde à combustão do Acetato de Metilo.

$$E_{cd}^* = E_{ct}^* - E_{cm}^* \quad (3.6)$$

Idealmente existiriam medições contínuas ou pontuais da composição do *offgas* de forma a confirmar a percentagem mássica de cada componente para que o modelo possa ser o mais exato possível. Medições deste género passariam pela instalação de um cromatógrafo em linha nos *overheads* do reator, no caso de medições contínuas, ou num plano de medições pontuais realizadas por uma empresa externa. Estas sugestões foram apresentadas à IVP, mas não foi possível realizar medições até ao final da realização deste projeto.

Como referido, apenas se conhecem as massas de CO e de Metanol, pelo que o fator  $E_{cm}^*$  corresponde à soma das energias equivalentes à combustão destes compostos (equação 3.7). Pode-se então calcular a diferença de temperatura associada à queima destes compostos pela equação 3.8.

$$E_{cm}^* = E_{cCO}^* + E_{cMet}^* \quad (3.7)$$

$$\Delta T_m = E_{cm}^* m_g * C_{pg} \quad (3.8)$$

Conhecendo a temperatura à saída do HPCCU é possível calcular a energia em falta para poder atingi-la (equação 3.9). É então possível calcular a massa aproximada de Acetato de Metilo presente no *offgas* calculando a massa necessária para obter 70% desta energia, assumindo uma conversão de 99,9% utilizando a equação 3.10. Analogamente, calcula-se a massa aproximada de Ácido Acético como sendo a massa necessária para 30% da energia em falta (equação 3.11).

$$E_{cd}^* = m_g * C_{pg} * (T_s - (T_e + \Delta T_m)) \quad (3.9)$$

$$m_{AcetMet} = \frac{\frac{0,7 * E_{cd} * MW_{AcetMet}}{1000 * \Delta H_{cAcetMet}^*}}{\%convers\tilde{a}o} \quad (3.10)$$

$$m_{AcAcet} = \frac{\frac{0,3 * E_{cd} * MW_{AcAcet}}{1000 * \Delta H_{cAcAcet}^*}}{\%convers\tilde{a}o} \quad (3.11)$$

No diagrama de blocos representado na figura 3.3 encontram-se resumidos os passos necessários para a aplicação do modelo do combustor catalítico.

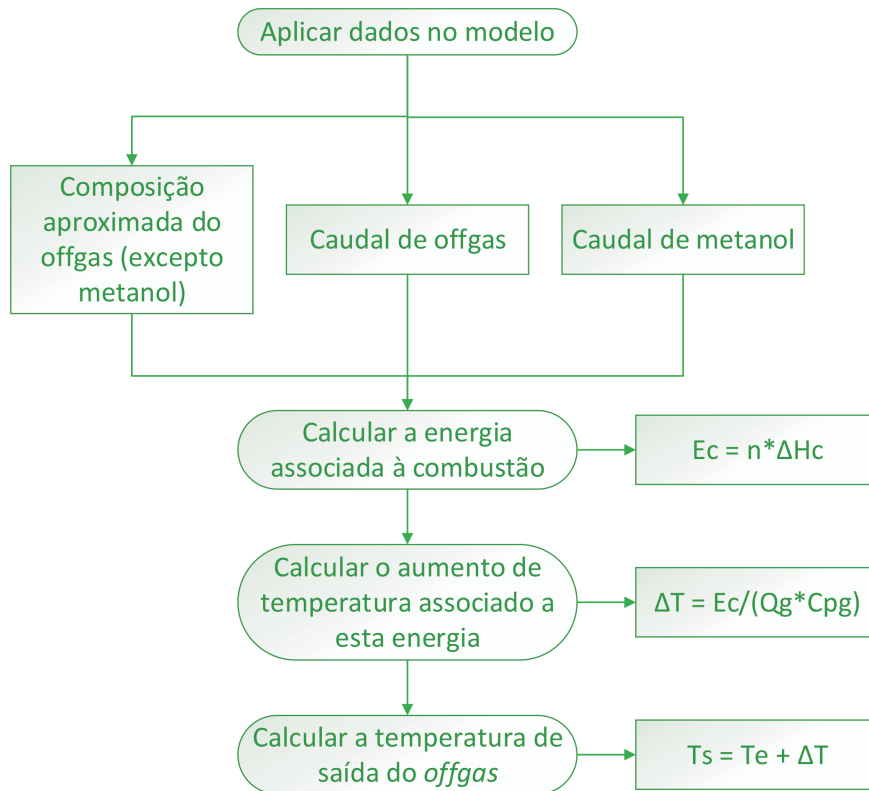


Figura 3.3: Descrição resumida dos passos necessários à aplicação do modelo de simulação do combustor catalítico

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Desenvolvimento do modelo termodinâmico

#### 4.1.1 Cálculo da temperatura à saída do HPCCU

A temperatura à saída do HPCCU pode ser calculada utilizando as equações 3.4 e 3.5 apresentadas anteriormente. Considerou-se que a combustão se dá à temperatura de entrada média do combustor catalítico, 300°C, e então os cálculos devem ser realizados para esta temperatura.

Para o cálculo da energia de combustão a 300°C são necessárias as entalpias de combustão a esta temperatura. Estes valores não se encontram tabelados, pelo que terão de ser calculados com base em valores existentes utilizando a equação 2.5. A tabela 4.1 contém as entalpias de combustão e calor específico para todos os compostos presentes no HPCCU de acordo com o projeto da fábrica, assim como o calor específico dos mesmos, a 25°C.

Os calores específicos à temperatura de combustão também não se encontram tabeladas, utilizou-se o software ASPEN PLUS® para obter estes valores. A tabela 4.2 contém estes valores, assim como os fatores  $C_{pr}Tr$  e  $C_{pc}T_c$ .

Com estes valores é possível aplicar a equação 2.5 para calcular a entalpia de combustão a 300°C. De lembrar que aos valores de  $\Delta H_c^*$  já foi retirada a entalpia de vaporização equivalente ao número de moles de água formadas. ( $\Delta H_{vap}^{água} = 25,30 \text{ kJ/mol}$  [44]). Os valores calculados encontram-se na tabela 4.3.

Tabela 4.1: Entalpias de combustão e calores específicos dos compostos presentes no HPCCU a 25°C [45–58]

Composto	$\Delta H_c$ a 25°C (kJ/mol)	$C_p$ a 25°C (kJ/mol K)
CO	-283	2,91E-02
Metanol	-763,68	4,40E-02
BrCH3	-787	4,24E-02
Metano	-890,75	3,57E-02
Ácido Acético	-925,68	6,37E-02
Acetato de Metilo	-1628,02	8,49E-02

Tabela 4.2: Calores específicos dos compostos presentes no HPCCU a 300°C e fatores  $C_{pr}T_r$  e  $C_{pc}T_c$

Composto	$C_p$ a 300°C (kJ/mol K)	$C_{pr}T_r$ (kJ/mol)	$C_{pc}T_c$ (kJ/mol)
CO	3,03E-02	8,69	9,02
Metanol	6,53E-02	13,12	19,46
BrCH3	6,11E-02	12,65	18,23
Metano	5,09E-02	10,64	15,18
Ácido Acético	1,03E-01	18,99	30,64
Acetato de Metilo	1,34E-01	25,32	40,09

Tabela 4.3: Entalpias de combustão dos compostos a 300°C

Composto	$\Delta H_c$ a 300°C (kJ/mol)	Moles de $H_2O$ formados	$\Delta H_c^*$ a 300°C (kJ/mol)
CO	-282,67	-	-282,67
Metanol	-757,34	2	-706,73
BrCH3	-781,43	1,5	-743,47
Metano	-886,21	2	-835,60
Ácido Acético	-914,03	2	-863,43
Acetato de Metilo	-1613,25	3	-1537,34

Para calcular a energia associada à combustão de cada composto precisamos de saber o número de moles queimados no HPCCU. O projeto da unidade assume uma conversão de 99.5% para o CO e uma conversão média dos COVs de 99.9%. A tabela 4.4 mostra a composição molar de projeto, assim como a energia libertada por cada composto.

Tabela 4.4: Número de moles à entrada do HPCCU e energia libertada pela combustão dos compostos

Composto	Número de moles	Energia libertada (kJ)	Contribuição energética em %
CO	38454,1	1,08E+07	28
Metanol	33061,8	2,33E+07	61
BrCH3	162,3	1,21E+05	≈ 0
Metano	-	-	-
Acético	1159,0	1,00E+06	3
Acetato de Metilo	1866,9	2,87E+06	8

O projeto da fábrica prevê a presença de quantidades vestigiais de metano à entrada do HPCCU, mas estas não são quantificadas, pelo que este composto não será considerado no modelo. O brometo de metilo está quantificado, mas a quantidade presente não tem efeito no balanço energético pois a % da contribuição energética é muito próxima de 0. Sendo assim, o modelo apenas considerará presentes à entrada do HPCCU os restantes compostos.

Somando a energia libertada por todos os compostos temos um total de  $3,81E + 07 \text{ kJ}$  libertados pela combustão. Pelas equações 3.3 e 3.4 sabemos que esta energia corresponde à variação total de entalpia no sistema.

O aumento de temperatura associado a esta combustão pode ser calculado através da equação 3.5. Para este cálculo utiliza-se o valor de massa de *offgas* previsto pelo projeto da fábrica ( $211611,4 \text{ kg/hr}$ ). O calor específico utilizado para o cálculo ( $1,128 \text{ kJ/kg K}$ ) é proveniente de um estudo interno realizado às condições de entrada do HPCCU.

O  $\Delta T$  calculado para estas condições é de  $150,9^\circ\text{C}$ . O projeto da fábrica prevê uma temperatura de saída do *offgas* ( $T_s$ ) de  $450^\circ\text{C}$  para uma temperatura de entrada ( $T_e$ ) de  $292^\circ\text{C}$ . Existe uma diferença entre os valores previstos pelo licenciador e os valores calculados pelo modelo. Esta diferença pode dever-se à  $T_e$  estimada pelo projeto, o projeto prevê uma queda de temperatura de  $8^\circ\text{C}$  entre a saída do segundo permutador e a entrada no HPCCU. Na realidade, a queda de temperatura observada é negligenciável e a  $T_e$  encontra-se sempre próxima dos  $300^\circ\text{C}$ . Nestas condições a diferença de temperatura entre o valor previsto e o calculado é inferior a  $1^\circ\text{C}$ . Na tabela 4.5 encontram-se representados os valores de  $T_s$  calculados e previstos, assim como a diferença entre os dois para ambos os casos.

Tabela 4.5: Diferença entre temperatura prevista e temperatura calculada pelo modelo termodinâmico (valores em  $^\circ\text{C}$ )

$T_e$ do offgas	$T_s$ prevista do offgas	$T_s$ calculada do offgas	Diferença
292	450	442,9	7,1
300	450	450,9	0,9

Utilizando o histórico de dados da IVP tentou-se verificar a capacidade que o modelo tem de calcular a temperatura de saída do *offgas*. Apenas foram considerados valores datados desde Agosto de 2018, desde esta data não existiram alterações à operação do reator que afetem o normal funcionamento do HPCCU.

Para estes cálculos utilizaram-se os valores dos caudais de *offgas* e Metanol e a composição mássica de Monóxido de Carbono medidos pelo sistema de controlo da fábrica, assumindo os caudais mássicos de Acetato de Metilo e Ácido Acético previstos no balanço mássico da fábrica (tabela 4.6). Utilizando estes valores está-se a considerar uma composição do gás mais correta do que se assumisse a composição de projeto.

Tabela 4.6: Valores de caudal mássico e molar de Ácido Acético e Acetato de Metilo assumidos no projeto da fábrica

Composto	Caudal mássico (kg/hr)	Caudal molar (mol/hr)
Acetato de Metilo	138,3	1867
Ácido Acético	69,6	1159

Após aplicados todos os cálculos obtêm-se os dados representados na figura 4.1. Os pontos em que o valor real se desvia do *setpoint* estipulado por paragem da fábrica ou *trip* pontual da fábrica ou unidade foram removidos. Pode-se observar que, para o período em que a temperatura real estava próxima dos 440°C existe uma diferença maior entre o valor real e o calculado do que para o restante período. A diferença média em percentagem entre o valor real e o calculado é de 3,44%, 0,91% e 0,71% para os 440°C, 400°C e 380°C de temperatura medida, respetivamente.

Acredita-se que este desvio se deva a mudanças na composição do *offgas* que dá chegada ao HPCCU, como estas variações não são consideradas existe um erro inerente ao cálculo.

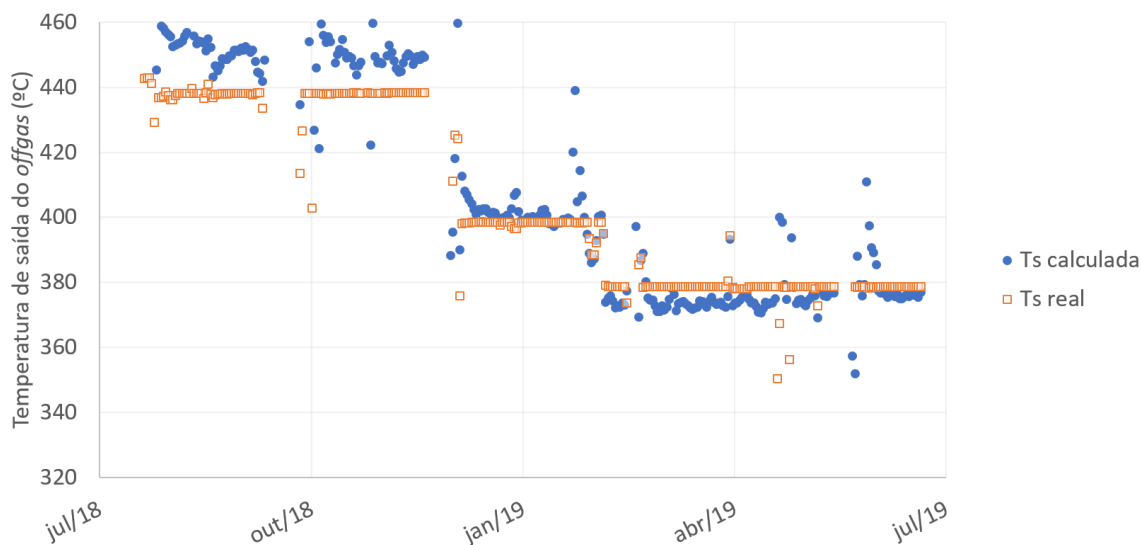


Figura 4.1: Temperaturas medidas e calculadas para a saída do offgas entre Agosto de 2018 e Julho de 2019

Na figura 4.2 arredondaram-se as medições de temperatura à dezena mais próximas e para cada data calculou-se a diferença entre a temperatura real de saída do *offgas* e a calculada pelo modelo. Escolheram-se apenas os períodos onde houve pelo menos uma semana continua de medições estáveis de forma a retirar o máximo de *outliers* possíveis e, além disso, também não foram consideradas as medições realizadas durante a paragem da fábrica ou *trip* pontual.

Algumas das alterações realizadas ao processo de fabrico coincidem com a descida

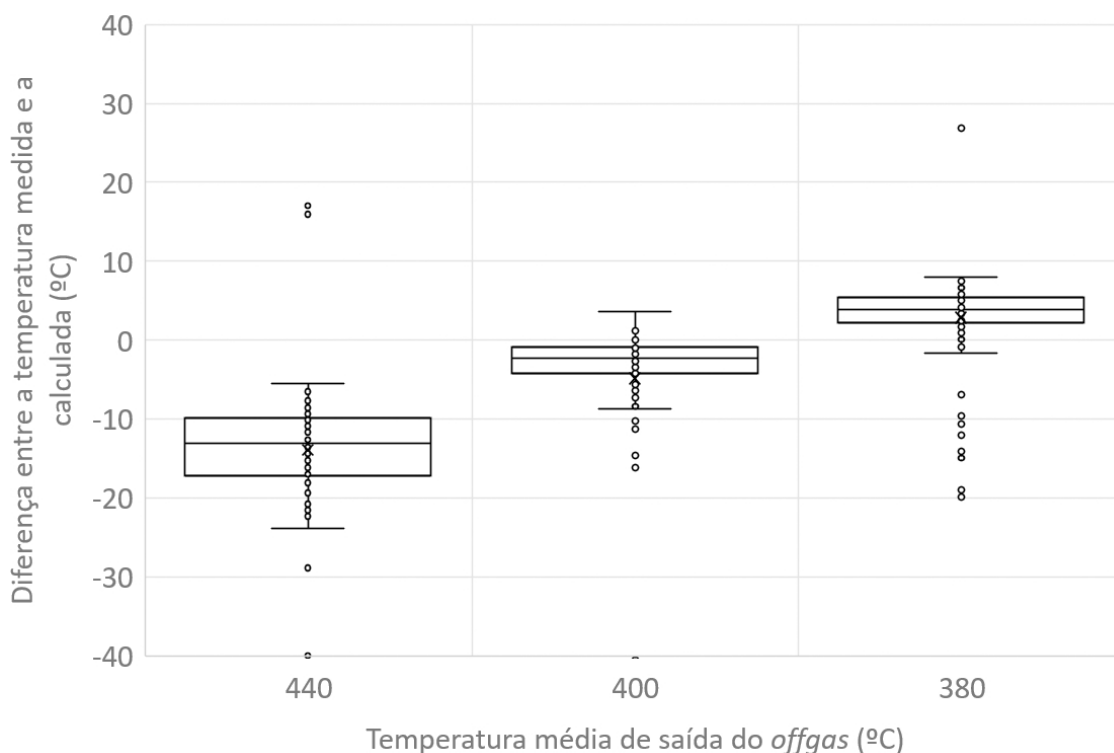


Figura 4.2: Diferença entre a temperatura de *offgas* medida e a calculada pelo modelo termodinâmico

da temperatura de saída do *offgas* para os 380°C. Acredita-se que estas alterações tenham afetado a quantidade de hidrocarbonetos perdidos por queima no reator e, subsequentemente, a composição do *offgas*. Além disso, acredita-se também que estas alterações ajudaram a estabilizar a reação, reduzindo a variabilidade da composição. Estas alterações levam a um estreitamento dos quartis no *box-plot*, existe uma menor variação dos dados, o que se traduz numa maior precisão do modelo.

De forma a aumentar a exatidão, ou seja, chegar a valores mais próximos do real, é necessário conhecer a composição à entrada do HPCCU, o que não é possível com os meios atualmente disponíveis na fábrica. Foram requisitadas análises ao gás em vários pontos do tratamento de gases da fábrica para que futuramente possa ser realizada uma nova validação deste modelo.

Apesar deste modelo já apresentar resultados próximos dos reais para as condições atuais de funcionamento isto não se verifica para toda a gama estudada, pelo que se devem testar outras hipóteses.

### 4.1.2 Correlação entre a temperatura do *offgas* e a produção de eletricidade no expensor

A potência gerada no expensor depende não linearmente de quatro variáveis, a pressão e temperatura do *offgas* à entrada, o caudal mássico de *offgas* e a abertura das guias de entrada de gás. A potência esperada para cada conjunto de variáveis pode ser consultada nas curvas de potência que acompanham o manual de utilização do expensor. Um exemplo do tipo de curvas obtidas encontra-se no anexo A.

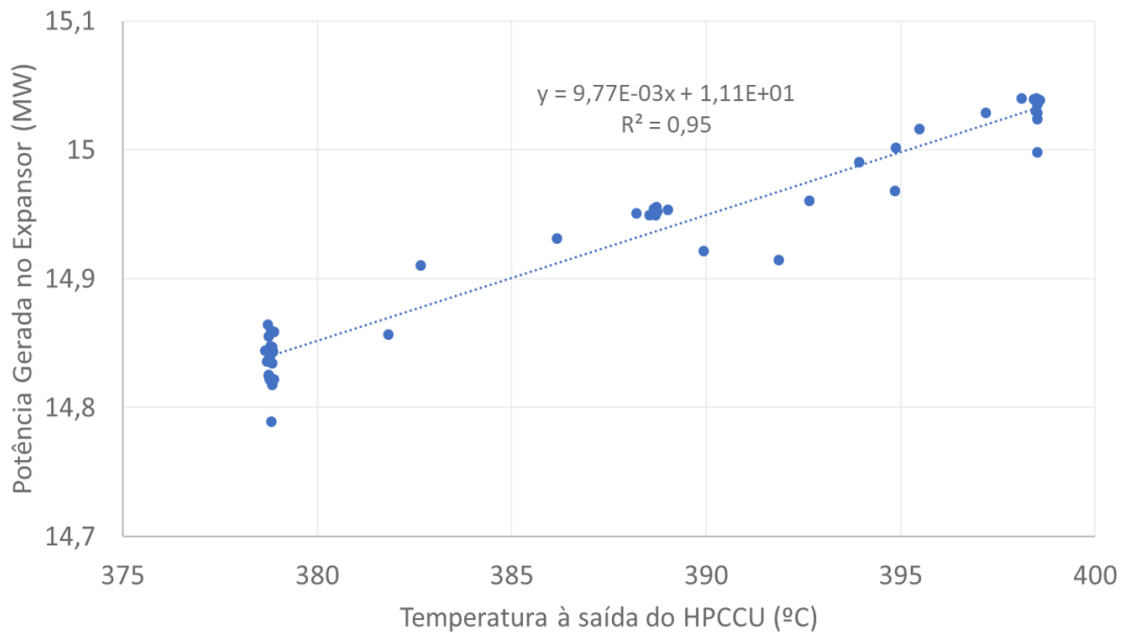
Assume-se que o caudal, temperatura e pressão de *offgas* não sofrem alterações entre a saída do HPCCU e a entrada do expensor. Apesar desta aproximação ser bastante fiável para os valores de pressão e temperatura o mesmo não acontece para o caudal de gás. Parte do *offgas* que sai do HPCCU é desviado para o sistema de gás inerte da fábrica, mas esta linha não tem caudalímetro. O balanço de massa prevê um desvio de cerca de 30 *ton/hr*, o que teria um efeito notável na potência gerada. No entanto, as curvas de potência indicam valores correspondentes ao caudal medido à saída do HPCCU. O erro associado à medição do caudalímetro é na ordem da décima da tonelada por hora, não é expectável que este desvio seja associado a um erro normal de medição. Como os instrumentos de medição do expensor apontam para que o caudal medido seja o real este continuará a ser utilizado.

Assume-se que a pressão e o caudal de *offgas* são constantes e se situam no valor médio observado no período entre Março e Julho de 2019, o que corresponde ao período após a ultima grande modificação ao processo.

Os ficheiros técnicos disponibilizados pelo licenciador do expensor preveem que as guias de entrada de gás funcionem em controlo automático, de forma a maximizar o rendimento energético do expensor. No entanto, as guias ainda se encontram em controlo manual. Assim, não é possível confirmar que as previsões de desempenho realizadas pelo licenciador estão corretas.

Assim, a potência gerada seria apenas dependente da temperatura de entrada do *offgas* no expensor. Realizou-se um teste em que se alterou a temperatura de saída do *offgas* no HPCCU, mantendo as outras variáveis estáveis, e observou-se o efeito na potência gerada no expensor. Na figura 4.3 é possível observar que com o aumento gradual da temperatura do *offgas* houve também um aumento da energia gerada. Não existindo ferramentas para calcular a correlação de outra forma utilizou-se a regressão linear realizada dos dados recolhidos neste teste.

Apesar desta aproximação parecer correta para o intervalo estudado (o coeficiente de determinação é de 90%) não é possível garantir que o mesmo acontecerá para diferentes valores de temperatura de *offgas* ou quando existe uma alteração de algum dos outros



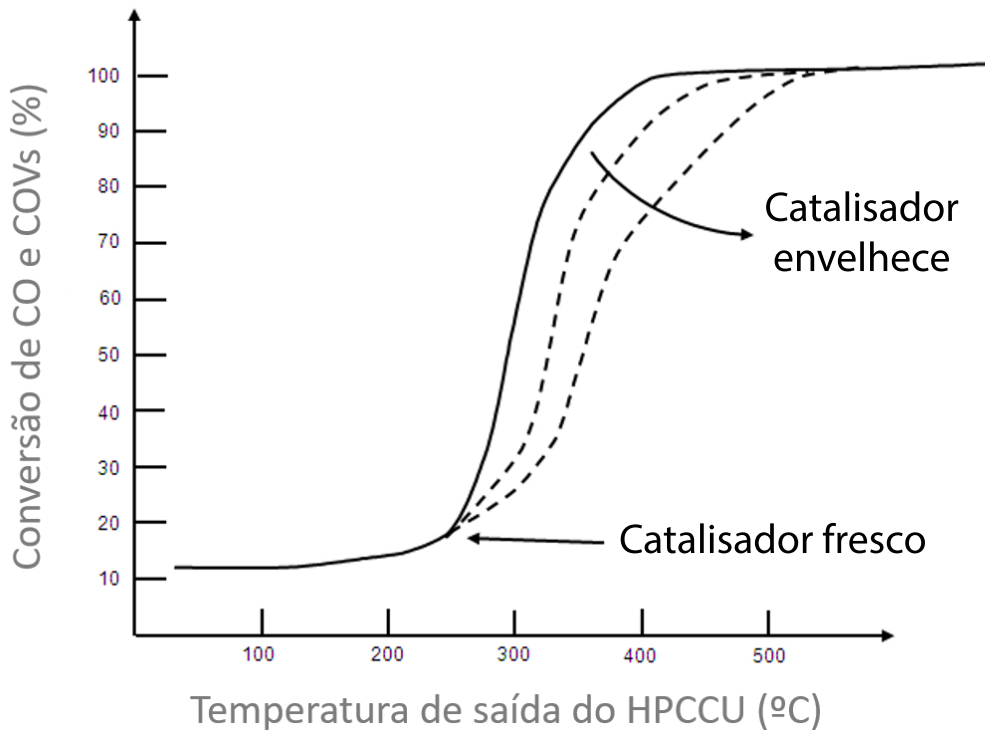


Figura 4.4: Efeito da temperatura de saída do *offgas* na conversão de CO e COV's (dados disponibilizados pelo fornecedor do catalisador)

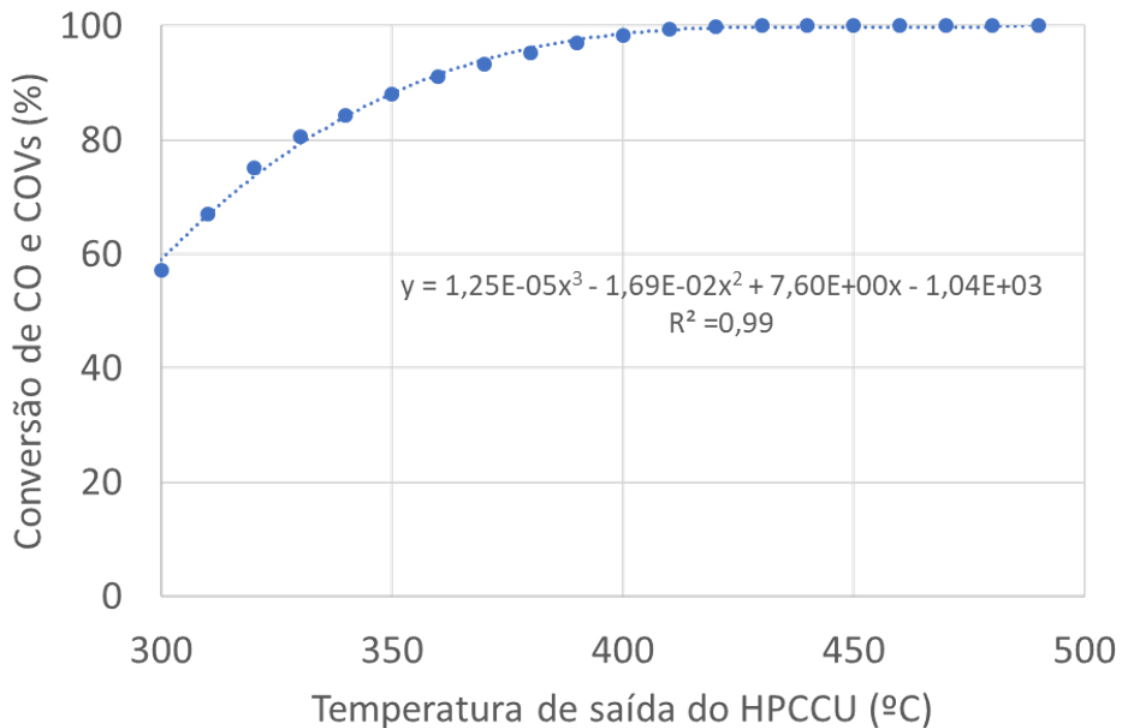


Figura 4.5: Aproximação gráfica aos dados do licenciador sobre o efeito da temperatura de saída do *offgas* na conversão de CO e COV's

Tabela 4.7: Efeito da temperatura à saída do HPCCU na conversão de CO e COVs

Temperatura de saída do offgas (°C)	% de conversão CO e COVs
300	58,99
320	73,51
340	84,14
360	91,46
380	96,09
400	98,63
420	99,67
440	99,82

da fábrica.

#### 4.1.4 Temperatura mínima a que se garantem os limites de emissões

Sabendo a relação entre a temperatura de saída no HPCCU e a conversão é possível determinar a temperatura mínima a que os limites de emissões são cumpridos. Para determinar a massa à saída devemos primeiramente definir qual a massa à entrada do HPCCU.

Para o CO utiliza-se o maior valor medido durante o período entre Agosto de 2018 e Julho de 2019, este valor é considerado o pior cenário pelo que cumprindo as emissões para este caso será seguro assumir que estas serão cumpridas para qualquer período de emissão. Para os COVs utilizam-se os valores do balanço de massa da fábrica.

O maior valor de caudal de CO foi medido no dia 5 de Outubro de 2018, 3430 kg/hr. O total de COVs, de acordo com o balanço de massa, é de 207,9 kg/hr.

Os limites de medições são indicados em  $mg/Nm^3$  enquanto que a medição do caudal de gás é dada em  $ton/hr$ , sendo necessário uma conversão de unidades para que seja possível a comparação dos valores. Escolheu-se converter a medição de caudal gasoso para  $Nm^3/hr$ , para tal utilizou-se o valor médio de densidade do gás proveniente de 4 análises realizadas por uma entidade externa. O valor médio é de  $1,251 \pm 0,003 Kg/Nm^3$  para a temperatura de 380°C. Para as condições de projeto tem-se um caudal de gás de  $147685,3 Nm^3/hr$ , equivalente a um caudal mássico no ponto de emissão de  $184754,3 Kg/hr$ . As emissões de CO são medidas em  $ppm$  e podem ser convertidas para  $mg$  com a equação 4.1.

$$m_{CO} = ppm_{CO} * m_g \quad (4.1)$$

Como referido na tabela 1.1 os limites de emissões tanto para o CO como para os orgânicos não metânicos são de  $110 mg/Nm^3$ . Para atingir estas emissões é necessária uma

conversão mínima de 99,53% para o CO e de 92,19% para os COVs. Caso se considere o limite de emissão para compostos orgânicos metânicos,  $200 \text{ mg/Nm}^3$ , a conversão mínima de COVs passa a 85,79%.

Pela equação do gráfico 4.5 é possível saber a temperatura a que se atingem estas conversões. A esta temperatura mínima adicionam-se  $10^\circ\text{C}$ , um valor algo superior ao erro indicado para o medidor à saída do combustor catalítico, que é de  $2^\circ\text{C}$ . Este acréscimo é dado para que não se opere perto da conversão limite e também para que em caso de abaixamento súbito da temperatura haja tempo de resposta suficiente para que não se ultrapasse a temperatura mínima de conversão.

A tabela 4.8 apresenta as temperaturas mínimas necessárias e as temperaturas mínimas de operação. As temperaturas mínimas foram arredondadas por excesso à unidade.

Tabela 4.8: Percentagens mínimas de conversão para os compostos emitidos e temperaturas mínimas associadas

	Limite de emissões ( $\text{mg/Nm}^3$ )	Percentagem mínima de conversão	Temperatura mínima para a conversão ( $^\circ\text{C}$ )	Temperatura mínima de operação ( $^\circ\text{C}$ )
CO	110	99,53%	416	426
Orgânicos não metânicos	110	92,19%	363	373
Orgânicos metânicos	200	85,79%	344	354

Assim, a temperatura mínima de operação deveria ser de  $426^\circ\text{C}$ , mas como a conversão apontada pelo licenciador não parece estar correta para o CO assume-se a segunda maior temperatura. A temperatura mínima de operação do HPCCU é então a de  $373^\circ\text{C}$ .

De forma a validar este valor é necessária uma medição das emissões a esta temperatura para garantir que os limites estão a ser cumpridos. Esta medição não foi realizada até ao final deste estudo, pelo que não é possível garantir a conversão esperada. A temperatura mais próxima a que existem medições é a de  $380^\circ\text{C}$ , na qual todos os parâmetros estavam dentro do limite legal.

## 4.2 Adaptação ao modelo termodinâmico semi-empírico

O modelo termodinâmico não conseguiu atingir todos os objetivos estabelecidos, pelo que não pode ser utilizado para a otimização do HPCCU. Passou-se à criação de um modelo termodinâmico semi-empírico que tem como base o modelo anterior, sendo feitas alterações as considerações do mesmo com base no histórico de dados da fábrica para que se atinja um resultado mais próximo do real.

O procedimento normal de construção do modelo assume que existem pontos em que é necessária uma alteração das considerações tomadas ou das variáveis estudadas, no entanto nem todas estas mudanças estão documentadas neste trabalho. Apenas estarão descritas alterações consideradas relevantes para a versão final do modelo.

#### 4.2.1 Cálculo do caudal de gás à entrada do HPCCU

Este cálculo utiliza a temperatura real de saída do *offgas* retirada do sistema de controlo da fábrica.

Os valores médios diários da soma de COVs para o período entre Agosto de 2018 e Julho de 2019, obtidos aplicando as equações 3.10 e 3.11, encontram-se representados na figura 4.6.

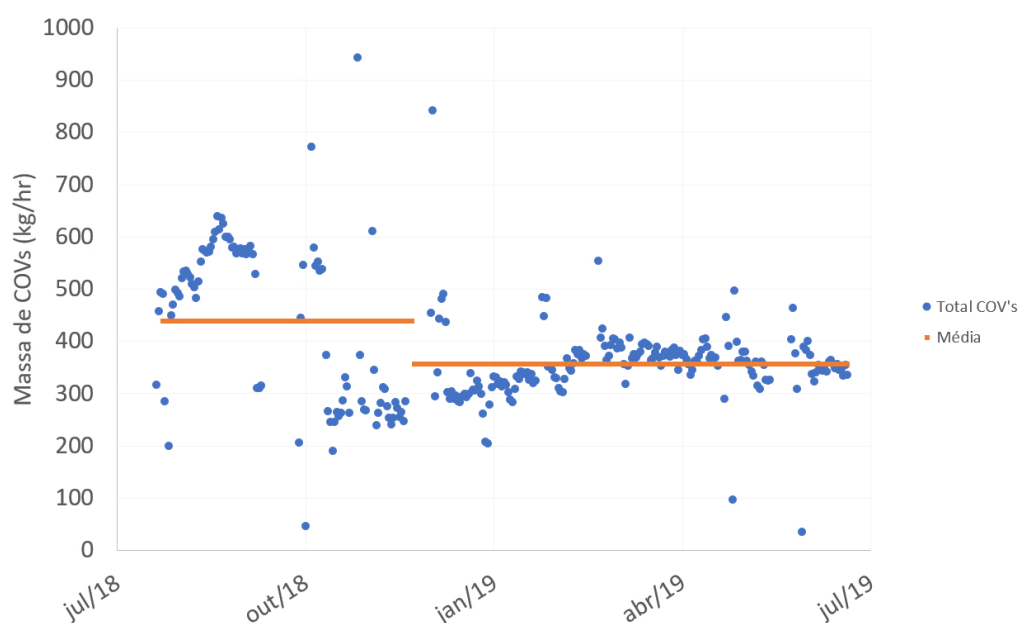


Figura 4.6: Caudal mássico médio diário de COVs para o período entre Agosto de 2018 e Julho de 2019 e caudal médio para os períodos entre Julho de 2018 e Dezembro de 2018 e Janeiro de 2019 e Julho de 2019

Pode-se observar que houve uma diminuição no caudal médio de COVs no início de 2019. Este aumento coincide com uma alteração ao funcionamento do reator, alterou-se a velocidade de rotação do agitador, o que terá influenciado a composição do gás que segue para os *overheads* do mesmo. Atualmente o caudal de COVs encontra-se relativamente estável, variando tipicamente entre os 300 e os 400 *kg/hr*.

#### 4.2.2 Efeito das impurezas da matéria-prima na composição do *offgas*

Tanto o Ácido Acético como o para-Xileno utilizados como matéria-prima na reação contêm impurezas que podem seguir para os *overheads* e poderão potencialmente afetar o balanço energético no HPCCU. Dados provenientes de outras instalações da Indorama

indicam que muitos dos contaminantes normalmente encontrados nas matérias-primas existem em quantidades vestigiais à entrada do HPCCU.

Analisando os certificados de análise de matéria-prima é possível fazer a média da composição do Ácido Acético e do Para-Xileno utilizados na reação. Esta média foi feita para as matérias-primas utilizadas no mesmo período que nos cálculos anteriores, entre Agosto de 2018 e Julho de 2019. O valor médio da concentração de cada impureza assim como a massa que estas representam na massa reacional estão representados nas tabelas 4.9 e 4.10 para o Ácido Acético e para-Xileno, respetivamente.

Tabela 4.9: Impurezas presentes no Ácido Acético em percentagem e em massa

<b>Impureza</b>	<b>Concentração</b>	<b>Massa presente no reator (kg/hr)</b>
Ácido fórmico	0,0060% p/p	44,48
Aldeídos	0,0030% p/p	22,24
Sulfatos	1 ppm	0,74
Cloro	1 ppm	0,74
Metais pesados	0,5 ppm	0,37
Ferro	0,1 ppm	0,07

Tabela 4.10: Impurezas presentes no para-Xileno em percentagem e em massa

<b>Impureza</b>	<b>Concentração</b>	<b>Massa presente no reator (kg/hr)</b>
M-Xileno	0,095% p/p	50,42
O-Xileno	0,054% p/p	28,93
Etilbenzeno	0,040% p/p	21,15
Não aromáticos	0,010% p/p	5,31
Tolueno	10 ppm	0,53
Enxofre	0,05 ppm	0,003

Os dados das fábricas da Indorama apontam para um valor máximo de impurezas nos *overheads* de 20 ppm. Para o cálculo assume-se que todas as impurezas passam para a fase gasosa e dão entrada no HPCCU na sua totalidade ou até atingirem os 20 ppm. Para o caudal típico de 210552 kg/hr isto equivale a 4,21 kg/hr. A massa de cada impureza que segue para o tratamento de gases encontra-se representada na tabela 4.11.

#### 4.2.3 Cálculo da temperatura de saída do *offgas* em função do caudal de metanol e alterações na composição

As bases do balanço energético são idênticas às do modelo termodinâmico e estão descritas no capítulo anterior. O modelo termodinâmico difere no facto da composição do gás não ser considerada constante.

Tabela 4.11: Impurezas que seguem para o tratamento de gases

Composto	Massa presente no HPCCU (kg/hr)
M-Xileno	4,21
O-Xileno	
Ácido Fórmico	
Aldeídos	
Etilbenzeno	
Sulfatos	0,74
Cloro	
Tolueno	0,53
Metais pesados	0,37
Ferro	0,07
Enxofre	0,003
Não aromáticos	0,001

Estudaram-se duas possibilidades, uma em que as impurezas são todas removidas pelo *scrubber* e pelo separador gás-líquido antes da secção de tratamento de gases e não dão entrada no HPCCU e outra em que as impurezas passam na sua totalidade para o combustor. A hipótese que se aproximar mais do valor real será considerada a mais correta.

#### 4.2.3.1 Hipótese 1: As impurezas são completamente removidas do *offgas*

Neste caso assume-se que os sistemas de purificação do *offgas* têm uma eficiência de 100% na separação das impurezas provenientes das matérias-primas. O *offgas* é composto apenas pelos compostos produzidos no decorrer da reação e para o balanço energético apenas serão considerados o CO, Metanol, Ácido Acético e Acetato de Metilo presentes no HPCCU.

As massas de Ácido Acético e Acetato de Metilo presentes no combustor catalítico não são medidas, pelo que se tentará utilizar um valor o mais próximo possível do real. Para tal, utiliza-se o caudal mássico médio mensal calculado a partir das massas aproximadas destes compostos para o mês anterior ao que se quer calcular, caso não tenham havido alterações significativas ao processo nesse período, ou do período estável mais próximo da data a que se quer utilizar o modelo.

Ao conjunto de dados estudados já haviam sido retirados os pontos de paragem da fábrica e de comportamento instável da reação ou do sistema de controlo, pelo que se utilizou sempre a média da composição do mês anterior. Para o primeiro mês, Agosto de 2018, utilizou-se a média do primeiro mês. Esta informação encontra-se representada na tabela 4.12.

Tabela 4.12: Caudal mássico médio mensal de Acetato de Metilo e Ácido Acético para o período estudado

Mês	Massa média de Acetato de Metilo (kg/hr)	Massa média de Ácido Acético (kg/hr)
Ago/2018	16,09	10,78
Set/2018	37,50	25,12
Out/2018	72,15	48,33
Nov/2018	44,75	29,98
Dez/2018	62,17	41,65
Jan/2019	93,32	62,52
Fev/2019	106,83	71,56
Mar/2019	144,05	96,50
Abr/2019	150,72	100,97
Mai/2019	143,18	95,92
Jun/2019	115,12	77,12
Jul/2019	137,57	92,16

Esta aproximação tem um ponto fraco, o modelo não consegue reagir corretamente a alterações repentinas na composição do *offgas* que ocorrem naturalmente durante a reação. Estas flutuações na composição são difíceis de estimar, sendo apenas possível a sua medição utilizando técnicas de análise quantitativas, como por exemplo a cromatografia. Mesmo reduzindo a média da composição para uma média semanal ou diária o problema persiste, pelo que se manteve a média mensal de forma a simplificar os cálculos e facilitar a interpretação do modelo. No futuro, caso sejam instalados instrumentos que permitam a medição da composição dos gases, o modelo deve ser atualizado para que utilize sempre a composição mais recente, de forma a evitar discrepâncias com a condição atual da reação.

Aplicando estes valores no balanço energético é possível calcular a temperatura de saída do *offgas* e compará-la com o valor de temperatura de saída medido pelo sistema de controlo. Os gráficos 4.7 e 4.8 contêm a representação da temperatura real e calculada para o período estudado e o *box plot* que mostra a distribuição da diferença entre a temperatura real e calculada para cada temperatura (aproximada à dezena).

Como é possível observar, esta hipótese apresenta resultados mais próximos do real quando a temperatura real está próxima dos 440°C. Além disso, apresenta resultados algo próximos do real no restante período testado. Apesar de ser menos exato no período mais recente de funcionamento o modelo é mais preciso, como é possível verificar analisando o *boxplot*. O valor médio da diferença das temperaturas nunca é superior aos 10°C positivos, enquanto que no modelo termodinâmico variava entre os -14°C e os 4°C. Com uma medição precisa da composição, mesmo que pontual, é possível que este modelo se

## 4.2. ADAPTAÇÃO AO MODELO TERMODINÂMICO SEMI-EMPÍRICO

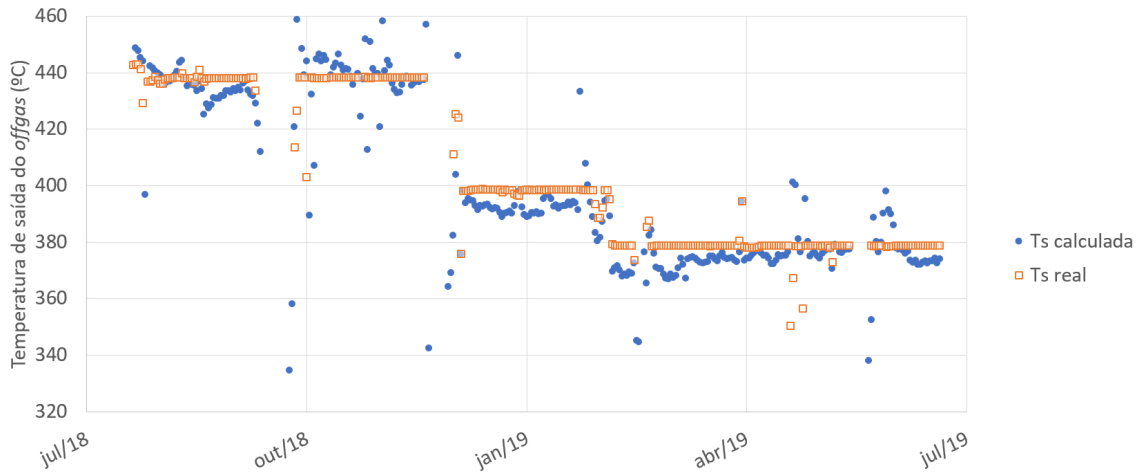


Figura 4.7: Temperaturas medidas e calculadas para a saída do *offgas* entre Agosto de 2018 e Julho de 2019 segundo a Hipótese 1

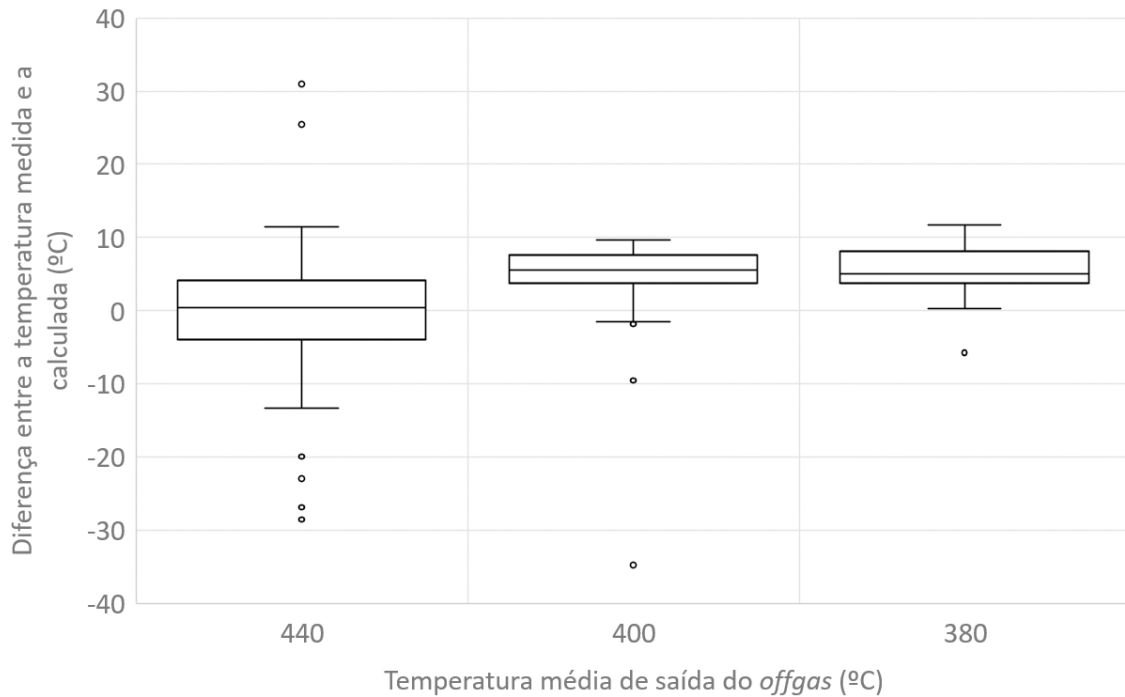


Figura 4.8: Diferença entre a temperatura de *offgas* medida e a calculada pelo modelo termodinâmico semi-empírico segundo a Hipótese 1

aproxime ainda mais da realidade.

### 4.2.3.2 Hipótese 2: As impurezas dão entrada no tratamento de gases

Nesta hipótese todas as impurezas que chegam aos *overheads* do reator seguem para o HPCCU, nas quantidades indicadas na tabela 4.1.1. Algumas das impurezas são compostos orgânicos capazes de ser convertidos no combustor catalítico, pelo que terão impacto no balanço energético.

Os aldeídos são convertíveis pelo HPCCU, mas as análises realizadas para certificação da matéria-prima não especificam quais os aldeídos presentes, pelo que estes não serão considerados. Para os restantes compostos convertíveis passou-se ao cálculo das suas entalpias de combustão a 300°C.

Os valores para a entalpia de combustão às condições padrão assim como o calor específico a pressão constante para os compostos que são convertíveis foram recolhidos da bibliografia e estão resumidos na tabela 4.13.

Tabela 4.13: Entalpias de combustão e calores específicos das impurezas presentes no HPCCU às condições padrão [49, 59–74]

Composto	$\Delta H_c$ a 25°C (kJ/mol)	$C_p$ a 25°C (kJ/mol K)
Etilbenzeno	-4567	0,188
M-Xileno	-4562,2	0,182
O-Xileno	-4547,6	0,132
Tolueno	-3918,5	0,105
Ácido Fórmico	-254,2	0,098

De seguida calculou-se o valor da entalpia de combustão à temperatura de entrada do HPCCU, seguindo o mesmo método aplicado anteriormente para os compostos presentes no *offgas*. Utilizou-se o software ASPEN PLUS® para obter o calor específico a pressão constante e calcularam-se os fatores  $C_{pr}T_r$  e  $C_{pc}T_c$  (Tabela 4.14). Aplicou-se então a equação 2.5 para calcular a entalpia de combustão das impurezas a 300°C.

Tabela 4.14: Calores específicos das impurezas no HPCCU a 300°C e fatores  $C_{pr}T_r$  e  $C_{pc}T_c$

Composto	$C_p$ a 300°C (kJ/mol k)	$C_{pr}T_r$ (kJ/mol)	$C_{pc}T_c$ (kJ/mol)
Etilbenzeno	0,229	55,94	131,23
M-Xileno	0,225	54,12	128,87
O-Xileno	0,227	39,47	130,28
Tolueno	0,189	31,22	108,45
Ácido Fórmico	0,068	29,39	38,99

Tal como nos compostos anteriores, obtêm-se duas entalpias de combustão,  $\Delta H_c$  e  $\Delta H_c^*$ , sendo que à segunda foi retirada a entalpia de vaporização da água equivalente ao número de moles de água formados na combustão. Estes resultados estão representados na tabela 4.15.

Com os valores de entalpia é possível calcular a contribuição energética de cada composto. A conversão das impurezas não está documentada, por isso assume-se que será a mesma esperada para os restantes hidrocarbonetos. Sendo assim, a energia libertada na combustão das impurezas irá depender unicamente da temperatura de saída do *offgas*,

Tabela 4.15: Entalpias de combustão das impurezas a 300°C

Composto	$\Delta H_c$ a 300°C (kJ/mol)	Moles de $H_2O$ formados	$\Delta H_c^*$ a 300°C (kJ/mol)
Etilbenzeno	-4491,72	4	-4390,50
M-Xileno	-4487,44	4	-4386,23
O-Xileno	-4456,79	4	-4355,57
Tolueno	-3841,27	3,5	-3752,70
Ácido Fórmico	-244,60	1	-219,29

pois o caudal mássico de impurezas é considerado constante.

O caudal total de impurezas é bastante baixo, inferior a 20 kg/hr, consequentemente a energia libertada pela conversão destes compostos também é muito baixa. Esta energia é, para a maior parte do período, 100 vezes inferior à energia libertada pela conversão do Metanol e CO. Assim, apesar de haver um aumento na temperatura calculada o modelo ainda não consegue prever corretamente os valores reais. Os gráficos 4.9 e 4.10 representam as temperaturas reais e calculadas para o período de Agosto de 2018 a Julho de 2019 e o *boxplot* que mostra a distribuição da diferença entre a temperatura real e calculada para cada temperatura (aproximada à dezena).

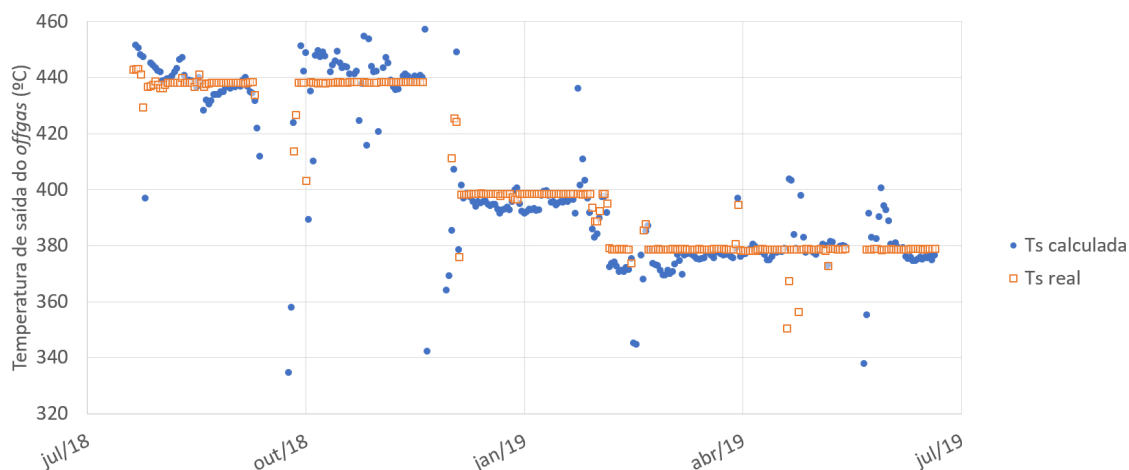


Figura 4.9: Temperaturas medidas e calculadas para a saída do *offgas* entre Agosto de 2018 e Julho de 2019 segundo a Hipótese 2

Como seria de esperar, os resultados obtidos são bastante semelhantes aos da hipótese anterior. Analisando o *boxplot* as temperaturas calculadas parecem estar mais próximas da real do que na hipótese 1, pelo que parece que esta hipótese se aproxima mais da realidade.

Após testadas ambas as hipóteses tentou-se melhorar os resultados obtidos. Para isso passou-se a uma análise das variáveis consideradas, de forma a tentar descobrir e

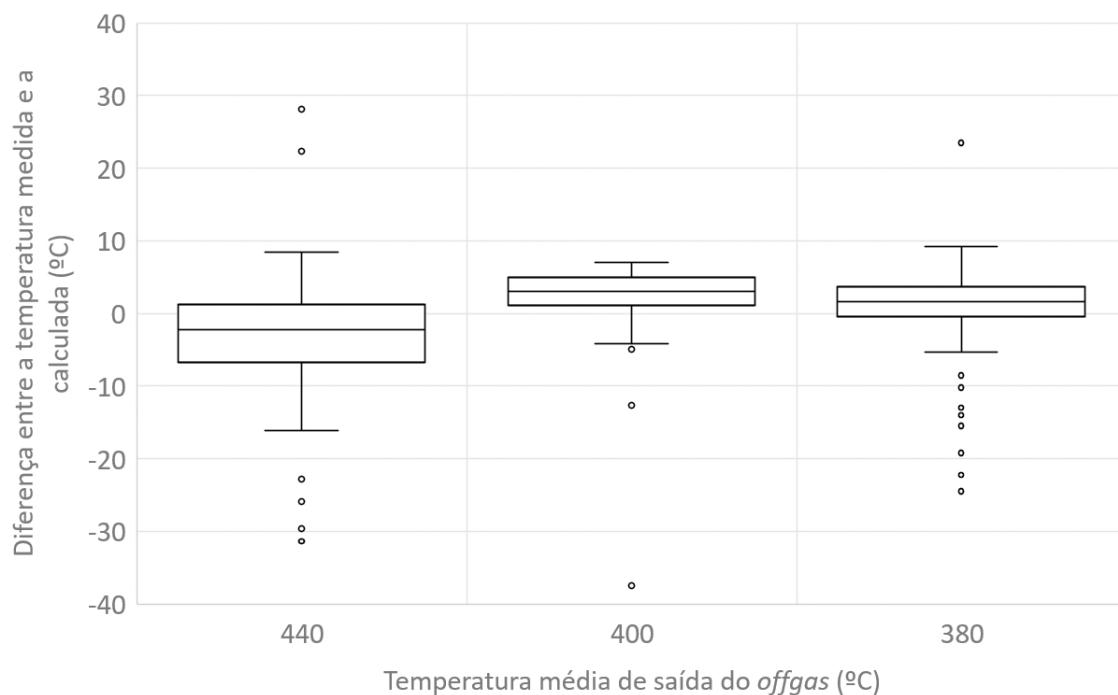


Figura 4.10: Diferença entre a temperatura de *offgas* medida e a calculada pelo modelo termodinâmico semi-empírico segundo a Hipótese 2

remover possíveis fontes de erro.

#### 4.2.4 Verificação das variáveis estudadas

A primeira fase da verificação passou pela leitura do projeto da fábrica, neste estão descritos os valores esperados para cada variável dentro do funcionamento normal da instalação. Com esta análise é possível perceber se alguma variável utilizada no modelo está fora dos parâmetros normais por erro de processo ou se poderá estar a ser medida de forma incorreta pelo sistema de controlo.

Algumas variáveis, como o caudal de metanol ou a temperatura de saída do HPCCU, são controladas pelos operadores, então é expectável que estas apresentem valores diferentes dos projetados. No entanto, existe uma variável não controlada que mostra um comportamento diferente do esperado de forma consistente, o caudal de *offgas*.

Tanto os dados do projeto da fábrica como as medições de outras fábricas do grupo Indorama indicam que o valor de caudal de *offgas* medido na fábrica está abaixo do normal. Para tentar chegar à causa-raiz utilizou-se o método dos 5 porquês:

Problema: O caudal de *offgas* medido pelo sistema de controlo está errado.

Porquê 1: O expensor de gases indica um caudal equivalente ao esperado

Porquê 2: A potência gerada equivale a um caudal superior

Porquê 3: O valor real do caudal é superior ao medido

Porquê 4: O caudalímetro mede valores constantemente inferiores aos equivalentes à potência gerada

Porquê 5, causa-raiz: O caudalímetro a montante do HPCCU não está calibrado corretamente

A fábrica não apresenta sinais de falta de caudal de *offgas* nas tubagens. O expansor tem apresentado uma potência gerada normal, coincidente com o caudal de gás esperado, e o sistema de gás inerte não apresenta qualquer sinal de avaria ou danos causados por caudal anormal de gás. A causa-raiz deve estar ligada ao caudalímetro à entrada do HPCCU.

### 4.2.4.1 Verificação do caudalímetro a montante do combustor catalítico

Caso exista um erro no valor medido pelo caudalímetro, todo o modelo terá um erro associado, pelo que é necessário verificar o correto funcionamento do mesmo antes de realizar outras alterações ao modelo.

A primeira possibilidade que se estudou foi a da existência de um erro na translação do valor medido no caudalímetro para o sistema de controlo. Por vezes nesta translação pode existir uma conversão inadequada da informação, resultando num valor diferente do medido pelo controlador. Ao verificar-se tanto o histórico de dados do sistema de controlo como os valores típicos medidos no controlador não foi possível encontrar um erro, pelo que se descartou esta possibilidade.

De seguida verificou-se a possibilidade de o erro ser intrínseco ao controlador, o erro poderia estar na conversão do sinal elétrico medido no controlador num valor de caudal gasoso.

O caudalímetro utilizado é um tubo de Pitot, este instrumento mede a diferença entre a pressão dinâmica e a pressão estática do fluido e de seguida aplica o princípio de Bernouli para calcular o caudal de fluido. O controlador tem uma membrana fina e flexível que sofre deformações quando lhe é aplicada um diferencial de pressão. Esta deformação é traduzida num sinal eletrónico que é posteriormente convertido num valor de caudal mássico. Para tal o controlador é parametrizado com os valores de densidade do fluido e diâmetro da tubagem.

Um dos erros possíveis está na parametrização do controlador, se esta não estiver correta o controlador nunca devolverá o caudal real. Não foi possível verificar os parâmetros que o controlador utiliza para a conversão em caudal mássico, não sendo então possível concluir se este está corretamente calibrado.

Deve então utilizar-se uma aproximação ao caudal real de gás, utilizando como base o balanço mássico da fábrica. Assume-se que o caudal de ar que segue para os *overheads* corresponde a 83,5% do ar que dá entrada no reator. O caudal de ar no reator não é medido diretamente, mas pode utilizar-se a diferença entre o caudal de ar à saída do compressor e o caudal de ar no primeiro cristalizador da oxidação para obter este valor. O caudal aproximado de *offgas* no combustor catalítico é então dado pela equação 4.2.

$$Q_{og} = 0,835 * (Q_{gc} - Q_{gcr}) \quad (4.2)$$

Os valores de caudal de *offgas* obtidos com esta aproximação correspondem aos esperados pelo balanço de massa e ao caudal equivalente à potência gerada no expensor para todo o período estudado.

#### 4.2.5 Testes ao modelo utilizando o caudal aproximado de *offgas*

Testaram-se novamente as hipóteses 1 e 2, sendo a única mudança às mesmas a utilização do caudal aproximado com base no balanço mássico. O modelo termodinâmico também foi testado com o novo caudal pois também utilizava para o seu cálculo o caudal medido pelo sistema de controlo da fábrica.

Aplicando o caudal aproximado no modelo termodinâmico (gráfico 4.11) nota-se que os resultados calculados se afastam do real. Isto era esperado, visto que apenas se alterou o caudal sem ajustar a composição do gás. Assim, aumenta a massa que tem de ser aquecida sem se aumentar a energia libertada para o sistema. Como se considera o caudal aproximado os parâmetros considerados neste ajuste estão mais próximos da realidade.

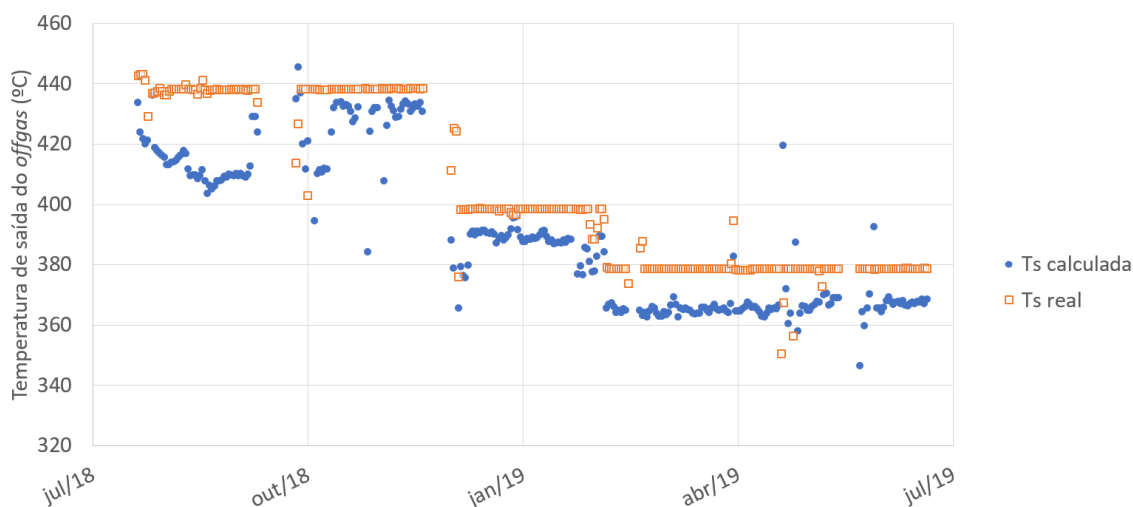


Figura 4.11: Temperaturas medidas e calculadas para a saída do *offgas* utilizando o modelo termodinâmico após ajuste do caudal

## 4.2. ADAPTAÇÃO AO MODELO TERMODINÂMICO SEMI-EMPÍRICO

A alteração de caudal nas hipóteses 1 e 2 leva também a uma alteração da composição do *offgas* (equações 3.9, 3.10 e 3.11). Utiliza-se novamente a média da composição do mês anterior como composição do mês estudado, estando estes valores representados na tabela 4.16. Esta aproximação sofre do mesmo defeito que a anterior, o modelo não tem resposta a alterações súbitas na composição do gás.

Tabela 4.16: Caudal mássico médio mensal de Acetato de Metilo e Ácido Acético após ajuste de caudal de *offgas*

Mês	Massa média de Acetato de Metilo (kg/hr)	Massa média de Ácido Acético (kg/hr)
Ago/2018	317,04	212,40
Set/2018	342,50	229,45
Out/2018	259,82	174,06
Nov/2018	219,53	147,07
Dez/2018	199,02	133,32
Jan/2018	184,83	123,82
Fev/2018	204,45	136,97
Mar/2018	230,04	154,11
Abr/2018	223,09	149,45
Mai/2018	217,69	145,84
Jun/2018	204,64	137,09
Jul/2018	208,98	140,00

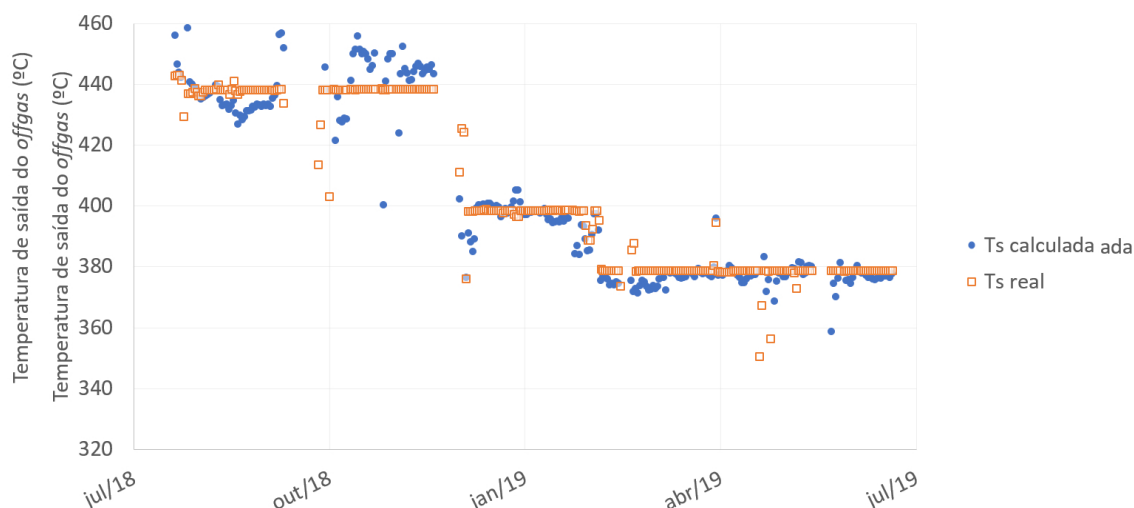
O caudal de impurezas também sofre uma alteração, pois há um aumento no caudal de gás nos *overheads* do reator. Assim, o caudal máximo de impurezas passa a ser de 4,6 kg/hr. O caudal mássico de impurezas ajustado ao novo caudal está representado na tabela 4.17.

Realizou-se novamente o balanço energético e calcularam-se as temperaturas de saída do *offgas* para o mesmo período estudado anteriormente. Obtiveram-se assim os gráficos de comparação da temperatura real e calculada e os *boxplots* para a hipótese 1 (figuras 4.12 e 4.13) e para a hipótese 2 (figuras 4.14 e 4.15).

A análise dos gráficos de temperatura real e calculada apresentam resultados bastante próximos para as duas hipóteses, mostram uma maior dispersão dos pontos na zona dos 440°C e resultados mais precisos e exatos para as restantes temperaturas. A análise dos *boxplots* leva a uma conclusão semelhante, ambas as hipóteses devolvem resultados quase idênticos. Os conjuntos de valores obtidos apresentam a mesma amplitude, a única diferença entre as duas hipóteses o facto da hipótese 2 ter os seus resultados ligeiramente descolados no sentido negativo. Esta semelhança entre as hipóteses era expectável pois a única diferença entra as duas hipóteses é a adição das impurezas na composição do *offgas*.

Tabela 4.17: Caudal mássico de impurezas que seguem para o HPCCU após ajuste de caudal

Composto	Massa presente no HPCCU (kg/hr)
M-Xileno	4,6
O-Xileno	
Ácido Fórmico	
Aldeídos	
Etilbenzeno	
Sulfatos	0,74
Cloro	
Tolueno	0,53
Metais pesados	0,37
Ferro	0,07
Enxofre	0,003
Não aromáticos	0,001

Figura 4.12: Temperaturas medidas e calculadas para a saída do *offgas* utilizando o modelo termodinâmico semi-empírico segundo a Hipótese 1 após ajuste do caudal

Devido à sua semelhança não é fácil determinar qual das duas hipóteses se aproxima mais da realidade. Ambas apresentam a mesma precisão e enquanto que a hipótese 1 é mais exata na gama dos 400°C a hipótese 2 é mais exata na gama dos 380°C. Como o histórico de dados de outras empresas do grupo Indorama aponta para que a hipótese 2 seja a mais correta utilizar-se-á esta aproximação.

Comparando os resultados obtidos com o caudal ajustado com os obtidos utilizando o caudal de gás medido no sistema de controlo para a hipótese 2 (figuras 4.9 e 4.10) pode-se verificar que a mediana e os quartis correspondentes a 50% dos pontos aproximaram-se mais do valor real para as temperaturas médias de 400°C e 380°C. Para

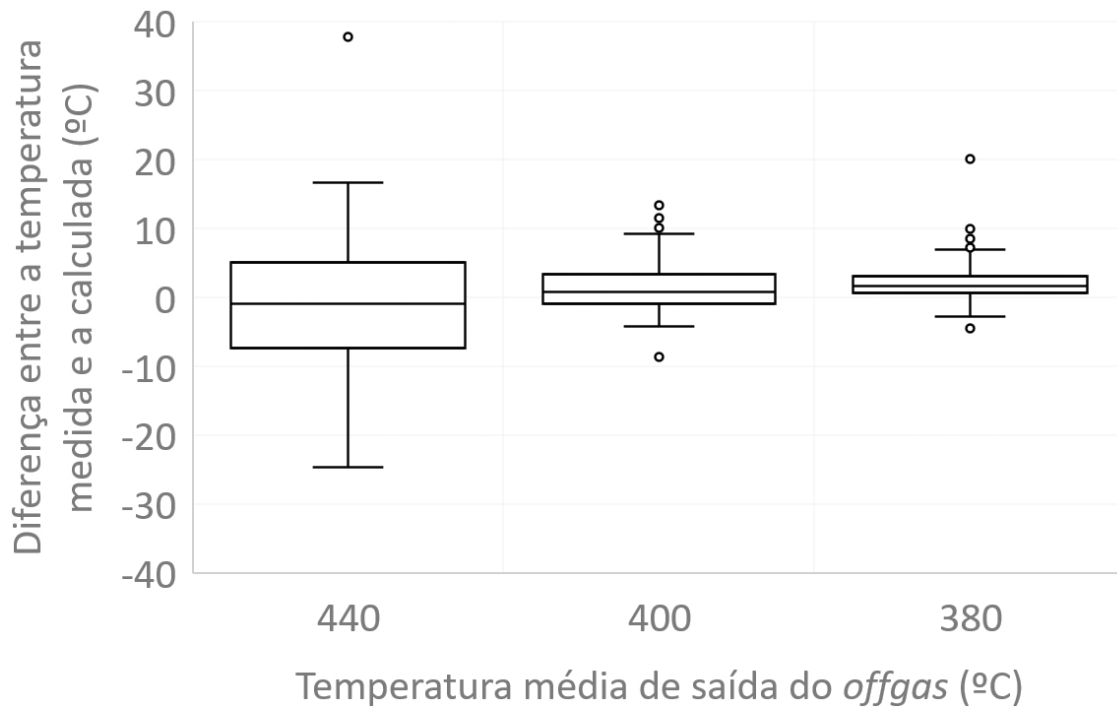


Figura 4.13: Diferença entre a temperatura de *offgas* medida e a calculada pelo modelo termodinâmico semi-empírico segundo a Hipótese 1 após ajuste do caudal

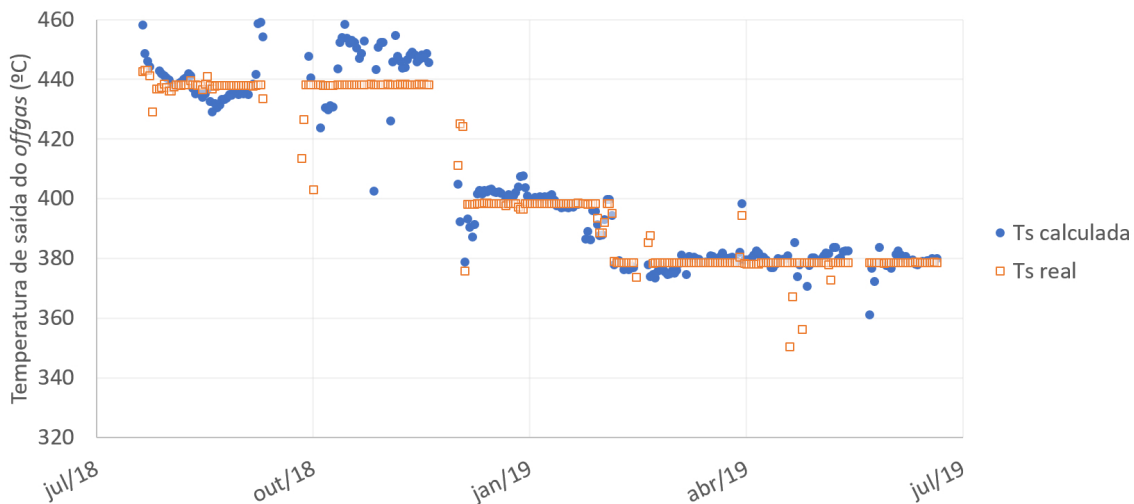


Figura 4.14: Temperaturas medidas e calculadas para a saída do *offgas* utilizando o modelo termodinâmico semi-empírico segundo a Hipótese 2 após ajuste do caudal

a temperatura média de 400°C nota-se que há um alargamento do intervalo dos valores e a mediana afasta-se mais do zero. No período em que a fábrica trabalhava com o *offgas* a 440°C a reação encontrava-se mais instável, o que pode explicar a imprecisão do modelo para esta temperatura.

Após este ajuste aos parâmetros todos os objetivos foram considerados atingidos. Assim, o modelo termodinâmico semi-empírico, utilizando a hipótese 2, pode ser aplicado

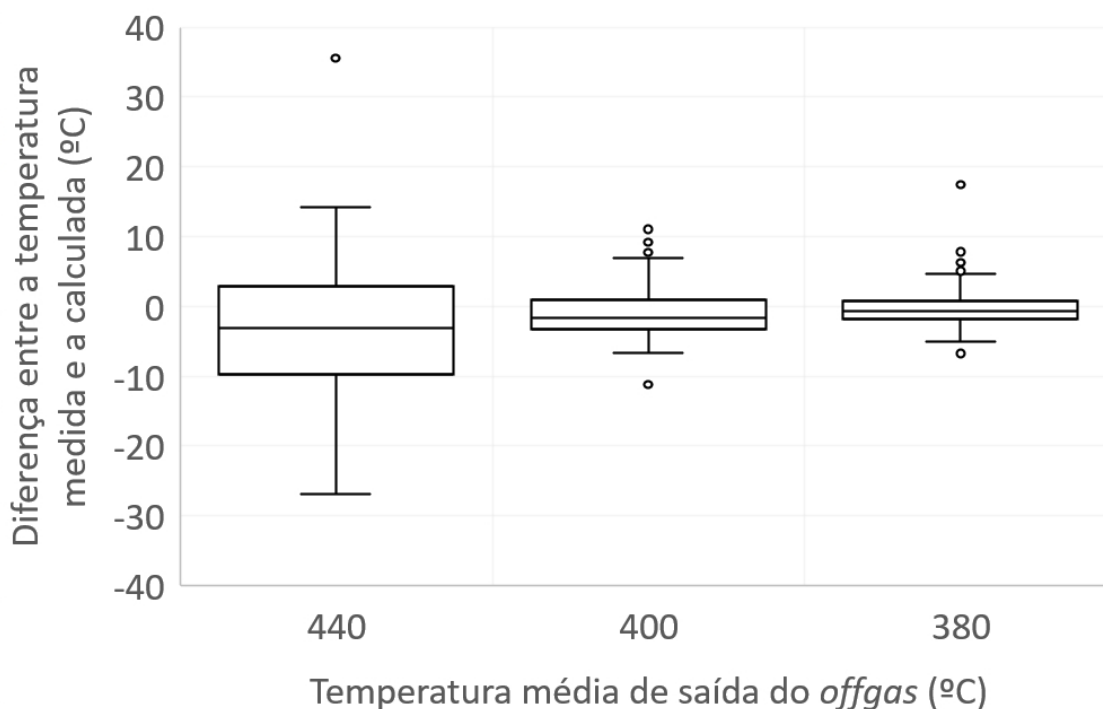


Figura 4.15: Diferença entre a temperatura de *offgas* medida e a calculada pelo modelo termodinâmico semi-empírico segundo a Hipótese 2 após ajuste do caudal

para a determinação do ponto ótimo de operação da unidade de combustão catalítica.

#### 4.2.6 Análise de sensibilidade às variáveis do modelo

Após escolhida a hipótese que mais se aproxima à realidade passou-se a uma análise de sensibilidade às variáveis que são utilizadas na construção do modelo, de forma a compreender a quais o mesmo é mais sensível. Para tal, alterou-se o valor típico de cada variável em 5, 10, -5 e -10%, fixando as restantes, e calculou-se a temperatura de saída do *offgas* para cada caso. Como valores típicos utilizaram-se os valores descritos na tabela 4.18.

Tabela 4.18: Valores de caudal mássico assumidos para a análise de sensibilidade

Composto	Caudal mássico (kg/hr)
Caudal de <i>offgas</i>	210000
CO	900
Acetato de metilo	210
Metanol	180
Ácido Acético	140

Obtém-se o gráfico 4.16 onde estão os pontos referentes às alterações percentuais para cada variável, assim como a linha de tendência e respetiva equação para cada uma delas. É possível aferir que o modelo é mais sensível a variações no caudal de *offgas* e de

### 4.3. DETERMINAÇÃO DO PONTO ÓTIMO DE OPERAÇÃO DO COMBUSTOR CATALÍTICO

CO do que às restantes variáveis, podendo-se concluir que as alterações de temperatura à saída serão mais notórias quando há uma variação repentina destes parâmetros. Também é possível concluir a compensação em metanol necessária para manter a temperatura de saída caso haja uma alteração das restantes variáveis. Por exemplo, uma redução percentual no caudal de CO necessitará de uma compensação percentual de metanol 2,32 vezes superior de forma a manter-se a temperatura de saída do combustor.

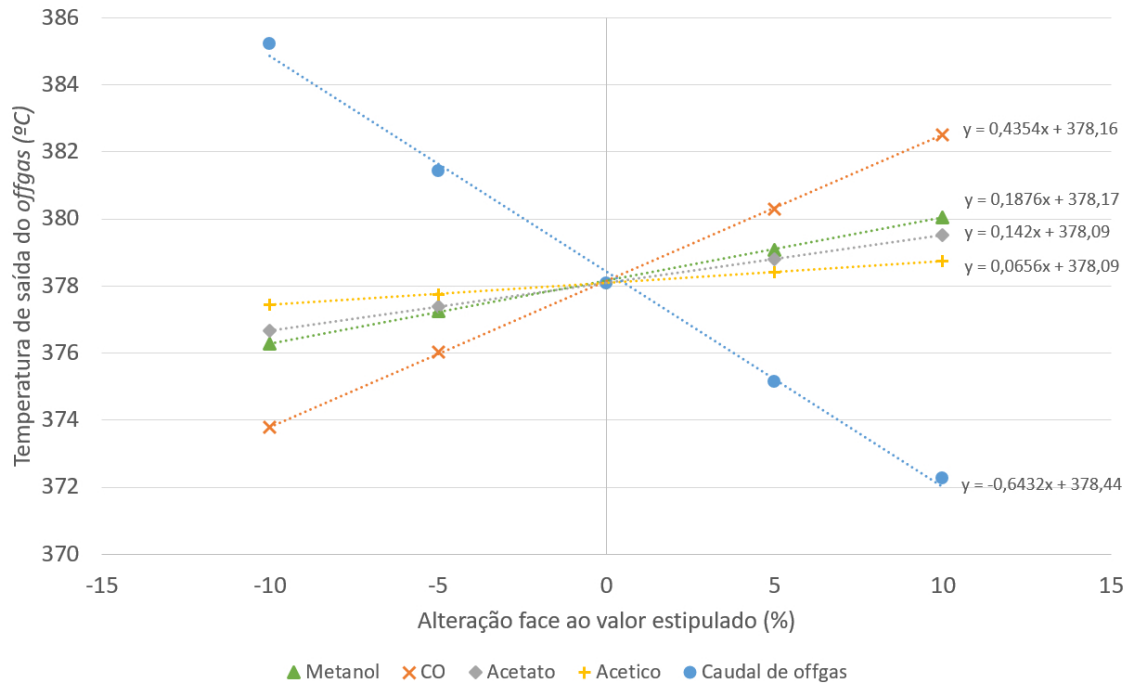


Figura 4.16: Resultados da análise de sensibilidade às variáveis do modelo

### 4.3 Determinação do ponto ótimo de operação do combustor catalítico

Para a determinação do ponto ótimo utiliza-se o modelo termodinâmico semi-empírico desenvolvido no capítulo anterior, seguindo a hipótese 2 em que as impurezas presentes nas matérias-primas que alimentam o reator seguem em parte para o sistema de tratamento de gases, tendo assim efeito no balanço energético do combustor catalítico.

De forma a poder aplicar o modelo para um certo período é necessário que sejam fixadas algumas variáveis. Para este estudo assumiram-se as seguintes condições:

- Os preços do metanol e da venda de energia para a rede elétrica são os aplicados em Setembro de 2019 que correspondem a 350€/ton para o metanol e 80€/MW de eletricidade vendida (valores baseados nos contratos de compras e vendas da IVP).

- A composição de *offgas* considerada corresponde à composição média do período entre 6 e 13 de Julho de 2019, a última semana do período estudado no desenvolvimento dos modelos. Esta composição pode ser consultada na tabela 4.19.
- Considera-se como "zero" a temperatura de saída de *offgas* de 450°C

Tabela 4.19: Composição mássica considerado para otimização do combustor catalítico, correspondente à composição mássica média para 6-13 de Julho de 2019

Composto	Caudal mássico (kg/hr)
CO	896,81
Acetato de Metilo	207,82
Ácido Acético	139,22
M-Xileno	4,6
O-Xileno	
Ácido Fórmico	
Aldeídos	
Etilbenzeno	
Sulfatos	0,74
Cloro	
Tolueno	0,53
Metais pesados	0,37
Ferro	0,07
Enxofre	0,003
Não aromáticos	0,001

O ponto ótimo de funcionamento do combustor catalítico é aquele em que se minimizam os custos de operação do mesmo, não pondo em causa o normal funcionamento do combustor ou restantes equipamentos da fábrica, cumprindo os limites de emissões estabelecidos na licença ambiental a que a Indorama está sujeita (tabela 1.1). Para determinar este ponto necessitamos primeiro de perceber o impacto associado à alteração da temperatura de saída dos gases no combustor.

Utilizando o modelo termodinâmico semi-empírico é possível calcular a temperatura de saída do HPCCU para cada caudal de metanol, fixando as restantes variáveis (equação 4.3). Para a conversão do metanol utiliza-se o valor previsto no balanço de massa, 99,1%. Assim, é possível criar um conjunto de dados que mostram o efeito que o caudal de metanol tem na temperatura de saída do *offgas* e, conseqüentemente, o custo associado ao metanol utilizado.

$$T_s = T_e + \left( \frac{E_{CO}^* + E_{HCs}^* \left( \frac{m_{met} * \%_{convMet} * 1000 * \Delta H_c^*}{MW_{met}} \right)}{m_g * C_{pg}} \right) \quad (4.3)$$

### 4.3. DETERMINAÇÃO DO PONTO ÓTIMO DE OPERAÇÃO DO COMBUSTOR CATALÍTICO

Para o lucro associado à venda da energia elétrica produzida no expensor utiliza-se a correlação entre a temperatura do gás expandido e a potência do expensor resultante do teste de redução de metanol (figura 4.3).

Somando os dois valores obtemos o balanço monetário consequente da temperatura do gás à saída do combustor. Representando os valores obtidos graficamente obtemos a figura 4.17.

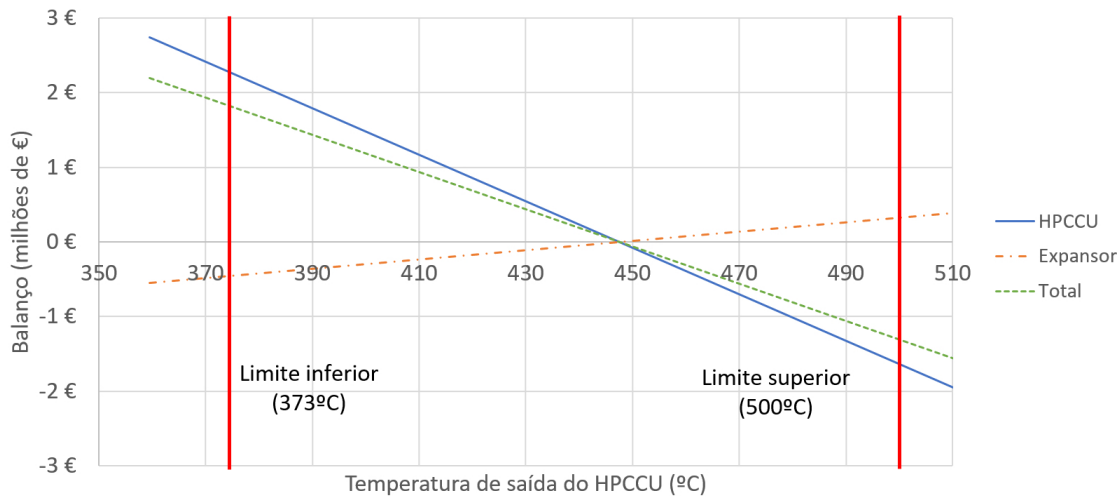


Figura 4.17: Efeito da temperatura de saída do *offgas* no balanço monetário do HPCCU e expensor

Como é possível verificar, o custo do metanol tem um maior efeito no balanço económico do que a venda de energia elétrica. Ambos os custos apresentam uma dependência linear da temperatura, mas o custo associado ao metanol tem um maior declive. O ponto zero foi definido nos 450°C, o valor de temperatura de operação normal segundo o projeto da fábrica. Devido à linearidade dos resultados todos os valores inferiores a esta temperatura correspondem a um balanço positivo e todos os valores superiores correspondem a um prejuízo.

Caso não existissem limitações ao funcionamento do combustor o ponto ótimo corresponderia aos 0 kg/hr de metanol, pois este seria o ponto em que a temperatura de saída do *offgas* seria mínima. No entanto, esta otimização está sujeita a limitações ambientais e limitações de segurança. Estes limites são:

$T_s < 500^\circ\text{C}$  -> Temperatura máxima de operação do combustor catalítico recomendada no projeto da fábrica. A valores superiores dá-se o *trip* da reação.

$T_s > 360^\circ\text{C}$  -> Temperatura mínima recomendada para a entrada de gás no expensor. A temperaturas inferiores a 360°C corre-se o risco de condensação de compostos corrosivos no interior do expensor.

$T_s > 373^\circ\text{C}$  -> Temperatura mínima a que o licenciador do catalisador de combustão garante as emissões atmosféricas.

Seguindo estas limitações a temperatura de saída do gás deve estar entre os  $373^\circ\text{C}$  e os  $500^\circ\text{C}$ . Para maximizar o lucro devemos escolher o limite inferior de temperatura, ou seja, os  $373^\circ\text{C}$ .

A esta temperatura o licenciador do expansor não indica que haja risco acrescido de corrosão, pelo que não se corre risco de falha de equipamento.

A temperatura mais baixa a que se tem medições de emissões atmosféricas é à temperatura de saída do HPCCU de  $380^\circ\text{C}$ , a esta temperatura os limites de emissões foram cumpridos. Não existe garantia que reduzindo a temperatura até aos  $373^\circ\text{C}$  os limites continuaram a ser cumpridos, uma nova medição deve ser realizada caso a temperatura seja reduzida para confirmar que os limites estão a ser cumpridos.

Os  $373^\circ\text{C}$  são atingidos para um caudal de  $164,24 \text{ kg/hr}$ . Para esta temperatura atinge-se um lucro anual esperado de cerca de 1,8 milhões de euros anuais, quando comparado com as condições de projeto da IVP (tabela 4.20).

Tabela 4.20: Efeito da alteração de temperatura de saída do gás no balanço monetário da Indorama

Parâmetro	Efeito no balanço (em milhões de euros)
Lucro anual associado à redução de metanol	2,289
Perda anual associada à redução de energia produzida	-0,454
Lucro anual esperado	1,834

#### 4.3.1 Possíveis fontes de erro e correções sugeridas

Apesar da alteração da temperatura de saída do combustor não aparentar pôr em causa o funcionamento da fábrica por si só, pode aumentar o risco de falha grave ou de paragem da fábrica quando associada a possíveis fontes de erro inerentes ao processo. Para confirmar se este é o caso fez-se um levantamento de possíveis fontes de erro no processo, em conjunto com as equipas de engenharia da fábrica e com os operadores do sistema de controlo, de forma a determinar os riscos associados às mesmas e para que se possam criar ações corretivas para cada uma delas. Focou-se nas fontes de erro associadas ao funcionamento do combustor catalítico. Estas estão representadas na tabela 4.21, assim como o efeito que estas teriam no processo, o risco associado e a correção sugerida.

### 4.3. DETERMINAÇÃO DO PONTO ÓTIMO DE OPERAÇÃO DO COMBUSTOR CATALÍTICO

Tabela 4.21: Possíveis fontes de erro no funcionamento do HPCCU, efeito no processo, risco associado e correções sugeridas

Possíveis fontes de erro	Efeito	Risco	Correção sugerida
Varição repentina do caudal de gás proveniente do reator	Alteração repentina da temperatura de saída do combustor catalítico	Possível paragem da fábrica por <i>trip</i> do expansor	Sensibilizar os operadores do sistema de controlo para que estejam atentos a estes casos e formá-los para que possam atuar sobre os mesmos
Redução repentina do caudal de CO ou hidrocarbonetos na corrente gasosa	Necessário um aumento do caudal de metanol para compensar a redução dos restantes compostos	Aumento do caudal pode não ser suficiente para colmatar a falta de energia, possível <i>trip</i> do expansor	
Falha na alimentação de vapor de água aos permutadores anteriores ao combustor catalítico	O <i>offgas</i> chega ao combustor sem sofrer um pré-aquecimento, a cerca de 150°C	As bombas de metanol não conseguem garantir um caudal suficiente para compensar o pré-aquecimento. Os limites de emissões podem não estar a ser cumpridos. Possível <i>trip</i> do expansor	
Erro nos medidores de temperatura do HPCCU (temperatura medida está abaixo do real)	Caudal de metanol é colocado em excesso	Não há risco, desde que não se ultrapassem os 500°C à saída do HPCCU	Verificação sistemática dos medidores de temperatura Iniciar verificações imediatamente caso sejam detetadas medições irregulares
Erro nos medidores de temperatura do HPCCU (temperatura medida está acima do real)	Caudal de metanol abaixo do necessário	Limites de emissões podem não estar a ser cumpridos pois a temperatura do gás pode não garantir uma conversão suficientemente alta. Possível <i>trip</i> do expansor	
<i>Bypass</i> à temperatura mínima de operação do expansor por parte dos operadores da fábrica	Temperaturas do <i>offgas</i> podem atingir valores abaixo dos recomendados pelo fornecedor do equipamento	Possibilidade de condensação de compostos altamente corrosivos no interior do expansor, causando danos irreversíveis	Informar os operadores dos riscos associados a este tipo de ação

Os casos de variação repentina do caudal de gás proveniente do reator e do caudal de CO e hidrocarbonetos têm efeito direto no balanço energético do HPCCU, afetando a temperatura de saída do mesmo. Analisando o gráfico 4.16 podemos concluir que as variações no caudal de gás e de CO teriam um maior efeito e, assim, têm um maior risco associado. Estes caudais devem ser monitorizados de forma mais atenta para evitar os riscos associados. Caso exista uma falha na alimentação de vapor de água nos permutadores não será possível garantir o correto funcionamento do HPCCU e muito possivelmente dar-se-á um *trip* do expansor de gases, levando a uma paragem imediata de toda a fábrica. Neste caso devem ser tomadas medidas para que a paragem da fábrica seja feita de forma segura e evitando perdas desnecessárias de material. Para estas situações a medida corretiva sugerida passa pela sensibilização dos operadores, para que estes estejam atentos a dados que possam indicar um destes erros, e formações sobre como atuar no caso de erro.

Os medidores de temperatura do HPCCU podem apresentar a temperatura errada por excesso ou por defeito, sendo que ambos os casos apresentam um risco associado. O caso mais problemático é o erro por excesso. Neste, a temperatura real da corrente gasosa está abaixo da medida no sistema de controlo. Além de não ser possível garantir que os limites de emissões estão a ser cumpridos, a temperatura à entrada do expansor pode atingir valores abaixo dos mínimos de segurança, levando a um *trip* do expansor.

Para evitar estas situações os medidores de temperatura devem ser verificados de forma sistemática para que erros de calibração nos mesmos sejam detetados o mais cedo possível. Além disso, as tendências das medições de temperatura devem ser acompanhadas regularmente para que se possa detetar qualquer comportamento irregular.

O *bypass* à temperatura mínima de operação do expansor, que permite que este opere a temperaturas de entrada inferiores às recomendadas pelo fornecedor, deve ser evitado sempre que possível. A operação deste equipamento abaixo destas temperaturas aumenta substancialmente o risco de acumulação de compostos altamente corrosivos, que põem em causa o correto funcionamento do mesmo. Os operadores devem ser informados dos riscos associados a este *bypass*, devendo apenas ser utilizado em último caso.

Ao reduzir a temperatura de saída do HPCCU para os 373°C aumenta-se a probabilidade dos riscos associados ao *trip* do expansor, pois está-se a operar a uma temperatura mais próxima da temperatura mínima de entrada do expansor. Deve ser dada uma maior atenção a estas fontes de erro para evitar que estes casos aconteçam. Além disso, devem ser feitas investigações mais aprofundadas do risco associado a estas alterações determinar que estas não põem em risco a segurança da fábrica.

## CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Todos os objetivos propostos foram atingidos, apesar de alguns necessitarem de verificação futura de forma a confirmar os resultados obtidos.

A construção modelo termodinâmico e subsequente adaptação a um modelo termodinâmico semi-empírico foram realizadas com sucesso, apresentando resultados considerados satisfatórios pela empresa.

O modelo criado permitiu não só prever o efeito associado à alteração de algumas variáveis de processo como também provou ser uma ferramenta capaz de acompanhar a qualidade da reação de formação de PTA pela composição do *offgas* calculada.

Não foi possível validar completamente o modelo criado, pois apenas estavam disponíveis análises de composição dos gases que circulam no HPCCU para uma gama muito pequena de temperaturas. Idealmente teriam sido realizadas novas medições de emissões e composição do *offgas* a temperaturas inferiores ou superiores às já testadas de forma a poder confirmar os valores calculados pelo modelo.

O ponto ótimo de operação do combustor catalítico para maximizar o lucro da empresa, cumprindo as limitações impostas à otimização, corresponde a um caudal de injeção de metanol de 164,24 kg/hr, o que equivale a uma redução de 84,7% face as condições de projeto. Para este caudal tem-se uma temperatura à saída do HPCCU de 373°C, a esta temperatura estão assegurados os limites de emissões estipulados para a empresa e garante-se que o expansor de gás funciona sem perigo de corrosão acrescido.

Esta alteração levaria a um lucro de cerca de 1,8 milhões de euros face às condições previstas no projeto da fábrica ( $T_s$  do HPCCU de 450°C). Tanto o valor de lucro obtido

como a redução de metanol ultrapassaram as expectativas iniciais, 1,5 milhões de euros anuais e uma redução de 80%, respetivamente.

Com os dados disponíveis durante a realização deste trabalho não foi possível validar completamente o modelo criado.

Uma das variáveis a ser verificada é a composição do gás à entrada do HPCCU. Para tal deve-se instalar um equipamento que faça a medição em contínuo ou deve ser criado um sistema de medições pontuais realizadas por uma entidade externa. Estas medições substituiriam a composição aproximada calculada para o *offgas* e permitiriam que o modelo trabalhasse a condições mais próximas das reais.

As emissões atmosféricas também devem ser verificadas para uma maior gama de temperaturas para que se possa fazer uma correlação mais correta entre a temperatura atingida no HPCCU e a conversão de hidrocarbonetos no mesmo. À data da realização deste trabalho apenas existiam medições das emissões atmosféricas entre os 450°C e os 380°C, quando o ponto ótimo de operação se situa nos 373°C.

O caudalímetro que mede o caudal de gás utilizado pelo modelo apresentou resultados inconsistentes com o balanço mássico da fábrica e com os valores medidos noutras fábricas do grupo Indorama. Este instrumento deve ser verificado e, caso seja necessário, recalibrado pela equipa de instrumentação da fábrica de forma a devolver resultados mais próximos dos esperados.

A correlação entre a temperatura de entrada no expansor de gases e a potência gerada no mesmo foi calculada utilizando um teste simples de redução do caudal de metanol. Devem ser realizados mais testes com alteração de mais variáveis para que haja uma correlação mais exata entre todas as variáveis que podem afetar o expansor de gases.

Deve ser realizada uma análise de risco antes da implementação das alterações sugeridas na presente dissertação, de forma a garantir que estas não põem em causa o funcionamento normal da operação da fábrica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Artlant. *"The best from numbers"*. [Online; acessado a 11 de fevereiro de 2019]. 2019. URL: <http://www.artlantpta.com/index.php/en/artlant-pta/strategic-platforms/the-best-from-numbers>.
- [2] *"Artlant, que tem CGD como principal credora, declarada insolvente"*. [Online; acessado a 11 de fevereiro de 2019]. 2017. URL: <https://www.dn.pt/lusa/interior/artlant-que-tem-cgd-como-principal-credora-declarada-insolvente-8671584.html>.
- [3] Artlant. *"ARTLANT PTA"*. [Online; acessado a 15 de fevereiro de 2019]. 2019. URL: <http://www.artlantpta.com>.
- [4] *"Purified Terephthalic Acid (PTA) Properties, Production, Price, and Market"*. [Online; acessado a 14 de fevereiro de 2019]. 2019. URL: <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/purified-terephthalic-acid-pta/>.
- [5] *"The Republic of Indonesia survey report on the development of raw materials industry for synthetic fibers"*. Japan International Cooperation Agency: Unico International Corporation, jan. de 1974.
- [6] K. Miller. *"Process for Preparation of Terephthalic Acid"*. Tese de mestrado. Michigan State University, abr. de 2015, pp. 4–9.
- [7] J. E. Bäckvall. *"Modern Oxidation Methods"*. 2ª ed. Wiley-VCH, out. de 2010. DOI: 10.1002/9783527632039.
- [8] Agência Portuguesa do Ambiente. *"Licença ambiental - Artenius Sines PTA, S.A."* 2008.
- [9] H. Zhang e X. Hu. *"Catalytic oxidation of carbon monoxide in a fixed bed reactor"*. Em: *Separation and Purification Technology* 34.1 (2004), pp. 105–108. ISSN: 1383-5866.
- [10] S. Morel. *"The afterburning of carbon monoxide in natural gas combustion gases in the presence of catalytic ceramic coatings"*. Em: *Journal of Power Technologies* 92.2 (2012), pp. 109–114. URL: <http://www.papers.itc.pw.edu.pl/index.php/JPT/article/viewFile/290/487>.
- [11] W. B. Ribbens. *"Understanding Automotive Electronics An Engineering Perspective"*. 8th Edition. Elsevier, 2017, pp. 161–163. ISBN: 978-0-12-810434-7.

- [12] K. Taylor. "Automobile Catalytic Converters". Em: *Catalysis and Automotive Pollution Control*. Ed. por A. Crucq e A. Frennet. Vol. 30. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 1987, pp. 97–116. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60416-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60416-X).
- [13] S. Golunski. "Why use platinum in catalytic converters". Em: *Platinum Metals Review* 51.3 (2007), p. 162. DOI: 10.1595/147106707x205857.
- [14] A. Mohiuddin. "Development of Catalytic Converter Using Non-Precious Metals". Em: *Advanced Materials Research* 1115 (jul. de 2015), pp. 462–467. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1115.462.
- [15] Y. Zhang, R. W. Cattrall, I. D. McKelvie e S. D. Kolev. "Gold, an alternative to platinum group metals in automobile catalytic converters". Em: *Gold Bulletin* 44.3 (2011), p. 145. DOI: 10.1007/s13404-011-0025-6.
- [16] R. Venderbosch, W. Prins, van Swaaij e W. P. Maria. "Platinum catalyzed oxidation of carbon monoxide as a model reaction in mass transfer measurements". Em: *Chemical engineering science* 53.19 (1998), pp. 3355–3366. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00151-1.
- [17] X. Yan, W. Du e F. Qian. "Development of a kinetic model for industrial oxidation of p-xylene by RBF-PLS and CCA". Em: *AIChE Journal* 50.6 (2004), pp. 1169–1176. DOI: 10.1002/aic.10113.
- [18] R. J. Sheehan. "Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid". Em: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. 35. American Cancer Society, jun. de 2000. DOI: 10.1002/14356007.a26\_193.pub2.
- [19] K. Weissmermel e H. Arpe. "Industrial Organic Chemistry". 4ª ed. Wiley-VCH, 2003. DOI: 10.1002/9783527619191.
- [20] N. Cao, E. Chang e M. Kaufman. *New Teraphthalic Acid Process Using Ionic Liquids*. University of Pennsylvania Scholarly Commons. Jul. de 2011.
- [21] R. A. F. Tomás, J. C. M. Bordado e J. F. P. Gomes. "p-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: A Literature Review Oriented toward Process Optimization and Development". Em: *Chemical Reviews* 113.10 (2013), pp. 7421–7469. DOI: 10.1021/cr300298j.
- [22] K. J. Abrams, T. E. Nemo e W. L. Oliver. "Apparatus for preparing aromatic carboxylic acids with efficient energy recovery", US patent 5612007, Amoco Corporation. Mar. de 1997.
- [23] J. S. Plotkin. "The Many Lives of TPA". [Online; acessado a 18 de Março de 2019]. 2016. URL: <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/the-many-lives-of-tpa.html>.

- [24] European Environment Agency. "Sectoral greenhouse gas emissions by IPCC sector". [Online; acessado a 20 de Março de 2019]. 2016. URL: [https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/change-of-co2-eq-emissions-2#tab-chart\\_4](https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/change-of-co2-eq-emissions-2#tab-chart_4).
- [25] United States Environmental Protection Agency. "Understanding Global Warming Potentials". [Online; acessado a 20 de Março de 2019]. 2019. URL: <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>.
- [26] Green House Gases Online. "Other Indirect Greenhouse Gases - Carbon monoxide". [Online; acessado a 20 de Março de 2019]. URL: <http://www.ghgonline.org/otherco.htm>.
- [27] Green House Gases Online. "Other Indirect Greenhouse Gases - VOCs". [Online; acessado a 20 de Março de 2019]. URL: <http://www.ghgonline.org/othervocs.htm>.
- [28] A Gervasini, C. Bianchi e V Ragaini. "Combustion of methane over palladium catalysts supported on metallic foil". Em: *Studies in Surface Science and Catalysis* 119 (dez. de 1998), pp. 77–82. DOI: 10.1016/S0167-2991(98)80411-4.
- [29] H. B. Carrick, G. Aird e G. Humphries. "Power recovery for use in start-up or re-start of a pure terephthalic acid production process", US patent 20130255259A1, INVISTA North America. Mai. de 2013.
- [30] J. Kestin. "A Course In Thermodynamics". Vol. 1. A Course in Thermodynamics. Taylor & Francis, 1979. ISBN: 9780891166405.
- [31] A. Münster. "Classical thermodynamics". Wiley-Interscience, 1970. ISBN: 9780471624301.
- [32] J. Partington. "An advanced treatise on physical chemistry". Vol. 1. An advanced treatise on physical chemistry. Longmans, Green, 1952.
- [33] M. A. B. Yunus A. Cengel. "Thermodynamics An Engineering Approach". 7th. Mcgraw-Hill Higher Education, 2010. ISBN: 007352932x.
- [34] A. Levy. "The Basics of Practical Optimization". Society for Industrial e Applied Mathematics, 2009. ISBN: 9780898717679.
- [35] J. Neugeboren, D. Borodin, H. W. Hahn, J. Altschäffel, A. Kandratsenka, D. J. Auerbach, C. T. Campbell, D. Schwarzer, D. J. Harding, A. M. Wodtke e T. N. Kitsopoulos. "Velocity-resolved kinetics of site-specific carbon monoxide oxidation on platinum surfaces". Em: *Nature* 558 (2018), pp. 280–283.
- [36] P. Jessen e A. Melvin. "Combustion fundamentals relevant to the burning of natural gas". Em: *Energy and Combustion Science*. Ed. por N. Chigier. Pergamon, 1979, pp. 91–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-024780-9.50010-1>.
- [37] S. K. Rao, R. Imam, K. Ramanathan e S. Pushpavanam. "Sensitivity Analysis and Kinetic Parameter Estimation in a Three Way Catalytic Converter". Em: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.8 (2009), pp. 3779–3790. DOI: 10.1021/ie801244w.

- [38] L. Loc, N. Tri, H. Cuong, N. Gaidai, Y. Agafonov, N. Nekrasov, H. Anh, H. Thoang e A. Lapidus. "Mechanism of carbon monoxide oxidation over supported CuO catalysts modified by Ce and Pt". Em: *DGMK Tagungsbericht 2014.3* (jan. de 2014), pp. 167–176.
- [39] S. E. Voltz, C. R. Morgan, D. Liederman e S. M. Jacob. "Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts". Em: *Product R&D* 12.4 (1973), pp. 294–301. DOI: 10.1021/i360048a006.
- [40] G. Koltsakis, P. Konstantinidis e A. Stamatelos. "Development and application range of mathematical models for 3-way catalytic converters". Em: *Applied Catalysis B: Environmental* 12.2 (1997), pp. 161–191. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(96\)00073-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00073-2).
- [41] K. Daneshvar, R. K. Dadi, D. Luss, V. Balakotaiah, S. B. Kang, C. M. Kalamaras e W. S. Epling. "Experimental and modeling study of CO and hydrocarbons light-off on various Pt-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diesel oxidation catalysts". Em: *Chemical Engineering Journal* 323 (2017), pp. 347–360. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.078>.
- [42] E. P. Brandt, Yanying Wang e J. W. Grizzle. "Dynamic modeling of a three-way catalyst for SI engine exhaust emission control". Em: *IEEE Transactions on Control Systems Technology* 8.5 (2000), pp. 767–776. DOI: 10.1109/87.865850.
- [43] S. Sabatini, I. Kil, J. Dekar, T. Hamilton, J. Wuttke, M. A. Smith, M. A. Hoffman e S. Onori. "A New Semi-Empirical Temperature Model for the Three Way Catalytic Converter". Em: *IFAC-PapersOnLine* 48.15 (2015). 4th IFAC Workshop on Engine and Powertrain Control, Simulation and Modeling E-COSM 2015, pp. 434–440. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.10.062>.
- [44] Engineer's Toolbox. "Water - Heat of Vaporization". [Online; acedido a 4 de Julho de 2019]. URL: [https://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d\\_1573.html](https://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d_1573.html).
- [45] F. Rossini. "The heats of combustion of methyl and ethyl alcohols". Em: *NBS, J. Res.* 8 (jul. de 1932), pp. 119–139. DOI: 10.6028/jres.008.012.
- [46] Thermodynamics Research Center. *Selected Values of Properties of Chemical Compounds*. Relatório técnico. Texas, 1997.
- [47] A. S. Carson e H. A. Skinner. "Carbon-halogen bond energies in the acetyl halides". Em: *J. Chem. Soc.* (1949), pp. 936–939. DOI: 10.1039/JR9490000936.
- [48] F. W. Evans e H. A. Skinner. "The heat of combustion of acetic acid". Em: *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959), pp. 260–261. DOI: 10.1039/TF9595500260.
- [49] N. Lebedeva. "Heats of combustion of monocarboxylic acids". Em: *Russ. J. Phys. Chem.* 38 (jan. de 1964), pp. 1435–1437.

- [50] W Steele, R D. Chirico, A. Cowell, S E. Knipmeyer e A Nguyen. “*Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for 2-Aminoisobutyric Acid (2-Methylalanine), Acetic Acid, (Z)-5-Ethylidene-2-norbornene, Mesityl Oxide (4-Methyl-3-penten-2-one), 4-Methylpent-1-ene, 2,2'-Bis(phenylthio)propane, and Glycidyl Phenyl Ether (1,2-Epoxy-3-phenoxypropane)*”. Em: *Journal of Chemical and Engineering Data* 42 (nov. de 1997), pp. 1053–1066. DOI: 10.1021/je970099y.
- [51] J. Chao, K. Hall, K. Marsh e R. C. Wilhoit. “*Thermodynamic Properties of Key Organic Oxygen Compounds in the Carbon Range C1 to C4. Part 2. Ideal Gas Properties*”. Em: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 15 (out. de 1986), pp. 1369–1436. DOI: 10.1063/1.555769.
- [52] J. H. Baldt e H. K. K. Hall. “*Thermochemistry of strained-ring bridgehead nitriles and esters*”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 93.1 (1971), pp. 140–145. DOI: 10.1021/ja00730a025.
- [53] F. Rossini. “*The heats of combustion of methane and carbon monoxide*”. Em: *NBS, J. Res.* 6 (1931), pp. 37–49.
- [54] J. Riddick, W. Bunger e T. Sakano. “*Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*”. 4th edition. Techniques of Chemistry. Wiley, 1986. ISBN: 9780471084679.
- [55] W. A. Roth e H. Banse. “*Die Verbrennungs- und Bildungswärme von Kohlenoxyd und Methan*”. Em: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 6.1 (1932), pp. 43–46. DOI: 10.1002/srin.193200313.
- [56] E. Prosen e F. Rossini. “*Heats of combustion and formation of the paraffin hydrocarbons at 25 degrees C*”. Em: *NBS, J. Res.* 34 (1945), pp. 263–269.
- [57] D. A. Pittam e G. Pilcher. “*Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. Part 8.—Methane, ethane, propane, n-butane and 2-methylpropane*”. Em: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 68 (1972), pp. 2224–2229. DOI: 10.1039/F19726802224.
- [58] L. Gurvich, I. Veyts e C. Alcock. “*Thermodynamic properties of individual substances*”. *Thermodynamic Properties of Individual Substances* vol. 1 and 2. Hemisphere, 1989. ISBN: 9780891167617.
- [59] J Coops, D Mulder, J W. Dienske e J Smittenberg. “*Thermochemical investigations on arylethanes: I. Heats of combustion of phenylethanes*”. Em: *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 72 (set. de 2010), pp. 785–792. DOI: 10.1002/rec1.19530720910.
- [60] E. Prosen, R Gilmont e F. Rossini. “*Heats of combustion of benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, n-propylbenzene, and styrene*”. Em: *NBS, J. Res.* 34 (1945), pp. 65–70.
- [61] K. Auwers e H Kolligs. “*Ober präparate verschiedener herkunft von cymol und Athylbenzol*”. Em: *Ber. Chem. Ges* (1922), pp. 3872–3879.

- [62] T. W. Richards e F. Barry. “*The heats of combustion of aromatic hydrocarbons and hexamethylene*”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 37.5 (1915), pp. 993–1020. DOI: 10.1021/ja02170a004.
- [63] C Moureu e E Andre. “*Thermochimie des composés acetyleniques*”. Em: *Annales de Chimie et de Physique* 1 (1915), pp. 113–145.
- [64] G. Fortier J.L. Benson. “*Heat capacities of some binary aromatic hydrocarbon mixtures containing benzene or toluene*”. Em: *Journal of Chemical & Engineering Data* 24.1 (1979), pp. 34–37. DOI: 10.1021/je60080a015.
- [65] G. Fortier J.L. Benson. “*Excess heat capacities of binary mixtures of tetrachloromethane with some aromatic liquids at 298.15 K*”. Em: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 9.12 (1977), pp. 1181–1188. ISSN: 0021-9614.
- [66] G. Fortier J.L. Benson. “*Heat capacities of some organic liquids determined with the Picker flow calorimeter*”. Em: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 8.3 (1976), pp. 289–299. ISSN: 0021-9614.
- [67] E. Prosen, W. Johnson e F. Rossini. “*Heats of combustion and formation at 25 degrees C of the alkylbenzenes through C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, and of the higher normal monoalkylbenzenes*”. Em: *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 36 (ago. de 2019), pp. 455–461. DOI: 10.6028/jres.036.025.
- [68] T. W. Richards e R. H. Jesse. “*The heats of combustion of the octanes and xylenes*”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 32.3 (1910), pp. 268–298. DOI: 10.1021/ja01921a002.
- [69] J. Coops, D. M. Jmzn, J. W. Dienske e J. Smittenberg. “*The heats of combustion of a number of hydrocarbons*”. Em: *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 65.2 (1946), pp. 128–128. DOI: 10.1002/recl.19460650213.
- [70] M. F. Barker. “*Calorific Value and Constitution*”. Em: *The Journal of Physical Chemistry* 29.11 (1924), pp. 1345–1363. DOI: 10.1021/j150257a001.
- [71] T. W. Richards e H. S. Davis. “*The heats of combustion of benzene, toluene, aliphatic alcohols, cyclohexanol, and other carbon compounds*”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 42.8 (1920), pp. 1599–1617. DOI: 10.1021/ja01453a011.
- [72] G. Sinke. “*The heat of formation of formic acid*”. Em: *The Journal of Physical Chemistry* 63 (1959), p. 2063.
- [73] J. W. Stout e L. H. Fisher. “*The Entropy of Formic Acid. The Heat Capacity from 15 to 300°K. Heats of Fusion and Vaporization*”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 9.2 (1941), pp. 163–168. DOI: 10.1063/1.1750869.
- [74] A. Glagoleva e S. Chervov. “*Investigation of the heat capacity of formic acid and its aqueous solutions*”. Em: *Zhurnal Obshchei Khimii* 6 (1936), pp. 685–690.

A N E X O 

## CURVAS DE DESEMPENHO DO EXPANSOR

Em anexo encontram-se duas curvas de potência do expensor de gases utilizado na IVP (figuras I.1 e I.2). As curvas representam a potência gerada para cada combinação de pressão e caudal de entrada para as temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , em que  $T_2 > T_1$ . Os valores foram censurados por motivos de confidencialidade.

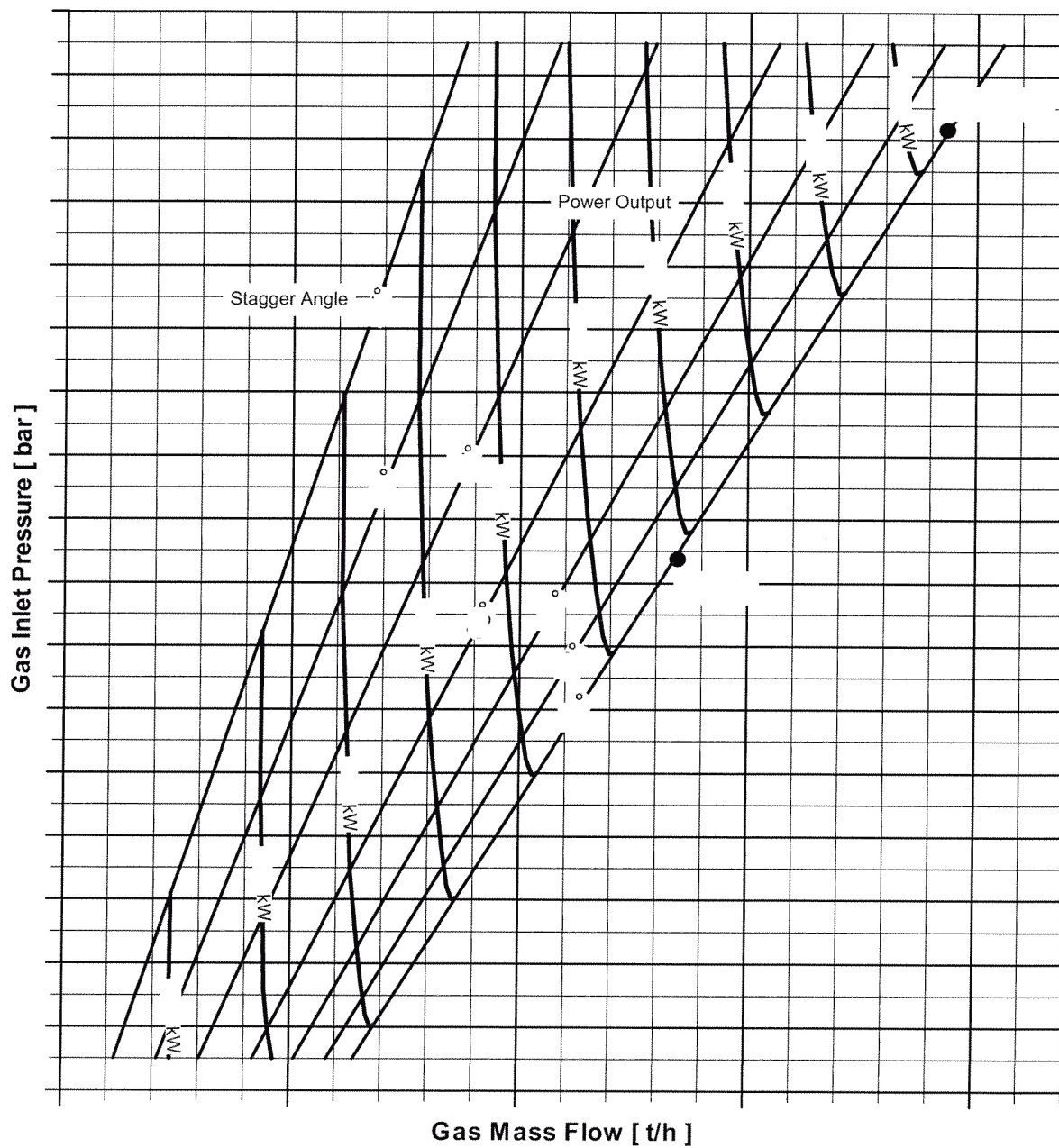


Figura I.1: Curva de performace do expansor a T1

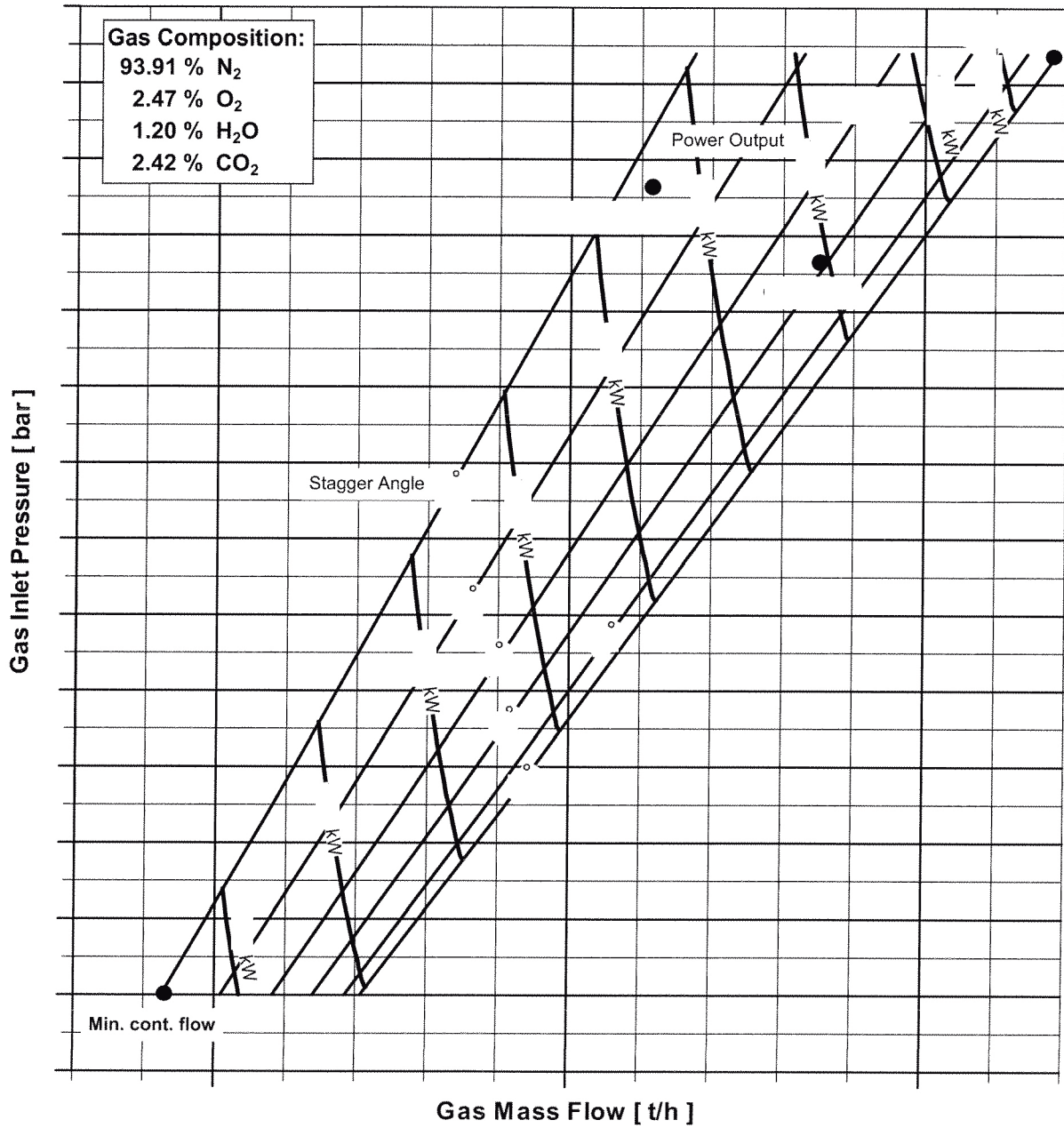


Figura I.2: Curva de performance do expansor a T2 (T2>T1)