



Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2008/2009

**João Manuel Ruivo
Matos**

Optimização da separação de compostos orgânicos

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Eng.^a Susana Pereira e do Dr. Francisco Freitas, professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família e aos meus amigos pelo incansável apoio.

o júri

presidente

Prof Dr. José Joaquim Costa Cruz Pinto
Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng.^a Susana Estela Faustino Malaquias Pereira
Assistente convidada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dr. Eng.^o Filipe José Marques Neves
Departamento de investigação e desenvolvimento Hovione Farmaciência S.A

Prof. Dr. Francisco Avelino da Silva Freitas
Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

É com muita satisfação que expresso aqui o meu mais profundo e sincero agradecimento a todos aqueles que tornaram a realização deste trabalho possível:

À CUF – Químicos Industriais pela oportunidade que me deram na participação deste projecto, que em muito contribuiu para o meu desenvolvimento profissional.

À Eng^a Susana Pereira pela incansável orientação desta dissertação, por todo o seu empenho, compreensão, sabedoria, pelos oportunos conselhos, pela acessibilidade, cordialidade e simpatia com que sempre me recebeu. Um grande bem-haja.

Ao meu co-orientador, o professor Avelino, pela revisão crítica do texto, pelos comentários, apoio e boa-disposição.

Às minhas colegas de grupo, a Catarina, a Fabiana e, especialmente, a Sara, pela relação pessoal que criámos, pelo apoio nos momentos bons e menos bons, e pelas suas amizades.

A todos os meus amigos, em particular à Joana e à Susana, pelas críticas, sugestões, apoio e amizade demonstradas.

À minha mãe e irmãos pela sólida formação dada na minha juventude, que me proporcionou a continuidade nos estudos até a chegada a este mestrado, meus eternos agradecimentos.

A todos, um abraço e até sempre.

palavras-chave

Optimização, destilação, Condensador, Reebulidor, Viabilidade Económica, Ciclohexilamina, Ciclohexanol, Anilina.

resumo

O processo de produção de anilina gera alguns produtos secundários como a ciclohexilamina e o ciclohexanol que terão de ser eliminados do efluente geral desta instalação. Constata-se que a separação destes dois compostos da corrente de efluente e a sua posterior comercialização permite valorizar esta corrente.

Pretende-se com este trabalho realizar um estudo detalhado das possíveis sequências de operação de colunas de destilação, recorrendo para isso a um simulador de processos químicos: o Aspen (Versão 2006.5).

Determinada a sequência que permite a separação dos compostos com o menor custo, procede-se ainda ao dimensionamento detalhado dos permutadores de calor associados (reebulidores e condensadores) e à realização de um diagrama de processo e instrumentação (P&I) simplificado, para esta sequência.

Finalmente foram determinados os diferentes índices de viabilidade económica de projectos, nomeadamente o Valor Actual Líquido, a taxa de Rentabilidade Interna e o Período de Retorno, concluindo-se que a implementação industrial desta sequência de colunas de destilação é economicamente viável.

keywords

Optimization, distillation, condenser, reboiler, economic evaluation, cyclohexylamine, cyclohexanol, aniline.

abstract

The production process of aniline generates secondary products such as cyclohexylamine and cyclohexanol that needs to be removed from the final effluent of the plant. It is assumed that the recovery of these products will bring an economic value to this effluent.

This work is intended to conduct a detailed study of the possible sequences of operation of distillation columns, using a computer simulator of chemical processes: Aspen (Version 2006.5) and under a predetermined cyclohexylamine and cyclohexanol selling specification.

Once the sequence that allows the separation of compounds with the lowest cost is found, a detailed design of the associated heat exchangers (reboilers and condensers) and a simplified Process and Instrumentation diagram (P&I), are developed.

Finally the different cost/benefit indicators were determined, including the Net present value (NPV), the Payback time and the Internal Rate of Return (IRR), concluding that the industrial implementation of this sequence of distillation columns is profitable.

Índice

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Índice de figuras.....	ix
Índice de tabelas.....	xi
1. Introdução	1
2. Processos de Separação	3
2.1. Membranas.....	3
2.1.1. Osmose inversa	4
2.1.2. Pervaporação.....	7
2.1.2.1. Pervaporação na separação	8
2.1.2.2. Membranas para pervaporação	9
2.1.2.3. Aplicabilidade ao caso em estudo.....	9
2.2. Extracção por solventes	9
2.3. Separação por destilação.....	11
2.3.1. Espaço da destilação	11
2.3.2. Descrição e classificação do método	11
2.3.3. Constituintes de uma Coluna de destilação e suas funções	12
2.3.3.1. Estrutura interna (pratos ou enchimento) e tipo de contacto	13
2.3.3.2. Reebulidor.....	16
2.3.3.3. Condensador	16
2.3.4. Operação básica e terminologia.....	16
2.3.5. Equilíbrio líquido-vapor	17
2.3.5.1. Modelo UNIFAC	18
2.3.6. Escolha das condições de operação	18
2.3.6.1. Pressão de Operação	19
2.3.6.2. Razão de refluxo	19
3. Recuperação de ciclohexilamina e ciclohexanol por destilação	21
3.1. Determinação da sequência ideal de colunas de destilação.....	21
3.1.1. Propriedades da alimentação e critérios de separação.....	21
3.1.2. Descrição das possíveis sequências de colunas de destilação.....	22
3.1.3. Descrição da metodologia usada.....	26
3.1.3.1. Utilização do Aspen.....	26
3.1.3.2. Definição da função objectivo de custo	28
3.2. Diagrama de processo e instrumentação (P&I)	32
3.2.1. Controlo de operação de colunas de destilação	32
3.2.1.1. Controlo da pressão	33
3.2.1.2. Controlo de nível	33
3.2.1.3. Controlo da concentração	34
3.2.2. Controlo da operação de decantação e transferência de calor	35
3.3. Dimensionamento dos permutadores de calor	36
3.3.1. Condensador	37
3.3.2. Reebulidor.....	40
3.4. Análise da viabilidade económica	48
3.4.1. Custo total de investimento.....	48

3.4.2. Custo de fabrico	49
3.4.3. Vendas	50
3.4.5. Estudo da viabilidade do projecto.....	50
3.5. Resultados e discussão.....	51
3.5.1. Resultados da simulação	51
3.5.2. Cálculo da função objectivo	56
3.5.3. Diagrama de processo e instrumentação final	61
3.5.4. Cálculos dos permutadores	63
3.5.4.1. Resultados do dimensionamento dos condensadores	63
3.5.4.2. Resultados do dimensionamento dos reebulidores	63
3.5.5. Viabilidade económica do Projecto	69
4. Conclusões	73
5. Referências.....	75
6. Nomenclatura.....	77
Anexo I: Tabela de propriedades dos compostos	81
Anexo II: Método UNIFAC.....	82
Anexo III: Resultados do método simplificado (DSTWU)	85
Anexo IV: Parâmetros e resultados das simulações em Aspen.	86
Anexo V: Valores intermédios para os cálculos da função objectivo.	89
Anexo VI: Variáveis auxiliares dos cálculos dos condensadores.....	94
Anexo VII: Variáveis auxiliares dos cálculos dos reebulidores	95
Anexo VIII: Viabilidade económica.....	97
Anexo IX: Características de um permutador de calor.....	99

Índice de figuras

Figura 2.1: Relação entre o tamanho dos poros e outros processos de membranas.	3
Figura 2.2: Esquema ilustrativo de osmose e osmose inversa.	4
Figura 2.3: Imagem ilustrativa do processo de osmose inversa.	5
Figura 2.4: Visão geral de um processo de pervaporação.	7
Figura 2.5: Processo simplificado de pervaporação.	8
Figura 2.6: Imagem com exemplos de vários equipamentos usados na extracção líquido-líquido.	10
Figura 2.7: Esquema de uma unidade de destilação típica.	13
Figura 2.8: Esquema representativo de dois tipos de prato de uma coluna de destilação. ...	14
Figura 2.9: Representação de dois tipos de enchimento de uma coluna de destilação.	15
Figura 3.1: Imagem simplificativa da sequência 1.	23
Figura 3.2: Imagem simplificativa da sequência 2.	23
Figura 3.3: Imagem simplificativa da sequência 3.	24
Figura 3.4: Imagem simplificativa da sequência 4.	24
Figura 3.5: Imagem simplificativa da sequência 5.	25
Figura 3.6: Diagrama do controlo de nível no topo para $L/D > 5$	34
Figura 3.7: Diagrama do controlo de nível no topo para $L/D < 1$	34
Figura 3.8: Diagrama exemplificativo do controlo de temperatura pelo controlo do caudal de destilado ($L/D > 5$).	35
Figura 3.9: Diagrama exemplificativo do controlo de temperatura pelo controlo do caudal de refluxo ($L/D < 1$).	35
Figura 3.10: Diagrama de fluxo exemplificativo do método de cálculo da área de transferência de calor do permutador de calor de carcaça e tubos.	37
Figura 3.11: Diagrama de fluxo exemplificativo do método de cálculo da área de transferência de calor do permutador de calor do tipo termo-sifão vertical. ...	47
Figura 3.12: Representação do novo 'layout' estudado para a sequência 1.	53
Figura 3.13: Representação do novo 'layout' estudado para a sequência 3.	55
Figura 3.14: Gráfico da análise económica da 1ª coluna da Sequência 1.	57
Figura 3.15: Gráfico da análise económica da 2ª coluna da Sequência 1.	57
Figura 3.16: Gráfico da análise económica da 3ª coluna da Sequência 1.	57
Figura 3.17: Gráfico da análise económica da 1ª coluna da Sequência 3.	58
Figura 3.18: Gráfico da análise económica da 2ª coluna da Sequência 3.	58
Figura 3.19: Gráfico da análise económica da 3ª coluna da Sequência 3.	58
Figura 3.20: Gráfico da análise económica da 1ª coluna da Sequência 4.	59
Figura 3.21: Gráfico da análise económica da 2ª coluna da Sequência 4.	59
Figura 3.22: Gráfico da análise económica da 3ª coluna da Sequência 4.	59
Figura 3.23: Diagrama P&I.	62
Figura 3.24: Gráfico da relação da área de transferência de calor com a razão de L/V	65
Figura 3.25: Gráfico da relação da área de transferência de calor com a razão de L/V	66
Figura 3.26: Gráfico da relação da área de transferência de calor com a razão de L/V	68
Figura 3.27: Representação gráfica dos vários valores de VAL e respectivos factores de actualização.	70
Figura VII.1: Gráfico com os pontos usados para o ajuste de j_f	95
Figura VII.2: Gráfico com os pontos usados para o ajuste de j_h	95
Figura VII.3: Gráfico da regressão linear da condutividade do aço com a temperatura.	96

Índice de tabelas

Tabela 3.1: Fração mássica dos componentes constituintes da corrente de alimentação.	22
Tabela 3.2: Valores do coeficiente pelicular de transferência de calor do lado da carcaça e dos coeficientes de sujidade internos e externos dos tubos.	44
Tabela 3.3: Factores típicos de várias utilidades inerentes à determinação do <i>CFC</i>	48
Tabela 3.4: Factores típicos do custo indirecto.	48
Tabela 3.5: Factores típicos de vários itens inerentes ao <i>CP</i>	49
Tabela 3.6: Exemplo do cálculo do ‘cash flow’ com uma taxa de actualização de 10%.	51
Tabela 3.7a: Frações mássicas de cada componente para as correntes da sequência 1.	52
Tabela 3.7b: Caudais mássicos de cada componente para as correntes da sequência 1.	52
Tabela 3.8: Configuração inicial de cada coluna da sequência 1.	52
Tabela 3.9: Caudais e características do decantador da sequência 1.	52
Tabela 3.10: Valores das constantes relativas à equação 3.8.	53
Tabela 3.11a: Frações mássicas de cada componente para as correntes da sequência 3.	54
Tabela 3.11b: Caudais mássicos de cada componente para as correntes da sequência 3.	54
Tabela 3.12: Configuração inicial de cada coluna da sequência 3.	54
Tabela 3.13: Caudais e características do decantador da sequência 3.	54
Tabela 3.14a: Frações mássicas de cada componente para as correntes da sequência 4.	56
Tabela 3.14b: Caudais mássicos de cada componente para as correntes da sequência 4.	56
Tabela 3.15: Configuração inicial de cada coluna da sequência 4.	56
Tabela 3.16: Valores de NP e custos para as colunas da sequência 1, no ponto óptimo.	57
Tabela 3.17: Valores de NP e custos para as colunas da sequência 3, no ponto óptimo.	58
Tabela 3.18: Valores de NP e custos para as colunas da sequência 4, no ponto óptimo.	59
Tabela 3.19: Custos totais.	60
Tabela 3.20: Valores da área, número de tubos, comprimento dos tubos, diâmetro externo, espessura dos tubos e ‘pitch’, para cada condensador de cada coluna de destilação.	63
Tabela 3.21: Parâmetros estudados no dimensionamento do reebulidor da coluna 1.	64
Tabela 3.22: Parâmetros estudados no dimensionamento do reebulidor da coluna 2.	66
Tabela 3.23: Parâmetros estudados no dimensionamento do reebulidor da coluna 3.	67
Tabela 3.24: Características dos reebulidores que melhor se adequam a cada uma das colunas da sequência 3.	68
Tabela 3.25: Valores em €/ano, para o cálculo dos ‘cash flows’ e respectivas taxas de actualização.	69
Tabela I.1: Tabela de propriedades dos compostos.	81
Tabela II.1: Energias de interacção, do equilíbrio líquido-vapor, para a equação UNIFAC.	84
Tabela II.2: Comparação das variáveis de grupo e moleculares para o UNIFAC.	84
Tabela III.1: Resultados do método DSTWU para cada coluna da Sequência 1.	85
Tabela III.2: Resultados do método DSTWU para cada coluna da Sequência 3.	85
Tabela III.3: Resultados do método DSTWU para cada coluna da Sequência 4.	85
Tabela IV.1: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 1 da sequência 1.	86
Tabela IV.2: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 2 da sequência 1.	86
Tabela IV.3: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 3 da sequência 1.	87
Tabela IV.4: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 1 da sequência 3.	87
Tabela IV.5: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 2 da sequência 3.	87
Tabela IV.6: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 3 da sequência 3.	88

Tabela IV.7: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 1 da sequência 4.....	88
Tabela IV.8: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 2 da sequência 4.....	88
Tabela IV.9: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 3 da sequência 4.....	88
Tabela V.1: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 1 da sequência 1.....	89
Tabela V.2: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 2 da sequência 1.....	90
Tabela V.3: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 3 da sequência 1.....	90
Tabela V.4: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 1 da sequência 3.....	91
Tabela V.5: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 2 da sequência 3.....	91
Tabela V.6: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 3 da sequência 3.....	92
Tabela V.7: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 1 da sequência 4.....	92
Tabela V.8: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 2 da sequência 4.....	93
Tabela V.9: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 3 da sequência 4.....	93
Tabela VI.1: Valores dos factores de cálculo da equação 3.20.....	94
Tabela VI.2: Valores das temperaturas, condutividades e respectiva linearização para o cálculo de k_w	94
Tabela VI.3: Propriedades calculadas no simulador Aspen para o dimensionamento do condensador, da coluna 1 da sequência 3.....	94
Tabela VI.4: Propriedades calculadas no simulador Aspen para o dimensionamento do condensador, da coluna 2 da sequência 3.....	94
Tabela VI.5: Propriedades calculadas no simulador Aspen para o dimensionamento do condensador, da coluna 3 da sequência 3.....	94
Tabela VII.1: Propriedades calculadas no Aspen para o dimensionamento do reebulidor, da coluna 1 da sequência 3.....	96
Tabela VII.2: Propriedades calculadas no Aspen para o dimensionamento do reebulidor, da coluna 2 da sequência 3.....	96
Tabela VII.3: Propriedades calculadas no Aspen para o dimensionamento do reebulidor, da coluna 3 da sequência 3.....	96
Tabela VIII.1: Factores típicos de várias utilidades inerentes à determinação do CFC.....	98
Tabela VIII.2: Factores típicos de vários itens inerentes ao CP.....	98
Tabela VIII.3: Valores dos caudais de CHA e CHOL produzidos, preços por tonelada e receitas por ano.....	98

1. Introdução

A anilina, também conhecida por aminobenzeno, é um composto orgânico, líquido, incolor, relativamente solúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. A sua fórmula química é C_6H_7N , tem um peso molecular de 93,126 g/mol, um ponto de ebulição de 184,13°C e uma baixa pressão de vapor (0.3 mmHg a 20 °C) ^[1].

A anilina tem uma grande aplicação no mercado nomeadamente na produção de MDI (diisocianato aromático), herbicidas, pesticidas, tintas e pigmentos, fibras especiais e na indústria da borracha ^[2].

Neste trabalho é assumido que a produção de anilina é feita pela hidrogenação do nitrobenzeno em fase líquida. Neste processo formam-se alguns produtos secundários como a ciclohexilamina e o ciclohexanol que terão de ser eliminados do efluente geral desta instalação.

O ciclohexanol (CHOL), um álcool cíclico alifático saturado, é um líquido higroscópico, oleoso e límpido. A sua fórmula química é $C_6H_{11}OH$, tem um peso molecular de 100,16 g/mol e um ponto de ebulição de 161°C. A sua principal aplicação é na produção de ácido adípico, utilizado na produção de nylon 66. É também utilizado como solvente, material de lavagem a seco e no fabrico de sabões e detergentes. Pode ainda ser utilizado como um intermediário para a produção de fármacos, plásticos, químicos de borracha, ciclohexilamina e pesticidas ^[3].

A ciclohexilamina (CHA) é um derivado do ciclohexano e pode apresentar-se como um líquido incolor ou amarelo. A sua fórmula química é $C_6H_{11}NH_2$, tem um peso molecular de 99,18 g/mol e um ponto de ebulição de 134,5°C. As suas principais aplicações são na indústria da borracha, no fabrico de adoçantes e no tratamento de águas de caldeiras ^[2].

Na tabela I.1, pode encontrar-se outras propriedades importantes destes compostos.

Constata-se que a separação do CHA e do CHOL da corrente de efluente e a sua posterior comercialização permitiria valorizar esta corrente.

Assim, pretende-se com este trabalho realizar um estudo detalhado das possíveis sequências de operação de colunas de destilação, recorrendo para isso a um simulador de processos químicos: o Aspen (Versão 2006.5), tendo como condicionantes o cumprimento de determinadas especificações relacionadas com as taxas de recuperação da anilina, benzeno, CHA e CHOL presentes no efluente, assim como a pureza dos compostos a recuperar.

Foi ainda realizada uma pesquisa na literatura sobre os processos de separação emergentes, alternativos ao processo de destilação para a recuperação destes dois compostos do efluente (CHA e CHOL), nomeadamente a utilização de membranas.

O procedimento seguido para a realização do estudo detalhado do processo de destilação encontra-se descrito em pormenor nos capítulos seguintes, sendo aqui feita apenas uma pequena introdução à metodologia empregue.

Para cada uma das sequências em estudo realizaram-se balanços de massa simplificados que serviram de base à simulação do processo, utilizando os métodos aproximados do Aspen (neste caso particular, o módulo DSTWU – que usa aproximações de Winn, Underwood e Gilliland). Estes métodos aproximados permitem obter uma estimativa do número de andares, razão de refluxo e a localização ideal do prato de alimentação para cada coluna em estudo. Estes resultados foram posteriormente refinados através da utilização de um método rigoroso do Aspen (o módulo RadFrac). Para tal, estudou-se a influência dos parâmetros que governam a separação, nomeadamente o

número de pratos, a razão de refluxo ou o caudal de destilado/resíduo), com o objectivo de determinar uma primeira configuração, para as diferentes colunas de cada sequência, que garanta a especificação do problema. Com esta configuração inicial é também refinado o balanço de massa de cada sequência.

Posteriormente e, para cada sequência, são determinadas novas configurações (variando o número de pratos e reajustando a razão de refluxo e a localização do prato da alimentação) que garantam a especificação do problema e determinados os custos associados à sua implementação (custos de aquisição e custos de operação). Estes custos farão parte de uma função objectivo, associada a cada sequência, cujo mínimo determinará a configuração ideal de cada sequência em estudo. Será seleccionada a sequência que conduzir ao mínimo das diferentes funções objectivo.

Depois de determinada a sequência que permite a separação dos compostos com o menor custo, procede-se ainda ao dimensionamento detalhado dos permutadores de calor associados (reebulidores e condensadores) e à realização de um diagrama de processo e instrumentação (P&I) simplificado para esta sequência.

Finalmente foram determinados os diferentes índices económicos do projecto, nomeadamente o Valor Actual Líquido, VAL; a taxa de Rentabilidade Interna, TIR e o Período de Retorno, com o objectivo de determinar a viabilidade económica do mesmo.

2. Processos de Separação

Quase todos os processos químicos dependem da separação de misturas multicomponente nos seus constituintes, sendo normalmente necessário vários estágios de separação, onde cada estágio separa pelo menos dois dos constituintes da alimentação do processo. De tal modo, durante a fase de desenho do processo, torna-se essencial seleccionar e sequenciar os métodos de separação necessários ^[4].

Assim, neste capítulo procede-se ao estudo e discussão de algumas técnicas de separação passíveis de alcançar os requisitos propostos para o caso em estudo.

2.1. Membranas

As membranas actuam como uma barreira semi-permeável entre duas fases, conseguindo uma separação à medida que controlam a taxa de transferência de material ao longo das mesmas. Esta separação pode envolver duas fases, ambas gasosas ou líquidas ou uma gasosa e outra líquida. A mistura de alimentação é separada em duas correntes, o retentato (parte da alimentação que não passa através da membrana) e o permeado (parte da alimentação que passa através da membrana). As forças directrizes envolvidas na separação por membranas podem ser de pressão parcial, no caso de gás ou vapor, ou de concentração, no caso de líquidos e, são normalmente impostas criando um diferencial de pressão ao longo da membrana. No entanto, a força directriz para separação de líquidos pode ser criada introduzindo um solvente no lado do permeado, criando um diferencial de concentração ou, quando o soluto é iónico, um campo eléctrico ^[5].

No caso da força directriz ser obtida por uma diferença de pressão ao longo da membrana, esta dependerá do tipo de soluto e das suas propriedades físicas, por exemplo, se a membrana reter apenas macromoléculas ou partículas com uma pressão osmótica insignificante, a pressão necessária para a operação é muito baixa, entre 2 e 10 bar ^[6]. Contudo, dependendo da força directriz, podem-se usar vários processos com membranas, como se verifica na figura 2.1.

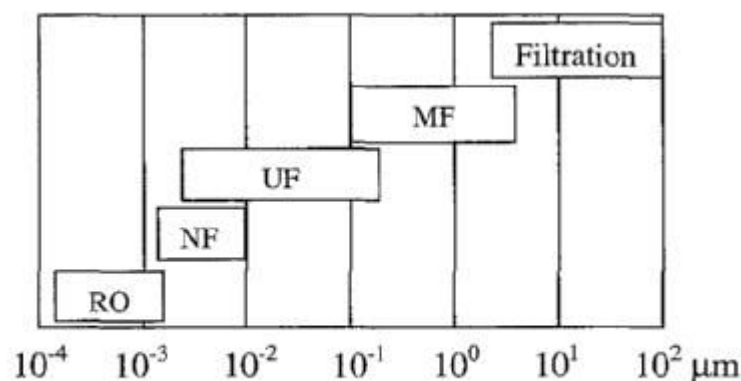


Figura 2.1: Relação entre o tamanho dos poros e outros processos de membranas ^[7].

A osmose inversa é aplicada para o tratamento de solutos com elevada pressão osmótica, podendo esta atingir valores superiores a 80bar.

2.1.1. Osmose inversa

A osmose refere-se à passagem de um solvente, como por exemplo a água, através de uma membrana densa, permeável a este e não ao soluto, por exemplo sais inorgânicos. Os principais aspectos da osmose são ilustrados na figura 2.2 (exemplo com água pura e água do mar), onde todas as soluções estão a 25°C e 101.3 kPa. A água do mar tem uma fracção mássica inicial de 3,5wt% e está representada no lado esquerdo da membrana, enquanto a água pura está no lado direito (figura 2.2a). Por osmose, a água atravessa a membrana do lado direito para o lado esquerdo, onde se encontra a água do mar, causando a diluição dos sais presentes na solução até ser atingido o equilíbrio osmótico. No equilíbrio, como mostra a figura 2.2b, ainda reside alguma água pura no lado direito, permanecendo a água do mar, menos concentrada em sal, no lado esquerdo. A pressão, P_1 , no lado esquerdo é agora maior que a pressão, P_2 , do lado direito e a diferença entre elas (π), refere-se à pressão osmótica. O Processo de osmose não é um método de separação usual, uma vez que o solvente é transferido na direcção oposta, resultando numa mistura e não numa separação. Contudo, pode existir um retorno do solvente através da membrana como mostra a figura 2.2c, aplicando uma pressão P_1 no lado esquerdo da membrana, que é maior do que a soma da pressão osmótica e da pressão P_2 , no lado direito, isto é: $P_1 - P_2 > \pi$. Este processo é chamado de osmose inversa e pode ser aplicado para retirar solvente de uma mistura soluto-solvente.

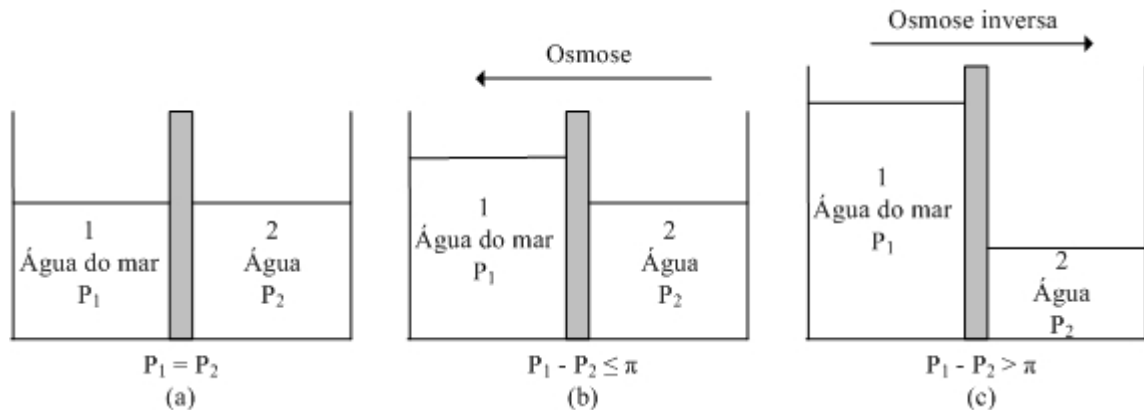


Figura 2.2: Esquema ilustrativo de osmose e osmose inversa [8].

Neste método, como mostra a figura 2.3, a alimentação é um líquido sob alta pressão P_1 , contendo solvente e solutos, enquanto o outro lado da membrana é mantido a uma pressão muito inferior, não sendo utilizado nenhum líquido de varrimento para a remoção do solvente. A membrana densa escolhida, pode ser de acetato ou poliamida aromática e tem que ser permeável e selectiva ao solvente. Por outro lado, quando se utilizam membranas assimétricas ou de parede fina é necessário utilizar um suporte poroso e denso.

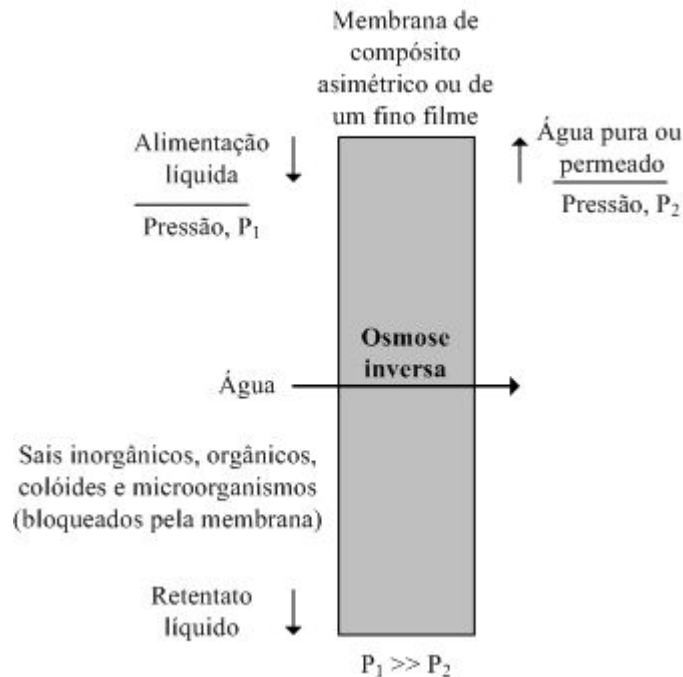


Figura 2.3: Imagem ilustrativa do processo de osmose inversa ^[8].

A osmose inversa resulta em dois produtos: o permeado, que normalmente é um solvente puro, e o retentado, que é a alimentação empobrecida em solvente, porém, uma perfeita separação entre o solvente e o soluto não é possível, uma vez que apenas uma fração do solvente presente na alimentação permeia a membrana. Na maioria dos processos de membranas a alimentação é uma corrente líquida que, na sua separação, está sujeita a três resistências à transferência de massa, a resistência da membrana e duas resistências do fluido-filme (as resistências da camada divisional de ambos os lados da membrana) ^[8].

A osmose inversa é uma técnica muito utilizada para o tratamento de água, principalmente na dessalinização e na purificação da água do mar, água salobra e águas residuais, sendo também aplicada na produção de água potável, mas em menor escala. Existem várias aplicações para este tipo de processo, tais como ^[8]:

- Tratamento de água residual industrial para a remoção de íons metálicos pesados, substâncias não biodegradáveis ou outros componentes de valor comercial;
- Separação de sulfitos e bissulfitos dos efluentes do processo de pasta de papel;
- Tratamento de água residual no processo de tingimento;
- Recuperação de constituintes com valor alimentar a partir de águas residuais em fábricas alimentares;
- Remoção de sais inorgânicos, compostos orgânicos de baixo peso molecular, vírus e bactérias no tratamento de águas municipais;
- Desidratação de produtos alimentares, como por exemplo, o café, as sopas, o chá, o leite e alguns sumos.

Nestas aplicações, as membranas mostram estabilidades químicas, mecânicas e térmicas, que lhe permitem competir com outros processos de separação.

O desenvolvimento de membranas assimétricas e o facto de se poderem fabricar membranas selectivas para diferentes materiais, são duas das razões mais importantes para a relevância deste processo. Os arranjos de membranas comercialmente mais bem-sucedidos para operações de osmose inversa são: o módulo de 'hollow fibre' (fibras ocas), no qual as membranas têm a forma de tubos capilares resistentes à pressão, e o módulo 'spiral wound', onde as membranas estão na forma de folha em conjunto com tecidos plásticos que actuam como espaçadores que são colocados em espiral em volta de um tubo central e incorporados num vaso de pressão ^[8].

Actualmente, a oferta comercial é maioritariamente composta por membranas poliméricas, apesar de existirem alguns problemas associados ^[8]:

- Entupimento excessivo devido à hidrodinâmica de fluxo de alimentação pobre;
- Baixa resistência a cloro e outros oxidantes;
- Uso extenso de pré-tratamento/produto químico e produção associada de alguns produtos inúteis;
- A falta da carga superficial desejável para reduzir potencial entupimento.

As membranas cerâmicas apresentam um maior número de vantagens do que as membranas poliméricas comercialmente disponíveis, pois possuem propriedades mais importantes, nomeadamente boa resistência ao cloro, aos oxidantes, à radiação, aos solventes, uma grande estabilidade termal e química e um tempo de vida mais longo. Por outro lado, o elevado custo, o baixo empacotamento, as baixas densidade e selectividade destas traduzem-se, sobretudo a nível tecnológico e económico, numa difícil aplicação em processos de osmose inversa ^[7].

Resumindo, a osmose inversa, é um processo que usa membranas com uma grande diferença de pressão trans-membranar, usada na separação de compostos orgânicos ou misturas aquosas e orgânicas. Todavia, na prática a concentração de uma mistura aquosa-orgânica desejável de separação por osmose inversa é limitada pelas pressões osmóticas das misturas.

Visto a osmose inversa requerer energia mecânica, enquanto a destilação requer essencialmente energia térmica, torna-se necessário introduzir uma medida comum a ambos os processos para que estes possam ser comparados. A medida mais comum é 'exergy' (disponibilidade) que considera tanto a quantidade como o tipo de energia. Outra medida relacionada com a disponibilidade é o consumo de energia primária, que tem a vantagem de ser bastante ilustrativa e pode ser usada como comparação. Resumindo, a osmose inversa consome muito menos energia primária que os processos de destilação ^[6].

Aplicado ao caso em estudo, a semelhança entre os compostos da alimentação e as elevadas purezas requeridas na separação traduzem-se num processo complexo. Contudo, a osmose reversa poderá ser utilizada para a desidratação do efluente em causa, reduzindo assim a complexidade de um possível sistema de destilação. Deste modo, sugere-se um estudo detalhado das propriedades osmóticas em causa, a fim de se avaliar a viabilidade de um sistema deste tipo.

2.1.2. Pervaporação

A pervaporação é caracterizada pela imposição de uma barreira (membrana) entre uma fase líquida e outra gasosa, através da qual ocorre transferência de massa, selectivamente, para o lado gasoso, com exemplificação na figura 2.4. Designa-se por pervaporação devido ao fenómeno exclusivo da exigência de mudança de fase dos solutos, à medida que se difundem pela membrana ^[9].

Este processo difere de outros tipos de separação porque a mistura a separar está em estados físicos diferentes, de cada lado da membrana. A alimentação ao módulo tem de ser garantida por uma corrente no estado líquido, se necessário sob pressão, sendo o outro lado da membrana mantido a uma pressão inferior ao ponto de condensação, para que o permeado se mantenha no estado de vapor (normalmente com vácuo).

Na sua forma mais simples, a pervaporação, é uma combinação energeticamente eficiente de permeação através de membranas e evaporação. É considerada uma atractiva alternativa a outros métodos de separação para uma larga variedade de processos. Por exemplo, com as baixas temperaturas e pressões envolvidas, oferece normalmente vantagens no desempenho e nos custos de separação de azeótropos. Adicionalmente, surge como uma boa escolha para a separação de produtos sensíveis ao calor ^[9].

A temperatura está restringida aos 100°C e, como em outros processos com membranas, é necessário um pré-tratamento da alimentação (também para remover possíveis sólidos em suspensão) e limpeza regular ^[5].

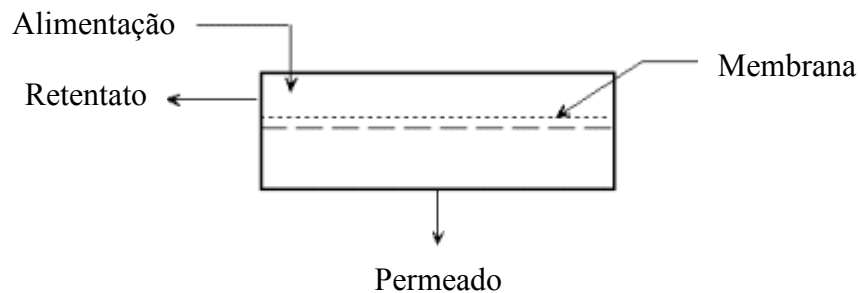


Figura 2.4: Visão geral de um processo de pervaporação ^[10].

Este método pode ser usado para ‘quebrar’ azeótropos, desidratar solventes e outros orgânicos voláteis, separações orgânicas tais como remoção etanol/metanol e purificação de águas residuais.

O processo de pervaporação inclui:

- Baixo consumo energético
- Necessidade de o permeado ser volátil às condições processuais
- Funções independentes do equilíbrio líquido/vapor

2.1.2.1. Pervaporação na separação

Desde que compostos diferentes se permeiem pela membrana em quantidades distintas, uma substância com baixa concentração na alimentação pode ser bastante enriquecida no permeado ^[9]. A permeação de um composto através da membrana é garantida pelos gradientes de concentração e de pressão.

O transporte de líquidos na pervaporação é descrito por vários modelos de difusão em solução. Este processo inclui sorção do permeado na interface entre a solução da alimentação e a membrana, difusão através da membrana por influência dos gradientes de concentração (passo controlante), e finalmente desorção para uma fase gasosa do lado do permeado. Estes dois primeiros passos (sorção e difusão) são responsáveis pela per-selectividade. À medida que passa material pela membrana, esta incha tornando-se mais permeável, mas menos selectiva, até um ponto de selectividade inaceitável em que se torna necessário regeneração da mesma.

A figura 2.5 mostra um sistema típico deste processo. A alimentação flui ao longo de um dos lados da membrana, passando uma fracção através da membrana (permeado) e saindo sob a forma de vapor (sob um efeito de vácuo ou com alimentação de um gás inerte que assume também função de transporte). O permeado é finalmente colhido no estado líquido, após condensação, sendo mais rico no composto da alimentação que permeia mais facilmente.

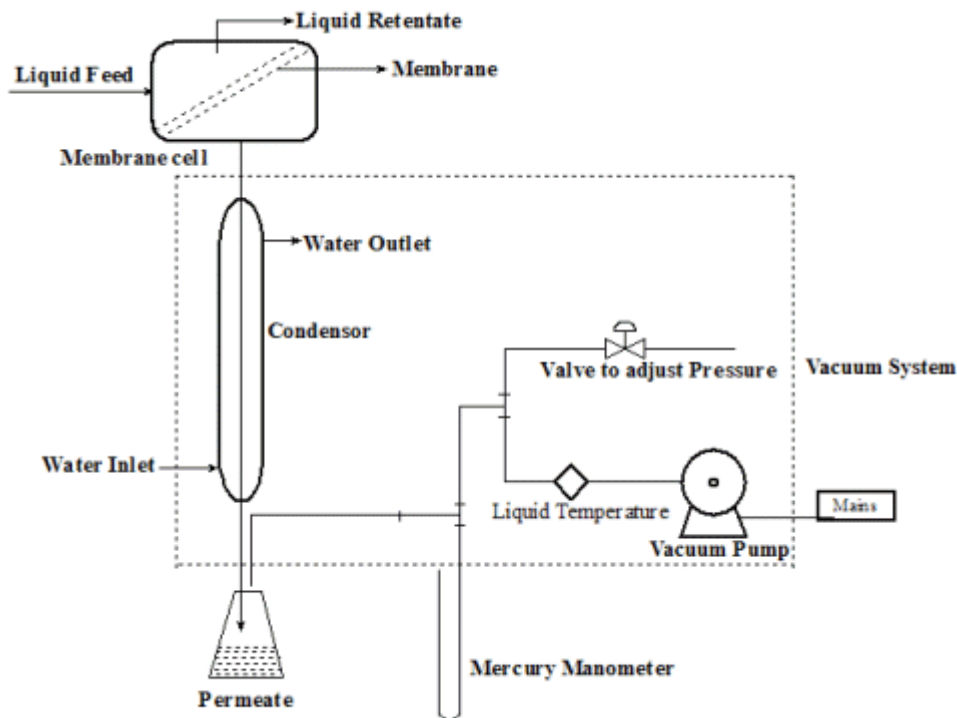


Figura 2.5: Processo simplificado de pervaporação ^[10].

A pervaporação em contínuo consome pouca energia, opera melhor com baixo teor de impurezas na alimentação e adapta-se bem a grandes capacidades. Tornando-se

preferível a permeação na fase gasosa quando se têm correntes directas de colunas de destilação ou com sólidos dissolvidos^[9].

2.1.2.2. Membranas para pervaporação

As membranas usadas neste processo são classificadas de acordo com a função que vão desempenhar.

As membranas de separação líquido-líquido necessitam de limpeza regular, normalmente diária, e são facilmente danificadas por químicos, componentes agressivos, acção mecânica, temperaturas excessivas e durante os ciclos de limpeza^[11].

Os princípios para o uso da pervaporação na remoção de água de um solvente envolvem o uso de uma membrana hidrofílica. A remoção de solventes da água ocorre de maneira oposta, com uma membrana que rejeita a água (hidrofóbica)^[11].

As membranas hidrofílicas são caracteristicamente produzidas a partir de polímeros com temperatura de transição vítrea acima da temperatura ambiente. O álcool polivinílico é um exemplo de um material hidrofílico.

As membranas organofílicas são usadas para remover compostos orgânicos de soluções e são desenvolvidas a partir de materiais elastoméricos (polímeros com temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente). A flexibilidade natural destes materiais faz com que sejam ideais para a passagem de compostos orgânicos e são exemplos disso o nitrilo, a borracha de butadieno e de estireno-butadieno^[11].

2.1.2.3. Aplicabilidade ao caso em estudo

O elevado ponto de ebulição da anilina pode inviabilizar a utilização deste processo. Contudo, e à semelhança da osmose inversa, esta tecnologia pode ser utilizada para simplificar a sequência de colunas de destilação, especialmente naquela onde a anilina é removida logo na etapa inicial do processo, reduzindo os custos de operação. Assim, aconselha-se o estudo deste processo para a desidratação da corrente de efluente em estudo.

2.2. Extracção por solventes

A extracção líquido-líquido (ELL) procede á separação de uma mistura homogénea (alimentação), pela adição de outra fase, neste caso, um líquido imiscível. A ELL pode ser efectuada em vários equipamentos, com alguns exemplos descritos na figura 2.6.

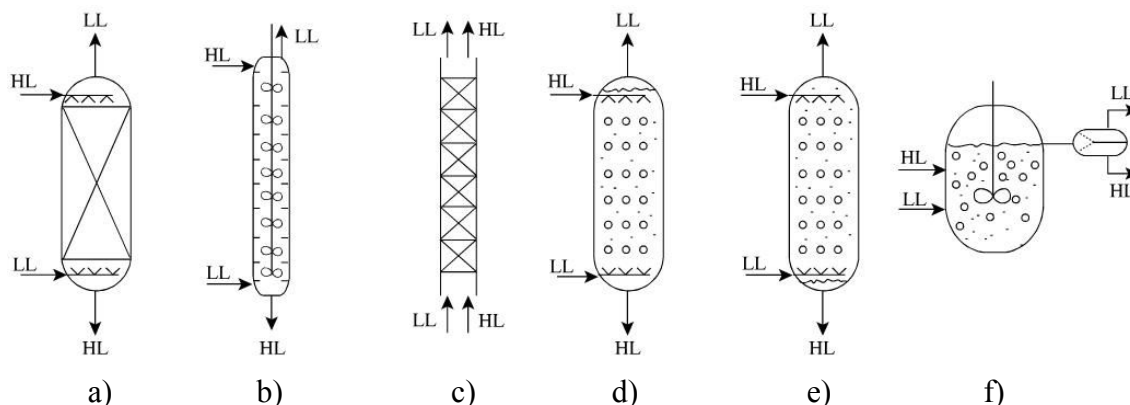


Figura 2.6: Imagem com exemplos de vários equipamentos usados na extração líquido-líquido. Onde: a) coluna de pratos ou de enchimento em contra-corrente; b) contactador agitado com vários estágios; c) misturador estático; d) coluna de 'spray' com dispersão de líquido leve; e) coluna de spray com dispersão do líquido pesado; f) tanque agitado com sedimentador ^[11].

A separação ocorre como resultado de uma distribuição distinta dos componentes da alimentação entre as duas fases líquidas. A corrente de saída da extração rica em solvente é denominada de extracto, e a corrente residual da qual foi extraído o soluto, de refinado.

Seguidamente analisam-se, com mais pormenor, algumas propriedades da água na extração por solventes.

Há grandes diferenças na miscibilidade da água em várias classes de solventes, alguns como os hidrocarbonetos ou os hidrocarbonetos clorados, são tão hidrofóbicos que podem ser usados em processos de ELL de forma a retirar a água de um solvente mais hidrofílico ^[11].

Considerando a remoção de água de um solvente totalmente miscível em água, torna-se útil conhecer a atracção relativa entre a água e o solvente. Isto pode ser determinado considerando o coeficiente de actividade do solvente para diluição infinita em água (γ^∞). Solventes parcialmente miscíveis em água tendem a ter valores relativamente elevados de γ^∞ (e.g. MEK 27.2, acetato de metilo 23.6). No entanto, solventes totalmente miscíveis em água têm normalmente baixos valores de γ^∞ . Seria mais fácil usar um solvente com baixa miscibilidade em água combinado com afinidade para o solvente dissolvido, de maneira a extrair o solvente da água quando o seu valor de γ^∞ é alto ^[11].

Um método possível para ultrapassar a atracção de um solvente pela água na extração líquido/líquido é a introdução de um par de solventes de extração, um com uma grande afinidade pela água e outro com grande afinidade pelo solvente a separar da água. Esta técnica é conhecida por extração líquida fraccional (ELF).

A escolha de solventes para a ELF deve ser orientada pelos coeficientes de actividade da água e do solvente a remover da água, a baixas concentrações. Estes solventes devem ter baixos valores de γ^∞ na fase que queremos recolher e altos valores de γ^∞ na fase em que devem estar ausentes. Os solventes da ELF devem também ser bastantes miscíveis entre si, de maneira a garantir um desempenho satisfatório. Sendo comum o uso de vários estágios de extração ^[11].

Esta técnica aparenta baixa viabilidade para a separação da mistura do caso em estudo, visto os componentes chave (CHA e CHOL) terem estruturas e propriedades físico-químicas semelhantes, tornando difícil a escolha de agentes extractores para cada um deles.

2.3. Separação por destilação

2.3.1. Espaço da destilação

A destilação é um processo amplamente usado na separação de misturas líquidas nos seus componentes. Pode ser considerada como a base da separação nas indústrias petrolífera, petroquímica, química e outras. Resultando numa larga porção do investimento de capital destas, bem como a maior consumidora de energia. Pode-se afirmar que a destilação é uma grande parte do esquema industrial dos dias de hoje e continuará a ser no futuro, não parecendo haver uma diminuição na sua dominância como um processo vantajoso, fidedigno, seguro e de simples especificação nas maiores necessidades de separação de misturas líquidas.

No entanto, o processo de destilação ainda não está totalmente desenvolvido, havendo um grande espaço para melhoramentos na sua aplicação e operação, por exemplo, na destilação híbrida (destilação acoplada com um ou mais métodos de separação diferentes), destilação reactiva (com reacção e separação ‘in situ’), destilação adsortiva (combina a destilação com adsorção selectiva) e destilação membrana (com um grande melhoramento introduzido por membranas selectivas). Assim, surge um enorme potencial para investimento económico e de poupança energética usando a destilação ‘clássica’ e, ao mesmo tempo, oportunidade de combinar e estudar os princípios de destilação acoplados a outras técnicas de separação ^[5].

2.3.2. Descrição e classificação do método

Num único estágio de equilíbrio apenas se pode levar a cabo uma limitada quantidade de separação, no entanto, este processo pode ser repetido: ‘levando’ o vapor do único estágio de equilíbrio para outro estágio e condensá-lo parcialmente; e levando o líquido para outra separação noutra estágio de equilíbrio e vaporizá-lo parcialmente. Com a repetição de cada vaporização e condensação, consegue-se um maior grau de separação. Na prática, a separação em múltiplos estágios é extendida, criando-se uma ‘cascata’ (ou coluna) de estágios, como mostra a figura 2.7. Aqui, assume-se que todas as correntes de vapor e de líquido, que saem de cada estágio, estão em equilíbrio. O uso de uma ‘cascata’ de estágios permite que deste modo os componentes mais voláteis sejam transferidos para a fase de vapor e os menos voláteis para a fase líquida. Assim, com a criação de uma coluna grande o suficiente, pode efectuar-se uma separação quase completa ^[5].

A destilação clássica pode ser classificada, tendo em conta diferentes aspectos, sendo o modo de operação o mais importante, pode ter-se então destilação descontínua (‘batch’) e contínua. No primeiro caso, a alimentação à coluna é feita de forma descontínua, o que significa que, a coluna é carregada com a alimentação desejada iniciando-se, seguidamente, o processo de destilação até ser atingido o objectivo pretendido, introduzindo-se aí uma nova quantidade de alimentação. Por outro lado, as

colunas contínuas processam uma corrente de alimentação contínua, isto é, não ocorrem quaisquer interrupções durante o processo de destilação, a menos que haja um problema com a coluna ou com as unidades de processo circundantes. Estas colunas são capazes de lidar com elevadas produções e são as mais comuns dos dois tipos ^[12].

Pode ainda classificar-se a destilação consoante a natureza da alimentação (binária ou multicomponente), o tipo de equipamento (pratos ou enchimento), a configuração do processo (azeotrópica, extractiva ou complexa), ou o tipo de processo (refinação, petroquímica, química, tratamento de gases).

As grandes diferenças entre os pontos de ebulição dos componentes em estudo (tabela I.1), permitem que a destilação surja como um atractivo método para efectuar a separação pretendida.

2.3.3. Constituintes de uma Coluna de destilação e suas funções

As colunas de destilação são compostas por vários componentes, sendo cada um deles utilizado quer para transferir ou gerar calor ou para melhorar a transferência de massa. Os principais componentes de uma coluna de destilação típica são:

- Uma coluna vertical onde ocorre a separação de componentes líquidos.
- Uma estrutura interna, constituída por pratos (estágios) e/ou enchimento.
- Um reebulidor que promove a vaporização necessária ao processo de destilação,
- Um condensador que condensa o vapor que sai pelo topo da coluna,
- Um tambor de refluxo que retém o vapor condensado no condensador, de forma a que possa ser reciclado de volta à coluna como refluxo.

A carcaça vertical protege o conteúdo interno da coluna e juntamente com o condensador e o reebulidor, constitui uma coluna de destilação. Na figura 2.7 mostra-se um esquema de uma unidade de destilação típica com uma única alimentação e duas correntes de produto ^[12]. A alimentação deste processo é realizada num prato intermédio (prato de alimentação), sendo os produtos removidos pelo condensador e reebulidor.

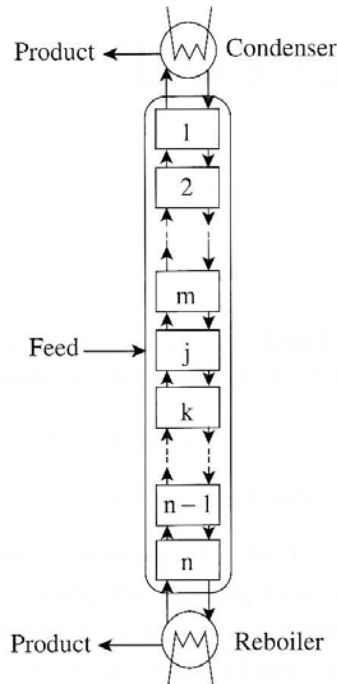


Figura 2.7: Esquema de uma unidade de destilação típica ^[5].

2.3.3.1. Estrutura interna (pratos ou enchimento) e tipo de contacto

Pratos

No essencial, existem dois tipos de contacto entre vapor e líquido em cada estágio de uma coluna de destilação. A figura 2.8 mostra uma parte de duas colunas de pratos. O líquido entra no prato de topo e flui, de acordo com a figura 2.8a, ao longo (e não através) de uma placa perfurada, sendo impedido de atravessar os furos pela corrente de vapor ascendente. Neste sentido, promove-se o contacto entre o vapor e o líquido. O líquido flui assim de prato para prato através da conduta de descida de líquido ‘downcomer’. O tipo de prato representado na figura 2.8a, denominado de ‘sieve tray’ (pratos perfurados), é o mais comumente usado por ser mais barato, mais simples e por fornecer melhor percepção do seu desempenho. Contudo, este tipo de prato tem uma desvantagem particular, que é o arranjo do ‘downcomer’, que inutiliza uma grande parte da área disponível para contacto entre o líquido e o vapor ^[5]. Assim, na tentativa de ultrapassar este obstáculo, desenvolveram-se pratos de grande capacidade, (com aumento da área de contacto), representados na figura 2.8b.

Existem outros tipos de pratos, por exemplo, com arranjos de válvulas nos furos destes, usados para melhorar o desempenho e flexibilidade de operação, permitindo controlar os caudais de líquido e de vapor na coluna.

Na prática, para proceder a uma determinada separação, a coluna de destilação precisa de mais pratos do que o número de estágios de equilíbrio, de maneira a ultrapassar as limitações à transferência de massa e as deficiências de contacto, que impedem que seja atingido o equilíbrio em cada estágio ^[5].

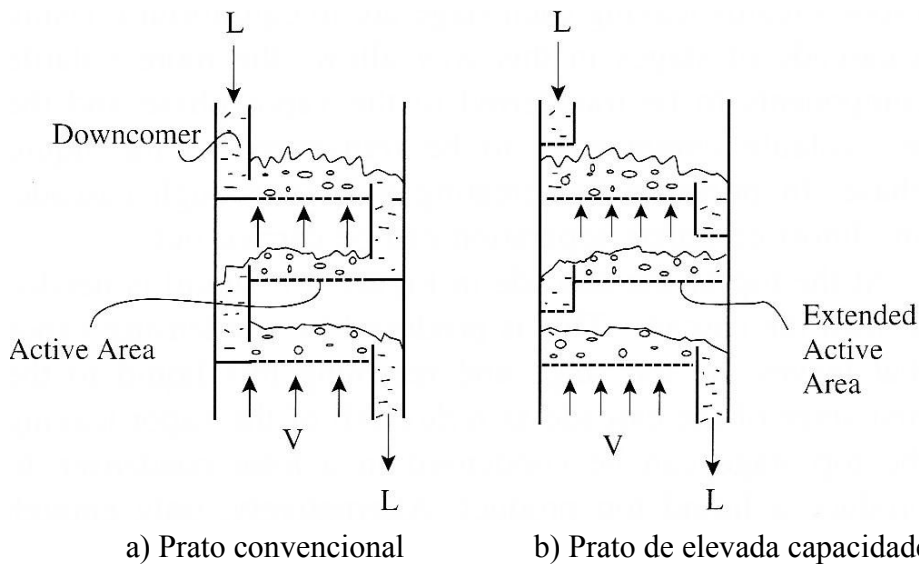


Figura 2.8: Esquema representativo de dois tipos de prato de uma coluna de destilação ^[5].

Enchimento

Com o enchimento, surge outra categoria de contacto entre fases numa coluna de destilação. Neste caso, a coluna é cheia com um material sólido (enchimento) com elevada porosidade. O líquido flui ao longo da superfície do enchimento e o vapor ascende por entre os espaços vazios, contactando com o líquido à medida que sobe pela coluna ^[5]. A utilização de um conjunto de peças, do mesmo tipo, proporciona um bom contacto líquido-vapor, sem causar uma queda de pressão excessiva através da secção empacotada. Este facto é importante, pois uma elevada queda de pressão implicaria uma maior utilização de energia para conduzir o calor no sentido ascendente da coluna ^[12]. De entre outros, na figura 2.9 representam-se dois tipos de enchimento comuns. O enchimento aleatório, figura 2.9a, é composto por peças cerâmicas perfuradas, metal ou plástico, que são simplesmente lançados para a coluna, produzindo um corpo com elevada porosidade. A figura 2.9b, ilustra um enchimento estruturado, constituído por folhas de metal, moldadas com conjugações e furos, que são ligadas entre si e colocadas em camadas na coluna de destilação, formando um enchimento estruturado com grande porosidade ^[5].

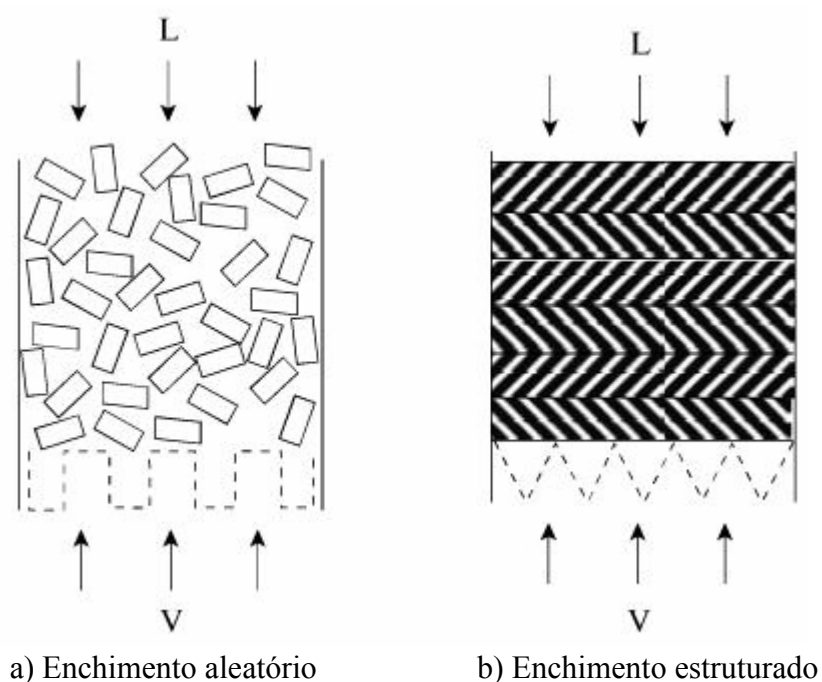


Figura 2.9: Representação de dois tipos de enchimento de uma coluna de destilação ^[5].

Enchimento versus andares

A coluna de pratos sofre mudanças de composição finitas de prato para prato devido à forma como o vapor e o líquido se contactam, daí se designarem por colunas de contacto por estágios, por outro lado, as colunas de enchimento sofrem mudanças contínuas, sendo designadas de colunas de contacto contínuo ^[12]. Assim, de maneira a relacionar estas diferenças de composição, é necessário introduzir o conceito de HETP: ‘height equivalent of a theoretical plate’, ou seja, altura equivalente de um prato teórico, definida como sendo a altura de enchimento necessária para proceder a uma diferença de concentração idêntica à obtida com um estágio de equilíbrio ^[5].

De acordo com as diferenças de funcionamento, a utilização de determinada coluna irá depender das especificações e condições de operação e equipamento pretendidas.

Assim, uma coluna de pratos deve ser usada quando ^[5]:

- A corrente de líquido é mais elevada do que a de vapor (separação difícil);
- O diâmetro da coluna é grande;
- Há uma variação na composição de alimentação;
- A coluna requer alimentações múltiplas ou produtos múltiplos.

Por outro lado, uma coluna de enchimento deve ser usada quando ^[5]:

- O diâmetro da coluna é pequeno;
- São utilizadas condições de vácuo
- É necessária baixa queda de pressão;
- O sistema é corrosivo;
- O sistema tem tendência a formar espuma;
- É requerida uma baixa retenção de líquido na coluna.

2.3.3.2. Reebulidor

A re-alimentação de vapor na base da coluna é garantida pela vaporização de parte da corrente líquida que sai pelo prato da base num reebulidor ^[5].

O reebulidor é, no fundo, um permutador de calor que transfere a energia necessária para evaporar o líquido na cauda da coluna ^[2]. Este pode ser total ou parcial, dependendo da:

- Natureza do fluido a processar;
- Sensibilidade dos produtos de base à degradação térmica;
- Pressão de operação;
- Diferença de temperatura entre o processo e a média de aquecimento;
- ‘Layout’ do equipamento (particularmente a área disponível para a cabeça).

2.3.3.3. Condensador

No topo da coluna, torna-se necessária uma re-alimentação de líquido, produzido a partir da condensação da corrente de vapor que sai pelo topo da coluna e chamado de refluxo.

O vapor que sai pelo topo pode ser totalmente condensado, num condensador total, (produzindo-se assim um produto líquido de topo), que deve ser aplicado caso o produto de topo seja alimentado a outra coluna de destilação, a uma pressão mais elevada, pois a pressão do líquido pode ser aumentada rapidamente usando uma bomba.

Alternativamente, caso seja desejado uma corrente de topo no estado de vapor, pode condensar-se apenas parte do vapor, num condensador parcial que, actua teoricamente, como um estágio adicional. Todavia, na prática, o desempenho deste tende a ser menor que o de um prato teórico, visto que se reduz a taxa de transferência de calor, o que se torna importante caso o arrefecimento ao condensador seja dispendioso, como a refrigeração a baixa temperatura (em sistemas frigoríficos com fluidos térmicos). O condensador parcial é normalmente utilizado quando os componentes da mistura a destilar possuem baixas temperaturas de ebulição, que requerem arrefecimento a uma temperatura muito baixa, (o que, no caso de um condensador total, teria de um custo mais elevado, visto que se teria de condensar toda a mistura) ^[5].

2.3.4. Operação básica e terminologia

A mistura processada é conhecida por alimentação e é normalmente introduzida próximo do meio da coluna, num andar conhecido por andar de alimentação. Este andar divide a coluna em duas secções, topo (enriquecedora ou de rectificação) e cauda (remoção ou de exaustão). A alimentação flui pela coluna num sentido descendente sendo recolhida pelo reebulidor, na cauda.

É fornecido calor ao reebulidor para que se gere vapor, podendo a fonte de calor ser qualquer fluido apropriado, embora normalmente seja vapor (que também pode vir de uma corrente de saída de outra coluna). A mistura vaporizada no reebulidor é re-introduzida na unidade pela cauda da coluna, sendo o líquido removido conhecido como produto de cauda ^[12].

O vapor move-se na coluna no sentido ascendente, e à medida que sai pelo topo da coluna, é arrefecido por um condensador. O líquido condensado é armazenado num recipiente conhecido por tambor de refluxo ('reflux drum'), sendo algum deste líquido reciclado novamente para o topo da coluna e chamado de refluxo. O líquido condensado que é removido do sistema é conhecido como o destilado ou produto de topo ^[12].

2.3.5. Equilíbrio líquido-vapor

A separação de uma mistura fluida homogénea requer a criação de outra fase ou a adição de um agente de separação de massa. Esta mistura pode ser líquida ou gasosa, que ao vaporizar-se ou condensar-se, respectivamente, forma uma segunda fase. A fase de vapor é rica nos compostos mais voláteis, com menor ponto de ebulição, enquanto a líquida é rica nos componentes menos voláteis, ou seja, com maior ponto de ebulição, mas todos os componentes podem aparecer em ambas as fases.

Se o sistema permitir atingir condições de equilíbrio, então a distribuição dos componentes entre as fases vapor e líquido é ditada por considerações de equilíbrio líquido – vapor ^[5].

A lei de Raoult (equação 2.11) é a que melhor descreve o equilíbrio líquido-vapor, para uma mistura ideal.

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Modificando esta equação obtém-se uma equação aplicável a misturas reais, introduzindo os conceitos de fugacidade (ϕ_i) e coeficiente de actividade (γ_i). Uma vez que na mistura em questão apenas a fase líquida é não-ideal, só se aplica o conceito de coeficiente de actividade (equação 2.2), na equação anterior.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Existem diversos modelos de actividade que podem ser utilizados para estimar o coeficiente de actividade, de entre os quais se destacam o modelo de Margules (a um ou dois parâmetros), Van Laar, Flory-Huggins, UNIQUAC e UNIFAC.

Neste caso será utilizado o modelo UNIFAC, para o cálculo das propriedades necessárias no equilíbrio líquido-vapor, sendo assim imprescindível uma breve introdução a este modelo.

2.3.5.1. Modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC (UNIversal Functional-group Activity Coefficient) foi estabelecido a partir dos trabalhos de Fredenslund et al. (1975, 1977) e é considerado o modelo de actividade preditivo mais popular. A ideia fundamental é a combinação do conceito baseado nas contribuições dos grupos, e não da molécula como um todo como o modelo UNIQUAC. O modelo, representa o coeficiente de actividade como a soma de uma parte combinatória e uma residual, equação 2.3 ^[13].

$$\ln(\gamma_k) = \ln(\gamma_k^{COMB}) + \ln(\gamma_k^{RES}) \quad (\text{Eq. 2.3})$$

O termo combinatório é dado de forma semelhante ao do modelo UNIQUAC (equação 2.4). O modelo UNIFAC considera as energias de interacção entre os grupos funcionais, e não da molécula como um todo, como no modelo UNIQUAC, para a determinação do termo residual. Enquanto que o termo combinatório é dado de forma semelhante ao do modelo UNIQUAC. As interacções dos grupos funcionais são adicionadas para prever as energias de interacção relativas das moléculas ^[13].

$$\ln(\gamma_k^{COMB}) = \ln\left(\frac{\Phi_k}{x_k}\right) + \left(1 - \frac{\Phi_k}{x_k}\right) - 5q_k \left[\ln\left(\frac{\Phi_k}{\theta_k}\right) + \left(1 - \frac{\Phi_k}{\theta_k}\right) \right] \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Os grupos funcionais dividem-se em grupos principais, que por sua vez se dividem em subgrupos, como se exemplifica na tabela II.1. Cada um dos subgrupos tem um tamanho e uma área superficial específicos, contudo, as interacções energéticas são consideradas as mesmas para todos os subgrupos, com um determinado grupo funcional principal. Devido a isto, as energias de interacção representativas (a_{ij}) são tabeladas apenas para os grupos funcionais principais, e está implícito que todos os subgrupos usarão os mesmos parâmetros energéticos. Uma amostra ilustrativa de valores para estas interacções é dada na tabela II.2 do anexo II, onde se encontra uma explicação mais detalhada para este método.

Conhecendo os valores para as energias de interacção, podem estimar-se as propriedades de um número realmente impressionante de soluções químicas, contudo, a precisão destas estimativas nem sempre é fidedigna ^[13].

2.3.6. Escolha das condições de operação

As condições de alimentação são, normalmente, especificadas pela composição e caudal, e as dos produtos expressas em termos de pureza ou recuperação mínimas.

Contudo, há alguns parâmetros de operação que devem ser escolhidos pelo projectista, tais como, pressão de operação, razão de refluxo, prato de alimentação, número total de pratos e tipo de condensador e reebulidor. Encontrando-se alguns destes itens descritos de seguida.

2.3.6.1. Pressão de Operação

A primeira decisão a tomar é sobre a pressão de operação baseando-se nos seus efeitos, aumento ou diminuição, sob os seguintes factores ^[5]:

- Número de estágios e quantidade de refluxo;
- Capacidades do condensador e do reebulidor;
- Diâmetro e obstrução da coluna;
- Temperatura do condensador.

Caso as restrições do processo permitam, deve estabelecer-se uma pressão de destilação o mais baixa possível que a ambiente e que permita o arrefecimento com água ou ar, no condensador.

A pressão está ainda condicionada pelo tipo de condensador utilizado, condensador total ou parcial. No caso do condensador total, a pressão deve ser fixada de acordo com o arrefecimento e, conseqüentemente, com a temperatura de ebulição, caso alguma das situações leve a uma operação com vácuo (com baixas diferenças de temperatura entre a temperatura de ebulição da mistura e o fluido de arrefecimento), deve utilizar-se a pressão atmosférica, de forma a evitar despesas adicionais com sistemas de vácuo e de arrefecimento. No segundo caso, a pressão deve ser fixada de acordo com o ponto de condensação do produto de vapor, podendo a pressão de operação no condensador determinar a pressão da coluna ^[5].

Existem duas grandes excepções a estas orientações ^[5]:

- Se a pressão de operação da coluna de destilação se tornar excessiva, então deve ser usada uma combinação de elevada pressão de operação e baixa temperatura de condensação, usando refrigeração. Este normalmente é o caso da separação de gases e hidrocarbonetos leves.
- Se a temperatura de ebulição do material for superior à de decomposição do produto, deve ser usada uma operação de vácuo de forma a reduzi-la a uma temperatura inferior à de decomposição. Este é o caso em que há destilação de material de massa molar elevada.

Visto que a operação em vácuo causa algumas dificuldades operacionais, nomeadamente a detecção de fugas e que, quanto maior for a pressão, mais recursos energéticos são necessários, no caso em estudo opera-se à pressão atmosférica (dado que os pontos de ebulição dos compostos em causa o permitem).

2.3.6.2. Razão de refluxo

A razão de refluxo é outra variável que necessita ser estabelecida. Na coluna de destilação há um 'trade-off' de capital-energia, relativamente à utilidade usada para o condensador e reebulidor.

À medida que a razão de refluxo aumenta, a partir do seu mínimo, os custos de capital diminuem inicialmente e o número de pratos diminui, a partir do infinito, mas os custos de utilidade aumentam à medida que é necessário mais reebulição e condensação. Se os custos de capital da coluna, reebulidor e condensador, forem anuais e combinados com os custos anuais de utilidades, obtém-se a razão de refluxo óptima.

3. Recuperação de ciclohexilamina e ciclohexanol por destilação

Neste capítulo efectua-se um estudo aprofundado à separação destes compostos por destilação, com o objectivo de determinar a sequência óptima de operação com base em recuperações mínimas dos compostos e teores pré-estabelecidos de pureza de CHA e de CHOL. Para atingir este fim, efectuam-se simulações destes processos num simulador de processos químicos: o Aspen, tendo como base um modelo rigoroso: o RadFrac.

Numa primeira fase, tendo como base as propriedades físicas dos compostos, identificam-se todas as sequências possíveis de separação, das quais 3 são seleccionadas para estudo.

A simulação de cada coluna das 3 sequências através dos métodos rigorosos do Aspen permitirá determinar diferentes configurações para cada coluna: número de andares, razões de refluxo e pratos de alimentação, respeitando sempre os critérios de recuperação e pureza referidos acima.

Através dos resultados das simulações, torna-se possível calcular os custos associados à aquisição dos equipamentos (colunas, condensadores e reebulidores), bem como os custos de operação (relativos ao custo das utilidades fria e quente). Estes custos permitirão calcular uma função objectivo de custo para cada coluna, sendo o mínimo indicado pela mesma, a sua configuração ideal. Consequentemente, a soma dos mínimos da função objectivo de cada coluna indica o custo total de implementação mínimo referente à sequência em questão.

A sequência ideal para a separação destes compostos será a sequência que tiver o menor custo total mínimo. Posteriormente será efectuado, para esta sequência, um dimensionamento detalhado dos permutadores de calor associados, um diagrama de processo e instrumentação (P&I), bem como o estudo de viabilidade económica do projecto.

3.1. Determinação da sequência ideal de colunas de destilação.

Na elaboração deste projecto industrial, começa-se por identificar as possíveis sequências de separação, de acordo com a alimentação e as condições de recuperação dos compostos pretendidas. Segue-se a simulação em Aspen, com vista à optimização das sequências de colunas de destilação, com base numa função objectivo de custo pré-estabelecida. Identificada a sequência de menor custo, efectua-se um diagrama de projecto e instrumentação e um dimensionamento detalhado dos permutadores de calor (condensadores e reebulidores) associados. Por fim, efectua-se um estudo de viabilidade económica.

3.1.1. Propriedades da alimentação e critérios de separação.

Com um caudal de $400 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, uma temperatura de 30°C e pressão atmosférica, a corrente de alimentação é composta pelos cinco componentes em estudo, descritos na tabela 3.1. Contendo o Anexo I algumas propriedades físicas relevantes dos mesmos compostos.

Tabela 3.1: Fração mássica dos componentes constituintes da corrente de alimentação.

Componente	%w/w
Água	0,06
Benzeno	0,30
CHA	0,09
CHOL	0,05
Anilina	0,50

Especificações gerais do projecto

Efectuaram-se as simulações com base no cumprimento dos seguintes requisitos:

- R₁ – Recuperação mínima de 99% do Benzeno presente na alimentação.
- R₂ – Recuperação mínima de 95% da Anilina presente na alimentação.
- R₃ – CHA com pureza de pelo menos 99% (em base seca) e 98% (em base húmida).
- R₄ – Recuperação mínima de 90% do CHA presente na alimentação.
- R₅ – CHOL com pureza de pelo menos 99,6% (em base seca) e 99,7% (em base húmida).
- R₆ – Recuperação mínima de 90% do CHOL presente na alimentação.

3.1.2. Descrição das possíveis sequências de colunas de destilação.

Com base nas propriedades físicas dos componentes da mistura, definiram-se todas as configurações possíveis para a separação dos compostos em causa. Conclui-se que existem 5 sequências possíveis, as quais são descritas de seguida.

Na sequência 1, descrita na figura 3.1, é retirada a anilina pela base da primeira coluna. Na coluna 2 é efectuada a separação de água e benzeno do resto dos componentes. Finalmente, na terceira coluna é efectuada a separação CHA / CHOL.

Neste caso é necessário reduzir o arrastamento de anilina para o topo da 1ª coluna, dado que esta irá contaminar o CHOL na coluna 3, comprometendo a sua pureza. Na coluna 2 é necessário reduzir o arrastamento de água e benzeno para a base da coluna, de forma a garantir a pureza de CHA obtido na 3ª coluna.

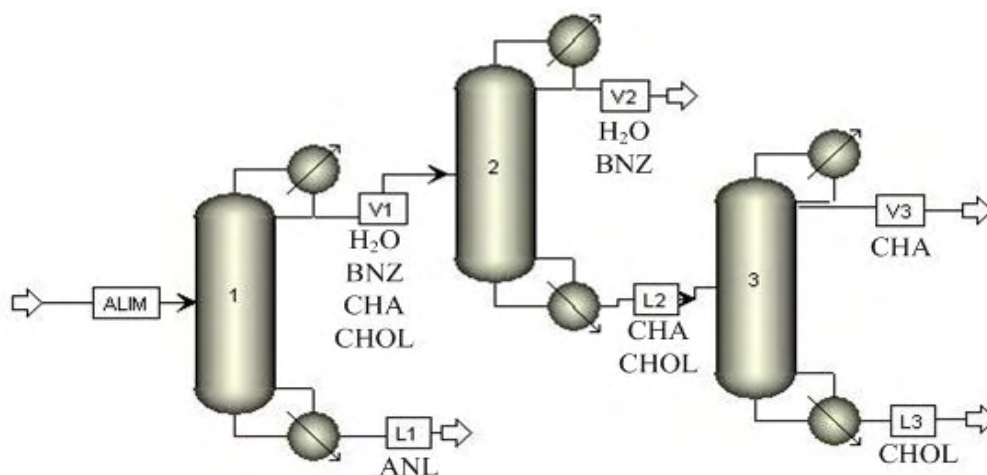


Figura 3.1: Imagem simplificada da sequência 1, sendo as abreviaturas: H₂O (água), BNZ (Benzeno), CHA (Ciclohexilamina), CHOL (Ciclohexanol) e ANL (Anilina).

Na sequência 2, descrita na figura 3.2, a anilina é removida pela base da coluna 1. Na coluna 2 recupera-se o CHOL pela base e, na coluna 3, recupera-se o CHA também pela base. Neste caso é necessário mais uma vez reduzir o arrastamento de anilina pelo topo da 1^a coluna, dado que esta irá contaminar o CHOL na coluna 2. Na coluna 3 é necessário reduzir o arrastamento da água e benzeno de forma a garantir a pureza do CHA.

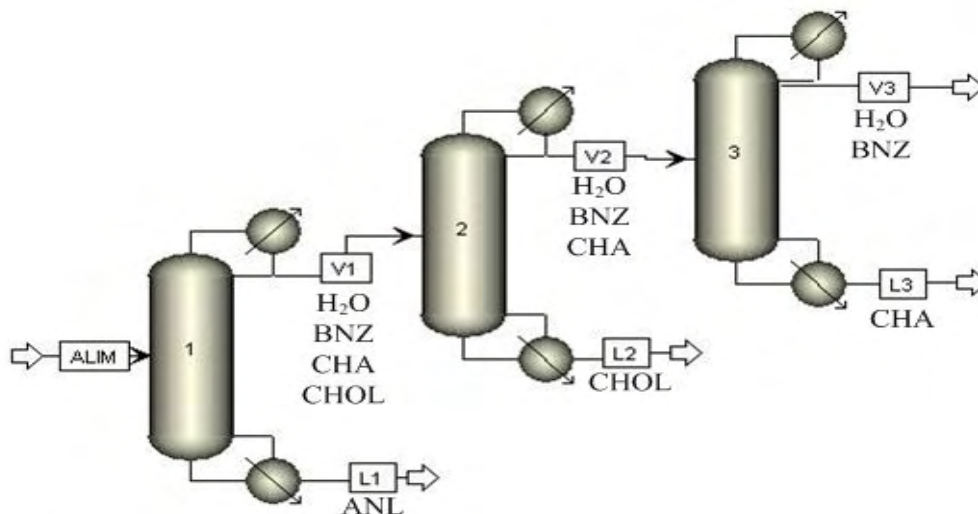


Figura 3.2: Imagem simplificada da sequência 2, sendo as abreviaturas: H₂O (água), BNZ (Benzeno), CHA (Ciclohexilamina), CHOL (Ciclohexanol) e ANL (Anilina).

Na sequência 3, descrita na figura 3.3, é primeiramente efectuada separação CHA / CHOL, fluindo a Anilina pela base com o CHOL. Na segunda coluna recupera-se o CHA pela base e, na 3^a o CHOL pelo topo. Aqui, é necessário impedir o arrastamento de anilina para o topo da 3^a coluna e, o arrastamento de água e benzeno para a base da 2^a.

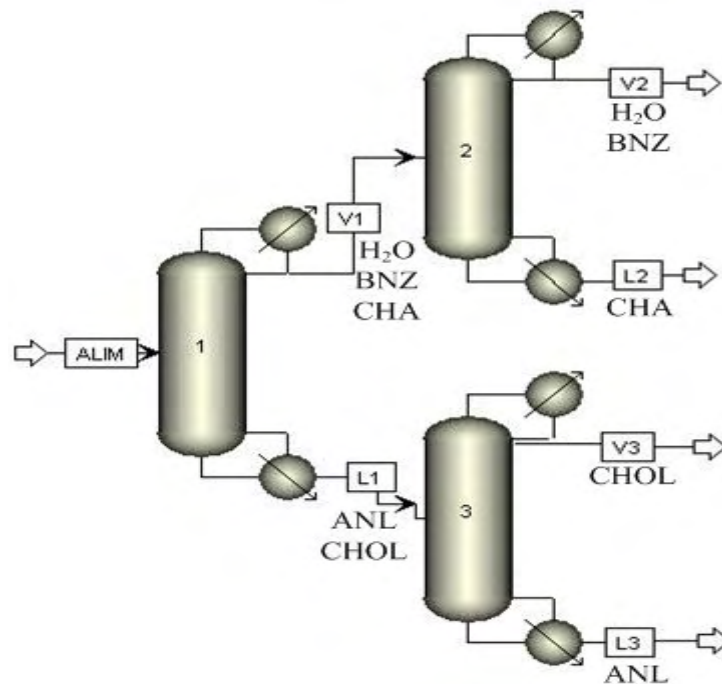


Figura 3.3: Imagem simplificada da sequência 3, sendo as abreviaturas: H₂O (água), BNZ (Benzeno), CHA (Ciclohexilamina), CHOL (Ciclohexanol) e ANL (Anilina).

Na sequência 4, descrita na figura 3.4, a água e o Benzeno são removidos pelo topo da 1ª coluna. Seguidamente extrai-se a Anilina pela base da 2ª coluna, sendo o CHA e CHOL separados na última. Nesta sequência é necessário impedir o arrastamento de água e benzeno para a base da 1ª coluna (que iria contaminar o CHA no topo da coluna 3) e da anilina para o topo da 2ª coluna, dado que esta iria comprometer a pureza do CHOL.

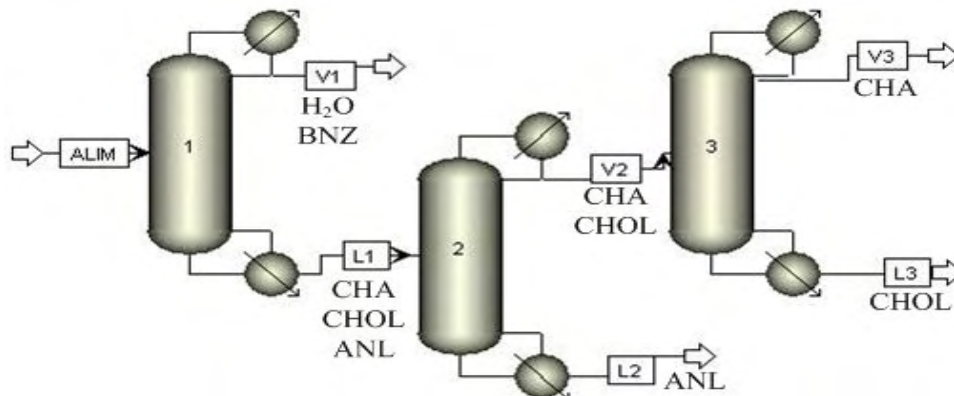


Figura 3.4: Imagem simplificada da sequência 4, sendo as abreviaturas: H₂O (água), BNZ (Benzeno), CHA (Ciclohexilamina), CHOL (Ciclohexanol) e ANL (Anilina).

Na sequência 5, ilustrada na figura 3.5, procede-se inicialmente à separação da água e do Benzeno pelo topo da 1ª coluna. De seguida, separa-se o CHA pelo topo da 2ª coluna e, por fim, o CHOL também pelo topo da última coluna. Nesta situação, é importante impedir o arrastamento de água e benzeno para a base da 1ª coluna (que iria comprometer a pureza do CHA no topo da segunda coluna), bem como o de anilina para o topo da 3ª, dado que iria comprometer a pureza do CHOL.

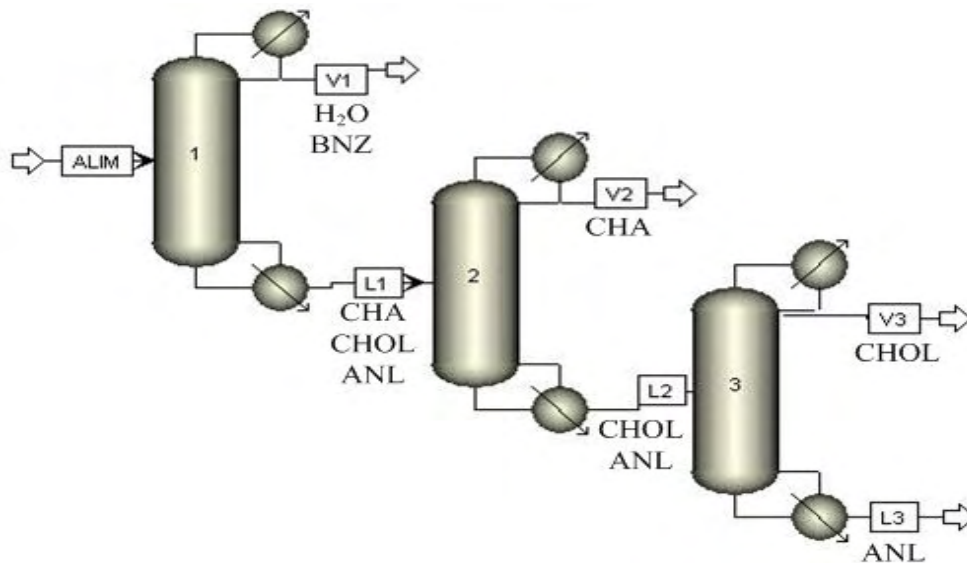


Figura 3.5: Imagem simplificada da sequência 5, sendo as abreviaturas: H₂O (água), BNZ (Benzeno), CHA (Ciclohexilamina), CHOL (Ciclohexanol) e ANL (Anilina).

Neste projecto, será feito o estudo detalhado das sequências 1, 3 e 4.

A literatura disponibiliza várias regras heurísticas que permitem definir qual seria a sequência mais favorável ^[14]:

1. Começar com remoção de compostos termicamente instáveis, corrosivos ou quimicamente reactivos.
2. Remover os produtos finais, um por um, como destilados.
3. Começar com remoção dos compostos de maior percentagem molar na alimentação.
4. Efectuar a separação por ordem decrescente de volatilidades relativas dos compostos, de maneira a que as separações mais difíceis sejam feitas na ausência dos outros componentes.
5. Efectuar no final as separações com maiores requisitos de pureza.
6. Favorecer as separações com quantidades molares equivalentes no destilado e no resíduo.

Tendo em conta as sequências seleccionadas e visto que as regras 1 e 2 não se aplicam a nenhuma das colunas a analisar, tem-se que: a sequência 1 obedece às regras 3, 4, 5 e 6; a sequência 3 às regras 4 e 5; e a sequência 4 às regras 3, 4, 5 e 6. O que leva a concluir que, apenas com base nestas regras, as sequências que melhor efectuariam a separação pretendida seriam a 1 ou a 4. Esta conclusão será validada, ou não, mediante a simulação do processo associado.

3.1.3. Descrição da metodologia usada

Neste capítulo serão abordados todos os passos relativos à obtenção da sequência ideal, desde o método simplificado do Aspen à definição da função objectivo. A definição desta função objectivo de custo obriga ao estudo das diferentes configurações possíveis para cada coluna de cada sequência, respeitando sempre os critérios de recuperação e pureza pré-estabelecidos. As diferentes configurações de cada coluna são obtidas recorrendo ao método rigoroso do simulador Aspen: o módulo RadFrac.

Assim, a obtenção do valor mínimo da função de custo será feita através da determinação da configuração de cada coluna, fixando vários números de andares (NP) para cada coluna, com base num critério de separação fixo. Assim, através da soma dos custos de aquisição do equipamento (custos de aquisição da coluna e dos respectivos permutadores de calor) com os de operação (custos relacionados com a utilização de utilidades fria e quente), para cada NP, obtém-se uma curva (do custo em função do NP) cujo valor mínimo define a configuração ideal da coluna.

3.1.3.1. Utilização do Aspen

Como referido anteriormente, a metodologia seleccionada para a determinação da sequência ideal de separação destes compostos será baseada na utilização dos métodos rigorosos do Aspen: o RadFrac.

O RadFrac é um modelo rigoroso usado na simulação de operações vapor-líquido com vários estágios. Estas operações incluem: destilação, absorção, extracção, destilação extractiva ou azeotrópica e operações em colunas com reacções químicas. O método é adaptável a sistemas com duas ou três fases, com elevada não-idealidade da fase líquida ou ainda com uma segunda fase líquida e com possível presença de sólidos. Este pode ainda ser usado no dimensionamento de colunas de pratos ou de enchimento aleatório ou estruturado ^[15].

A utilização do RadFrac pressupõe ainda o conhecimento de determinados parâmetros que terão de ser estimados antecipadamente, neste caso, por outro módulo do Aspen: o DSTWU.

O módulo DSTWU usa aproximações de Winn, Underwood e Gilliland para estimar o número mínimo de andares e a razão de refluxo exigida para um determinado número de estágios. Este realiza cálculos sobre determinados pressupostos: alimentação única, colunas de destilação com dois produtos e com condensador parcial ou total. E, no mesmo sentido, assume fluxos molares de líquido e vapor constantes e volatilidades relativas também constantes. Com uma recuperação específica de componentes leves ou pesados o método estima também o andar óptimo de alimentação ^[15].

Assim, segue-se para cada sequência um procedimento semelhante de forma a garantir os critérios de separação especificados para o projecto. Com a simulação das 3 colunas de cada sequência no módulo DSTWU, tendo como base os critérios de separação pretendidos, obtém-se uma estimativa inicial do nº de pratos (NP), da razão de refluxo (RR) e do prato de alimentação (PA), para cada coluna (passo 1). Estes resultados encontram-se no Anexo III.

Os valores obtidos a partir da aplicação do modelo DSTWU aplicam-se então como parâmetros de entrada no RadFrac. Para a maior parte das colunas verifica-se que os critérios de recuperação e pureza não são, nesta altura, cumpridos. Assim, torna-se

necessário proceder à refinação destas estimativas com o fim de garantir o seu cumprimento. Para tal executa-se um simples estudo de sensibilidade às variáveis que mais influenciam o processo da destilação: o caudal de destilado (ou resíduo), o NP, a RR e o PA. Deste modo, averiguam-se os tipos de alterações necessárias para o cumprimento dos requisitos estabelecidos (passo 2).

Atingidos os critérios de separação, fica assim definida para cada coluna a sua configuração (NP, RR, PA e caudal de destilado), bem como o seu balanço de massa final. As informações necessárias para o cálculo do valor da função objectivo de custo (diâmetro e quantidades de calor a transferir no condensador e no reebulidor) são também retiradas dos resultados das simulações em Aspen (passo 3).

Durante a aplicação desta metodologia e como será visto mais à frente, verificou-se que nas colunas em que se efectua a separação água/benzeno do CHA (ou do CHA e CHOL), não é possível garantir as especificações do problema em relação ao CHA. Constata-se o arrastamento de água com o CHA na base da coluna, comprometendo a sua purga (apenas nas sequências 1 e 3), impossível de contornar apenas variando a configuração da coluna. Na sequência 4 ainda foi possível contornar esta situação reduzindo, quase eliminando, a corrente de refluxo.

Assim, nas sequências 1 e 3 optou-se por introduzir um decantador, com fim a remover a água da corrente antes da separação do CHA, precedido por um permutador de calor que arrefece a alimentação do decantador a 35°C, com o fim de melhorar a separação de fases, (estando este arrefecimento limitado pela temperatura média da água de arrefecimento).

No permutador de calor (HeatX no Aspen) é especificada a temperatura de saída da corrente quente (35°C) e uma aproximação de temperatura mínima de 10°C. A corrente fria deste permutador define-se como uma corrente de água a 20°C, 3 bar de pressão e um caudal de 200 kg.h⁻¹.

O decantador é horizontal e introduz-se no Aspen especificando a pressão a 1 atm e temperatura 35°C, sendo o componente chave da separação a água.

A introdução destes equipamentos torna assim possível continuar a optimização destas sequências.

Condições de cálculo e de convergência

Neste projecto, escolhe-se o tipo de cálculo mais tradicional nas simulações de RadFrac: cálculo de equilíbrio.

Em todas as colunas em que há água, considera-se que há 3 fases (vapor-líquido-líquido) em todos os pratos da coluna, sendo o elemento chave da 3ª fase a água. Isto acontece devido à imiscibilidade entre fases e, em alguns casos, quando o método 'Standard' não converge usa-se como método de convergência o 'Strongly non-ideal liquid', sendo este apenas usado nas colunas 1 e 3 da sequência 4. Usam-se ainda condensadores totais e reebulidores do tipo Kettle.

Enchimento das colunas

Para o dimensionamento de cada coluna (diâmetro), usa-se o tipo de enchimento MELLAPACKPL (Mellapack Plus), comercializado pela SULZER, do material 'Standard' e do tipo 452Y. Este é considerado apenas entre o segundo e o penúltimo prato de cada coluna (no simulador), já que o primeiro e o último representam o condensador e o reebulidor, respectivamente. Considera-se como aproximação inicial um HETP de 0,25m [16].

Optimização

Uma vez obtida uma configuração de coluna que cumpra todas as condições de recuperação e de pureza (descritas em 3.1.1), procede-se à optimização da sequência. O caminho a seguir na optimização consiste essencialmente na obtenção da razão de refluxo mínima para cada nº de andares, de maneira a que as trocas de calor no condensador e no reebulidor também sejam mínimas. Com este procedimento, obtém-se uma função de custo (descrita abaixo) cujo mínimo representará a configuração ideal de cada coluna. Assim, com condições de recuperação fixas, para um determinado nº de andares (NP) e uma vez obtida a razão de refluxo mínima (RR_{min}), faz-se variar o prato de alimentação (PA) ao longo da coluna e, caso as condições de recuperação melhorem, fixa-se esse prato de alimentação e torna-se a baixar a razão de refluxo (RR). Até que se obtenha uma razão de refluxo mínima não aplicável com outro prato de alimentação. Neste ponto considera-se concluída a optimização para aquele NP daquela coluna.

A função de custo, função objectivo, é obtida pela soma dos custos de aquisição e de operação, correspondentes a cada configuração determinada pelo procedimento descrito acima. Obtido o valor da função objectivo para o ponto de partida de cada sequência, procede-se à determinação de uma nova configuração da coluna, baseada num novo NP e, considera-se que se chegou à coluna ideal quando os seus custos totais forem inferiores à mesma coluna com NP+1 e NP-1, ou seja, quando for atingido o mínimo da curva da função objectivo de custos em função de NP.

Assim, repete-se este processo para todas as colunas de todas as sequências, resultando destas optimizações uma série de pontos para cada coluna de cada sequência, ou seja, vários números de andares e respectivas razões de refluxo mínimas e pratos de alimentação, que resultam em diâmetros de coluna, temperaturas de operação e trocas de calor no condensador e no reebulidor diferentes.

Com as funções objectivo explicitadas à frente, usa-se um período de amortização, típico para este tipo de análises, de 5 anos [14] para o custo de aquisição e um custo anual de operação para obter ao custo total por ano.

3.1.3.2. Definição da função objectivo de custo

A função objectivo funciona como linha orientadora de toda a optimização. Tem em conta os custos de aquisição e de operação dos equipamentos e a partir dela obtém-se o custo total do processo.

A função objectivo é dada pela equação 3.1, onde k representa o índice das colunas (1 a 3) ^[16].

$$C_T^k = C_{UF}^k + C_{UQ}^k + C_{COL}^k + C_{CR}^k \quad (\text{Eq.3.1})$$

O decantador, aplicado nas sequências 1 e 3, tem o seu custo somado apenas no custo total final.

Custos de investimento

Com o objectivo de converter os custos de investimento em custos anuais (de modo a serem adicionáveis aos custos de operação), no cálculo dos custos de investimento, é considerado um período de amortização de, neste caso, 5 anos. Estes custos são a soma do custo das colunas e do condensador e reebulidor, dependem directamente do diâmetro e altura da coluna e das áreas do condensador e reebulidor. O custo de aquisição de cada coluna de destilação é definido pela equação 3.2 ^[14], onde o diâmetro interno da coluna é obtido na secção de enchimento (do Aspen) e a altura da mesma dada pela equação 3.3 ^[16].

$$C_{COL}^k = 12.810 + 16.353d_{INT}^k + 24.404(d_{INT}^k)^2 + 3.719h_{INT}^k + 5.081d_{INT}^k h_{INT}^k + 3.836(d_{INT}^k)^2 h_{INT}^k + 0.174(h_{INT}^k)^2 - 0.108d_{INT}^k (h_{INT}^k)^2 - 0.200(d_{INT}^k)^2 (h_{INT}^k)^2 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Neste ponto, considera-se que o diâmetro interno da coluna é igual à altura equivalente de um prato teórico (HETP).

$$h_{INT}^k = NP \cdot HETP \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Os custos de aquisição do condensador e do reebulidor são representados num termo único e calculados pela equação 3.4, onde as áreas do condensador (A_C^k) e do reebulidor (A_R^k) são obtidas a partir das equações 3.5 e 3.7, respectivamente.

$$C_{CR}^k = 14.003 + 0.223A_C^k + 1.178A_R^k - 0.010(A_R^k)^2 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

No condensador deve-se garantir um caudal mínimo de água de arrefecimento (utilidade fria a 20°C), de 10 m³/h (de modo a assegurar o regime turbulento) e assegurar que a diferença de temperaturas da utilidade fria, entre a entrada e a saída do condensador, não exceda 10 °C. Nas colunas com grande fracção de CHOL a sair pelo topo (colunas 3 e 2 das sequências 3 e 4, respectivamente), usa-se água de arrefecimento a 90°C, (o que leva a um aumento da área do condensador), visto que o CHOL solidifica a 25°C. Assim, evita-se possível solidificação de CHOL e entupimento do permutador de calor.

A área do condensador é dada pela equação 3.5.

$$A_C^k = \frac{Q_C^k}{U_C \Delta T_C^k} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

$$\Delta T_C^k = \frac{T_{SUF} - T_{EUF}}{\ln \frac{T_C^k - T_{EUF}}{T_C^k - T_{SUF}}} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

A área do reebulidor é dada pela equação 3.7, onde o termo T_{SV} se refere à temperatura de saturação de vapor a 25bar absolutos, determinado pelas condições de fornecimento de vapor da instalação.

$$A_R^k = \frac{Q_R^k}{U_R (T_{SV} - T_R^k)} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Custo do Decantador

Neste projecto assume-se a utilização de um decantador horizontal, à pressão atmosférica e construído em aço-carbono.

Nesta análise, o dimensionamento do decantador é baseado nos seguintes pressupostos para os separadores líquido-líquido ^[17]:

- Razão comprimento / diâmetro (L/D) igual a 3.
- Velocidade terminal (u_t) como média do intervalo 0,00085 – 0,00127 m/s ($u_t = 0,00106$ m/s).
- Velocidade superficial da fase contínua (u_c) igual a 8 vezes a velocidade terminal.

O objectivo é calcular o diâmetro que iguala a velocidade das fases de saída do decantador a 8 vezes a velocidade terminal ^[17]. Com os caudais de cada uma das fases do decantador, apresentados nas tabelas 3.9 e 3.13, determinados no simulador, calcula-se o diâmetro do decantador (D_D) pela equação 3.8. O diâmetro final é o maior dos diâmetros calculados para ambas as fases, sendo o comprimento 3 vezes este diâmetro, (também apresentados nas tabelas 3.9 e 3.13).

$$D_D = \sqrt{\frac{\pi Q_{mix}}{4 u_c}} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Como se verá adiante, e para as sequências em questão, o parâmetro de capacidade do equipamento é inferior à unidade. Dado que não são conhecidos os valores das constantes tabelados para valores inferiores à unidade, considera-se um comprimento mínimo de 1m.

O seu custo (C_D) determinado através da equação 3.9, onde os K são constantes da correlação e L_D é o parâmetro de capacidade do equipamento (comprimento) ^[17].

$$\log_{10} C_D = K_1 + K_2 \log_{10} L_D + K_3 (\log_{10} L_D)^2 \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Na tabela 3.10 (capítulo 3.5.1) apresentam-se os valores de K_1 , K_2 e K_3 obtidos na correlação para decantadores horizontais e com o parâmetro mínimo de tamanho (1m) ^[17].

O custo do decantador (C_{BM}) e o respectivo factor para o equipamento (F_{BM}) são função dos factores do tipo de material (F_M) e de pressão (F_P) e são determinados pela equação 3.10. Como o decantador opera à pressão atmosférica assume-se um factor de pressão $F_P=1$ e visto que o material se pretende em aço carbono, o factor de material $F_M=1$. B_1 e B_2 são factores de material e estão tabelados, para decantadores horizontais: $B_1=1,62$ e $B_2=1,47$.

$$C_{BM} = C_D F_{BM} = C_D (B_1 + B_2 F_M F_P) \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Os custos apresentados (C_D e C_{BM}) vêm em dólares dos Estados Unidos (\$) e referem-se ao CEPCI ('Chemical Engineering Plant Cost Index') de 1996, cujo valor é 382^[17]. Assim, faz-se a actualização de preço através da equação 3.11, para o último valor de CEPCI encontrado, correspondente a Dezembro de 2008 (CEPCI_{DEZ-08} 618,3)^[18].

$$C_{DDEZ.08} = C_{D1996} \frac{CEPCI_{DEZ.08}}{CEPCI_{1996}} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Para obtenção do custo do decantador em euros (€), divide-se o valor anterior pela taxa de câmbio $\$/\text{€} = 1,3306$ (em Abril de 2009)^[19].

Custos operatórios

No cálculo dos custos de operação, consideram-se os custos anuais da produção de água de arrefecimento e de vapor, para que estes possam ser somados ao custo de investimento de forma a que se obtenha um custo total. O custo de arrefecimento no condensador (C_{UF}), que é garantido por uma corrente de água fria a 20°C, com um caudal mínimo de $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (\dot{V}), um custo de $0,04\text{€} \cdot \text{m}^{-3}$ ($C_{\text{água},f}$), é calculado pela equação 3.12.

Para simplificação desta análise, os custos da água de arrefecimento a 90 °C (3.1.5.1) são assumidos como se a corrente estivesse a 20°C^[16].

$$C_{UF}^k = \frac{\dot{V} \cdot C_{\text{água},f} \cdot t_{\text{ano}}}{1000} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

O aquecimento no reebulidor é garantido por uma corrente de vapor com um custo de $16\text{€} \cdot \text{ton}^{-1}$ (C_{vapor}) e tem um custo calculado pela equação 3.13.

$$C_{UQ}^k = \frac{Q_R^k \cdot C_{\text{vapor}} \cdot t_{\text{ano}}}{\lambda^v \cdot 10^6} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

Os custos da água de arrefecimento usada nos permutadores de calor associados ao arrefecimento da corrente de alimentação dos decantadores não são contabilizados nesta análise, visto estes serem bastante pequenos.

3.2. Diagrama de processo e instrumentação (P&I)

Este estudo será dividido em subcapítulos relativos ao controlo de colunas de destilação e de operação de um decantador e respectivo permutador de calor.

3.2.1. Controlo de operação de colunas de destilação

Variáveis e controlo

A operação eficaz de uma coluna de destilação é determinada pelo controlo de várias variáveis: composição nas correntes de vapor e de líquido (para assegurar purezas dos compostos); níveis de líquido na coluna e no vaso de refluxo (para assegurar o balanço de material); pressão na coluna (para assegurar o balanço de energia e evitar alterações nas relações de equilíbrio) ^[20].

As maiores perturbações que afectam a coluna provêm de variações no caudal e na composição da alimentação. Assim, as variáveis manipuladas são as que se ajustam para contrariar o efeito das perturbações e assegurar a operação desejada. Neste sentido, para controlar as composições de todos os compostos, devem ser manipuladas todas as correntes de saída e reentrada na coluna (correntes de vapor, líquido, destilado e produtos de base) e as temperaturas ^[20].

Estratégias de controlo e regras heurísticas

Deve-se adoptar uma estratégia de modo a que as variáveis essenciais à operação sejam reguladas antes das variáveis de qualidade, ou seja, a pressão e o nível devem ser controlados adequadamente antes de se focar a atenção no controlo da composição ^[20].

Seguem-se algumas regras convencionadas para o desenvolvimento de estratégias de controlo adequadas à operação de qualquer coluna de destilação ^[20]:

- 1) O caudal deve ser controlado a partir da corrente com menor fluxo, deixando-se assim, por exemplo, no caso da existência de um tambor de refluxo, que o nível deste seja controlado pela corrente de maior caudal (tornando a resposta do sistema mais rápida).
- 2) Para elevadas razões de refluxo, i.e. $(L/D) > 5$ o controlador de caudal deverá ser colocado na corrente do destilado (Se L é elevado em relação a D, pequenas alterações em L garantem um bom nível de controlo, i.e. o ganho do processo é elevado).
- 3) Para baixas razões de refluxo, i.e. $(L/D) < 1$ o controlador de caudal deverá ser colocado na corrente de refluxo (Se L é pequeno em relação a D, pequenas alterações em D garantem um bom nível de controlo, i.e. o ganho do processo é elevado).

3.2.1.1. Controlo da pressão

Este controlo é muito importante, visto que a pressão afecta a volatilidade relativa, a diferença de temperaturas ao longo da coluna e até a segurança do processo.

No caso em estudo, tem de ser garantida a operabilidade da coluna à pressão atmosférica, visto ser a pressão adoptada em todo o processo. Para tal, controla-se a pressão regulando o caudal de fluído de arrefecimento do condensador. O aumento ou diminuição do caudal de água de arrefecimento altera a fracção do vapor a condensar e, assim, a quantidade de vapor dentro da coluna, o que por sua vez altera a pressão dentro da mesma. É de notar ainda que esta é uma resposta lenta, visto os efeitos do arrefecimento notarem-se muito lentamente ^[20].

3.2.1.2. Controlo de nível

Controlo de nível na base

O controlo de nível na base das colunas de destilação em estudo é efectuado de forma homóloga ao mais comumente usado na indústria, ou seja, este nível é controlado através da regulação do caudal de produtos de base de cada coluna (resíduo) ^[20].

Controlo de nível no topo

O nível de líquido no topo das colunas de destilação é respeitante não à coluna, mas ao tambor (ou pulmão) do condensador, que tem como correntes de saída: a) a corrente de realimentação à coluna como refluxo, b) a corrente de produtos de topo (destilado). O controlo é aqui efectuado pela regulação do caudal de a) ou de b), sendo regulado sempre o que tiver menor caudal, como descrito na 1ª regra heurística ^[20]. Aplicando-se o mesmo princípio às 2ª ($L/D > 5$) e 3ª ($L/D < 1$) regras, apresentam-se as figuras 3.6 e 3.7.

No caso de não ser usado um tambor de refluxo, torna-se imprescindível controlar o caudal de uma das duas correntes de saída de topo: a) ou b), sendo usado o mesmo critério anterior (respectivo à 1ª regra heurística) ^[20].

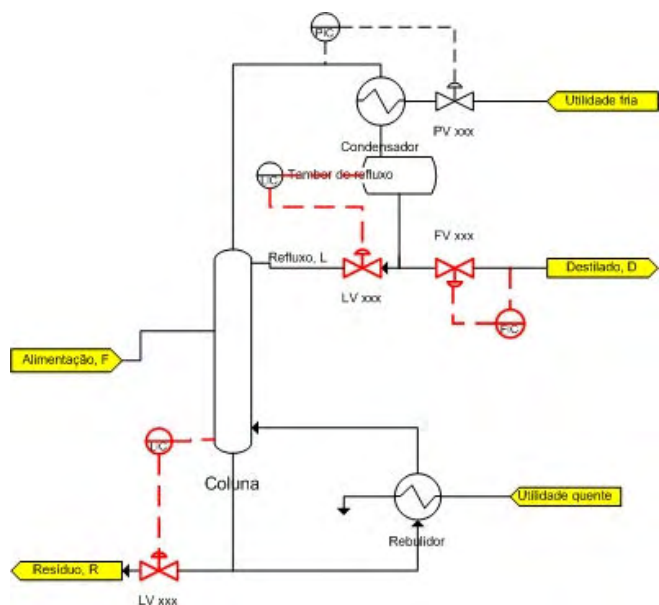


Figura 3.6: Diagrama do controle de nível no topo para $L/D > 5$.

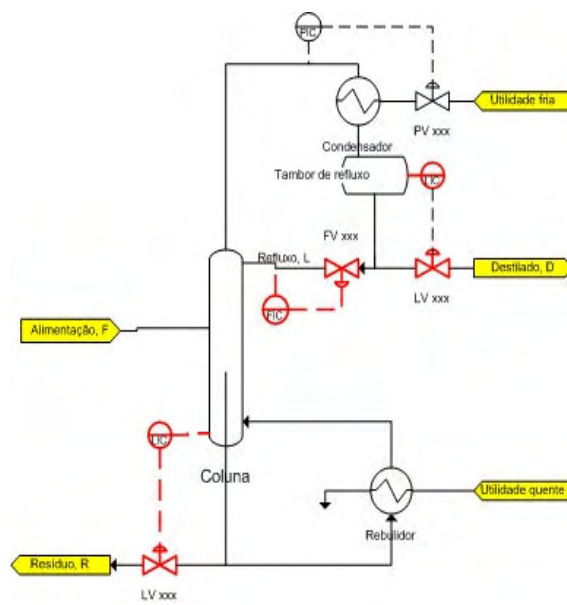


Figura 3.7: Diagrama do controle de nível no topo para $L/D < 1$.

3.2.1.3. Controle da concentração

Como complemento ao controle das variáveis identificadas anteriormente, é possível ter um controle indirecto da composição da mistura, ou produtos finais, através do controle das temperaturas de operação da coluna. Este tipo de controle torna-se uma alternativa simples à utilização de analisadores em linha, cujo custo pode ser proibitivo em alguns casos. Assim, através da análise da composição de amostras, é possível obter uma indicação da gama ideal de temperaturas de operação, para a separação desejada^[20].

Controle da composição dos produtos de base

Após o estudo (anterior) indicativo da melhor temperatura de operação, é então considerada a colocação de um controlador de temperatura na base da coluna, sendo a variável manipulada mais comumente utilizada o caudal da utilidade quente^[20], como exemplificado nas figuras 3.8 e 3.9.

Controle da composição dos produtos de topo

À semelhança do que foi dito para a corrente de resíduo, a composição da corrente de topo poderá ser (indirectamente) controlada pela sua temperatura.

Visto que os caudais de destilado e de refluxo não poderão ser controlados independentemente, a introdução da temperatura como um parâmetro de controlo suplementar, obrigará a instalação de um sistema de controlo em cascata. Havendo aqui duas opções de controlo, o controlador de temperatura definirá a razão de refluxo de

operação no: a) controlador de destilado caso $L/D > 5$; ou b) no controlador no caudal de refluxo caso $L/D < 1$, como exemplificado nas figuras 3.8 e 3.9, respectivamente.

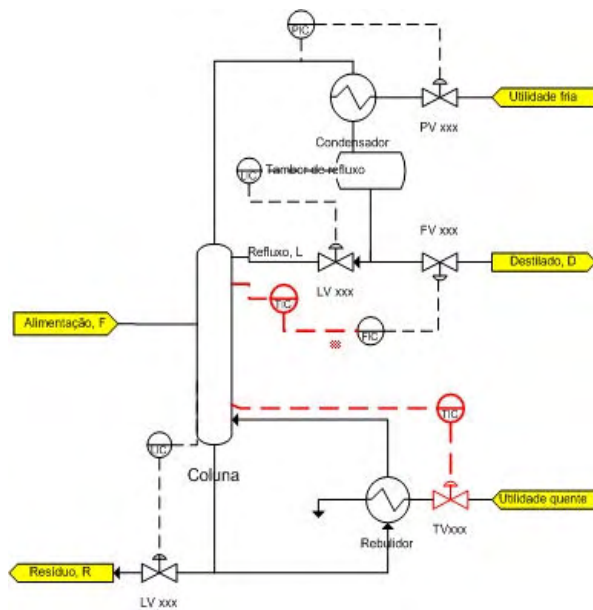


Figura 3.8: Diagrama exemplificativo do controle de temperatura pelo controle do caudal de destilado ($L/D > 5$).

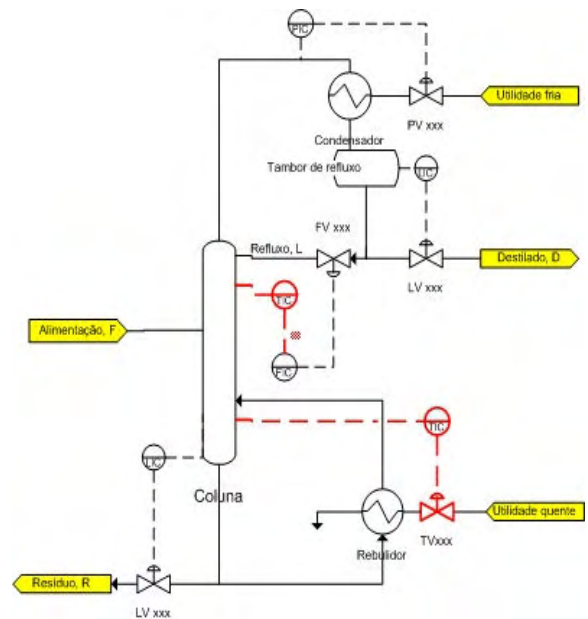


Figura 3.9: Diagrama exemplificativo do controle de temperatura pelo controle do caudal de refluxo ($L/D < 1$).

3.2.2. Controle da operação de decantação e transferência de calor

A introdução de um decantador líquido-líquido e de um permutador de calor para o arrefecimento da corrente de alimentação deste, também implica o seu controle.

O controle de temperatura na corrente de alimentação do decantador, é garantido por um indicador e controlador de temperatura na corrente de saída do permutador, que regula o caudal de utilidade fria do mesmo.

O decantador é composto por três compartimentos: no 1º, onde está presente a mistura de alimentação, controla-se visualmente o nível da interface da fase aquosa e orgânica; no 2º compartimento, onde está presente a fracção de orgânicos, (por transbordo do 1º), o nível é controlado através da regulação da corrente de orgânicos; no 3º compartimento, o nível da fracção aquosa é controlado pela regulação do caudal da corrente aquosa. Estes sistemas de controle foram considerados no desenvolvimento do diagrama de P&I da instalação.

3.3. Dimensionamento dos permutadores de calor

Neste capítulo é descrito o dimensionamento detalhado dos permutadores de calor associados a cada coluna de destilação. Serão dimensionados os permutadores associados à sequência seleccionada como a sequência ideal para separação dos referidos compostos.

Os condensadores são permutadores do tipo carcaça e tubos.

De seguida segue-se uma breve abordagem aos tipos de reebulidores mais comuns [14].

- Circulação forçada – adequado para misturas muito viscosas, propensas a sujamentos, a operações em vácuo e baixas taxas de vaporização. (Com consideráveis custos de bombagem).
- Termo-sifão – Este é o mais económico e mais facilmente adaptável à maioria dos processos. Contudo, não é adequado para misturas muito viscosas ou operações em vácuo. Necessita de instalação abaixo da base da coluna de forma a que seja fornecida pressão hidrostática suficiente para a circulação natural de fluido e pode ser vertical ou horizontal.
- Kettle – Tem menores coeficientes de transferência de calor do que os outros, visto não possuir circulação de líquido. Tem maiores tempos de residência e não é adequado para misturas propensas a sujamento. É geralmente mais caro que o do tipo termo-sifão porque necessita de uma carcaça maior.

A escolha de um determinado tipo de reebulidor para uma dada necessidade de quantidade de calor a transferir depende dos seguintes factores:

1. Da natureza do fluido a processar, particularmente a sua viscosidade e tendência a sujamento.
2. Da pressão de operação: vácuo ou não.
3. Do esquema do processo, sobretudo do espaço disponível.

Tendo em vista todas estas características e sabendo que a pressão de operação é 1 atm e a mistura a separar não é muito viscosa, escolhe-se para reebulidor o permutador do tipo termo-sifão. Podendo este ser vertical ou horizontal, aplica-se a regra heurística relativa à viscosidade: ‘Se a viscosidade da mistura no reebulidor for inferior a 0,5 cp, considera-se um termo-sifão vertical, se for superior a 0,5 cp, um horizontal’ [21]. Assim, sendo a viscosidade da mistura cerca de 0,4 cp para os 3 reebulidores, escolhem-se para este estudo permutadores do tipo termo-sifão vertical.

3.3.1. Condensador

O dimensionamento dos permutadores de carcaça e tubos é feito por um método iterativo, como demonstrado na figura 3.10. Sendo depois explicado mais pormenorizadamente e com complemento de informação no Anexo VI.

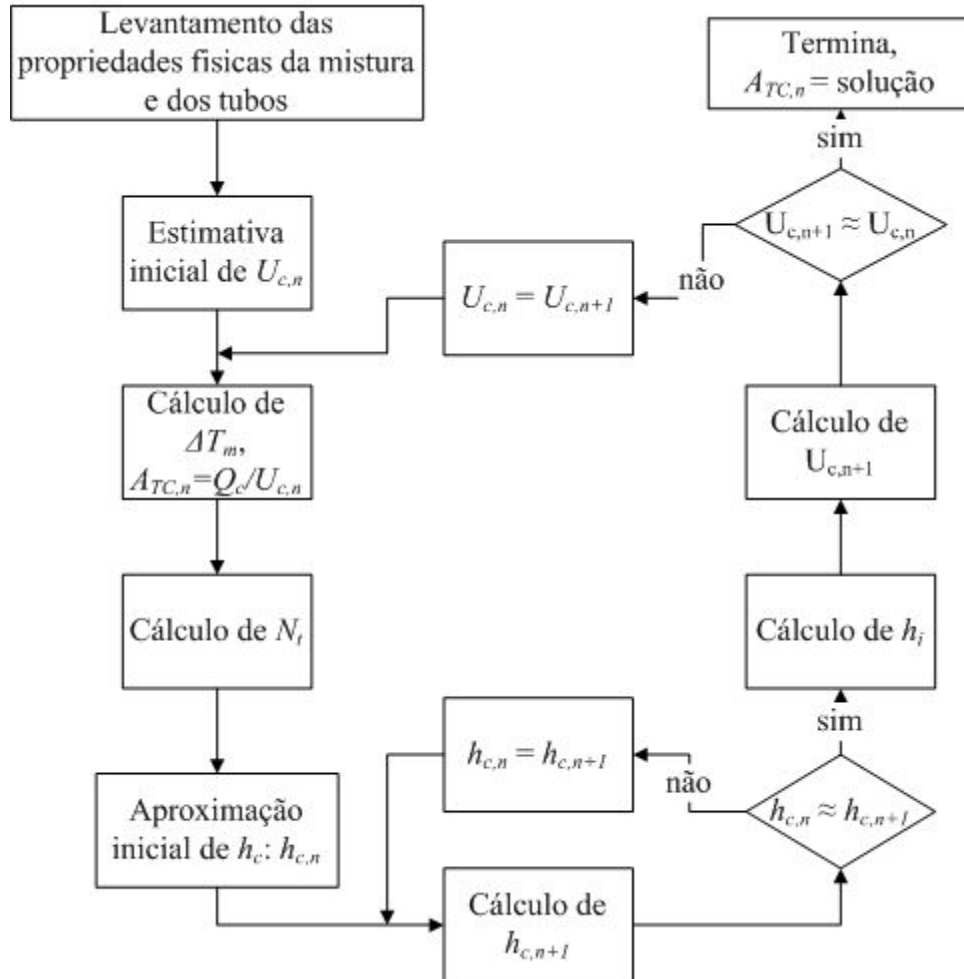


Figura 3.10: Diagrama de fluxo exemplificativo do método de cálculo da área de transferência de calor do permutador de calor de carcaça e tubos usado como condensador das colunas de destilação.

Descrição do procedimento

Ao valor do calor transferido necessário no condensador (Q_c), obtido no Aspen, foi aplicado um factor de segurança 20%. De seguida, calcula-se a média logarítmica de temperaturas e verifica-se se esta necessita de correcção, através das equações 3.14, 3.15, 3.16 e 3.17.

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{CE} - T_{SUF}) - (T_{CS} - T_{EUF})}{\ln \frac{T_{CE} - T_{SUF}}{T_{CS} - T_{EUF}}} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

$$\Delta T_m = F_i \cdot \Delta T_{lm} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

$$R = \frac{T_{CE} - T_{CS}}{T_{SUF} - T_{EUF}} \quad (\text{Eq. 3.16})$$

$$S = \frac{T_{SUF} - T_{EUF}}{T_{CE} - T_{CS}} \quad (\text{Eq. 3.17})$$

Sendo as diferenças de temperaturas entre o fluido de arrefecimento e a entrada e saída do condensador muito próximas, o valor de R torna-se muito alto não sendo necessário efectuar correcção ao valor da média logarítmica da temperatura ^[14].

O cálculo iterativo do permutador de calor começa com uma estimativa inicial para o coeficiente global de transferência de calor (U_c), com a qual se calcula a área total de transferência de calor (A_{TC}) correspondente, através da equação 3.18. Com esta área, calcula-se o número total de tubos necessário (N_t), o diâmetro da carcaça ($D_{carcaça}$) e o número de tubos no centro do feixe tubular (N_{tCC}), através das equações 3.19, 3.20 e 3.21, respectivamente ^[14].

$$A_{TC} = \frac{Q_c}{U_c \Delta T_m} \quad (\text{Eq. 3.18})$$

$$N_t = \frac{A_c}{D_e \pi L_t} \quad (\text{Eq. 3.19})$$

$$D_{carcaça} = D_e \left(\frac{N_t}{k_1} \right)^{n_1} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

Os índices k_1 e n_1 representam valores tabelados na literatura ^[14] e são relativos ao número de passagens no permutador, que para o caso em estudo é apenas de uma (dado que nestas condições é garantido o regime turbulento), e pela disposição dos tubos (triângulo).

$$N_{tCC} = \frac{D_{carcaça}}{pitch} \quad (\text{Eq. 3.21})$$

O 'pitch' é um termo relacionado com a distância entre o centro de dois tubos e é definido como sendo $1,25 \times D_e$ ^[14].

Neste ponto, torna-se necessário determinar o valor dos coeficientes de filme interno e externo.

Coeficiente pelicular de transferência de calor do lado da carcaça (h_c)

Este é calculado iterativamente. Após uma estimativa inicial de h_c , calcula-se a temperatura da parede dos tubos do permutador, pela equação 3.22 ^[14].

$$T_w = T_{m,carcaça} - (T_{m,carcaça} - T_{m,tubo}) \frac{U_c}{h_c} \quad (\text{Eq. 3.22})$$

Onde $T_{m,carcaça}$ é a temperatura média de entrada e saída do condensador e $T_{m,tubo}$ é a temperatura média de saída e entrada da água de arrefecimento.

Assim, calcula-se a temperatura média de condensação ($T_{m,cond}$), que é a temperatura à qual devem ser referidas as propriedades físicas utilizadas na equação 3.23, para cálculo de novo h_c .

$$h_c = 0.95 k_L \left[\frac{\rho_L (\rho_L - \rho_V) g}{\mu_L \Gamma_h} \right]^{1/3} N_r^{-1/6} \quad (\text{Eq. 3.23})$$

$$\Gamma_h = \frac{W_c}{L_t N_t} \quad (\text{Eq. 3.24})$$

$$N_r = \frac{2}{3} N_t \quad (\text{Eq. 3.25})$$

Atinge-se o critério de convergência adoptado quando a diferença entre o novo h_c e o anterior for inferior a 0,1.

Coeficiente pelicular de transferência de calor do lado interior dos tubos (h_i).

Calculado a partir da equação 3.26 ^[14].

$$h_i = \frac{4200(1.35 + 0.02 T_{mUF}) \mu_t^{0.8}}{d_i^{0.2}} \quad (\text{Eq. 3.26})$$

Após o cálculo dos dois coeficientes de filme, determina-se uma nova estimativa para U_c .

Coefficiente global de transferência de calor (U_C).

O coeficiente global de transferência de calor é obtido pela equação 3.27.

$$\frac{1}{U_C} = \frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_{od}} + \frac{d_o \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)}{2k_w} + \frac{d_o}{d_i} \times \frac{1}{h_{id}} + \frac{d_o}{d_i} \times \frac{1}{h_i} \quad (\text{Eq. 3.27})$$

Onde h_{od} e h_{id} , designam as resistências de sujidade dentro e fora dos tubos, respectivamente ^[22].

O critério de convergência adoptado cessa o cálculo interactivo quando a diferença entre o novo valor de U_C e o anterior é inferior a 10^{-2} .

Atingida convergência, considera-se como sendo a geometria do condensador, os valores obtidos aquando o cálculo da área (equação 3.18) na última iteração.

3.3.2. Reebulidor

O procedimento de cálculo do termosifão encontra-se ilustrado na figura 3.11 e descrito de seguida. É importante referir que os cálculos serão feitos apenas para a sequência com menor custo, a sequência 3 (capítulo 3.5.2.). O objectivo do cálculo do permutador é garantir que a área determinada permita a transferência de calor associada à taxa de vaporização resultante da simulação em Aspen das três colunas desta sequência, Q_R^k (indicados nas tabelas IV4, IV5 e IV6 para as várias colunas).

Apesar das equações básicas da transferência de calor se aplicarem, de uma forma geral, ao cálculo dos reebulidores, há dois parâmetros adicionais que devem ser equacionados durante o seu projecto: o fluxo crítico de calor e a razão de recirculação.

O mecanismo de transferência de calor a partir de uma superfície submersa num líquido depende da diferença de temperatura entre a superfície e o líquido aquecido. Com baixas diferenças de temperaturas e, o líquido abaixo do seu ponto de ebulição, o calor transfere-se por convecção natural. À medida que a temperatura da superfície aumenta, começam-se a formar bolhas de gás que se desprendem da superfície, provocando agitação (causada pela ascensão destas bolhas), o que conduz a um grande aumento da taxa de transferência de calor. Se a temperatura da superfície continuar a aumentar, alcança-se um ponto em que a taxa de transferência de calor atinge o seu valor crítico (q_{max}). Neste ponto, a taxa de geração de vapor é tal, que algumas porções da superfície ficam espontaneamente secas, provocando uma queda abrupta da taxa de transferência de calor. E, ainda com maiores diferenças de temperatura, a formação de vapor pode ser tão grande que toda a superfície fica seca, passando-se o calor a transferir por condução através de um filme de vapor ^[14]. O projecto deste tipo de equipamento deve então garantir fluxos de calor inferiores ao fluxo crítico definido para os fluidos em causa.

Por outro lado, estes tipos de permutadores apenas podem operar em gamas limitadas de taxas de vaporização, normalmente 25% da alimentação ^[14]. Estas taxas de vaporização são determinadas pela chamada razão de recirculação, definida como o quociente entre os caudais de circulação de líquido e de vapor (L/V), na mistura. Esta depende da taxa de transferência de calor e da queda de pressão. Assim, a mistura fluirá pelo permutador a uma taxa à qual a queda de pressão no sistema estará balanceada com a

pressão hidrostática disponível, sendo estas determinadas pelas propriedades físicas da mistura.

Para garantir a taxa de recirculação desejada, é assim importante estimar as perdas de carga associadas ao escoamento da mistura.

As duas maiores causas da perda de pressão ao longo dos tubos de um permutador de calor são: a perda por fricção dentro dos tubos e as perdas devido às rápidas contracções, expansões e mudanças de sentido no fluxo que o fluido sofre ao longo do arranjo de tubos. Assim, de forma a garantir a razão de refluxo desejada, as perdas de carga por fricção e por pressão estática não podem exceder a pressão hidrostática disponível à entrada dos mesmos.

Perdas de carga por fricção

Para o cálculo das perdas de carga ao longo do permutador, assume-se que esta é linear, e que está determinada pela média aritmética de perda de carga nas condições de entrada da mistura (apenas fase líquida), (ΔP_{fL}) e da perda de carga nas condições de saída da mistura (mistura líquido-vapor, cuja fracção vaporizada depende da relação L/V seleccionada), ΔP_{fm} ou seja, a perda de carga por fricção (ΔP_f) aparece dada pelo valor médio de ΔP_{fm} e ΔP_{fL} como apresentado na equação 3.28.

$$\Delta P_f = \frac{(\Delta P_{fm} + \Delta P_{fL})}{2} \times L_t \quad (\text{Eq. 3.28})$$

A ΔP_{fm} dada pela equação 3.29 ^[14] torna necessário as determinações dos termos do factor de atrito (j_f) e da densidade (ρ_m) e velocidade terminal da mistura (u_{tm}).

$$\Delta P_{fm} = 8 j_f \left(\frac{1}{d_i} \right) \rho_m \frac{u_{tm}^2}{2} \quad (\text{Eq. 3.29})$$

O factor de atrito, j_f , pode ser determinado graficamente em função do número de Reynolds, (Re, equação 3.30) ^[14]. De forma a facilitar os cálculos iterativos, efectua-se um ajuste desta curva, para a gama $10^4 < \text{Re} < 10^5$, sendo este dado pela equação do gráfico da figura VII.1.

$$\text{Re} = \frac{\rho_m \times u_{tm} \times D_i}{\mu_L} \quad (\text{Eq. 3.30})$$

Como se pode ver, as perdas de carga nas condições de saída do permutador dependem da geometria seleccionada, isto é, do comprimento, L_t , e diâmetro dos tubos do feixe de vaporização, D_e , bem como do número de tubos do feixe, N_t . Estes terão assim de ser especificados no início do cálculo, sendo o número de tubos obtido através do valor da área total de transferência de calor.

Com efeito, fixando os parâmetros L_t e D_e torna-se possível calcular a área lateral de cada tubo (A_{lt}) e o número total de tubos do feixe (N_t), através das equações 3.31 e 3.32, respectivamente.

$$A_{lt} = \pi \times D_e \times L_{\min} \quad (\text{Eq. 3.31})$$

$$N_t = \frac{A_{TC}}{A_{lt}} \quad (\text{Eq. 3.32})$$

Sabendo o caudal de vapor que deixa o reebulidor, V , (tabelas VII.1, VII.2 e VII.3), a densidade da mistura (ρ_m) pode ser calculada a partir da equação 3.33 [21]. Esta depende da razão entre o caudal de vapor e de mistura (V/F), dado pela equação 3.34 e depende da razão de recirculação, (L/V), ou seja, da razão entre o caudal de líquido e de vapor adoptada.

$$\rho_m = \frac{1}{\frac{1-V/F}{\rho_L} + \frac{V/F}{\rho_V}} \quad (\text{Eq. 3.33})$$

$$V/F = \frac{1}{1+L/V} \quad (\text{Eq. 3.34})$$

A velocidade terminal da mistura (u_{tm}), dada pela equação 3.37, é determinada a partir do fluxo mássico (G) (equação 3.36), que por sua vez é determinado a partir da área de secção recta da carcaça (A_{sc}) (equação 3.35) [14].

$$A_{sc} = \pi \times \left(\frac{D_i}{2}\right)^2 \times N_t \quad (\text{Eq. 3.35})$$

$$G = \frac{(L+V)}{A_{sc}} = \frac{F}{A_{sc}} \quad (\text{Eq. 3.36})$$

$$u_{tm} = \frac{G}{\rho_m} \quad (\text{Eq. 3.37})$$

Uma vez conhecida a perda de carga nas condições de saída do reebulidor, é necessário determinar a perda de carga nas condições de entrada do permutador (ΔP_{jL}), assumindo que neste ponto só existe líquido. Assim, ΔP_{jL} é dado pela equação 3.40, com a velocidade do líquido (u_{jL}) calculada pela equação 3.38 e, j_f pelo ajuste do gráfico da figura VII.2, com o Re obtido pela equação 3.39 ou 3.30 [14].

$$u_{jL} = \frac{G}{\rho_L} \quad (\text{Eq. 3.38})$$

$$\text{Re} = \frac{\rho_L \times u_{tL} \times D_i}{\mu_L} \quad (\text{Eq. 3.39})$$

$$\Delta P_{fL} = 8j_f \left(\frac{1}{d_i} \right) \rho_L \frac{u_L^2}{2} \quad (\text{Eq. 3.40})$$

Variação da pressão estática

Assumindo que a variação de densidade nos tubos é linear desde a base até ao topo dos mesmos, a variação da pressão estática (ΔP_s) pode ser dada pela equação 3.41 ^[14].

$$\Delta P_s = g \int_0^{L_t} \frac{dx}{\rho_m^{-1} + \frac{x(\rho_L^{-1} - \rho_m^{-1})}{L_t}} = \frac{g \times L_t}{\rho_L^{-1} - \rho_m^{-1}} \times \ln \left(\frac{\rho_m}{\rho_L} \right) \quad (\text{Eq. 3.41})$$

Assim, a total queda de pressão nos tubos (ΔP) é dada pela soma de (ΔP_f) com (ΔP_s), como exemplificado na equação 3.42.

$$\Delta P = \Delta P_f + \Delta P_s \quad (\text{Eq. 3.42})$$

Força directriz disponível

A força directriz disponível é dada pela pressão hidrostática (ΔP_a) presente no sistema, dada pela equação 3.43.

$$\Delta P_a = \rho_L \times g \times L_t \quad (\text{Eq. 3.43})$$

No dimensionamento em estudo, considera-se, como factor de segurança, que a força directriz tem ser pelo menos 25% superior às perdas de carga estimadas.

Transferência de calor

Tal como para os condensadores é necessário determinar o coeficiente global de transferência de calor, U_R , que, por sua vez determinará a área de transferência de calor necessária assim como a geometria final do permutador. Contudo, e ao contrário do que sucede com os condensadores, há que garantir que o fluxo crítico, descrito acima, nunca seja ultrapassado.

Para o projecto em causa, assumem-se valores típicos para os coeficientes de filme de condensação da utilidade quente (vapor de 24 barg) ^[23] h_c bem como para os coeficientes de sujidade, h_{id} e h_{od} ^[22]. Estes valores encontram-se descritos na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores do coeficiente pelicular de transferência de calor do lado da carcaça (h_c) e dos coeficientes de sujidade internos (evaporação de fluidos orgânicos) e externos (condensação de vapor) dos tubos (h_{id} e h_{od} , respectivamente) [22].

h_c (W/m ² K)	h_{od} (W/m ² K)	h_{id} (W/m ² K)
8517	11111	5000

Para obtenção do valor do coeficiente global de transferência de calor, U_R , é necessário calcular o coeficiente pelicular de transferência de calor do lado interno dos tubos (h_i), assim como estimar a temperatura da parede dos tubos (T_w).

A temperatura da parede, à semelhança do que sucede no dimensionamento dos condensadores, pode ser estimada pela equação 3.44 [14]. Aqui, a temperatura média da carcaça ($T_{m,carcaça}$) é assumida como a temperatura do vapor saturado fornecido (T_{VS}) e, a temperatura média dos tubos ($T_{m,tubo}$) como a média das temperaturas de entrada e saída do permutador.

$$T_w = T_{m,carcaça} - (T_{m,carcaça} - T_{m,tubo}) \frac{U_R}{h_c} \quad (\text{Eq. 3.44})$$

Como se verifica, o cálculo da temperatura da parede, T_w , depende do coeficiente global de transferência de calor. Sendo assim, o cálculo do reebulidor apenas poderá ser feito de uma forma iterativa. Para o caso particular do reebulidor, uma primeira estimativa para o coeficiente global de transferência de calor, U_r , pode ser obtida tendo em conta o fluxo crítico que, para este tipo de permutador e mistura é assumido como 39,700W.m⁻² [14] equação 3.45.

$$U_r = \frac{q_{\max}}{\Delta T} \quad (\text{Eq. 3.45})$$

O cálculo de h_i é assumido, de uma forma conservadora, como o coeficiente de filme na ausência de ebulição e é calculado pela equação 3.46 [14].

Na equação 3.46:

- O factor de transferência de calor (j_h) obtém-se através do ajuste da relação gráfica j_h Vs. Re da literatura (figura VII.2) [14].
- O Re corresponde ao calculado anteriormente em 3.30 ou 3.39.
- O número de Prandtl (Pr) é calculado pela equação 3.47.

$$h_i = \frac{k_L}{D_i} \times j_h \times \text{Re} \times \text{Pr}^{0,33} \quad (\text{Eq. 3.46})$$

$$\text{Pr} = \frac{C_{pL} \times \mu_L}{k_L} \quad (\text{Eq. 3.47})$$

Por outro lado, assume-se como material de construção dos tubos o aço carbono cuja condutividade térmica em função da temperatura pode ser obtida da literatura [24]. Para o cálculo da condutividade térmica do material à temperatura da parede foi feito um ajuste da dependência da condutividade térmica do material com a temperatura a partir dos dados da literatura (figura VII.3).

Calculados os valores de h_i e k_w e considerando os valores especificados para o coeficiente de filme h_c e de sujidade é possível calcular a nova estimativa para o valor do coeficiente global de transferência de calor, U_R , através da equação 3.48 [14].

$$\frac{1}{U_R} = \frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_{od}} + \frac{d_o \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)}{2k_w} + \frac{d_o}{d_i} \times \frac{1}{h_{id}} + \frac{d_o}{d_i} \times \frac{1}{h_i} \quad (\text{Eq. 3.48})$$

Com esta nova estimativa do coeficiente global de transferência de calor, calcula-se o calor total transferido (Q_r), pela equação 3.49 [14].

$$Q_r = U_R \times A_{TC} \times (T_{VS} - T_r) \quad (\text{Eq. 3.49})$$

O processo iterativo termina quando o valor do calor transferido, Q_r , igualar, a menos de uma tolerância preestabelecida, o valor do calor que é necessário transferir no reebulidor de cada coluna, tomando-se então o correspondente valor de A_{TC} , como a área necessária para a transferência de calor no reebulidor (equação 3.50) [14].

$$A_{TC} = \frac{Q_r}{U_R (T_{SV} - T_r)} \quad (\text{Eq. 3.50})$$

Os ajustes dos factores j_f e j_h vieram simplificar bastante este método iterativo, fazendo com que em cada nova iteração, a sua introdução deixasse de ser manual. Assim, foi possível resolver todas estas iterações através da ferramenta ‘solver’ do Microsoft Excel, utilizando como critério de convergência a diferença entre Q_r e Q_R , variando o valor de A_{TC} . (A tolerância utilizada foi de 10^{-1}).

No final do cálculo iterativo é necessário ainda garantir que o fluxo de calor, q , seja inferior ao fluxo crítico. O fluxo de calor é dado por:

$$q = U_R \times \Delta T \quad (\text{Eq. 3.51})$$

Tendo em atenção a equação anterior, quando o fluxo de calor é superior ao fluxo crítico será necessário especificar novos dados de projecto que permitam uma das duas (ou ambas) das seguintes situações:

- a) Baixar o U_R , especificando uma nova geometria dos permutadores (menor comprimento dos tubos ou maior diâmetro destes)
- b) Baixar a ΔT , alterando a fonte da utilidade quente.

Dado que qualquer uma destas alterações leva a um aumento do valor da área de transferência de calor necessária, o valor mínimo da área de transferência de calor tenderá sempre para a área à qual se obtém o fluxo crítico.

É importante referir que a estimativa do fluxo crítico pressupõe algumas limitações na geometria do permutador: um L_t mínimo de 2,44m e um D_e próximo de $\phi 1''$, de maneira a garantir os pressupostos das equações usadas ^[14].

Na figura 3.11 apresenta-se um diagrama de fluxo exemplificativo de todo este método iterativo.

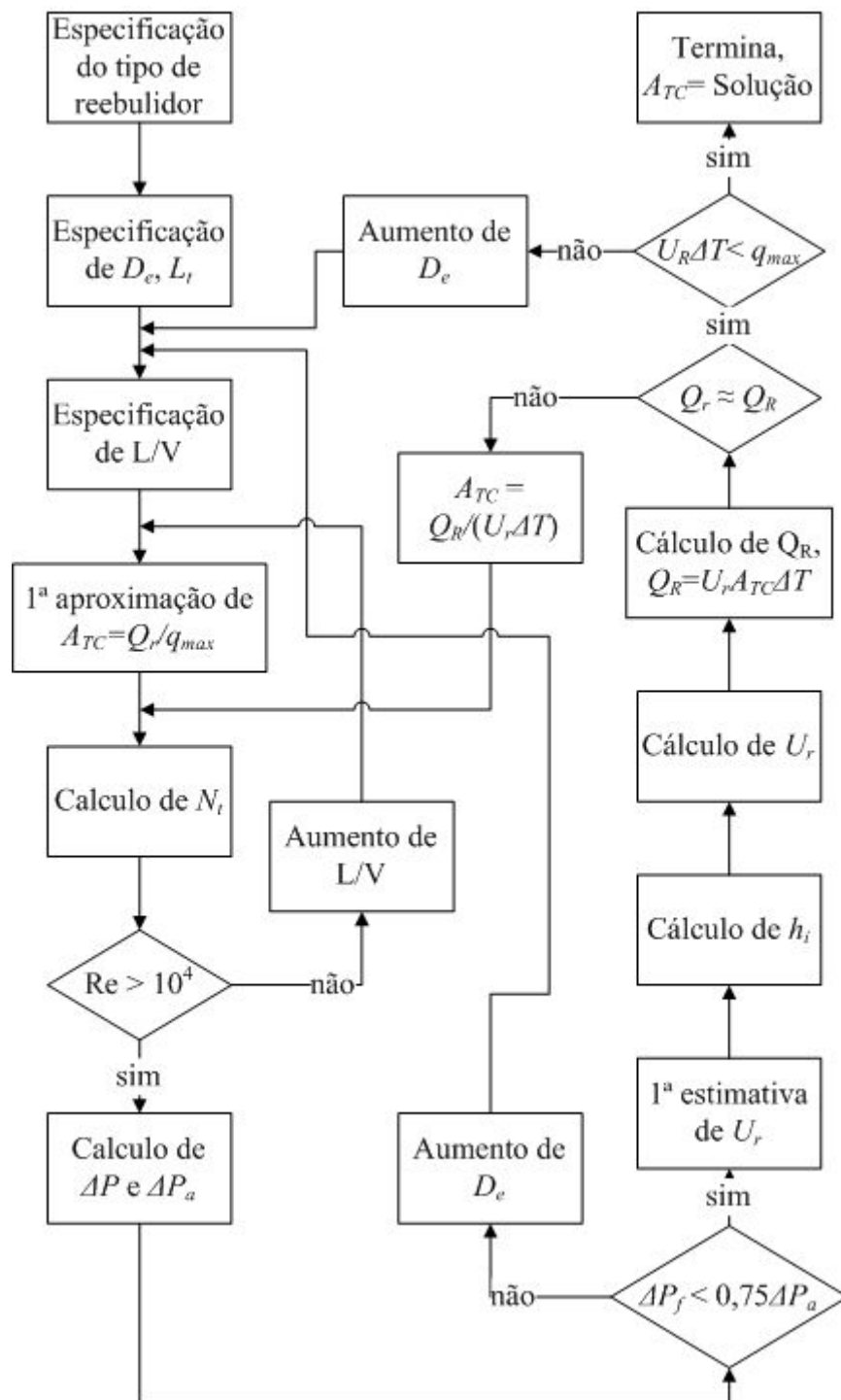


Figura 3.11: Diagrama de fluxo exemplificativo do método de cálculo da área de transferência de calor do permutador de calor do tipo termo-sifão vertical, usado como reebulidor das colunas de destilação.

3.4. Análise da viabilidade económica

Neste capítulo efectua-se a estimativa inicial do investimento necessário, dos custos de produção e rentabilidade deste projecto. Analisa-se a sequência com menor custo total (3).

3.4.1. Custo total de investimento

O custo total de investimento (*CTI*) baseia-se no investimento total necessário para instalação e arranque da unidade industrial. O *CTI* é dado pela soma dos custos fixos de capital (*CFC*) e capital circulante (*CC*), (equação 3.52 e 3.53) e inclui os custos de equipamentos e sua instalação, sistemas eléctricos e de controlo, tubagens, construção civil e terrenos. Estes custos (tabela 3.3) são determinados com base em percentagens do custo total de aquisição do equipamento (*CTAE*, nos 5 anos) ^[25].

$$CTI = CFC + CC \quad (\text{Eq. 3.52})$$

Tabela 3.3: Factores típicos de várias utilidades inerentes à determinação do *CFC* ^[25].

Constituintes	% <i>CTAE</i>
Instalação	20
Controlo	15
Tubagens	20
Sistemas eléctricos	10
Construção Civil	10
Terrenos	4
Engenharia e supervisão	5

A soma de todos os custos da tabela 3.3 com *CTAE* representa o custo directo (*CD*). O *CFC* é dado pela soma do *CD* e custo indirecto (*CI*) (equação 3.53).

$$CFC = CD + CI \quad (\text{Eq. 3.53})$$

Assim, sabendo a percentagem do *CI* no *CFC* (tabela 3.4), determina-se *CFC* pela equação 3.54 ^[26].

Tabela 3.4: Factores típicos do custo indirecto, composto por despesas legais e contingências ^[25].

Factores do <i>CI</i>	% <i>CFC</i>
Despesas legais (f_1)	1
Contingências (f_2)	10

$$CFC = \frac{CD}{1 - f_1 - f_2} \quad (\text{Eq. 3.54})$$

Sendo o *CC* dado como sendo 10% do *CFC*, calcula-se o *CTI* pela equação 3.52.

3.4.2. Custo de fabrico

O custo de fabrico ($C_{fabrico}$) inclui os custos relacionados com a operação da instalação: utilidades, manutenção, seguros, taxas, amortizações, laboratórios, serviços indirectos e despesas gerais. O $C_{fabrico}$ é dividido em custo de produção (CP) e despesas gerais ($DG_{fabrico}$).

Neste projecto, não é tido em conta o custo relativo à aquisição da matéria prima, visto que esta é uma corrente efluente de outra unidade vizinha.

O CP (tabela 3.5) é resultado da soma dos custos de a) utilidades (vapor e água de arrefecimento, por ano), b) mão-de-obra, c) seguros, d) rendas e taxas, e) amortizações, f) laboratórios e g) serviços indirectos. Todos estes itens são obtidos através de factores típicos representados na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Factores típicos de vários itens inerentes ao CP ^[25].

Item	Factores
Utilidades ($C_{utilidades}$)	-
Manutenção ($C_{manutenção}$)	(f_3) 7 % do CFC
Mão-de-obra ($C_{mão}$)	(f_4) 10 % do CP
Seguros ($C_{seguros}$)	(f_5) 1 % do CFC
Rendas e taxas (C_{RT})	(f_6) 1 % do CFC
Amortização dos edifícios, em 10 anos	(f_7) 11,5 % ^[26]
Amortização dos equipamentos (C_{AE}), em 4 anos	(f_8) 11,5 % do $CTAE$ ^[26]
Laboratórios (C_{labs})	(f_9) 20 % da mão de obra
Serviços indirectos (C_{Si})	(f_{10}) 75 % da mão de obra

O custo da amortização dos edifícios (equação VII.14) é dado pela multiplicação do respectivo factor, pelo $CTAE$ e pelo factor de construção civil da tabela 3.3.

O cálculo do CP é feito antes da obtenção dos custos da mão-de-obra, de laboratórios e serviços indirectos através da equação 3.55 ^[26].

$$CP = \frac{C_{utilidades} + C_{manutenção} + C_{seguros} + C_{RT} + C_{AE}}{1 - f_9 \times f_4 - f_{10} \times f_4 - f_4} \quad (\text{Eq. 3.55})$$

Consideram-se as $DG_{fabrico}$ como 20% do CP ^[25].

Finalmente, $C_{fabrico}$ é dado pela equação 3.56.

$$C_{fabrico} = DG_{fabrico} + CP \quad (\text{Eq. 3.56})$$

3.4.3. Vendas

Considera-se como base para o cálculo das vendas 8200 horas por ano. Estima-se ainda que o CHA é vendido a 1000€/ton e o CHOL a 900€/ton.

3.4.5. Estudo da viabilidade do projecto

Com estas informações, calcula-se o ‘cash flow’ do projecto. O ‘cash flow’ é sempre a diferença entre o capital gasto e ganho, num determinado Ano. É baseado nas estimativas de investimento, custos de operação, volume e preço de vendas, feitas para o projecto e permite obter uma clara visão sobre os recursos financeiros necessários e a altura em que começam a ser obtidos lucros ^[14]. Está representado na tabela 3.25, com uma taxa de actualização de 10%, ao longo de 5 anos.

Existem 3 critérios para a avaliação económica de projectos:

- VAL – Valor actual líquido.
- TIR – Taxa interna de rentabilidade.
- PRC – Período de recuperação do Capital

O VAL compara os ‘cash flows’ gerados por um projecto com o capital investido e corresponde à soma algébrica de todos os fluxos financeiros associados ao projecto. Quando o VAL é positivo o projecto é rentável e, quando é negativo, não oferece rentabilidade ^[25]. Está representado na tabela 3.25. como ‘cash flow’.

A TIR é a taxa de actualização que iguala o valor de VAL a zero. Quando a TIR é inferior à taxa de actualização, do ponto de vista financeiro, o projecto não oferece rentabilidade e, quando é superior, o projecto torna-se rentável ^[25].

O PRC corresponde ao tempo necessário para que os ‘cash flows’ gerados pelo projecto igualem o capital investido. Pode ter ou não em conta a actualização monetária e é calculado pelas equações 3.57. ou 3.58 ^[25].

PRC sem actualização monetária, (onde FMC corresponde aos fluxos de movimento de caixa e t ao número de anos, representados na tabela 3.25) ^[25]:

$$PRC = \frac{CFC}{\left(\sum_1^t \frac{FMC}{t} \right)} \quad (\text{Eq. 3.57})$$

PRC com actualização monetária, (onde FVD representa os fluxos de valor descontado e t o número de anos, representados na tabela 3.25) ^[25]:

$$PRC = \frac{CFC}{\left(\sum_1^t \frac{FVD}{t} \right)} \quad (\text{Eq. 3.58})$$

Tabela 3.6: Exemplo do cálculo do ‘cash flow’ com uma taxa de actualização de 10%, com complementos de cálculo no anexo VIII.

Ano	0	1	...	n
1. <i>CFC</i>			...	
2. Custos de arranque (geralmente 10% <i>CF</i>)			...	
3. $C_{utilidades} + C_{manutenção}$...	
3.1. Custos directos e indirectos			...	
3.2. Custos Fixos			...	
4. Custos Totais (2+3)			...	
5. Vendas			...	
6. Lucro bruto			...	
7. Amortização			...	
8. Total sujeito a impostos (6-7)			...	
9. Total de impostos			...	
10. Lucro líquido (6-9)			...	
11. Movimento de caixa			...	
12. Factor de desconto (10%)			...	
13. Valor descontado			...	
14. ‘Cash flow’ do Investimento (<i>VAL</i>) ($\sum 1-13$)			...	

3.5. Resultados e discussão

3.5.1. Resultados da simulação

Como explicado anteriormente, no capítulo 3.1.3.1, foi necessário introduzir decantadores líquido-líquido nas sequências 1 e 3, visto que a separação nestas sequências apenas utilizando o processo de destilação não cumpre os requisitos necessários.

Sequência 1

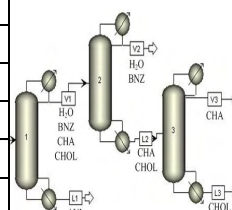
No Anexo IV representam-se os pontos da função objectivo (considerando a utilização do decantador) obtidos para a sequência 1: o nº de andares, respectivos pratos de alimentação e razão de refluxo estudados para cada coluna da sequência. Nas tabelas 3.7a e 3.7b apresentam-se as fracções mássicas e os respectivos caudais para cada componente, respectivamente, da sequência 1. Como a primeira coluna desta sequência apenas separa a Anilina, durante a sua optimização, fixa-se o valor de Anilina separada que faz com que a concentração de CHOL da última coluna seja 99,6%. Na optimização da segunda coluna, visto que já se retirou a maioria da água com o decantador, fixa-se o valor de Benzeno a extrair que faz com que o valor da concentração de CHA na última coluna seja de 99%. Na optimização da última coluna continua-se com os valores fixos das concentrações de CHA e CHOL anteriores.

Tabela 3.7a: Frações mássicas de cada componente para todas as correntes da sequência 1, nas condições óptimas, com minuta da sequência ao lado da tabela abaixo.

Componente (%w/w)	V1	L1	V2	L2	V3	L3
Água	1,21E-01		1,64E-02			
Benzeno	6,03E-01	4,98E-07	9,82E-01	3,80E-03	5,90E-03	
CHA	1,80E-01	5,80E-04	1,30E-03	6,50E-01	9,90E-01	2,20E-03
CHOL	9,57E-02	4,70E-03	1,00E-05	3,46E-01	4,20E-03	9,96E-01
Anilina	2,30E-04	9,95E-01		8,30E-04	3,00E-06	2,40E-03
Total	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00

Tabela 3.7b: Caudais mássicos de cada componente para todas as correntes da sequência 1, nas condições óptimas, com minuta da sequência ao lado.

Caudal (kg/h)	V1	L1	V2	L2	V3	L3
Água	2,4E+01		2,0E+00			
Benzeno	1,2E+02	1,0E-04	1,2E+02	1,9E-01	1,9E-01	
CHA	3,6E+01	1,2E-01	1,3E-01	3,6E+01	3,6E+01	4,0E-02
CHOL	1,9E+01	9,2E-01	1,2E-03	1,9E+01	1,7E-01	1,9E+01
Anilina	4,6E-02	2,0E+02		4,6E-02	1,0E-04	4,6E-02
Total	2,0E+02	2,0E+02	1,2E+02	5,5E+01	3,6E+01	1,9E+01



A configuração inicial de cada coluna da sequência 1 apresenta-se na tabela 3.8, estando a configuração final assinalada a negrito nas tabelas IV.1, IV.2 e IV.3.

Tabela 3.8: Configuração inicial de cada coluna da sequência 1

Coluna	NP	RR	PA
1	25	3,60	22
2	25	0,25	18
3	80	2,22	7

Os valores referidos anteriormente são tidos como o ponto de partida para o procedimento de otimização de cada uma das colunas desta sequência.

Na tabela 3.9 apresentam-se os valores das correntes líquida e orgânica de saída do decantador da sequência 1, bem como dos diâmetros correspondentes e comprimento calculado a partir do maior diâmetro.

Tabela 3.9: Caudais das correntes de saída e características do decantador da sequência 1.

Corrente	Líquido	Orgânica
Q_{mix} (m ³ /s)	6,26E-06	5,61E-05
D_D (m)	0,031	0,092
L_D (m)		0,275

Visto que para a sequência em questão, o parâmetro de capacidade do decantador é inferior à unidade e, dado que não são conhecidos os valores das constantes tabelados para valores inferiores à unidade, considera-se um comprimento mínimo de 1m. Sendo o seu custo (C_D) determinado através da equação 3.9, onde os K são constantes da correlação (na tabela 3.10.) e L_D é o parâmetro de capacidade do equipamento (comprimento).

Tabela 3.10: Valores das constantes relativas à equação 3.8 ^[17].

K_1	2,9202
K_2	0,5056
K_3	0,1261

Devido à necessidade de inclusão de decantadores, e respectivos permutadores de calor, para a separação da fase aquosa nesta sequência surge agora com um novo ‘layout’, que se apresenta de seguida na figura 3.12.

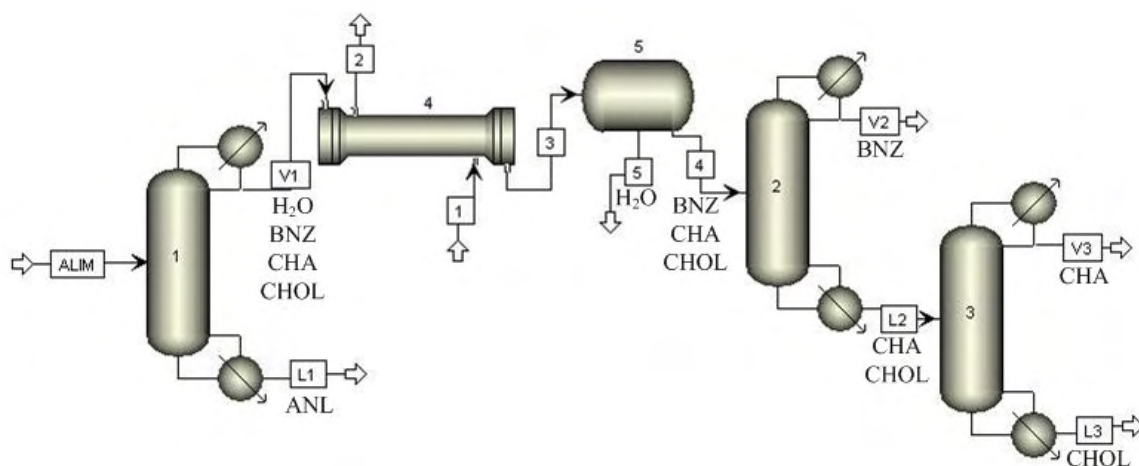


Figura 3.12: Representação do novo ‘layout’ estudado para a sequência 1.

Sequência 3

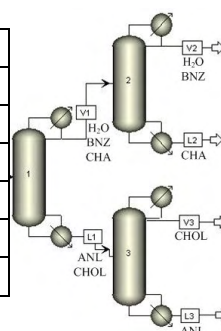
No Anexo IV representam-se os pontos da função objectivo obtidos para a sequência 3: o nº de andares, respectivos pratos de alimentação e razão de refluxo estudados para cada coluna da sequência. Nas tabelas 3.11a e 3.11b apresentam-se as fracções mássicas e os respectivos caudais para cada componente, respectivamente, da sequência 3. A separação crítica da primeira coluna é a separação CHA / CHOL. Aqui, fixa-se a configuração que faz com que a concentração de CHA à saída da respectiva coluna seja o mínimo aceitável, ou seja, deixa-se arrastar para o topo da coluna CHOL e anilina, de maneira a que a concentração de CHA à saída da segunda coluna seja 99,0%. O facto de na coluna 1 a quantidade de CHOL à saída ser bastante superior ao limite mínimo que garante a taxa de recuperação, manifesta-se numa maior margem de optimização da 3ª coluna, visto que esta é bastante maior e tem maior razão de refluxo que a 2ª. Na determinação da configuração da 2ª coluna tem-se de separar completamente o benzeno do CHA, visto que a pureza deste já está no mínimo aceitável, com impurezas de CHOL e anilina, resultantes da coluna anterior. Na 3ª coluna, fixa-se o valor da concentração de Anilina que faz com que a concentração mássica de CHOL seja de 99,6%.

Tabela 3.11a: Fracções mássicas de cada componente para todas as correntes da sequência 3, nas condições óptimas, com minuta da sequência ao lado da tabela abaixo

Componente (%w/w)	V1	L1	V2	L2	V3	L3
Água	1,33E-01		9,80E-03			
Benzeno	6,66E-01		9,90E-01	1,90E-05		
CHA	1,99E-01	2,10E-04	8,00E-06	9,90E-01	2,40E-03	1,00E-06
CHOL	1,10E-03	9,01E-02		5,40E-03	9,96E-01	3,40E-03
Anilina	9,40E-04	9,10E-01		4,60E-03	2,20E-03	9,97E-01
Total	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00

Tabela 3.11b: Caudais mássicos de cada componente para todas as correntes da sequência 3, nas condições óptimas, com minuta da sequência ao lado.

Caudal (kg/h)	V1	L1	V2	L2	V3	L3
Água	2,4E+01		1,2E+00			
Benzeno	1,2E+02		1,2E+02	7,0E-04		
CHA	3,6E+01	4,5E-02	1,0E-03	3,6E+01	4,5E-02	1,0E-04
CHOL	2,0E-01	2,0E+01		2,0E-01	1,9E+01	6,9E-01
Anilina	1,7E-01	2,0E+02		1,7E-01	4,2E-02	2,0E+02
Total	1,8E+02	2,2E+02	1,2E+02	3,6E+01	1,9E+01	2,0E+02



A configuração inicial de cada coluna da sequência 3 apresenta-se na tabela 3.12, estando a configuração final assinalada a negrito nas tabelas IV.4, IV.5 e IV.6.

Tabela 3.12: Configuração inicial de cada coluna da sequência 3.

Coluna	NP	RR	PA
1	110	0,14	46
2	27	0,46	16
3	64	6,45	40

Os valores referidos anteriormente são tidos como o ponto de partida para o procedimento de optimização de cada uma das colunas desta sequência.

Na tabela 3.13 apresentam-se os valores das correntes líquida e orgânica de saída do decantador da sequência 3, bem como dos diâmetros correspondentes e comprimento calculado a partir do maior diâmetro.

Tabela 3.13: Caudais das correntes de saída e características do decantador da sequência 3.

Corrente	Líquido	Orgânica
Q_{mix} (m ³ /s)	6,48E-06	5,05E-05
D_D (m)	0,031	0,087
L_D (m)		0,261

Analogamente à sequência anterior, o parâmetro de capacidade do decantador da sequência 3, é inferior à unidade e, dado que não são conhecidos os valores das constantes tabelados para valores inferiores á unidade, considera-se um comprimento mínimo de 1m. Sendo o seu custo (C_D) determinado através da equação 3.9, onde os K são constantes da

correlação (na tabela 3.10.) e L_D é o parâmetro de capacidade do equipamento (comprimento).

Devido à necessidade de inclusão de decantadores, e respectivos permutadores de calor, para a separação da fase aquosa nesta sequência, esta surge agora com um novo 'layout', que se apresenta de seguida na figura 3.13.

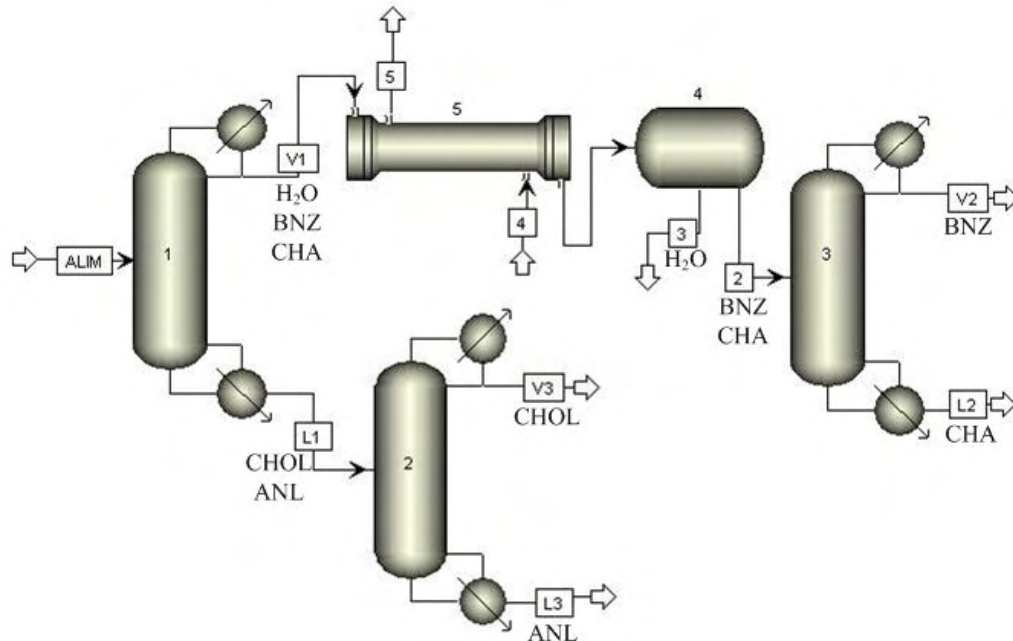


Figura 3.13: Representação do novo 'layout' estudado para a sequência 3.

Sequência 4

No Anexo IV representam-se os pontos da função objectivo obtidos para a sequência 4: o nº de andares, respectivos pratos de alimentação e razão de refluxo estudados para cada coluna da sequência. Na coluna 1 verifica-se que o método só converge quando a razão de refluxo tende para zero (na ordem de 10^{-04} e 10^{-05}), usando-se então como variável de optimização o caudal de destilado. No entanto, para NP mais baixos, tornou-se necessário aumentar a RR, fixando o caudal em 150 kg.h^{-1} .

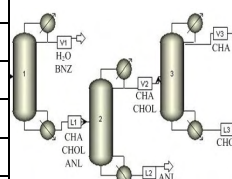
Nas tabelas 3.14a e 3.14b apresentam-se as fracções mássicas e os respectivos caudais para cada componente, respectivamente, da sequência 4. Na determinação da configuração da 1ª coluna fixa-se o valor de Benzeno que faz com que a concentração de CHA à saída da terceira coluna seja de 99,0%. Na determinação da configuração da 2ª coluna fixa-se a concentração de Anilina que faz com que a concentração de CHOL à saída da 3ª seja de 99,6% e, na última, mantêm-se estas concentrações.

Tabela 3.14a: Fracções mássicas de cada componente para todas as correntes da sequência 4, nas condições óptimas, com minuta da sequência ao lado da tabela abaixo.

Componente (%w/w)	V1	L1	V2	L2	V3	L3
Água	1,59E-01	1,10E-03	5,00E-03		7,90E-03	
Benzeno	8,05E-01	2,70E-04	1,20E-03		2,00E-03	
CHA	1,63E-02	1,34E-01	6,27E-01		9,90E-01	1,60E-04
CHOL	2,80E-03	7,80E-02	3,66E-01	6,00E-06	1,00E-06	9,96E-01
Anilina	1,65E-02	7,87E-01	1,60E-03	1,00E+00		4,40E-03
Total	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00

Tabela 3.14b: Caudais mássicos de cada componente para todas as correntes da sequência 4, nas condições óptimas, com minuta da sequência ao lado.

Caudal (kg/h)	V1	L1	V2	L2	V3	L3
Água	2,4E+01	2,7E-01	2,7E-01		2,7E-01	
Benzeno	1,2E+02	6,7E-02	6,7E-02		6,7E-02	
CHA	2,4E+00	3,4E+01	3,4E+01		3,4E+01	3,0E-03
CHOL	4,2E-01	2,0E+01	2,0E+01			2,0E+01
Anilina	2,5E+00	2,0E+02	8,6E-02	2,0E+02		8,6E-02
Total	1,5E+02	2,5E+02	5,4E+01	2,0E+02	3,4E+01	2,0E+01



A configuração inicial de cada coluna da sequência 4 apresenta-se na tabela 3.15, estando a configuração final assinalada a negrito nas tabelas IV.7, IV.8 e IV.9.

Tabela 3.15: Configuração inicial de cada coluna da sequência 4.

Coluna	NP	RR	PA
1	10	1,0E-04	2
2	52	3,66	33
3	200	1,88	15

Os valores referidos anteriormente são tidos como o ponto de partida para o procedimento de optimização de cada uma das colunas desta sequência.

3.5.2. Cálculo da função objectivo

A função objectivo é dada pela equação 3.1, onde k representa o índice das colunas (1 a 3).

$$C_T^k = C_{UF}^k + C_{UQ}^k + C_{COL}^k + C_{CR}^k \quad (\text{Eq.3.1})$$

Análise dos custos

Nas próximas páginas apresentam-se os resultados das funções objectivo e respectivos custos associados, para todas as colunas das 3 sequências. Salienta-se ainda que, nestes resultados, os custos dos decantadores da sequência 1 e 3, vêm somados no custo de aquisição da 1ª coluna de cada sequência.

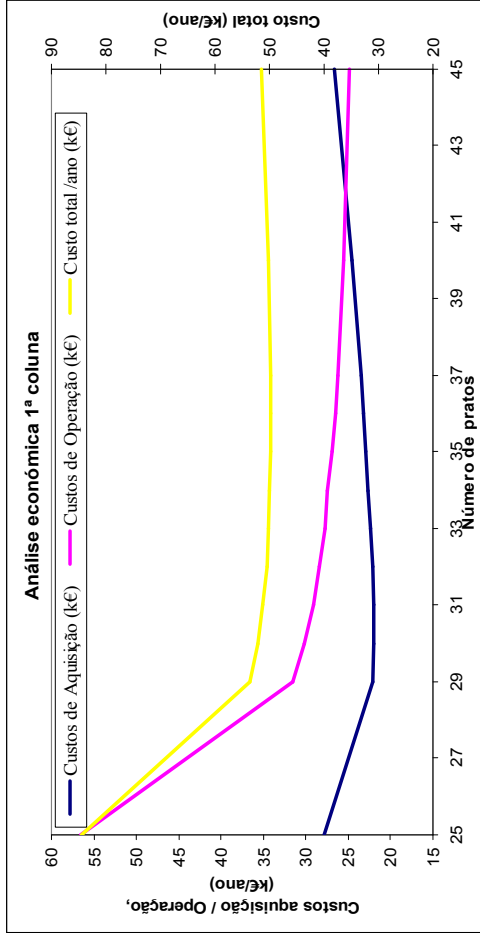


Figura 3.14: Gráfico da análise econômica da 1ª coluna da Sequência 1. O eixo vertical da direita é relativo ao custo total.

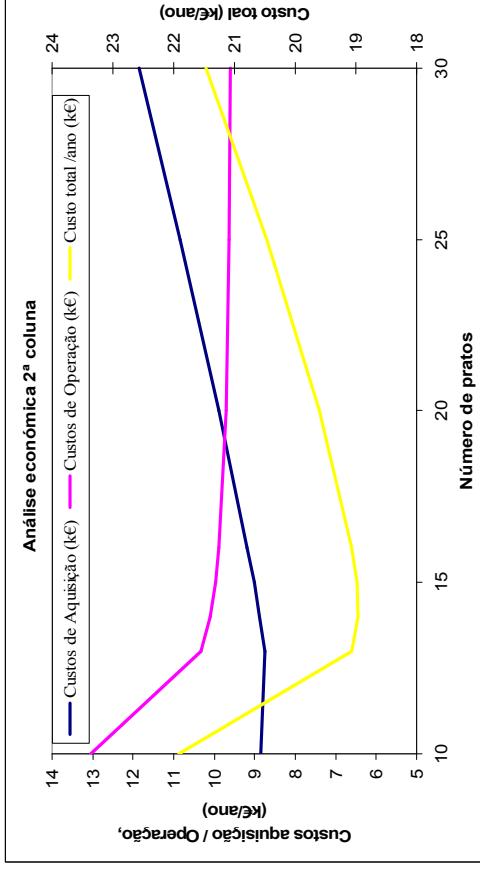


Figura 3.15: Gráfico da análise econômica da 2ª coluna da Sequência 1. O eixo vertical da direita é relativo ao custo total.

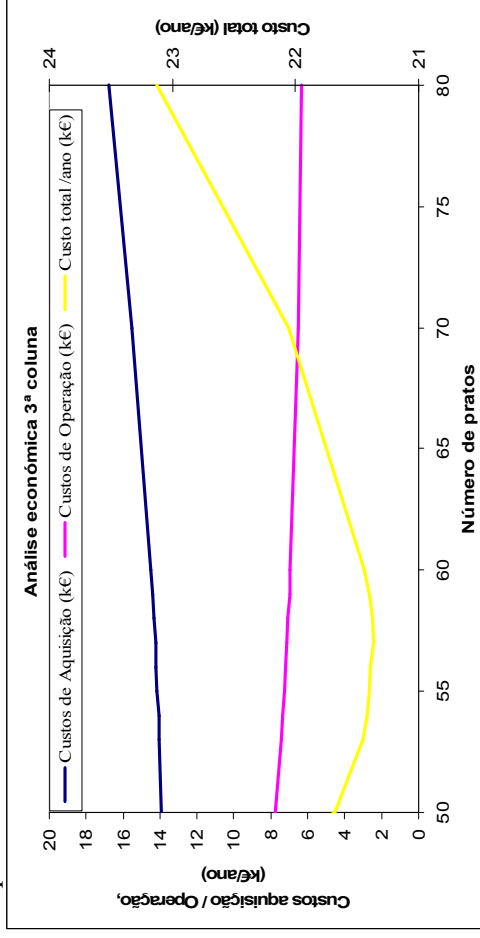


Figura 3.16: Gráfico da análise econômica da 3ª coluna da Sequência 1. O eixo vertical da direita é relativo ao custo total.

Tabela 3.16: Valores de NP e custos para as colunas da sequência 1, no ponto ótimo.

Coluna	NP	Custo de operação (€/ano)	Custo de aquisição (€/ano)	Custo total (€/ano)
1	36	26.497	23.823	50.320
2	14	10.100	8.873	18.973
3	57	7.116	14.246	21.363
Custo total (€/ano)	-	43.713	46.942	90.655

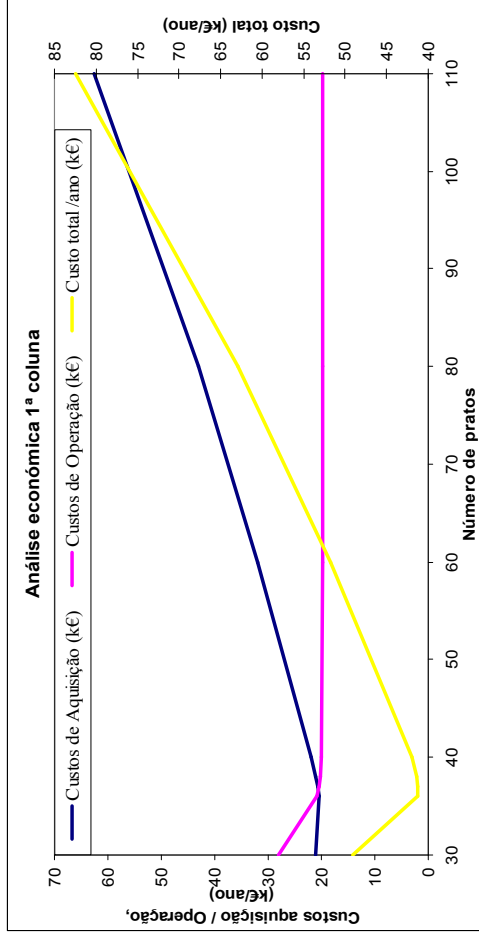


Figura 3.17: Gráfico da análise económica da 1ª coluna da Sequência 3. O eixo vertical da direita é relativo ao custo total.

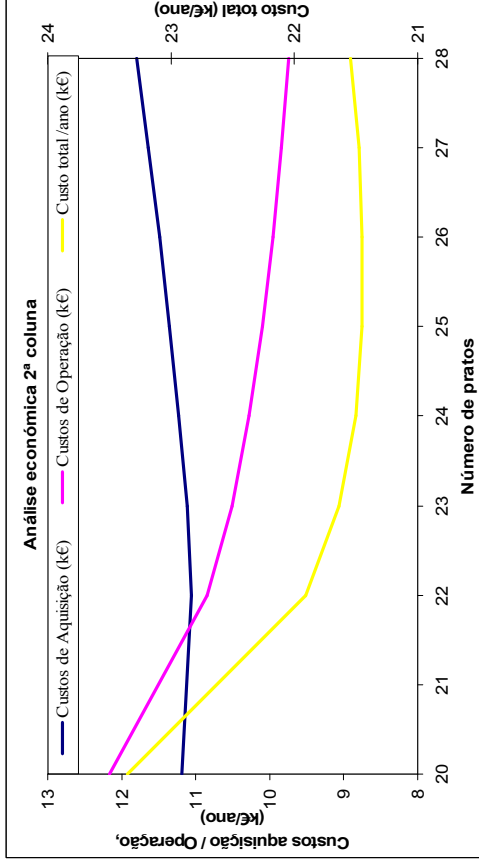


Figura 3.18: Gráfico da análise económica da 2ª coluna da Sequência 3. O eixo vertical da direita é relativo ao custo total.

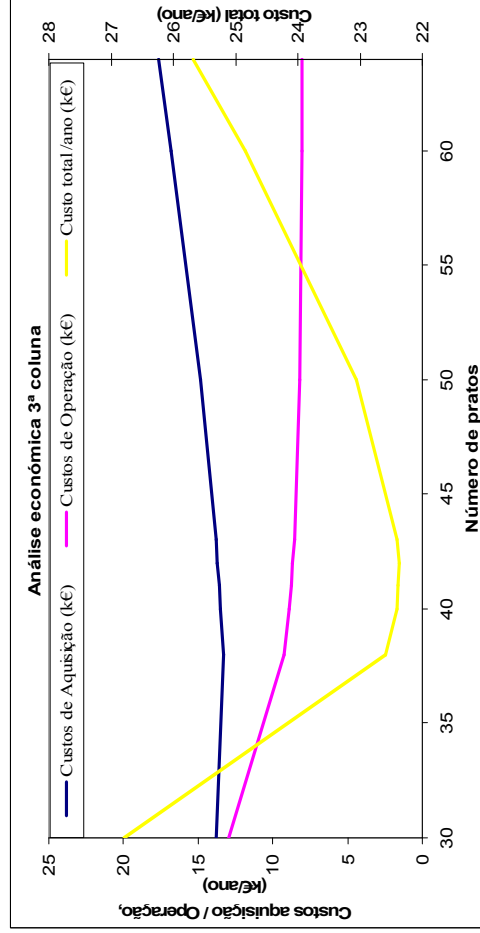


Figura 3.19: Gráfico da análise económica da 3ª coluna da Sequência 3. O eixo vertical da direita é relativo ao custo total.

Tabela 3.17: Valores de NP e custos para as colunas da sequência 3, no ponto óptimo.

Coluna	NP	Custo de operação (€/ano)	Custo de aquisição (€/ano)	Custo total (€/ano)
1	37	20.528	21.354	41.257
2	26	9.959	11.490	21.449
3	42	8.668	13.702	22.370
Custo total (€/ano)	-	39.155	46.547	85.076

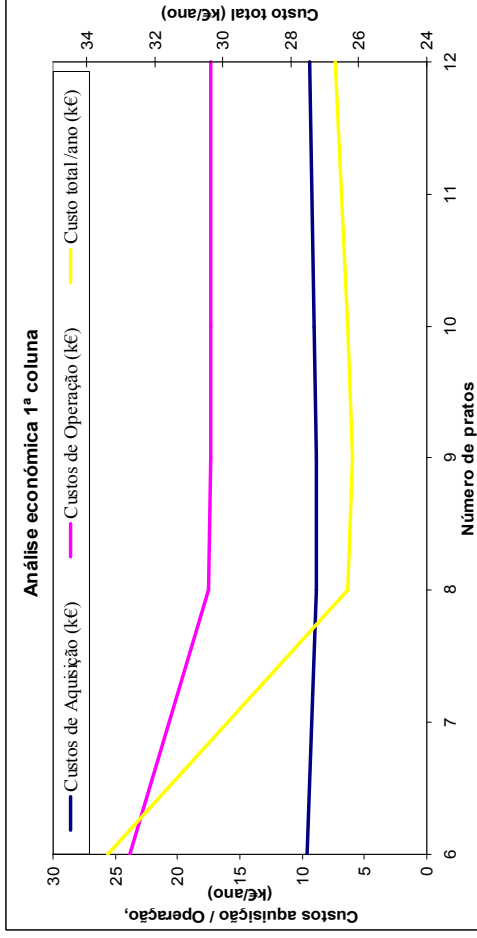


Figura 3.20: Gráfico da análise económica da 1ª coluna da Sequência 4. O eixo vertical da direita é relativo ao custo total.

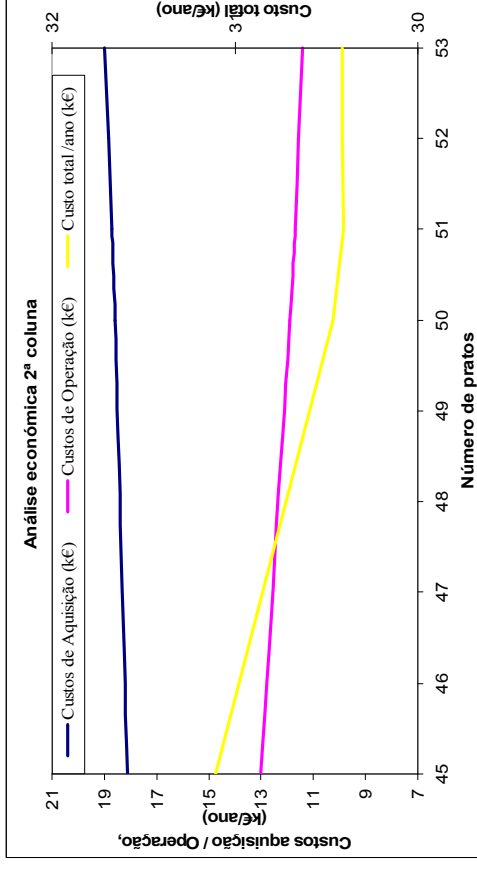


Figura 3.21: Gráfico da análise económica da 2ª coluna da Sequência 4. O eixo vertical da direita é relativo ao custo total.

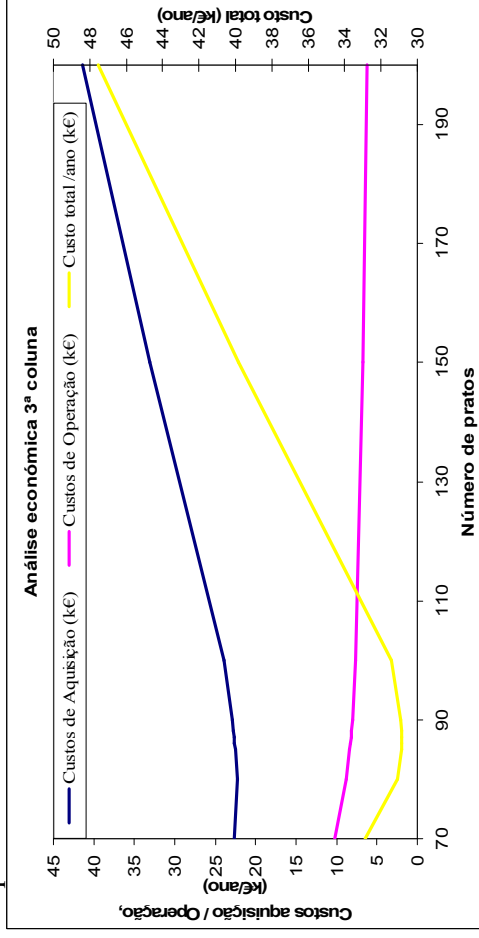


Figura 3.22: Gráfico da análise económica da 3ª coluna da Sequência 4. O eixo vertical da direita é relativo ao custo total.

Tabela 3.18: Valores de NP e custos para as colunas da sequência 4, no ponto óptimo.

Coluna	NP	Custo de operação (€/ano)	Custo de aquisição (€/ano)	Custo total (€/ano)
1	9	17.357	8.832	26.189
2	51	11.707	18.698	30.405
3	87	8.209	22.629	30.838
Custo total (€/ano)	-	37.272	50.159	87.431

Da análise dos resultados relativos à sequência 1, verifica-se que os maiores custos se relacionam com a coluna 1, onde se faz a separação de anilina, isto porque possui elevados caudais internos de líquido e de vapor e, conseqüentemente, um diâmetro muito superior. A vantagem desta configuração e, dado que a anilina corresponde a cerca de metade do caudal de alimentação, é o facto de reduzir os custos das separações seguintes (coluna 2 e 3).

A sequência 3 revela um elevado custo da 1ª coluna, dado que trata a totalidade do caudal de alimentação. Contudo, esta coluna já realiza separação do CHA do CHOL (uma das mais difíceis), resultando na diminuição dos custos associados às colunas seguintes (colunas 2 e 3). No entanto, os custos totais são semelhantes aos das sequências 1 e 4.

Da análise dos resultados relativos à sequência 4, verifica-se que o custo da primeira coluna baixa significativamente, dado que apesar de tratar o caudal total de alimentação, faz a separação dos compostos mais voláteis da mistura (o que reduz significativamente o NP). Contudo, dado que ainda é necessário remover a anilina na 2ª coluna e, tendo em conta que esta corresponde a cerca de metade do caudal da alimentação, o custo associado à segunda coluna é ainda elevado. Por este facto, esta sequência não mostra grandes vantagens em relação à sequência 1.

Na tabela 3.19 apresentam-se os custos totais mínimos das 3 colunas (com decantadores, onde aplicável), de cada sequência. O custo de aquisição considera uma amortização em 5 anos.

Tabela 3.19: Custos totais.

Sequências	1	3	4
Custos operação (€)	43.713	39.155	37.272
Custos aquisição (€)	46.942	46.547	50.159
Custo anual (€)	90.655	85.076	87.431
Custo total (€)	456.404	431.637	437.154

Dado que os custos de aquisição (com margem de erro de cálculo de 5% ^[16]) das sequências 1 e 3 são semelhantes e, visto que a sequência 1 tem os custos de operação mais elevados, a sequência 3 aparenta ser a mais vantajosa desta comparação.

Relembra-se que, de acordo com as regras heurísticas, as sequências 1 e 4 seriam as sequências ideais, o que não se veio a comprovar após o estudo mais detalhado das sequências.

Como as sequências 3 e 4 têm custos de operação e de aquisição relativamente próximos, não se pode afirmar com segurança (por este estudo) qual a sequência de menor custo, por causa da margem de erro, apenas se pode concluir que há uma maior probabilidade de a 3 ser a de menor custo.

Com base na distribuição das colunas nas sequências 3 e 4, verifica-se que na sequência 3 as colunas 2 e 3 estão em paralelo, ou seja, as concentrações dos componentes chave (CHA e CHOL) dependem apenas do bom funcionamento da 1ª coluna, ao passo que na sequência 4, estando as colunas em série, as concentrações dos componentes chave dependem do bom funcionamento das colunas 1 e 2. Posto isto, pode-se constatar que o controlo das colunas da sequência 4 depende de mais factores que a sequência 3, optando-se assim por considerar a sequência 3 como a mais vantajosa a nível económico e de robustez de processo, baseando-se nela o resto deste estudo.

3.5.3. Diagrama de processo e instrumentação final

O diagrama de Processo e Instrumentação (P&I) foi desenvolvido apenas para a sequência seleccionada no capítulo anterior como a sequência ideal para a separação em causa, neste caso a sequência 3.

De acordo com o capítulo 3.2:

- O controlo da pressão é efectuado através do controlo do caudal da utilidade fria do condensador, nas três colunas.
- O controlo de nível na base é efectuado através do controlo do caudal de resíduo, nas três colunas.
- O controlo de nível no topo das colunas 1 e 2, é efectuado através do controlo do caudal de destilado e, da coluna 3, através do controlo do caudal de refluxo¹.
- O controlo da composição na base é efectuado através do controlo do caudal da utilidade quente do reebulidor, nas três colunas.
- O controlo da composição no topo das colunas 1 e 2, é efectuado através de um sistema de controlo em cascata, estabelecendo o controlador de temperatura o ‘set point’ relativo ao controlador de caudal do refluxo² e, na coluna 3, relativo ao controlador de caudal do destilado³.

É importante referir que para além das variáveis que serão controladas, há outras que apesar de não intervirem no controlo do processo, terão de ser lidas e indicadas, dado que podem ajudar a justificar e/ou prever eventuais desvios à operação da coluna. De entre estas variáveis, tem-se a pressão diferencial ao longo da coluna que é essencial no caso de colunas de enchimento. Outras variáveis como o caudal de resíduo poderão também ter um papel importante na gestão do processo.

Com base nos critérios acima, foi desenvolvido o P&I para este projecto. Sendo este P&I apresentado na figura 3.23.

¹ De acordo com a 1ª regra heurística, deve-se controlar a corrente com menor caudal.

² De acordo com a 3ª regra heurística, para baixas razões de refluxo, controla-se o caudal de refluxo.

³ De acordo com a 2ª regra heurística, para elevadas razões de refluxo, controla-se o caudal de destilado.

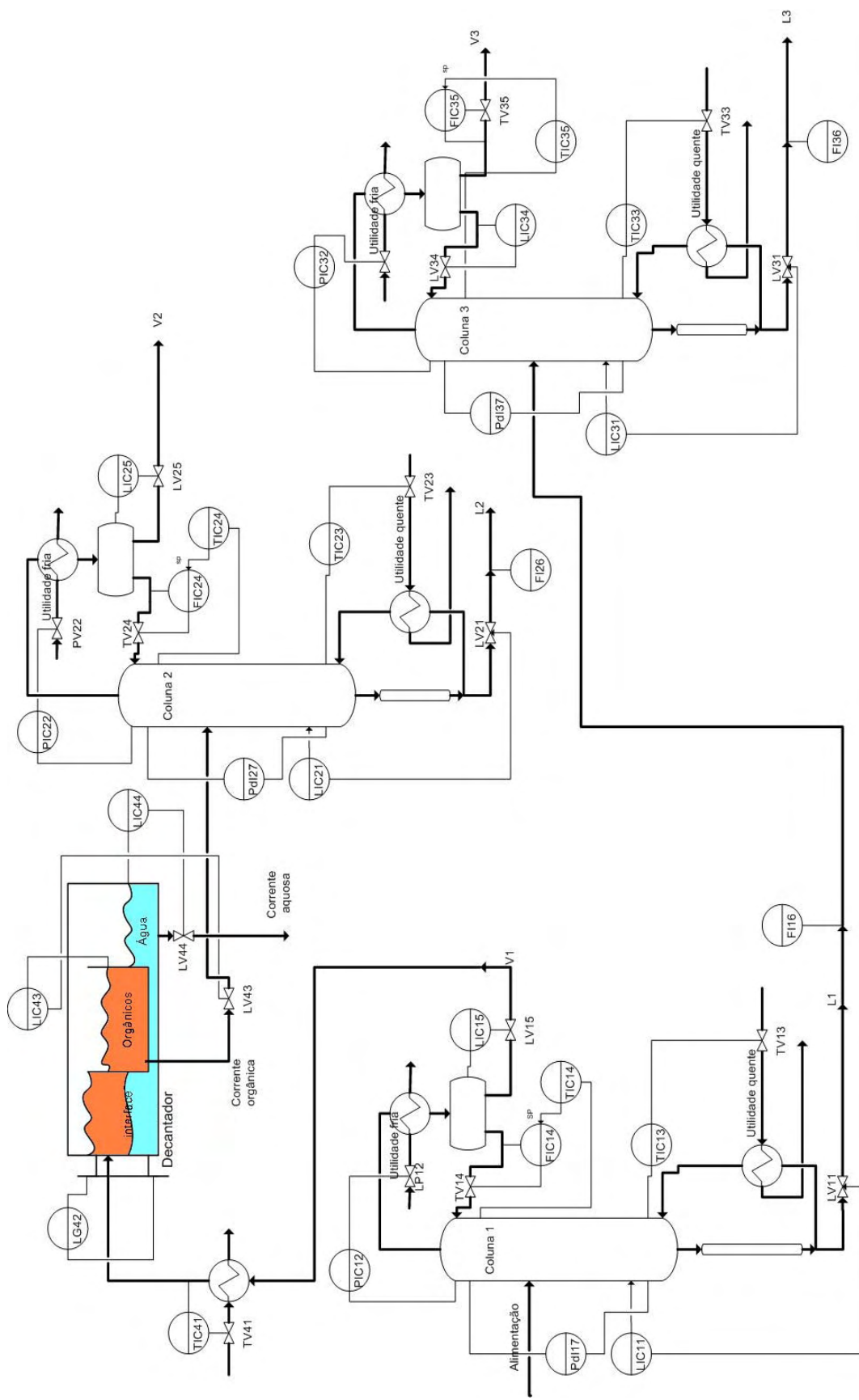


Figura 3.23: Diagrama P&I, com nomenclatura de acordo com as normas ISA ('International Society of Automation').

3.5.4. Cálculos dos permutadores

3.5.4.1. Resultados do dimensionamento dos condensadores

Interessa referir neste ponto que se assume que o comprimento dos tubos deste permutador é dado como um terço da altura total da respectiva coluna de destilação.

De seguida, apresentam-se os resultados do dimensionamento detalhado dos condensadores das 3 colunas de destilação, com complemento no Anexo VI.

Tabela 3.20: Valores da área, número de tubos, comprimento dos tubos, diâmetro externo, espessura dos tubos e 'pitch', para cada condensador de cada coluna de destilação

Coluna	A_c (m ²)	N_t	N_{icc}	L_t (m)	D_e	'pitch' (m)
1	1,21	4	3	3,27	ϕ 1"	1,25 D_e
2	0,73	5	3	1,56	ϕ 1"	1,25 D_e
3	0,36	2	2	2,17	ϕ 1"	1,25 D_e

É de salientar que o número real de tubos na carcaça é geralmente superior aos necessários para a transferência de calor, dado que é essencial eliminar as folgas na carcaça de modo a que não se criem caminhos preferenciais para o escoamento de líquido, o que se alcança com o arranjo triangular de tubos a partir do número de tubos no centro da mesma. Assim, quando se tem um número reduzido de tubos no centro, por exemplo, 3, este arranjo é reordenado de modo a que fiquem 2 tubos no centro, um na parte superior e outro na inferior, de maneira a cumprir o arranjo triangular e eliminar folgas, (resultando num arranjo com mais um tubo do que o inicialmente previsto).

3.5.4.2. Resultados do dimensionamento dos reebulidores

Neste capítulo apresentam-se os resultados do cálculo dos três permutadores, para as colunas definidas na sequência 3.

Para o cálculo dos reebulidores optou-se por definir um arranjo do feixe tubular considerando um comprimento dos tubos de 2,44m e tubos em aço carbono de ϕ 1", de forma a garantir a validade dos pressupostos considerados (escoamento turbulento e fluxo crítico de calor) ^[14]. Contudo, conclui-se que para as condições de operação de algumas das colunas foi necessário considerar um comprimento superior, dado que não se garantia o fluxo turbulento para o escoamento da mistura nos tubos do permutador.

Considera-se ainda, como limite de segurança de operação do permutador, valores de fluxo de calor próximos de 30.000 W/m² (de acordo com a literatura, o fluxo crítico de calor é de 39.700 W/m² ^[14]).

Estudou-se em cada situação a influência da razão de recirculação no fluxo de calor conseguido. Para a razão de recirculação a partir da qual se atinge o fluxo crítico, recalculam-se os parâmetros do reebulidor considerando um diâmetro nominal dos tubos superior, com o objectivo de reduzir o valor do coeficiente global de transferência de calor e, assim, reduzir o fluxo de calor para a mesma razão de recirculação. Como consequência, a área de transferência correspondente obrigatoriamente será maior.

Coluna 1

Para a coluna 1, e para um comprimento do feixe tubular de 2,44m verifica-se que apenas se garante o regime turbulento no interior dos tubos para razões de recirculação superiores a 12. Aumentando o comprimento dos tubos para 3,0m esta relação baixa para 9.

De seguida, apresentam-se os resultados obtidos para o dimensionamento do reebulidor da coluna 1 (tabela 3.21).

Tabela 3.21: Parâmetros estudados no dimensionamento do reebulidor da coluna 1.

$L_t = 2,44 \text{ m}$					$L_t = 3,00 \text{ m}$				
L/V	A_{TC} m ²	D_n in	Fluxo W/m ²	$\Delta P_t/\Delta P_d$ %	L/V	A_{TC} m ²	D_n in	Fluxo W/m ²	$\Delta P_t/\Delta P_d$ %
9	Re<10 ⁴				9	Re<10 ⁴			
10	Re<10 ⁴				10	4,54	ϕ 1"	14.810	17
12	5,22	ϕ 1"	12.867	16	11	3,57	ϕ 1"	18.831	21
14	3,44	ϕ 1"	19.557	22	12	3,02	ϕ 1"	22.245	25
16	2,72	ϕ 1"	24.706	28	14	2,42	ϕ 1"	27.754	35
18	2,33	ϕ 1"	28.815	36	15	2,24	ϕ 1"	30.019	40
19	2,20	ϕ 1"	30.580	39	16	2,10	ϕ 1"	32.038	45
20	2,09	ϕ 1"	32.190	43	16	2,70	ϕ 1 1/4"	20.613	21
20	3,23	ϕ 1 1/4"	20.800	22	18	1,89	ϕ 1 1/4"	24.857	25
22	2,77	ϕ 1 1/4"	24.288	25					

Para o caso da coluna 1, verifica-se que o limite de segurança de operação do permutador definido acima (30.000 W/m²) ocorre para uma relação de L/V próxima de 19, para um L_t de 2,44m e, próxima de 15 para um L_t de 3,00m.

No gráfico da figura 3.24 representa-se a variação da área de transferência de calor com a razão de refluxo para os dois arranjos do feixe tubular estudados ($L_t=2,44\text{m}$ e $L_t=3,00\text{m}$).

Dado que em ambos os casos o limite de operação é definido pelas condições para as quais se obtém o fluxo de calor máximo admissível, é de esperar que o ponto mínimo de cada configuração (A_{TC}) seja semelhante. Este ponto corresponderá então à menor área possível para o permutador em questão, ou seja, a área que corresponde à proximidade do fluxo de calor máximo admissível.

Para o caso do reebulidor da coluna 1 conclui-se que a área de transferência de calor que garante a margem de segurança para o fluxo de calor referido acima, rondará os 2,22 m².

Visto que as correlações de custo dos permutadores vêm em função da área, a selecção de qualquer uma das geometrias estudadas ($L_t = 2,44\text{m}$ ou $L_t = 3,00\text{m}$) parece ser indiferente.

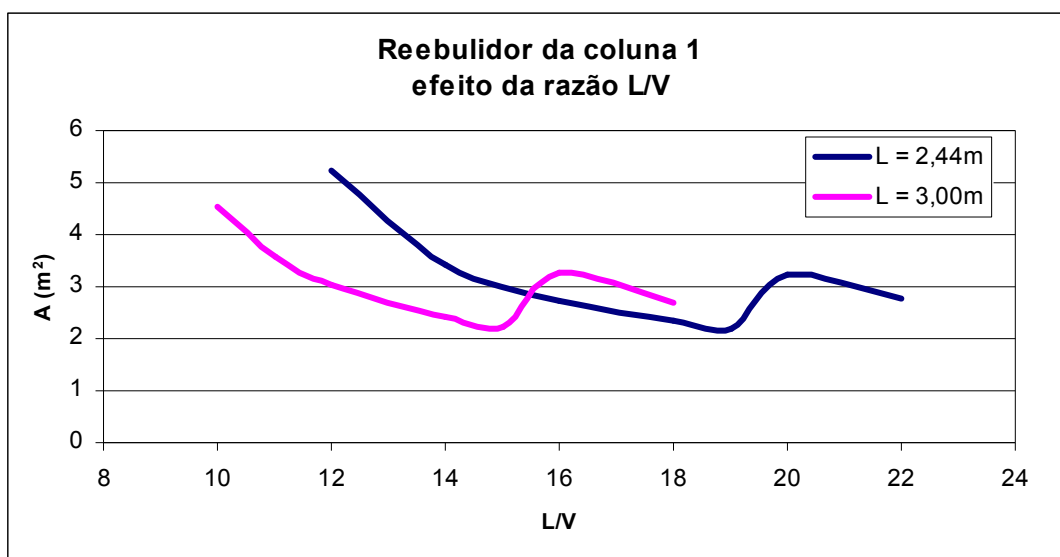


Figura 3.24: Gráfico da relação da área de transferência de calor com a razão de L/V , para diferentes L_t .

A selecção da geometria ideal dependerá de outros factores, aparte dos factores económicos, como a facilidade do controlo do equipamento ou limitações espaciais no local.

Observando a tabela 3.21 verifica-se que para o mesmo fluxo de calor de projecto, a geometria com menor comprimento dos tubos do feixe origina menores relações perda de carga total/força directriz ($\Delta P_t/\Delta P_d$). Com efeito, e dado que as perdas de carga associadas à circulação do fluido são função do quadrado da velocidade e do comprimento total do tubo (equação 3.29), a geometria de maior comprimento de tubos tem a desvantagem de estar associada a perdas de carga superiores, que, não são totalmente compensadas pelo aumento da força directriz (apenas função do comprimento dos tubos). A geometria associada a comprimentos inferiores do feixe tubular permitirá assim a operação da coluna com uma maior margem de segurança, tendo sido esta a geometria seleccionada.

É importante referir que para o caso particular das colunas em estudo e, devido ao seu pequeno diâmetro, o aumento do custo associado à maior altura do reebulidor não deverá ter um peso significativo¹.

Coluna 2

De seguida, apresentam-se os resultados obtidos para o dimensionamento do reebulidor da coluna 2 (tabela 3.22).

¹ Como ficou referido atrás, uma das principais desvantagens dos reebulidores do tipo termosifão vertical, tem a haver com a obrigatoriedade do aumento da altura da parte inferior da coluna, de forma a garantir a pressão hidrostática necessária para a recirculação natural da mistura.

Tabela 3.22: Parâmetros estudados no dimensionamento do reebulidor da coluna 2, com um L_t de 2,44 m.

Utilidade quente: V24barg					Utilidade quente: V8barg				
L/V	A_{TC} m ²	D_n in	Fluxo W/m ²	$\Delta P_t/\Delta P_d$ %	L/V	A_{TC} m ²	D_n in	Fluxo W/m ²	$\Delta P_t/\Delta P_d$ %
4	Re<10 ⁴				11	Re<10 ⁴			
5	1,12	ϕ 1"	23.144	17	12	2,54	ϕ 1"	10.243	19
7	0,56	ϕ 1"	46.678	46	14	1,62	ϕ 1"	16.027	26
7	1,18	ϕ 1 1/4"	22.140	15	18	1,08	ϕ 1"	24.066	43
8	0,81	ϕ 1 1/4"	31.956	20	20	0,96	ϕ 1"	27.024	52
8	1,47	ϕ 1 1/2"	17.685	14	21	0,92	ϕ 1"	28.329	57
9	0,98	ϕ 1 1/2"	26.491	17	22	0,88	ϕ 1"	29.539	62
10	0,77	ϕ 1 1/2"	33.772	20	23	0,85	ϕ 1"	30.668	67
					24	0,82	ϕ 1"	31.727	72
					24	1,15	ϕ 1 1/4"	22.538	34
					25	1,10	ϕ 1 1/4"	23.698	36

Para as condições de operação da coluna 2, verifica-se que a utilização de tubos com um comprimento de 2,44m é suficiente para garantir o regime turbulento do escoamento no interior dos tubos, com razões de recirculação relativamente baixas.

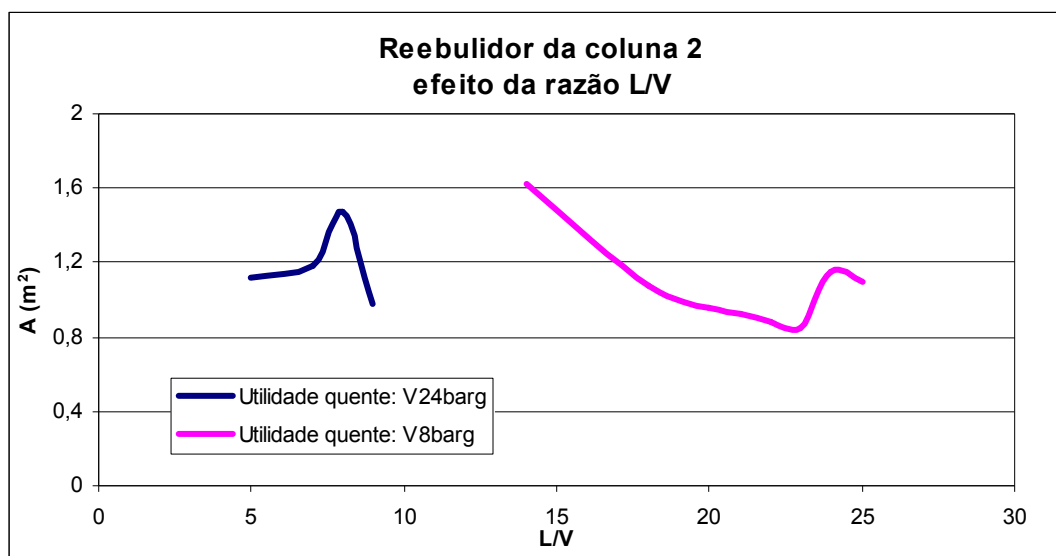


Figura 3.25: Gráfico da relação da área de transferência de calor com a razão de L/V, para $L_t = 2,44m$, a diferentes pressões de utilidade quente.

Verifica-se que, para uma pressão de vapor de 24barg, há apenas um regime muito limitado de operação que permite fluxos de calor inferiores ao fluxo crítico. Com efeito, para razões de recirculação superiores a 5, apenas o aumento da área (determinada pela necessidade em reduzir o valor do coeficiente global de transferência de calor) permite condições de operação mais alargadas – o que sucede quando se aumenta o diâmetro dos tubos para 1 1/4" ou 1 1/2". Nesta situação, apesar do fluxo de calor ser inferior ao fluxo crítico, as áreas de transferência calculadas aumentam.

Assim, optou-se por verificar a influência da temperatura da utilidade quente na área mínima requerida a fim de avaliar qual a solução mais adequada para o permutador em causa. Como se pode verificar nos resultados da análise da influência da razão de recirculação na dimensão do permutador (figura 3.25), a redução da temperatura da utilidade quente para 175°C (temperatura de saturação do vapor a 8barg) permite trabalhar com áreas de transferência de calor mínimas inferiores àquelas obtidas para as condições de pressão e temperatura da utilidade quente inicialmente considerada.

Para o caso do reebulidor da coluna 2 conclui-se que a área de transferência de calor, de forma a garantir a margem de segurança para o fluxo de calor referido acima rondará os 0,85m², sendo necessário garantir uma razão de recirculação de 23.

Coluna 3

Para a coluna 3, verifica-se que apenas se garante o regime turbulento para comprimentos do feixe superiores a 2,44m. Assim, são analisadas para este reebulidor duas configurações diferentes: feixe tubular com 3,00m e 4,00m.

De seguida, apresentam-se os resultados obtidos para o dimensionamento do reebulidor da coluna 3 (tabela 3.23).

Tabela 3.23: Parâmetros estudados no dimensionamento do reebulidor da coluna 3.

$L_t = 3,00\text{m}$					$L_t = 4,00\text{m}$				
L/V	A_{TC} m ²	D_n in	Fluxo W/m ²	$\Delta P_v/\Delta P_d$ %	L/V	A_{TC} m ²	D_n in	Fluxo W/m ²	$\Delta P_v/\Delta P_d$ %
9	Re<10 ⁴				9	1,19	ϕ 1"	17.678	22
12	1,26	ϕ 1"	16.707	20	13	0,73	ϕ 1"	28.668	49
17	0,76	ϕ 1"	27.627	41	14	0,69	ϕ 1"	30.565	56
18	0,72	ϕ 1"	29.164	45	15	0,91	ϕ 1 1/4"	23.094	25
19	0,69	ϕ 1"	30.565	50	16	0,84	ϕ 1 1/4"	24.930	28
20	0,93	ϕ 1 1/4"	22.602	25					
21	0,87	ϕ 1 1/4"	24.036	27					

Para o caso da coluna 3 verifica-se que o limite de operação do permutador determinado pelo fluxo crítico ocorre para uma relação L/V de 19, para um L_t de 3,00m e, de 14 para um L_t de 4,00m.

No gráfico da figura 3.26 representa-se a variação da área de transferência de calor com a razão de refluxo para os dois arranjos de feixe tubular estudados ($L=3,00\text{m}$ e $L=4,00\text{m}$).

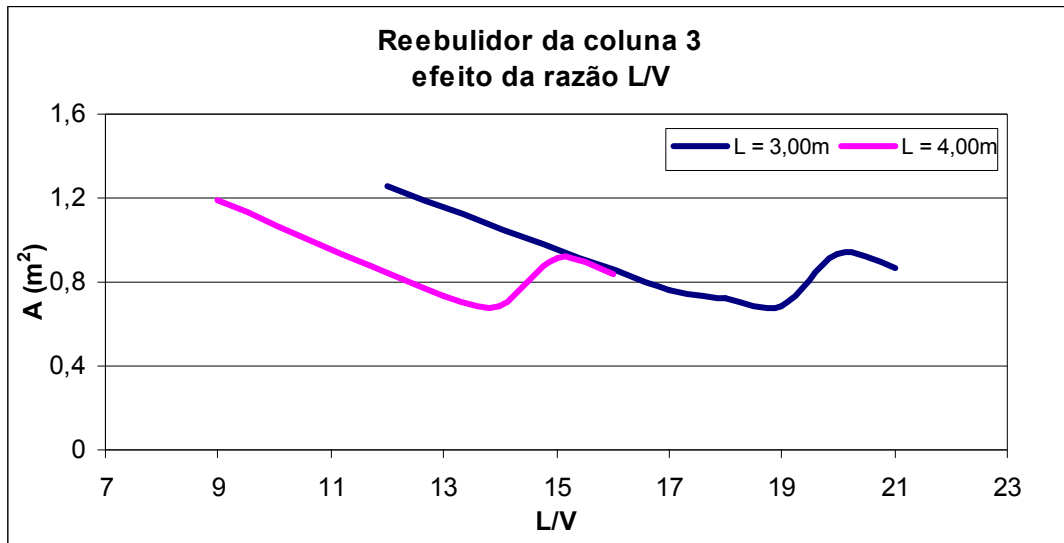


Figura 3.26: Gráfico da relação da área de transferência de calor com a razão de L/V , para diferentes L_t .

Dado que em ambos os casos o limite de operação é definido pelas condições para as quais se obtém o fluxo máximo admissível, e, tal como já foi referido para o reebulidor da coluna 1, é de esperar que o ponto mínimo de cada configuração (A_{TC}) seja semelhante. Neste caso, a área mínima de transferência de calor rondará os $0,69\text{m}^2$. À semelhança do que sucede com o reebulidor da coluna 1, a selecção da geometria ideal não poderá ser baseada apenas em factores económicos, esta dependerá de outros factores como a facilidade do controlo ou o espaço disponível. Neste caso em particular, a geometria com menor comprimento dos tubos do feixe origina menores relações perda de carga total/força directriz ($\Delta P_t/\Delta P_d$), permitindo-se assim a operação da coluna com uma maior margem de segurança, tendo sido esta a geometria seleccionada.

De seguida, apresentam-se as principais características dos reebulidores associados a cada uma das colunas desta sequência.

Tabela 3.24: Características dos reebulidores que melhor se adequam a cada uma das colunas da sequência 3.

Coluna	Obs.	L/V	A_{TC} (m ²)	N_t	D_n	'pitch' (m)
1	$L_t = 2,44\text{m}$	19	2,20	9	ϕ 1"	$1,25 D_e$
2	Vapor a 8barg	23	0,85	4	ϕ 1"	$1,25 D_e$
3	$L_t = 3,00\text{m}$	19	0,69	3	ϕ 1"	$1,25 D_e$

Analogamente ao efectuado nos condensadores, é necessário proceder à redistribuição de tubos na carcaça, de forma a eliminar passagens preferenciais do fluido que circula no interior da carcaça.

3.5.5. Viabilidade económica do Projecto

Para o estudo da rentabilidade económica do projecto teve-se em conta alguns pressupostos:

- O estudo é efectuado para um período de 5 anos, sendo o tempo previsto para funcionamento da unidade 15 anos.
- A instalação no 1º ano já opera a 100%.
- O custo do arranque é de 10% do CFC.
- O volume de vendas é mantido constante durante os 5 anos, não havendo formação de ‘stocks’.
- O imposto sobre os lucros é de 43%, sendo o mesmo pago no ano seguinte em que o lucro é obtido.
- A taxa de desconto é de 10%
- O preço de venda do CHOL é de 900€/ton com produção de 293,33 ton/ano.
- O preço de venda do CHA é de 1000€/ton com produção de 156,72 ton/ano.

O detalhe do cálculo dos custos associados a este projecto encontra-se no Anexo VIII.

Com base num custo de equipamento de 232.733 € (tabela 3.19 do capítulo 3.5.2), conclui-se que o custo de capital fixo é de 481.155 €.

Os custos de produção têm um valor de 86.042 €/ano e as receitas geradas um valor de 438.700 €/ano.

Com bases nestes valores, constrói-se a tabela de ‘cash-flows’, tabela 3.25.

Tabela 3.25: Valores em €/ano, para o cálculo dos ‘cash flows’ e respectivas taxas de actualização, com as equações usadas nos cálculos descritas no anexo VIII.

Ano	0	1	2	3	4	5
CFC	-481.155					
Custos de Arranque		48.115				
$C_{utilidades} + C_{manutenção}$		86.042	86.042	86.042	86.042	86.042
Custos fixos		80.766	80.766	80.766	80.766	80.766
Total de custos		214.923	166.807	166.807	166.807	166.807
Vendas		438.700	438.700	438.700	438.700	438.700
Lucro bruto		223.777	271.893	271.893	271.893	271.893
Amortização		-29.441	-29.441	-29.441	-29.441	-2.676
Total sujeito a impostos		194.337	242.452	242.452	242.452	269.216
Imposto (43%)		0	83.565	104.254	104.254	104.254
Lucro líquido		223.777	188.328	167.638	167.638	167.638
Movimento de caixa	-481.155	253.218	217.769	197.079	197.079	170.315
Factor desconto (10%)	1,00	0,909	0,826	0,751	0,683	0,621
Valor descontado	-481.155	230.198	179.974	148.068	134.608	105.752
‘cash flow’ (VAL) (€)	-481.155	-250.957	-70.983	77.086	211.693	317.445

De seguida apresenta-se gráfico dos vários valores de VAL em função dos respectivos factores de desconto (figura 3.27).

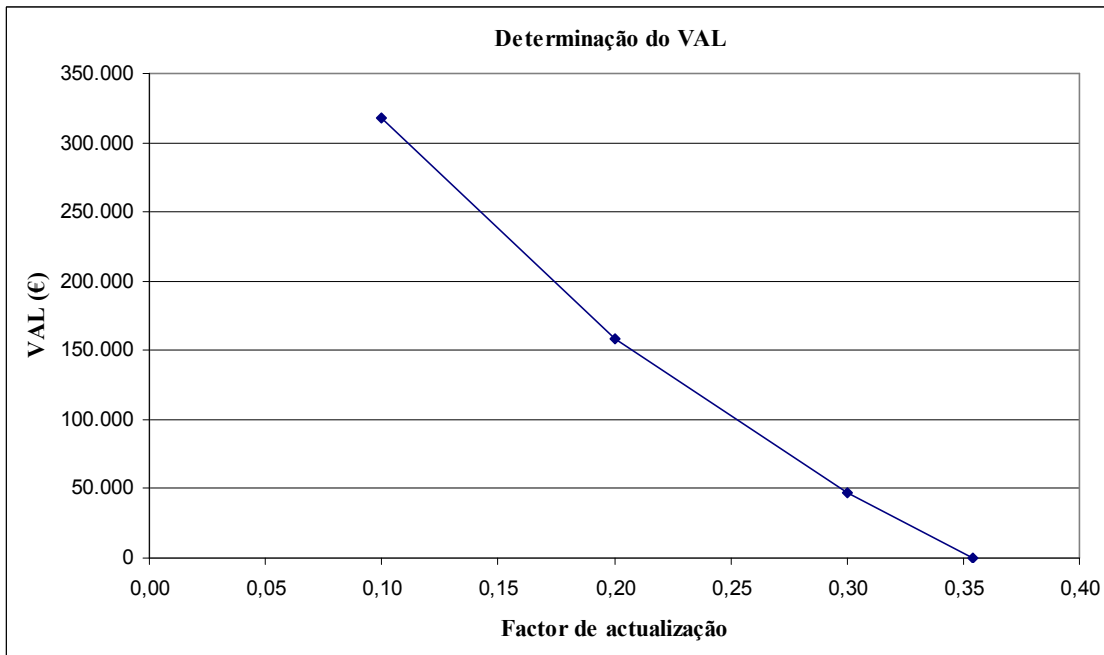


Figura 3.27: Representação gráfica dos vários valores de VAL e respectivos factores de actualização.

O *PRC* sem actualização monetária, (onde *FMC* corresponde aos fluxos de movimento de caixa e *t* ao número de anos, representados na tabela 3.25) é assim dado pela equação 3.57 [25]:

$$PRC = \frac{CFC}{\left(\sum_1^t \frac{FMC}{t} \right)} \quad (\text{Eq. 3.57})$$

$$PRC = \frac{481.155}{207.092} = 2,32 \text{ anos}$$

O *PRC* com actualização monetária (onde *FVD* representa os fluxos de valor descontado e *t* o número de anos, representados na tabela 7.5.), é dado pela equação 3.58 [25].

$$PRC = \frac{CFC}{\left(\sum_1^t \frac{FVD}{t} \right)} \quad (\text{Eq. 3.58})$$

$$PRC = \frac{481.155}{159.720} = 3,01 \text{ anos}$$

Resultados da viabilidade económica

Associado a um VAL positivo e sendo a taxa de rentabilidade interna deste projecto cerca de 35%, ou seja, superior à taxa de actualização assumida no projecto (10%), conclui-se que este projecto é economicamente viável, tendo um período de retorno de capital de 3 anos e, não tendo em conta a actualização de capital, cerca de 2 anos e 4 meses.

4. Conclusões

Pela pesquisa bibliográfica, verifica-se que os processos de osmose inversa e de pervaporação merecem um estudo mais aprofundado, com vista a simplificar as separações em estudo pela desidratação da corrente de alimentação.

Para o caso das três sequências estudadas conclui-se que devido à margem de erro associado ao cálculo dos custos de aquisição, a selecção da sequência ideal não pode ser feita apenas com base em critérios económicos. Assim, foi necessário definir critérios alternativos que permitissem a selecção de uma destas três sequências. A selecção da sequência ideal foi assim realizada com base em critérios operacionais - com base na distribuição das colunas nas sequências 3 e 4, verifica-se que na sequência 3 as colunas 2 e 3 estão em paralelo, ao passo que na sequência 4, estão em série, assim, pode-se afirmar que o controlo das colunas da sequência 4 depende de mais factores que o da sequência 3, optando-se assim por considerar a sequência 3 como a mais vantajosa a nível económico e de robustez de processo (capítulo 3.5.2). Lembra-se que, de acordo com as regras heurísticas, as sequências 1 e 4 seriam as sequências ideais, o que não se veio a comprovar após o estudo mais detalhado das mesmas.

Os resultados relativos aos condensadores e reebulidores encontram-se no capítulo 3.5.4, com exemplo de uma 'data sheet' do condensador da coluna 1 da sequência óptima no anexo IX.

Relativamente ao reebulidor da coluna 2 da sequência óptima (3), verifica-se que para uma pressão de vapor de 24barg, há apenas um regime muito limitado de operação que permite fluxos de calor inferiores ao fluxo crítico (tabela 3.22). Optando-se assim por estudar a influência da temperatura da utilidade quente na área mínima requerida (figura 3.25), concluindo-se que a redução da temperatura da utilidade quente para 175°C (vapor de 8barg) permite trabalhar com áreas de transferência de calor mínimas inferiores àquelas obtidas para as condições de pressão e temperatura da utilidade quente inicialmente considerada (capítulo 3.5.4.2).

Face aos resultados das diferentes geometrias estudadas para os reebulidores das colunas 1 e 2, (tabelas 3.21 e 3.22), poder-se-á afirmar que a selecção da geometria ideal dependerá de outros factores como a facilidade do controlo do equipamento ou as limitações espaciais no local. Deste modo, seleccionaram-se as geometrias associadas ao menor comprimento dos tubos do feixe, dado que nesta situação a relação perda de carga total/força directriz é inferior, encontrando-se estes resultados na tabela 3.24. Desta forma, garantir-se-á um melhor controlo do processo dado que haverá uma maior margem de segurança na operação do permutador em termos do 'fouling' das suas superfícies de transferência de calor.

Os resultados relativos ao P&I encontram-se no capítulo 3.5.5.

Associado a um VAL positivo e sendo a taxa de rentabilidade interna deste projecto cerca de 35%, ou seja, superior à taxa de actualização assumida no projecto (10%), conclui-se que este projecto é economicamente viável, tendo um período de retorno de capital de 3 anos e, sem ser tida em conta a actualização de capital, cerca de 2 anos e 4 meses (capítulo 3.5.5).

5. Referências

1. Ferreira, F.C., et al., *Recovery of aniline from aqueous solution using the membrane aromatic recovery system (MARS)*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002.
2. CUF, in the <http://www.quimigal.com>. 2006 [consultado em 3 de Novembro de 2008].
3. A.H., in the <http://chemicalland21.com/>, 'ChemicalLand21.com, 2000 [consultado em 3 de Novembro de 2008].
4. Seider, W.D., et al., *Product and Process Design Principles, Synthesis, Analysis, and Evaluation*. 3rd ed. 2009, Asia: John Wiley & Sons Pte Ltd.
5. Smith, R., *Chemical Process - Design and Integration*. 2005, West Sussex: John Wiley.
6. Rautenbach, R., and R. Albrecht, *Membrane Processes*. 1989, Chichester: John Wiley.
7. Li, K., *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. 2007, Chichester: John Wiley & Sons
8. Seader, J.D., *Separation Process Principles*. 1998, New York: John Wiley.
9. Ho, W.S.W., et al., *Membrane handbook*. 2001, Boston: Kluwer Academic Publishers.
10. Mahesh, K. S., Pervaporation: An overview, <http://www.cheresources.com/pervaporation.shtml>. 2008 [consultado em 17 de Dezembro de 2008].
11. Smallwood, I., *Solvent Recovery Handbook*, 2nd ed. 2002, Oxford: Blackwell Science.
12. Tham, M.T., Distillation, <http://lorien.ncl.ac.uk/ming/distil/distil0.htm>. 1997 [consultado em 3 de Novembro de 2008].
13. Elliot, J.R. and C. T.Lira, *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*, 1st ed. 1999, Upper Saddle River (NJ): Prentice Hall.
14. Sinnott, R.K., *Coulson & Richardson's Chemical Engineering - Volume VI*, 3rd ed. 2003, Oxford: Butterworth Heinemann.
15. Aspen Technology, Inc., *Unit Operation Models Reference Manual*, Version 2006.5 (21.0.4021), Cambridge, Massachusetts U.S.A.
16. Neves, F.J.M., *Modelling and Optimization of Large-Scale Processes – Application to the liquid-phase aniline production*. 2007, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra.
17. Tourton, R., et al., *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. 1998, New Jersey: Prentice Hall.
18. Chemical Week Associates, *Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPSI)*, Chemical Engineering, pp. 64 (March 2009).
19. Jornal de Negócios, in the <http://www.jornaldenegocios.pt/index.php?template=cambios&codFininfo=40978840&inferior=0&superior=100>. 2009 [consultado em 06 de Maio de 2009].
20. Willis, M.J., *Selecting a distillation column control strategy*. 2000, Department of Chemical and Process Engineering, University of Newcastle.
21. Collins, Gerald K., *Horizontal thermosiphon reboiler*, Chemical Engineering, El paso products Co., (July 1976).

22. Backhurst, J.R. and J.H. Harker, *Process plant design*. 1978, London: Heinemann Educational books.
23. Kern, D. Q., *Process Heat Transfer*. 1950, New York: McGraw Hill Book Company.
24. The Engineering Toolbox, Thermal conductivity of some common materials, http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html, 2005 [consultado em 15 de Maio de 2009].
25. Martins, A., Apontamentos teóricos da disciplina de Dissertação/Projecto do 5º ano do curso de Mestrado Integrado em Engenharia Química da Universidade de Aveiro, 2009.
26. Pereira, S., *Dimensionamento de uma unidade fabril para a produção de fermento de padeiro a partir de melaços*, no âmbito da cadeira Projecto Industrial (5ºAno), do curso de Eng^a Química da Universidade de Coimbra, 1992.
27. Spirax Sarco, Dry Saturated Steam Line, <http://www.spiraxsarco.com/resources/steam-tables/saturated-steam.asp>. 2009 [consultado em 10 de Maio de 2009].
28. Spang, B., U in Heat Exchangers, <http://www.cheresources.com/uexchangers.shtml>. 2008, Midlothian, The Chemical Engineers' Resource Page, [consultado em 10 de Maio de 2009].

6. Nomenclatura

A_{It} – Área de um tubo (m^2).
A_C^k – Área do condensador da coluna k (m^2).
A_R^k – Área do reebulidor da coluna k (m^2).
A_{SC} – Área de secção recta da carcaça (m^2).
A_{TC} – Área de transferência de calor (m^2).
B – Corrente de produtos de base ($kg \cdot h^{-1}$).
B_i – Factores do tipo de material do decantador, $i = 1, 2$ (adimensionais).
C_{AE} – Custo de amortização de equipamentos (€/ano).
$C_{\text{água,f}}$ – Custo da água fria ($0,04 \text{ €} \cdot m^{-3}$).
C_{BM} – Custo do equipamento simples (\$ - Dólares dos Estados Unidos da América).
CC – Custo circulante (€).
CD – Custo directo (€).
C_D – Custo do decantador (\$ - Dólares dos Estados Unidos da América).
$CEPCI$ – ‘Chemical Engineering Plant Cost Index’ (adimensional).
C_{fabrico} – Custo de fabrico (€/ano).
CFC – Custo fixo de capital (€).
CI – Custo indirecto (€).
C_{AQ}^k – Custo de aquisição da coluna de destilação k (€).
C_{COL}^k – Custo da coluna de destilação k (€).
C_{CR}^k – Custo do condensador e do reebulidor referentes à coluna k (€).
C_{OP}^k – Custo de operação da coluna k (€/ano).
C_T^k – Custo total da coluna k (€).
C_{UF}^k – Custo das utilidades frias da coluna k (água de arrefecimento, em €/ano).
C_{UQ}^k – Custo das utilidades quentes da coluna k (vapor de aquecimento, em €/ano).
C_{labs} – Custo laboratorial (€/ano).
$C_{\text{manutenção}}$ – Custo de manutenção (€/ano).
$C_{\text{mão}}$ – Custo de mão de obra (€/ano).
CP – Custo de produção (€/ano).
C_p – Capacidade calorífica ($J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$).
C_{RT} – Custo de rendas e taxas (€/ano).
C_{seguros} – Custo de seguros (€/ano).
C_{Si} – Custo de serviços indirectos (€/ano).
$CTAE$ – Custo total de aquisição do equipamento (€).
CTI – Custo total de investimento (€).
$C_{\text{utilidades}}$ – Custo de utilidades (€/ano).
C_{vapor} – Custo do vapor do processo ($16 \text{ €} \cdot ton^{-1}$).
D – Corrente de destilado ($kg \cdot h^{-1}$).
D_C – Diâmetro interno da coluna de destilação (m).
$D_{\text{carcaça}}$ – Diâmetro da carcaça do permutador (m).
D_D – Diâmetro do decantador (m).
D_e – Diâmetro externo do tubo (m).
DG_{fabrico} – Despesas gerais de fabrico (€/ano).
D_i – Diâmetro interno do tubo (m).

D_n – Diâmetro nominal do tubo (in).
d_{INT}^k – Diâmetro interno da coluna k (m).
F – Corrente de alimentação ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$).
F_{BM} – Factor de equipamento simples do decantador (adimensional).
f_i – Factor de multiplicação para obtenção de custo ($i = 1$ a 10).
F_M – Factor de material do decantador (adimensional).
FMC – Fluxo de movimentos de caixa (€/ano).
F_P – Factor de pressão do decantador (adimensional).
F_t – Factor de correcção da média logarítmica de temperaturas (adimensional).
FVD – Fluxo de valor descontado (€).
g – Aceleração gravítica ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$).
G – Fluxo mássico ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}$).
h_c – Coeficiente pelicular de transferência de calor, do lado da carcaça ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$).
HETP – Height equivalent to a theoretical Plate (altura equivalente de cada prato teórico).
h_i – Coeficiente pelicular de transferência de calor, do lado interno dos tubos ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$).
h_{id} – Coeficiente de sujidade da parte interna dos tubos do permutador de calor ^[22] ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$).
h_{INT}^k – Altura interna da coluna k (m).
h_L – Entalpia do líquido ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).
h_{od} – Coeficiente de sujidade da parte externa dos tubos do permutador de calor ^[22] ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$).
h_V – Entalpia do vapor ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).
j_f – Factor de atrito (adimensional).
j_h – Factor de transferência de calor (adimensional).
k – Índice da coluna de destilação, $k = 1, 2$ e 3 .
k_1 – Factor do cálculo do $D_{carcaça}$ ^[14] (adimensional).
K_i – Parâmetros da correlação do custo do decantador, $i=1, 2$ e 3 (adimensionais).
k_L – Condutividade do aço dos tubos, à $T_{m,cond}$ ^[24] ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$).
k_w – Condutividade do aço dos tubos, à T_w , ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$).
L_D – Parâmetro de capacidade do decantador (m).
L_k – Corrente de líquido de saída da coluna k ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$).
L_{min} – Comprimento mínimo do tubo (m).
L_t – Comprimento do tubo (m).
M_W – Massa molecular média da mistura ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
n_1 – Factor do cálculo do $D_{carcaça}$ ^[14] (adimensional).
NP – Número de pratos.
NP_{min} – Número mínimo de pratos.
N_r – Média do número de tubos numa linha vertical do permutador, $N_r=2N_t/3$, (adimensional)
N_t – Número de tubos (adimensional).
N_{tcc} – Número de tubos no centro da carcaça (adimensional).
Palim – Prato de alimentação.
pitch – Distância entre o centro de dois tubos num permutador de calor (m).
Pr – Número de Prandtl (adimensional).
PRC – Período de recuperação de capital (anos).

Q^k_C – Calor transferido no condensador da coluna k (kcal.h ⁻¹).
Q_c – Calor transferido no condensador, estimativa inicial (kcal.h ⁻¹).
Q^k_R – Calor transferido no reebulidor da coluna k (kcal.h ⁻¹).
Q_r – Calor transferido no reebulidor, estimativa inicial (kcal.h ⁻¹).
q – Fluxo de calor (W.m ⁻²).
q_{max} – Fluxo crítico de calor (W.m ⁻²).
Q_{mix} – Caudal das correntes de líquido e aquosa de saída do decantador (m ³ .h ⁻¹).
R – Propriedade de F_i (adimensional).
Re – Número de Reynolds (adimensional).
RR – Razão de Refluxo.
RR_{min} – Razão de Refluxo mínima.
S – Propriedade de F_i (adimensional).
t_{ano} – número de horas de operação num ano (8200 h).
T_{CE} – Temperatura de entrada da mistura no condensador (°C).
T_{CS} – Temperatura de saída da mistura do condensador (°C).
T_{EUF} – Temperatura de entrada da utilidade fria (água de arrefecimento, °C).
TIR – Taxa interna de rentabilidade (% de um custo).
T^k_C – Temperatura no condensador da coluna k (°C).
T^k_R – Temperatura no reebulidor da coluna k (°C).
$T_{m,carcaça}$ – Temperatura média na carcaça do permutador (°C).
$T_{M,cond}$ – Temperatura média de condensação, na parte de fora dos tubos do permutador de carcaça e tubos (°C).
$T_{m,tubo}$ – Temperatura média, entre a entrada e a saída, do tubo do permutador (°C).
T_{MUF} – Temperatura média da utilidade fria (°C).
T_{SUF} – Temperatura de saída da utilidade fria (água de arrefecimento, °C).
T_{SV} – Temperatura de saturação de vapor a 25 bar absolutos (223,99 °C) [27].
T_W – Temperatura da parede do tubo do permutador (°C).
U_C – Coeficiente global de transferência de calor do condensador (W.m ⁻² K ⁻¹) [28].
U_c – Coeficiente global de transferência de calor, estimativa inicial (W.m ⁻² K ⁻¹).
u_c – Velocidade superficial da fase contínua (m.s ⁻¹).
U_R – Coeficiente global de transferência de calor do reebulidor (W.m ⁻² K ⁻¹) [28].
U_r – Coeficiente global de transferência de calor do reebulidor, estimativa inicial (W.m ⁻² K ⁻¹).
u_t – Velocidade terminal (m.s ⁻¹).
u_{tL} – Velocidade terminal do líquido (m.s ⁻¹).
u_{tm} – Velocidade terminal da mistura (m.s ⁻¹).
\dot{V} – Caudal volúmico (m ³ .h ⁻¹).
V_{UF} – Caudal volúmico de utilidade fria (m ³ .h ⁻¹).
VAL – Valor actual líquido (€).
V_k – Corrente de vapor de saída da coluna k (kg.h ⁻¹).
W_c – Escoamento total de condensado, caudal de vapor (kg.s ⁻¹).
X – Concentração adimensionalizada.
ΔP – Diferença de pressão (Pa).
ΔP_a – Pressão hidrostática (Pa).

ΔP_f – Queda de pressão por fricção (Pa).
ΔP_{L} – Queda de pressão à entrada dos tubos (Pa.m^{-1}).
ΔP_{fm} – Queda de pressão à saída dos tubos (Pa.m^{-1}).
ΔP_s – Pressão estática (Pa).
ΔT_c^k – Média logarítmica de temperaturas do condensador ($^{\circ}\text{C}$).
ΔT_{lm} – Média logarítmica de temperaturas no dimensionamento detalhado ($^{\circ}\text{C}$).
ΔT_m – Média logarítmica de temperaturas corrigida, no dimensionamento detalhado ($^{\circ}\text{C}$).
Γ_h – Parâmetro de escoamento do condensado por unidade de comprimento do tubo ^[14] ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).
λ^V – Entalpia de vaporização da água do processo, a 25 bar absolutos (440,11 kcal.kg^{-1}) ^[27] .
μ_L – Viscosidade do líquido ($\text{Pa.s} = \text{N.s.m}^{-2} = \text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).
ρ_L – Densidade do líquido (kg.m^{-3}).
ρ_m – Densidade média da mistura (kg.m^{-3}).
ρ_V – Densidade do vapor (kg.m^{-3}).
ϕ – Diâmetro nominal dos tubos (polegadas ‘’).

Anexo I: Tabela de propriedades dos compostos

Tabela I.1: Tabela de propriedades dos compostos (calculadas no simulador informático hysys).

Nome dos componentes	--	Água	Benzeno	Ciclohexanol	Ciclohexilamina	Anilina
Notação química	--	H ₂ O	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂ O	C ₆ H ₁₃ N	C ₆ H ₇ N
Peso molecular	[kg/kmol]	18,02	78,11	100,16	99,17	93,13
Gravidade específica a 20 [°C]	[kg/m ³]	998,21	878,9	962,4	819,1	1021,7
Calor específico (<i>C_p</i>)						
Líquido a [°C]		[J/g·K] [°C]	[J/g·K] [°C]	[J/g·K] [°C]	[J/g·K] [°C]	[J/g·K] [°C]
Gás a [°C]		4,1813 25 2,0437 110	1,742 25 1,055 25	2,079 26 1,325 25	- - -	2,061 25 -
Viscosidade dinâmica	[mPa·s]					
G: Vapor a 200 [°C]		1,62E-02	1,15E-02	8,61E-03	9,92E-03	9,42E-03
L: Líquido a 25 [°C]		0,88988	0,604	57,5	1,94	3,85
Temperatura de solidificação	[°C]	0	5,5	25,4	-17,7	-6
Temperatura de ebulição	[°C]	100	80,1	160,8	134,5	184,1
Condutividade térmica	[W/m·K]	0,607	0,1411	0,134	0,139	0,15
Calor de vaporização	[kJ/kg]	419,06	393,292	453,674	364,425	455,707
Constantes de Antoine	P em [Torr]	A= 4,65430	A= 4,01814	A= 3,08077	A= 4,06885	A= 4,34541
log(P)=A - B / (C + T)	T em [°C]	B= 1435,264	B= 1203,835	B= 777,363	B= 1380,225	B= 1661,858
		C= -64,848	C= -53,226	C= -182,037	C= -67,285	C= -74,048

Anexo II: Método UNIFAC

A abordagem básica é a generalização do coeficiente de actividade residual.

Para perceber o desenvolvimento da técnica preditiva, imaginam-se as interacções de um grupo CH₃ numa mistura de isopropanol (1) e componente (2) ^[13].

O isopropanol consiste em dois grupos CH₃, um CH e um OH. Portanto, na mistura, um grupo CH₃ irá encontrar os três grupos do isopropanol e os grupos do componente (2), dependendo das energias de interacção de cada tipo de grupo disponível na solução. Devido a isso, a energia de interacção dos grupos CH₃ pode ser calculada relativamente a uma solução hipotética de 100% de grupos CH₃. A mistura pode assim ser aproximada a uma solução de grupos (em vez de uma solução de moléculas), e as energias de interacção podem ser integradas com respeito à temperatura para chegar ao potencial químico. Assim, é possível calcular ^[13]:

$$\frac{\mu_{CH_3}^{SOG} - \mu_{CH_3}^o}{RT} = \ln(\Gamma_{CH_3}) \quad (\text{Eq. II.1})$$

Onde $\mu_{CH_3}^o$ é o potencial químico numa solução hipotética de 100% de grupos CH₃ e Γ_{CH_3} é o coeficiente de actividade do CH₃ na solução de grupos. O potencial químico dos grupos CH₃ em isopropanol puro (1), $\mu_{CH_3}^{(1)}$, irá diferir o $\mu_{CH_3}^o$ porque até no isopropanol puro o CH₃ irá encontrar uma mistura de grupos (CH₃, CH e OH), e por isso o coeficiente de actividade dos grupos CH₃ no isopropanol puro, $\Gamma_{CH_3}^{(1)}$, não é unitário. O índice (1) indica componente puro ^[13].

A diferença desejada é o efeito da mistura dos grupos CH₃ em isopropanol com o componente (2), relativamente ao isopropanol puro (equação II.2) ^[13].

$$\frac{\mu_{CH_3}^{SOG} - \mu_{CH_3}^{(1)}}{RT} = \frac{\mu_{CH_3}^{SOG} - \mu_{CH_3}^o}{RT} - \frac{\mu_{CH_3}^{(1)} - \mu_{CH_3}^o}{RT} = \ln(\Gamma_{CH_3}) - \ln(\Gamma_{CH_3}^{(1)}) \quad (\text{Eq. II.2})$$

Se o potencial químico de uma molécula consiste na soma das interacções dos grupos ^[13]:

$$\mu_1 = 2\mu_{CH_3}^{SOG} + \mu_{CH}^{SOG} + \mu_{OH}^{SOG} \quad (\text{Eq. II.3})$$

$$\mu_1^o = 2\mu_{CH_3}^{(1)} + \mu_{CH}^{(1)} + \mu_{OH}^{(1)} \quad (\text{Eq. II.4})$$

Chega-se ao resultado utilizado no UNIFAC ^[13]:

$$\ln(\gamma_1^{RES}) = \frac{\mu_1 - \mu_1^o}{RT} = \sum_m \nu_m^{(1)} [\ln \Gamma_m - \ln \Gamma_m^{(1)}] \quad (\text{Eq. II.5})$$

Onde o somatório é para todos os grupos funcionais na molécula (1) e $\nu_m^{(1)}$ é o numero de ocorrências do grupo m na molécula ^[13].

A fórmula do coeficiente de actividade para qualquer outro componente molecular pode ser encontrada pela substituição para (1), na equação anterior ^[13].

De notar que, Γ_m é calculado na solução de grupos para todas as moléculas na mistura, enquanto $\Gamma_m^{(1)}$ é calculado, na mesma solução, apenas para o componente (1). O valor de $\ln \Gamma_m$ é calculado pela generalização da expressão UNIQUAC e das equações adjacentes para $\ln \gamma_m^{RES}$, obtendo-se as seguintes equações, onde $\nu_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula i [13]:

$$\ln \Gamma_m = Q_m \left[1 - \ln \sum_i \Theta_i \Psi_{im} - \sum_j \frac{\Theta_j \Psi_{mj}}{\sum_i \Theta_i \Psi_{ij}} \right] \quad (\text{Eq. II.6})$$

$$\Theta_j \equiv \frac{X_j Q_j}{\sum_i X_i Q_i} \quad (\text{Eq. II.7})$$

$$\Psi_{mj} = \exp\left(\frac{-a_{mj}}{T}\right) \quad (\text{Eq. II.8})$$

$$X_j = \frac{\sum_{\text{moléculas } i} \nu_j^{(i)} x_i}{\sum_{\text{moléculas } i} \sum_{\text{grupos } k} \nu_k^{(i)} x_i} \quad (\text{Eq. II.9})$$

Tabela II.1: Energias de interação, do equilíbrio líquido-vapor, para a equação UNIFAC, em Kelvin ^[13].

Grupo principal, i	CH ₂ , j=1	ACH, j=3	ACCH ₂ , j=4	OH, j=5	CH ₃ OH, j=6
1,CH ₂	-	61,13	76,5	986,5	697,2
3,ACH	-11,12	-	167	636,1	637,3
4,ACCH ₂	-69,7	-146,8	-	803,2	603,3
5,OH	156,4	89,6	25,82	-	-137,1
6,CH ₃ OH	16,51	-50	-44,5	249,1	-
7,H ₂ O	300	362,3	377,6	-229,1	289,6
8,ACOH	275,8	25,34	244,2	-451,6	-265,2
9,CH ₂ CO	26,76	140,1	365,8	164,5	108,7
10,CHO	505,7	23,39	106,0	529	-340,2
20,COOH	315,3	62,32	89,86	-151	339,8
	H ₂ O, j=7	ACOH, j=8	CH ₂ CO, j=9	CHO, j=10	COOH, j=20
1,CH ₂	1318	1333	476,4	677	663,5
3,ACH	903,8	1329	25,77	347,3	537,4
4,ACCH ₂	5695	884,9	-52,1	586,8	872,3
5,OH	353,5	-259,7	84	-203,6	199
6,CH ₃ OH	-181	-101,7	23,39	306,4	-202,0
7,H ₂ O	-	324,5	-195,4	-116,0	-14,09
8,ACOH	-601,8	-	-356,1	-271,1	408,9
9,CH ₂ CO	472,5	-133,1	-	-37,36	669,4
10,CHO	480,8	-155,6	128	-	497,5
20,COOH	-66,17	-11,00	-297,8	-165,5	-

Tabela II.2: Comparação das variáveis de grupo e moleculares para o UNIFAC ^[13].

	Variável de grupo	Variável molecular
Volume	R	r
Área superficial	Q	q
Coefficiente de actividade	Γ	γ
Fracção da superfície	Θ	θ
Variável de energia	Ψ _{ij}	τ _{ij}
Parâmetro de energia	a _{ij}	a _{ij}
Fracção molar	X	x

Anexo III: Resultados do método simplificado (DSTWU)

Na aplicação deste método no Aspen considerou-se: um condensador total, a coluna a operar á pressão atmosférica sem queda de pressão ao longo da mesma, recuperação de 0,9999% de produto leve no destilado e 0,0001% de produto pesado no mesmo destilado.

Nas tabelas III.1, III.2 e III.3 apresentam-se algumas especificações e resultados obtidos com este método para cada uma das colunas das três sequências.

Tabela III.1: Resultados do método DSTWU para cada coluna da Sequência 1.

Coluna	1	2	3
Comp. Leve	CHOL	Benzeno	CHA
Comp. Pesado	Anilina	CHA	CHOL
<i>NP</i>	33,8	13,8	107,6
<i>NP_{min}</i>	16,9	6,9	53,8
<i>Palim</i>	18,8	5,7	19,1
<i>RR_{min}</i>	0,21	0,06	1,37
<i>RR</i>	0,36	0,21	1,65

Tabela III.2: Resultados do método DSTWU para cada coluna da Sequência 3.

Coluna	1	2	3
Comp. Leve	CHA	Água	CHOL
Comp. Pesado	CHOL	CHA	Anilina
<i>NP</i>	77,6	11,5	63,5
<i>NP_{min}</i>	38,8	5,8	31,8
<i>Palim</i>	36,3	5,8	48,4
<i>RR_{min}</i>	0,15	0,06	10,6
<i>RR</i>	0,28	0,23	12,0

Tabela III.3: Resultados do método DSTWU para cada coluna da Sequência 4.

Coluna	1	2	3
Comp. Leve	Água	CHOL	CHA
Comp. Pesado	Anilina	Anilina	CHOL
<i>NP</i>	8,9	51,2	70,0
<i>NP_{min}</i>	4,4	25,6	35,0
<i>Palim</i>	4,9	29,0	19,0
<i>RR_{min}</i>	0,02	4,18	1,36
<i>RR</i>	0,21	4,80	1,64

Anexo IV: Parâmetros e resultados das simulações em Aspen.

Neste anexo apresentam-se as condições ótimas de simulação em Aspen (número de pratos, prato de alimentação e razão de refluxo) e os resultados de cada condição (temperaturas e calores trocados no condensador e no rebulidor) para todas as colunas das 3 sequências. Estas condições ótimas obtêm-se com as condições de recuperação fixas e representam as colunas com a razão de refluxo mínima no prato de alimentação ótimo.

Os valores do número de andares a negrito indicam a condição com menor custo anual.

Tabela IV.1: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 1 da sequência 1.

<i>NP</i>	<i>Palim</i>	<i>RR</i>	<i>D_c</i> (m)	<i>T_c</i> (°C)	<i>Q_c</i> (kcal/h)	<i>T_r</i> (°C)	<i>Q_r</i> (kcal/h)
25	22	3,60	0,43	72,9	151588	183,4	173117
29	24	1,23	0,33	72,9	73486	183,5	95015
30	25	1,09	0,32	72,9	68873	183,4	90403
31	26	0,98	0,31	72,9	65250	183,4	86779
32	27	0,90	0,31	72,9	62614	183,4	84143
33	27	0,84	0,30	72,9	60633	183,5	82163
34	28	0,8	0,30	72,9	59315	183,5	80845
35	29	0,75	0,30	72,9	57668	183,5	79198
36	30	0,71	0,30	72,9	56350	183,5	77880
37	31	0,68	0,29	72,9	55362	183,4	76892
40	34	0,61	0,29	72,9	53048	183,4	74579
45	38	0,54	0,29	72,9	50746	183,5	72277

Tabela IV.2: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 2 da sequência 1.

<i>NP</i>	<i>Palim</i>	<i>RR</i>	<i>D_c</i> (m)	<i>T_c</i> (°C)	<i>Q_c</i> (kcal/h)	<i>T_r</i> (°C)	<i>Q_r</i> (kcal/h)
10	5	1,13	0,21	69,0	27531	144,5	32766
13	7	0,42	0,18	69,0	18393	144,5	23628
14	8	0,37	0,17	69,0	17643	144,5	22878
15	9	0,33	0,17	69,0	17203	144,5	22439
16	10	0,31	0,17	69,0	16919	144,5	22155
20	13	0,27	0,17	69,0	16363	144,5	21599
25	18	0,25	0,17	69,0	16105	144,5	21340
30	22	0,24	0,17	69,0	16014	144,5	21250

Tabela IV.3: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 3 da sequência 1.

<i>NP</i>	<i>Palim</i>	<i>RR</i>	<i>D_c</i> (m)	<i>T_c</i> (°C)	<i>Q_c</i> (kcal/h)	<i>T_r</i> (°C)	<i>Q_r</i> (kcal/h)
40	6	6,22	0,17	133,6	22816	160,8	22891
50	7	3,72	0,14	133,6	14908	160,8	14983
53	7	3,37	0,13	133,6	13824	160,8	13899
54	7	3,29	0,13	133,6	13546	160,8	13621
55	7	3,21	0,13	133,6	13293	160,8	13368
56	7	3,13	0,13	133,6	13047	160,8	13122
57	7	3,05	0,13	133,6	12793	160,8	12868
58	7	2,98	0,13	133,6	12592	160,8	12666
59	7	2,92	0,13	133,6	12389	160,8	12464
60	7	2,86	0,13	133,6	12209	160,8	12284
70	7	2,43	0,12	133,6	10853	160,8	10928
80	7	2,22	0,12	133,6	10161	160,8	10236

Tabela IV.4: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 1 da sequência 3.

<i>NP</i>	<i>Palim</i>	<i>RR</i>	<i>D_c</i> (m)	<i>T_c</i> (°C)	<i>Q_c</i> (kcal/h)	<i>T_r</i> (°C)	<i>Q_r</i> (kcal/h)
30	7	1,08	0,31	72,3	60618	178,2	82765
36	7	0,26	0,27	72,3	36751	178,2	58897
37	7	0,22	0,26	72,3	35713	178,2	57859
38	7	0,20	0,26	72,3	35005	178,2	57150
40	8	0,17	0,26	72,3	34200	178,2	56345
60	19	0,14	0,27	72,3	33272	178,2	55419
80	34	0,14	0,27	72,3	33259	178,2	55406
110	46	0,14	0,27	72,3	33259	178,2	55406

Tabela IV.5: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 2 da sequência 3.

<i>NP</i>	<i>Palim</i>	<i>RR</i>	<i>D_c</i> (m)	<i>T_c</i> (°C)	<i>Q_c</i> (kcal/h)	<i>T_r</i> (°C)	<i>Q_r</i> (kcal/h)
20	10	1,08	0,21	69,0	26064	134,5	29807
22	12	0,73	0,19	69,0	21636	134,5	25380
23	13	0,64	0,19	69,0	20511	134,5	24255
24	14	0,58	0,18	69,0	19723	134,5	23467
25	15	0,53	0,18	69,0	19135	134,5	22879
26	15	0,49	0,18	69,0	18660	134,5	22404
27	16	0,46	0,18	69,0	18247	134,5	21991
28	17	0,43	0,18	69,0	17934	134,5	21678

Tabela IV.6: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 3 da sequência 3.

<i>NP</i>	<i>Palim</i>	<i>RR</i>	<i>D_c</i> (m)	<i>T_c</i> (°C)	<i>Q_c</i> (kcal/h)	<i>T_r</i> (°C)	<i>Q_r</i> (kcal/h)
30	25	14,40	0,20	160,8	32044	183,6	32470
38	30	8,41	0,16	160,8	19574	183,6	20000
40	31	7,88	0,16	160,8	18469	183,6	18895
41	32	7,67	0,16	160,8	18038	183,6	18464
42	32	7,48	0,16	160,8	17650	183,6	18076
43	33	7,33	0,15	160,8	17337	183,6	17763
50	36	6,70	0,15	160,8	16020	183,6	16446
60	39	6,47	0,15	160,8	15547	183,6	15974
64	40	6,45	0,15	160,8	15506	183,6	15932

Tabela IV.7: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 1 da sequência 4. (ver capítulo 3.5.1)

<i>NP</i>	<i>Palim</i>	<i>RR</i>	<i>D_c</i> (m)	<i>T_c</i> (°C)	<i>Q_c</i> (kcal/h)	<i>T_r</i> (°C)	<i>Q_r</i> (kcal/h)
6	2	RR=0,80	0,27	69,7	46723	168,7	68921
8	2	149,03	0,21	69,6	25863	166,2	47715
9	2	148,97	0,20	69,6	25791	163,5	47221
10	2	148,96	0,20	69,6	25770	162,7	47086
12	2	148,94	0,20	69,6	25753	162,2	46980

Tabela IV.8: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 2 da sequência 4.

<i>NP</i>	<i>Palim</i>	<i>RR</i>	<i>D_c</i> (m)	<i>T_c</i> (°C)	<i>Q_c</i> (kcal/h)	<i>T_r</i> (°C)	<i>Q_r</i> (kcal/h)
45	29	4,29	0,20	133,1	31151	183,9	32624
50	32	3,65	0,19	133,1	27382	183,9	28856
51	33	3,55	0,19	133,1	26793	183,9	28267
52	33	3,66	0,19	133,1	26322	183,9	27796
53	34	3,39	0,18	133,1	25851	183,9	27325

Tabela IV.9: Resultados das simulações em Aspen para a coluna 3 da sequência 4.

<i>NP</i>	<i>Palim</i>	<i>RR</i>	<i>D_c</i> (m)	<i>T_c</i> (°C)	<i>Q_c</i> (kcal/h)	<i>T_r</i> (°C)	<i>Q_r</i> (kcal/h)
70	14	5,98	0,18	121,1	23208	160,9	23450
80	14	4,48	0,15	121,1	18221	160,9	18462
85	14	4,05	0,15	121,1	16791	160,9	17033
86	14	3,97	0,15	121,1	16525	160,9	16767
87	14	3,90	0,15	121,1	16292	160,9	16534
88	14	3,84	0,14	121,1	16093	160,9	16334
90	14	3,72	0,14	121,1	15694	160,9	15935
100	15	3,26	0,14	121,1	14164	160,9	14406
150	15	2,37	0,12	121,1	11205	160,9	11447
200	15	1,88	0,11	121,1	9577	160,9	9818

Anexo V: Valores intermédios para os cálculos da função objectivo.

Neste anexo apresentam-se os valores de todos os cálculos intermédios para obtenção do custo total (sem o custo do decantador). Na primeira linha das tabelas apresenta-se novamente o número de pratos para funcionar como guia para cruzamento de valores. Os valores do número de andares a negrito indicam a condição com menor custo anual.

Tabela V.1: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 1 da sequência 1.

NP	C_{COL} (k€)	C_{CR} (k€)	C_{AQ} (k€/ano)	C_{UF} (k€/ano)	C_{UQ} (k€/ano)	C_{OP} (k€/ano)	h_{INT} (m)	A_r (m ²)	A_c (m ²)	ΔT_C (°C)	V_{UF} (m ³ /h)	Ton vap	T_s (°C)	C_T (€/ano)
25	106,98	32,57	27,91	4,97	51,61	56,58	10,8	16,5	8,2	47,8	15,2	0,4	30,0	84.489
29	85,60	24,73	22,07	3,28	28,32	31,60	9,4	9,1	3,9	49,2	10,0	0,2	27,3	53.671
30	85,76	24,23	22,00	3,28	26,95	30,23	9,5	8,6	3,6	49,4	10,0	0,2	26,9	52.228
31	86,30	23,84	22,03	3,28	25,87	29,15	9,7	8,3	3,4	49,6	10,0	0,2	26,5	51.176
32	87,27	23,55	22,16	3,28	25,08	28,36	9,8	8,0	3,2	49,7	10,0	0,2	26,3	50.527
33	88,55	23,33	22,38	3,28	24,49	27,77	10,0	7,8	3,1	49,8	10,0	0,2	26,1	50.150
34	90,19	23,19	22,67	3,28	24,10	27,38	10,2	7,7	3,1	49,9	10,0	0,2	25,9	50.055
35	91,57	23,00	22,92	3,28	23,61	26,89	10,4	7,6	3,0	50,0	10,0	0,2	25,8	49.805
36	93,13	22,86	23,20	3,28	23,22	26,50	10,7	7,4	2,9	50,1	10,0	0,2	25,6	49.694
37	94,88	22,75	23,53	3,28	22,92	26,20	10,9	7,3	2,9	50,1	10,0	0,2	25,5	49.728
40	100,50	22,49	24,60	3,28	22,23	25,51	11,6	7,1	2,7	50,2	10,0	0,2	25,3	50.112
45	110,96	22,24	26,64	3,28	21,55	24,83	12,9	6,9	2,6	50,4	10,0	0,2	25,1	51.465

Tabela V.2: Valores intermediários para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 2 da sequência 1.

NP	C_{COL} (k€)	C_{CR} (k€)	C_{AQ} (k€/ano)	C_{UF} (k€/ano)	C_{UQ} (k€/ano)	C_{OP} (k€/ano)	h_{INT} (m)	A_r (m ²)	A_c (m ²)	ΔT_C (°C)	V_{UF} (m ³ /h)	Ton vap	T_s (°C)	C_T (€/ano)
10	28,10	16,19	8,86	3,28	9,77	13,05	2,1	1,6	1,5	47,7	10,0	0,1	22,8	21.907
13	28,20	15,56	8,75	3,28	7,04	10,32	2,3	1,2	1,0	48,1	10,0	0,1	21,8	19.076
14	28,85	15,51	8,87	3,28	6,82	10,10	2,4	1,1	0,9	48,2	10,0	0,1	21,8	18.973
15	29,61	15,48	9,02	3,28	6,69	9,97	2,6	1,1	0,9	48,2	10,0	0,1	21,7	18.988
16	30,43	15,46	9,18	3,28	6,60	9,88	2,8	1,1	0,9	48,2	10,0	0,1	21,7	19.064
20	33,98	15,43	9,88	3,28	6,44	9,72	3,4	1,1	0,9	48,2	10,0	0,0	21,6	19.601
25	38,75	15,41	10,83	3,28	6,36	9,64	4,2	1,0	0,9	48,2	10,0	0,0	21,6	20.474
30	43,81	15,40	11,84	3,28	6,33	9,61	5,1	1,0	0,9	48,2	10,0	0,0	21,6	21.458

Tabela V.3: Valores intermediários para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 3 da sequência 1.

NP	C_{COL} (k€)	C_{CR} (k€)	C_{AQ} (k€/ano)	C_{UF} (k€/ano)	C_{UQ} (k€/ano)	C_{OP} (k€/ano)	h_{INT} (m)	A_r (m ²)	A_c (m ²)	ΔT_C (°C)	V_{UF} (m ³ /h)	Ton vap	T_s (°C)	C_T (€/ano)
40	56,61	15,75	14,47	3,28	6,82	10,10	7,0	1,4	0,5	112,4	10,0	0,1	22,3	24.577
50	54,52	15,15	13,93	3,28	4,47	7,75	7,0	0,9	0,3	112,8	10,0	0,0	21,5	21.681
53	55,04	15,07	14,02	3,28	4,14	7,42	7,1	0,9	0,3	112,9	10,0	0,0	21,4	21.446
54	55,33	15,05	14,08	3,28	4,06	7,34	7,2	0,8	0,3	112,9	10,0	0,0	21,4	21.417
55	55,65	15,03	14,14	3,28	3,99	7,27	7,2	0,8	0,3	112,9	10,0	0,0	21,3	21.402
56	55,97	15,01	14,20	3,28	3,91	7,19	7,3	0,8	0,3	112,9	10,0	0,0	21,3	21.387
57	56,24	14,99	14,25	3,28	3,84	7,12	7,3	0,8	0,3	112,9	10,0	0,0	21,3	21.363
58	56,60	14,98	14,32	3,28	3,78	7,06	7,4	0,8	0,3	112,9	10,0	0,0	21,3	21.372
59	57,04	14,96	14,40	3,28	3,72	7,00	7,5	0,8	0,3	112,9	10,0	0,0	21,2	21.396
60	57,53	14,95	14,50	3,28	3,66	6,94	7,5	0,8	0,3	112,9	10,0	0,0	21,2	21.438
70	62,76	14,84	15,52	3,28	3,26	6,54	8,4	0,7	0,2	113,0	10,0	0,0	21,1	22.058
80	69,18	14,79	16,79	3,28	3,05	6,33	9,3	0,6	0,2	113,0	10,0	0,0	21,0	23.126

Tabela V.4: Valores intermediários para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 1 da sequência 3.

NP	C_{COL} (k€)	C_{CR} (k€)	C_{AQ} (k€/ano)	C_{UF} (k€/ano)	C_{UQ} (k€/ano)	C_{OP} (k€/ano)	h_{INT} (m)	A_r (m ²)	A_c (m ²)	ΔT_C (°C)	V_{UF} (m ³ /h)	Ton vap	T_s (°C)	C_T (€/ano)
30	83,20	22,47	21,13	3,28	24,67	27,95	9,3	7,0	3,2	49,2	10,0	0,2	26,1	49.087
36	82,07	20,04	20,42	3,28	17,56	20,84	9,6	5,0	1,9	50,4	10,0	0,1	23,7	41.260
37	83,71	19,93	20,73	3,28	17,25	20,53	9,8	4,9	1,8	50,5	10,0	0,1	23,6	41.257
38	85,68	19,86	21,11	3,28	17,04	20,32	10,0	4,8	1,8	50,5	10,0	0,1	23,5	41.425
40	89,73	19,78	21,90	3,28	16,80	20,08	10,6	4,8	1,7	50,5	10,0	0,1	23,4	41.979
60	139,99	19,68	31,93	3,28	16,52	19,80	16,2	4,7	1,7	50,6	10,0	0,1	23,3	51.735
80	195,75	19,68	43,09	3,28	16,52	19,80	21,6	4,7	1,7	50,6	10,0	0,1	23,3	62.884
110	293,41	19,68	62,62	3,28	16,52	19,80	29,7	4,7	1,7	50,6	10,0	0,1	23,3	82.416

Tabela V.5: Valores intermediários para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 2 da sequência 3.

NP	C_{COL} (k€)	C_{CR} (k€)	C_{AQ} (k€/ano)	C_{UF} (k€/ano)	C_{UQ} (k€/ano)	C_{OP} (k€/ano)	h_{INT} (m)	A_r (m ²)	A_c (m ²)	ΔT_C (°C)	V_{UF} (m ³ /h)	Ton vap	T_s (°C)	C_T (€/ano)
20	40,12	15,82	11,19	3,28	8,89	12,17	4,1	1,3	1,4	47,7	10,0	0,1	22,6	23.353
22	39,77	15,54	11,06	3,28	7,57	10,85	4,2	1,1	1,2	47,9	10,0	0,1	22,2	21.909
23	40,14	15,47	11,12	3,28	7,23	10,51	4,3	1,0	1,1	48,0	10,0	0,1	22,1	21.633
24	40,70	15,43	11,22	3,28	7,00	10,28	4,4	1,0	1,1	48,0	10,0	0,1	22,0	21.500
25	41,36	15,39	11,35	3,28	6,82	10,10	4,6	1,0	1,0	48,1	10,0	0,1	21,9	21.451
26	42,09	15,36	11,49	3,28	6,68	9,96	4,7	1,0	1,0	48,1	10,0	0,1	21,9	21.449
27	42,85	15,33	11,64	3,28	6,56	9,84	4,8	1,0	1,0	48,1	10,0	0,0	21,8	21.473
28	43,68	15,31	11,80	3,28	6,46	9,74	5,0	0,9	1,0	48,1	10,0	0,0	21,8	21.541

Tabela V.6: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 3 da sequência 3.

NP	C_{COL} (k€)	C_{CR} (k€)	C_{AQ} (k€/ano)	C_{UF} (k€/ano)	C_{UQ} (k€/ano)	C_{OP} (k€/ano)	h_{INT} (m)	A_r (m ²)	A_c (m ²)	ΔT_C (°C)	V_{UF} (m ³ /h)	Ton vap	T_s (°C)	C_T (€/ano)
30	51,28	17,84	13,82	3,28	9,68	12,96	6,0	3,1	1,2	69,2	10,0	0,1	93,2	26.783
38	50,31	16,39	13,34	3,28	5,96	9,24	6,1	1,9	0,7	69,9	10,0	0,0	92,0	22.581
40	51,23	16,26	13,50	3,28	5,63	8,91	6,3	1,8	0,7	69,9	10,0	0,0	91,8	22.409
41	51,78	16,21	13,60	3,28	5,50	8,78	6,4	1,8	0,7	69,9	10,0	0,0	91,8	22.380
42	52,35	16,16	13,70	3,28	5,39	8,67	6,5	1,7	0,7	70,0	10,0	0,0	91,8	22.370
43	53,00	16,12	13,82	3,28	5,30	8,58	6,6	1,7	0,6	70,0	10,0	0,0	91,7	22.400
50	58,38	15,97	14,87	3,28	4,90	8,18	7,5	1,6	0,6	70,0	10,0	0,0	91,6	23.052
60	68,07	15,91	16,80	3,28	4,76	8,04	8,8	1,5	0,6	70,1	10,0	0,0	91,6	24.839
64	72,34	15,91	17,65	3,28	4,75	8,03	9,4	1,5	0,6	70,1	10,0	0,0	91,6	25.678

Tabela V.7: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 1 da sequência 4.

NP	C_{COL} (k€)	C_{CR} (k€)	C_{AQ} (k€/ano)	C_{UF} (k€/ano)	C_{UQ} (k€/ano)	C_{OP} (k€/ano)	h_{INT} (m)	A_r (m ²)	A_c (m ²)	ΔT_C (°C)	V_{UF} (m ³ /h)	Ton vap	T_s (°C)	C_T (€/ano)
6	27,88	20,02	9,58	3,28	20,55	23,83	1,6	4,8	2,5	47,3	10,0	0,2	24,7	33.406
8	26,13	17,98	8,82	3,28	14,22	17,50	1,7	3,2	1,4	48,3	10,0	0,1	22,6	26.325
9	26,38	17,78	8,83	3,28	14,08	17,36	1,8	3,0	1,4	48,3	10,0	0,1	22,6	26.189
10	27,28	17,73	9,00	3,28	14,04	17,32	2,0	3,0	1,4	48,3	10,0	0,1	22,6	26.318
12	29,31	17,69	9,40	3,28	14,01	17,29	2,4	2,9	1,4	48,3	10,0	0,1	22,6	26.685

Tabela V.8: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 2 da sequência 4.

NP	C_{COL} (k€)	C_{CR} (k€)	C_{AQ} (k€/ano)	C_{UF} (k€/ano)	C_{UQ} (k€/ano)	C_{OP} (k€/ano)	h_{INT} (m)	A_r (m ²)	A_c (m ²)	ΔT_C (°C)	V_{UF} (m ³ /h)	Ton vap	T_s (°C)	C_T (€/ano)
45	72,46	18,04	18,10	3,28	9,73	13,01	9,0	3,1	1,9	41,6	10,0	0,1	93,1	31.107
50	75,31	17,58	18,58	3,28	8,60	11,88	9,4	2,8	1,7	41,7	10,0	0,1	92,7	30.462
51	75,98	17,51	18,70	3,28	8,43	11,71	9,5	2,7	1,7	41,8	10,0	0,1	92,7	30.405
52	76,77	17,45	18,85	3,28	8,29	11,57	9,7	2,7	1,6	41,8	10,0	0,1	92,6	30.411
53	77,54	17,40	18,99	3,28	8,15	11,43	9,8	2,6	1,6	41,8	10,0	0,1	92,6	30.413

Tabela V.9: Valores intermédios para os cálculos dos custos totais, relativos à coluna 3 da sequência 4.

NP	C_{COL} (k€)	C_{CR} (k€)	C_{AQ} (k€/ano)	C_{UF} (k€/ano)	C_{UQ} (k€/ano)	C_{OP} (k€/ano)	h_{INT} (m)	A_r (m ²)	A_c (m ²)	ΔT_C (°C)	V_{UF} (m ³ /h)	Ton vap	T_s (°C)	C_T (€/ano)
70	97,12	15,81	22,59	3,28	6,99	10,27	12,3	1,4	0,6	99,9	10,0	0,1	22,3	32.857
80	96,04	15,43	22,29	3,28	5,50	8,78	12,4	1,1	0,5	100,2	10,0	0,0	21,8	31.078
85	97,30	15,32	22,52	3,28	5,08	8,36	12,6	1,0	0,4	100,3	10,0	0,0	21,7	30.881
86	97,53	15,30	22,57	3,28	5,00	8,28	12,6	1,0	0,4	100,3	10,0	0,0	21,7	30.844
87	97,86	15,28	22,63	3,28	4,93	8,21	12,7	1,0	0,4	100,3	10,0	0,0	21,6	30.838
88	98,30	15,27	22,71	3,28	4,87	8,15	12,7	1,0	0,4	100,3	10,0	0,0	21,6	30.863
90	99,12	15,24	22,87	3,28	4,75	8,03	12,8	1,0	0,4	100,3	10,0	0,0	21,6	30.901
100	104,29	15,12	23,88	3,28	4,29	7,57	13,5	0,9	0,4	100,4	10,0	0,0	21,4	31.456
150	150,76	14,89	33,13	3,28	3,41	6,69	18,5	0,7	0,3	100,5	10,0	0,0	21,1	39.821
200	191,93	14,76	41,34	3,28	2,93	6,21	22,4	0,6	0,2	100,6	10,0	0,0	21,0	47.545

Anexo VI: Variáveis auxiliares dos cálculos dos condensadores

As propriedades físico-químicas usadas nestes cálculos, tais como a densidade, viscosidade, condutividade e entalpias de gases e líquidos retiram-se do Aspen. Por exemplo, para o caso da densidade do vapor à $T_{m,cond}$, lineariza-se o valor da mesma densidade para a temperatura do 1º prato da coluna (correspondente ao condensador) e a do 2º prato e calcula-se novo valor da densidade à temperatura desejada.

Tabela VI.1: Valores dos factores de cálculo da equação 3.20 [14].

k1	0,319
n1	2,142

$$D_{carcaça} = D_e \left(\frac{N_t}{k_1} \right)^{n_1} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

Tabela VI.2: Valores das temperaturas, condutividades e respectiva linearização para o cálculo de k_w [24].

°C	k	m
25	54	-3,50E-02
125	51	b
225	47	55,04

$$k_w = -3,50 \cdot 10^{-2} \times T + 55,04 \quad (\text{Eq. VI.1})$$

Tabela VI.3: Propriedades calculadas no simulador Aspen para o dimensionamento do condensador, da coluna 1 da sequência 3.

NP	T (°C)	h_L (kcal/mol)	h_V (kcal/mol)	ρ_L (kg/m ³)	ρ_V (kg/m ³)	μ_L (Pa.s)	V (kg/h)	Q_C (kcal/h)
1	72,26	67,35	6,74	842,22	1,92	4,03E-04	220,73	35713
2	86,56	21,27	16,16	828,31	2,02	4,88E-04	-	-

Tabela VI.4: Propriedades calculadas no simulador Aspen para o dimensionamento do condensador, da coluna 2 da sequência 3.

NP	T (°C)	h_L (kcal/mol)	h_V (kcal/mol)	ρ_L (kg/m ³)	ρ_V (kg/m ³)	μ_L (Pa.s)	V (kg/h)	Q_C (kcal/h)
1	69,02	12,83	2,43	828,02	2,69	3,62E-04	180,76	18660
2	78,74	13,50	17,69	816,01	2,71	3,25E-04	-	-

Tabela VI.5: Propriedades calculadas no simulador Aspen para o dimensionamento do condensador, da coluna 3 da sequência 3.

NP	T (°C)	h_L (kcal/mol)	h_V (kcal/mol)	ρ_L (kg/m ³)	ρ_V (kg/m ³)	μ_L (Pa.s)	V (kg/h)	Q_C (kcal/h)
1	160,84	73,86	63,04	818,14	2,89	5,70E-04	162,85	17650
2	160,85	73,81	63,01	818,22	2,88	5,70E-04	-	-

Anexo VII: Variáveis auxiliares dos cálculos dos reebulidores

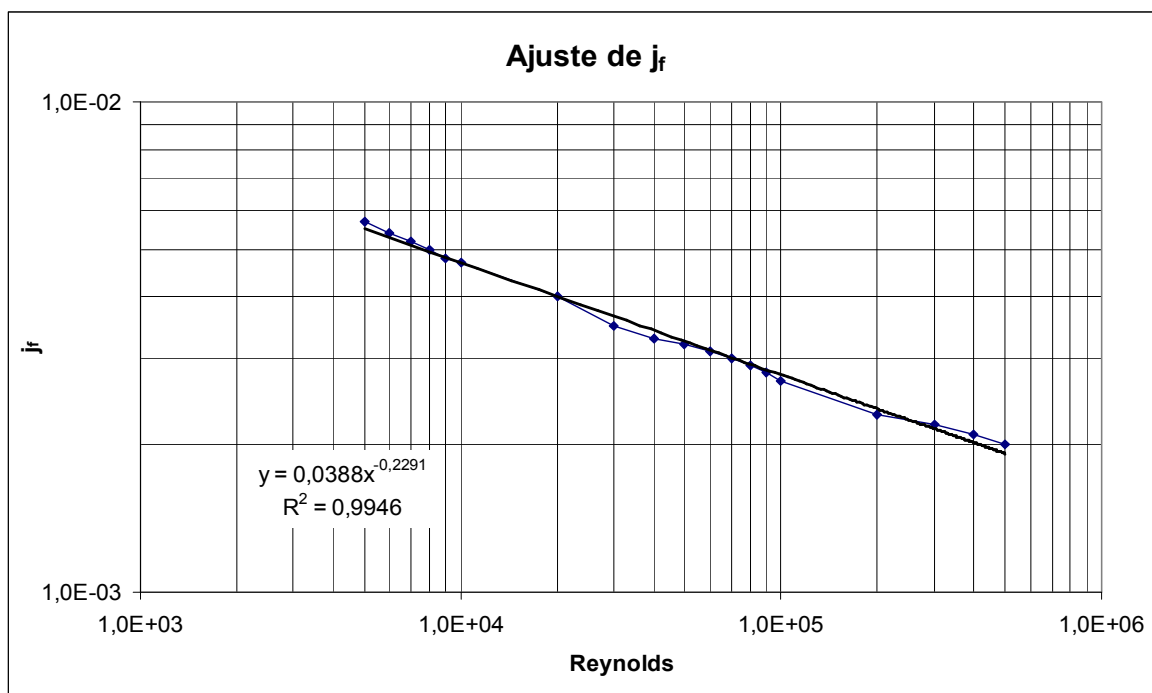


Figura VII.1: Gráfico com os pontos usados para o ajuste de j_f [14].

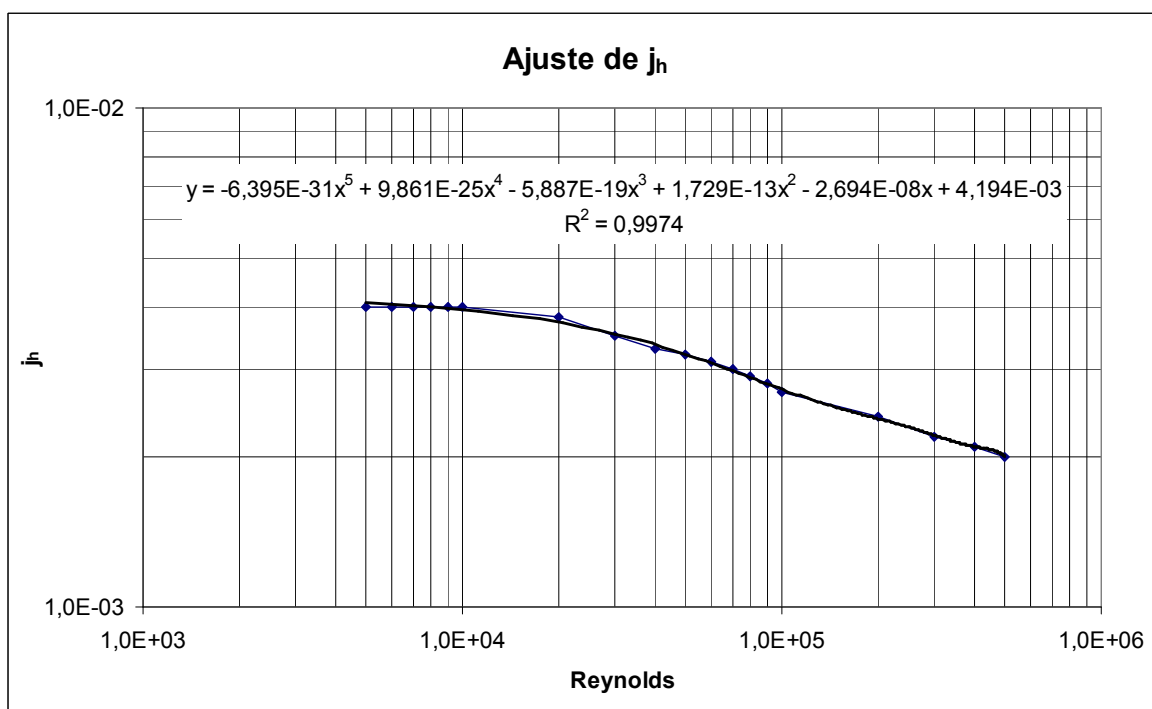


Figura VII.2: Gráfico com os pontos usados para o ajuste de j_h [14].

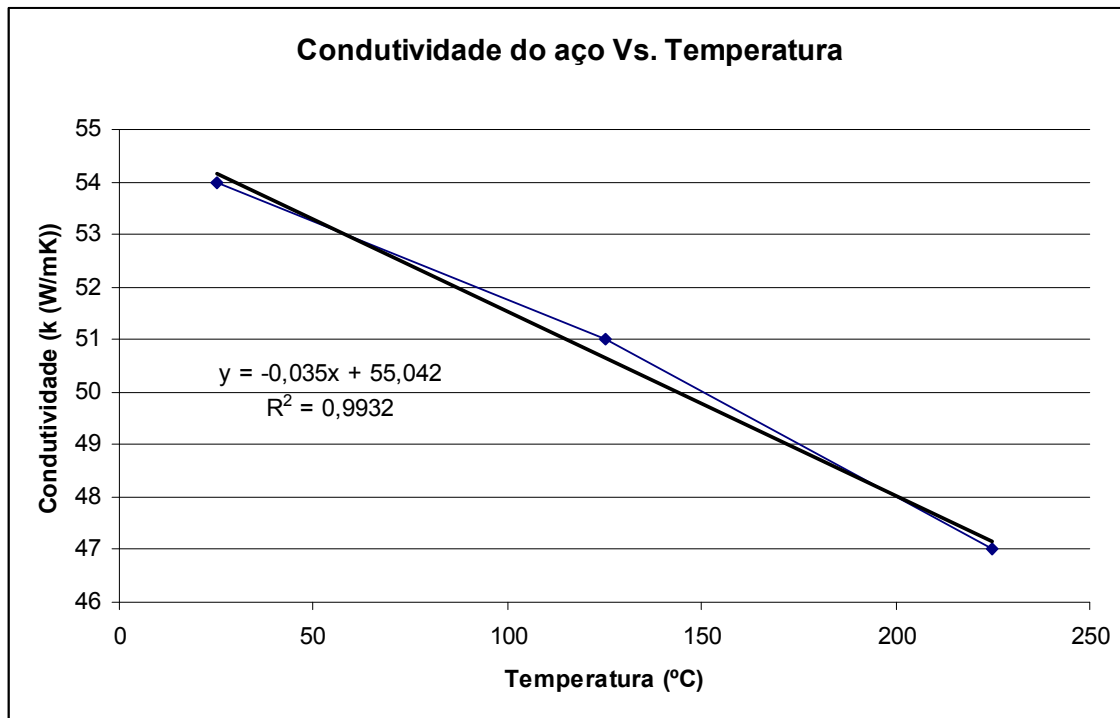


Figura VII.3: Gráfico da regressão linear da condutividade do aço com a temperatura [24].

Tabela VII.1: Propriedades calculadas no Aspen para o dimensionamento do reebulidor, da coluna 1 da sequência 3.

Prato	T (°C)	L (kg/h)	V (kg/h)	ρ_L (kg/m ³)	ρ_V (kg/m ³)	μ_L (Pa.s)	Q_r (kcal/h)
36	174,55	720,21	502,36	868,05	2,61	4,20E-04	-
37	178,20	219,68	500,53	872,11	2,61	4,04E-04	57859
ΔT	C_p (J/kg°C)	k					
45,79	2619,47	0,1365					

Tabela VII.2: Propriedades calculadas no Aspen para o dimensionamento do reebulidor, da coluna 2 da sequência 3.

Prato	T (°C)	L (kg/h)	V (kg/h)	ρ_L (kg/m ³)	ρ_V (kg/m ³)	μ_L (Pa.s)	Q_r (kcal/h)
25	134,32	292,73	256,84	763,82	3,04	3,99E-04	-
26	134,52	36,22	256,51	764,31	3,04	4,00E-04	22404
ΔT	C_p (J/kg°C)	k					
40,93	2551,55	0,1041					

Tabela VII.3: Propriedades calculadas no Aspen para o dimensionamento do reebulidor, da coluna 3 da sequência 3.

Prato	T (°C)	L (kg/h)	V (kg/h)	ρ_L (kg/m ³)	ρ_V (kg/m ³)	μ_L (Pa.s)	Q_r (kcal/h)
41	183,34	359,29	158,44	874,30	2,54	3,86E-04	-
42	183,60	200,48	158,81	874,33	2,54	3,86E-04	18076
ΔT	C_p (J/molK)	C_p (J/kg°C)	k				
40,39	240,42	2581,00	0,13814				

Anexo VIII: Viabilidade económica

Neste anexo apresentam-se algumas equações e resultados auxiliares aos cálculos para obtenção dos valores da tabela 3.25.

$$\text{Custos fixos} = C_{\text{m\~{a}o}} + C_{\text{seguros}} + C_{RT} + C_{AE} + DG_{\text{fabrico}} \quad (\text{Eq. VII.1 } ^{[26]})$$

$$\text{total de custos} = \text{Custos de arranque} + C_{\text{utilidades}} + C_{\text{manuten\~{c}o}} + \text{Custos fixos} \quad (\text{Eq. VII.2 } ^{[26]})$$

$$\text{Lucro bruto} = \text{total de custos} - \text{Custos fixos} \quad (\text{Eq. VII.3 } ^{[26]})$$

$$\text{Movimento de caixa} = \text{Lucro líquido} - \text{CFC} \quad (\text{Eq. VII.4 } ^{[26]})$$

$$\text{imposto} = 0,43 \times \text{Total sujeito a impostos (ano} = n - 1), n = 1, \dots, 5 \quad (\text{Eq. VII.5 } ^{[26]})$$

$$\text{Lucro líquido} = \text{Lucro bruto} - \text{imposto} \quad (\text{Eq. VII.6 } ^{[26]})$$

$$\text{Movimento de caixa} = \text{Lucro líquido} - \text{CFC} \quad (\text{Eq. VII.7 } ^{[26]})$$

$$\text{Factor desconto (t)} = \frac{1}{(1+t)^n}, n = 1, \dots, 5 \quad (\text{Eq. VII.8 } ^{[26]})$$

$$\text{Valor descontado} = \text{Movimento de caixa} \times \text{Factor desconto} \quad (\text{Eq. VII.9 } ^{[26]})$$

$$\text{CTI} = 481,15 + 0,10 \times 481,15 = 529,27k\text{€} \quad (\text{Eq. VII.10})$$

$$\text{cash flow} = \text{Valor descontado(ano}(n)) - \text{cash flow(ano}(n - 1)), n = 0, \dots, 5 \quad (\text{Eq. VII.11 } ^{[26]})$$

$$\text{CFC} = \frac{428,23k\text{€}}{1 - 0,01 - 0,1} = 481,15k\text{€} \quad (\text{Eq. VII.12 } ^{[25]})$$

$$C_{fabrico} = 0,2 \times 139.006 + 139.006 = 166.812 \text{ €} \quad (\text{Eq. VII.13})$$

$$\text{Custo de amortização dos edifícios} = 0,115 \times 232.733 \times 0,1 = 2.676 \text{ €} \quad (\text{Eq. VII.14})$$

Tabela VIII.1: Factores típicos de várias utilidades inerentes à determinação do CFC.

Constituintes	€
Instalação	46.547
Controlo	34.910
Tubagens	46.547
Sistemas eléctricos	23.273
Construção Civil	23.273
Terrenos	9.309
Engenharia e supervisão	11.637

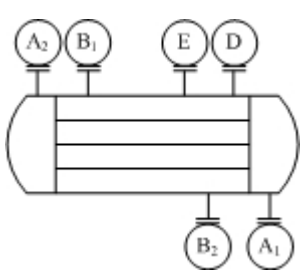
Tabela VIII.2: Factores típicos de vários itens inerentes ao CP.

Item	Valor (€)
Utilidades ($C_{utilidades}$)	39.155
Manutenção ($C_{manutenção}$)	33.681
Mão de obra ($C_{mão}$)	13.901
Seguros ($C_{seguros}$)	4.812
Rendas e taxas (C_{RT})	4.812
Amortização dos edifícios, em 10 anos	2.676
Amortização dos equipamentos (C_{AE}), em 4 anos	26.764
Laboratórios (C_{labs})	2.780
Serviços indirectos (C_{Si})	10.425
CP	139.006

Tabela VIII.3: Valores dos caudais de CHA e CHOL produzidos, preços por tonelada e receitas por ano.

Componente	Caudal (kg/h)	Preço (€/ton)	Receitas (k€ /ano)
CHA	35,85	1000	297,0
CHOL	19,11	900	141,7
		Total	438,7

Anexo IX: Características de um permutador de calor

Permutador de calor – Data Sheet		Rev.:1 Data:5.6.2009	
1	Designação	Condensador da coluna 1 da sequência 3	
2	Tipo	Carcaça e tubos	
3	Calor trocado	149 329 kJ/h	
4	Área de transferência de calor	1,37 m ²	
		Lado dos tubos	Lado da carcaça
5	Fluido	Água + Benzeno + CHA	Água refrigeração
6	Temperatura de operação à entrada à saída	87°C 72 °C	20°C 24°C
6a	Temperatura média de operação	79°C	
6b	Temperatura máxima de operação		
7	Pressão de operação à entrada à saída	bar bar	1,0 bar 1,0 bar
8	Caudal mássico	220 kg/h	
9	Calor latente de vaporização		
10	Massa específica**	835 kg/m ³	1000 kg/m ³
11	Capacidade calorífica**	2.620 kJ/(kg.°C)	4,18 kJ/(kg.°C)
12	Condutividade térmica**	0,1330 W/(°C.m)	0,602W/(°C.m)
13	Viscosidade**	0,00036 Pa.s	0,0010 Pa.s
	Número de chicanas corte		
14	Número de passagens	1	1
15	‘pitch’	1,25×D _e	
16	Coefficiente de sujidade	5 136 W/(m ² .°C)	1 797 W/(m ² .°C)
17	regime de operação	turbulento	
18	Perda de carga		
19	Coefficiente global de transferência de calor, limpo	1600 W/(m ² .°C)	
20	Coefficiente global de sujidade ^[23]	4 745 W/(m ² .°C)	
21	Coefficiente global de transferência de calor, serviço	718 W/(m ² .°C)	
22	Média logarítmica das temperaturas (corrigida)	57 °C	
23	Área transferência de calor requerida	1,21 m ²	
24	Número de tubos	4	
25	Diâmetro nominal dos tubos	φ1”	
26	diâmetro externo dos tubos espessura	33,4 mm 3,38mm	
27	comprimento linear dos tubos	3,27 m	
28	Diâmetro interno da carcaça	102,5 mm	
30	Espessura da carcaça		
31	Diâmetro externo da carcaça		
** à temperatura média de operação			
		A ₁	entrada de água de arrefecimento, φ1"
		A ₂	saída de água de arrefecimento, φ1"
		B ₁	entrada da mistura, φ1"
		B ₂	saída da mistura, φ1"
		E	vent, φ1"
		D	saída para manómetro φ1"