



FEVEREIRO 2015

MODELIZAÇÃO DINÂMICA DE PROCESSOS DE REFINAÇÃO COM RECURSO A SIMULADORES

TIAGO MIGUEL GARCIA DE ABREU CARVALHO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO
PORTO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Modelização Dinâmica de Processos de Refinação com Recurso a Simuladores

Tese de Mestrado

de

Tiago Miguel Garcia de Abreu Carvalho

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada no

Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia

Orientadores na FEUP: Professor Fernando Gomes Martins

Doutor José Carlos Magalhães Pires



Departamento de Engenharia Química

Fevereiro de 2015

Agradecimentos

É com enorme prazer e satisfação que agradeço e dedico este trabalho a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, tornaram a concretização desta tese possível.

Aos meus coordenadores, o Professor Fernando Gomes Martins e ao Doutor José Carlos Magalhães Pires, aos quais devo agradecer o apoio e disponibilidade constantes e incondicionais que demonstraram desde o início do projeto até a sua conclusão.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e ao Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia por disponibilizarem o equipamento e aplicações informáticas de forma gratuita e facilmente acessível para todos os estudantes e docentes.

Aos meus pais, Miguel e Sílvia, pelo apoio emocional e financeiro não apenas durante a realização da tese mas também durante todo o meu percurso académico que agora se conclui um muito obrigado!

Aos meus tios Ana Maria e Eugénio Branco que também se interessaram e apoiaram muito no meu percurso académico.

Obrigado

Resumo

O objetivo desta dissertação é utilizar a modelização e simulação como meios para melhor entender processos químicos e como funcionam no estado estacionário e no estado dinâmico. A modelização e simulação têm como principal vantagem o conhecimento de um processo através dos seus resultados sem ser necessário recorrer ao laboratório ou testar nos próprios equipamentos o que pode revelar-se demorado e dispendioso (Gonçalves *et al.*, 2010). Uma simulação rigorosa pode obter representações realistas de um processo para além de permitir a conceção e estudo de unidades processuais, optimização do processo assim como o seu controlo. Pode recorrer-se da simulação de processos para fazer análises de experiências que são aspetos essenciais da tecnologia química (Ingham, 2007).

Os casos de estudo aqui apresentados são modelados através do *Aspen Plus*TM, uma aplicação informática de fácil utilização que está bastante divulgada na literatura, como uma ferramenta de modelização de processos químicos.

A modelização em estado estacionário tem sido frequentemente usada, não acontecendo o mesmo no que se relaciona com modelização em estado dinâmico. Deste modo, o tema desta dissertação é atual e importante e pretende aumentar o conhecimento em termos de simulação dinâmica de processos. Os casos de estudo aqui apresentados neste documento são primeiramente modelizados e estudados em estado estacionário, e depois exportados para estado dinâmico, onde se instala e sintoniza controladores nas diversas variáveis do processo. Para as simulações em estado dinâmico é utilizado o *Aspen Dynamics*TM que também é de fácil utilização e permite analisar e estudar os efeitos de alterações nos valores estabelecidos e/ou perturbações que podem ocorrer nos processos.

Os detalhes e cuidados necessários para o desenvolvimento de modelos em estado dinâmico, como exemplos, a instalação de reguladores de pressão, bombas e/ou válvulas são essenciais para que as simulações no estado dinâmico funcionem corretamente, sendo objeto de análise detalhada ao longo deste trabalho.

Esta dissertação foca-se em processos de reação e separação que constituem a base dos processos químicos. Assim, este documento pode ser considerado um manual de referência para futuros trabalhos de modelização e simulação, com recursos a simuladores de processo em estado dinâmico.

Abstract

The main goal of this thesis is to better understand chemical processes and how they work in both steady and dynamic state using modelling and simulators. Modelling and simulation main advantage is the knowledge of a process through its results without the need of a laboratory or testing in the equipment which could become expensive and time consuming (Gonçalves *et al.*, 2010). A meticulous simulation can lead to realistic representation of a process and allows the study and design of process units, process control and optimization as well as experimental analysis that take place in chemical technology (Ingham, 007).

Every case studied and represented is modeled in Aspen Plus™, the user-friendly software tool that nowadays is quite used in literature to study all kinds of chemical processes.

Modelling and simulation in steady state is common, but the same doesn't happen concerning dynamic state. Thereby, the subject of this thesis is important and aims to increase knowledge in this area. All cases are modeled and studied first in steady state, and then exported to dynamic state where controllers are properly installed and tuned upon several process variables. In order to carry out simulations in dynamic state, Aspen Dynamics™ was used because, besides being a user-friendly software tool, it allows the analysis of loads in set points as well as disturbances that can occur in any chemical process.

The details and special specifications necessary for the development of models in dynamic state as, for example, installing pressure controllers consisting of valves or pumps are essential in order for the simulation in dynamic state to work properly but aren't required in steady state shall be the subject of thorough analysis during this thesis.

Chemical reaction and separation processes are the basis of any chemical industry. Thus, this work can be a guide book or a reference for future works involving modelling and simulation using process simulators in dynamic mode.

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Contributos do Trabalho	2
1.3	Organização da Tese.....	3
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Modelização	5
2.2	Processos de Refinação	7
2.1	Simuladores	10
3	Descrição Técnica	11
3.1	Modelização da Produção do Etileno através de um Reator Perfeitamente Agitado.....	11
3.2	Modelização Dinâmica da Produção do Etileno através de um RPA.....	13
3.3	Modelização da Separação de uma Mistura Binária	19
3.4	Modelização Dinâmica da Separação de uma Mistura Binária.....	21
3.5	Modelização de uma Coluna de Destilação Atmosférica	27
3.6	Modelização Dinâmica de uma Coluna de Destilação Atmosférica	33
4	Conclusões	41
4.1	Objetivos Realizados.....	42
4.2	Outros Trabalhos Realizados	42
4.3	Limitações e Trabalho Futuro.....	43
4.4	Apreciação final	43
Anexo 1		46
Anexo 2		51
Anexo 3		56
Anexo 4		59

Notação e Glossário

K_C	Ganho do Controlador	
T_{DM}	Temperatura operacional do destilador molecular	°C
τ_D	Tempo Derivativo do Controlador	min
τ_I	Tempo Integral do Controlador	min

Lista de Siglas

API	<i>American Petroleum Institute</i>
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>
HETP	<i>Height Equivalent to a Theoretical Plate</i>
NRTL	<i>Non-Random Two Liquid</i>
RPA	Reator Perfeitamente Agitado
SENL	Sistema de Equações Não-Linear
SIMOP	<i>Simulation for Optimization</i>
TBP	<i>True Boiling Point</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

De acordo com Jana (2011), a modelização e simulação de processos químicos são as disciplinas que desenvolvem a compreensão do comportamento de um sistema ou partes de um sistema. O autor também define modelo de processo como um conjunto de equações matemáticas que permitem prever como um processo químico vai reagir e também como se pode otimizar esse processo.

Os processos químicos consistem essencialmente num ou mais métodos de transformar ou separar compostos químicos e antes de serem aplicados industrialmente estes processos resultam de uma extensa pesquisa científica em campos como a matemática, física e química. Estes desenvolvimentos têm aplicação em engenharia, que se encarrega em transformar estas pesquisas em modelos de processos químicos que podem ser aplicados na indústria e, com o desenvolvimento da área de engenharia química, a modelização e simulação atraem a atenção de cientistas e engenheiros pois são parte fundamental na conceção e na expansão destes processos para escala real (Dobre e Marcano, 2007).

À semelhança de campos diferentes como nanotecnologias, processos químicos amigos do ambiente e mecânica de fluidos, a modelização e simulação desenvolveram-se e progrediram paralelamente com a informática e programas de computador. Estes programas foram-se desenvolvendo e inicialmente permitiam a conceção de apenas uma única unidade processual de cada vez, além de que estes processos exigiam um engenheiro para conceber as unidades e, manualmente, introduzir os resultados de uma unidade previamente utilizada para a unidade seguinte do processo (Schefflan, 2011).

A empresa *Monsanto Corporation* foi uma das primeiras empresas a desenvolver uma aplicação informática que evitava este procedimento demoroso e sujeito a erros, conseguindo ligar cada unidade processual numa rede e tratando cada uma destas unidades com modelos matemáticos robustos. Foi a partir desta aplicação informática que se criou e desenvolveu o *Aspen Plus™*, que é a ferramenta computacional utilizada nesta dissertação para se desenvolver modelos em estado estacionário. No estado dinâmico a empresa *Aspen Technologies* desenvolveu uma ferramenta adequada denominada por *Aspen Dynamics™*, que permite testar o efeito de variações em degrau, perturbações no processo químico e sintonizar controladores com base em modelos matemáticos conhecidos, como exemplos, os métodos Ziegler-Nichols e Tyreus-Luyben (Luyben, 2007).

Esta dissertação dedica-se à modelização e simulação de processos químicos isolados do contexto industrial porque, foca-se apenas numa unidade principal em cada caso de estudo. Como referido anteriormente, foi sempre utilizado o *Aspen Plus*[™] para se obter convergência no estado estacionário e, após obtida esta convergência, exportou-se os resultados para o *Aspen Dynamics*[™] que constitui o ponto forte desta tese porque explora a parte dinâmica dos processos e apresenta os resultados de alterações efetuadas nas variáveis estabelecidas no processo.

1.2 Contributos do Trabalho

A modelização dinâmica dos processos de químicos com recurso ao *Aspen Dynamics*[™] é um trabalho importante na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto na medida em que, tanto quanto se sabe, é a primeira vez que se usa esta ferramenta de simulação num trabalho no âmbito da dissertação.

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar os efeitos causados por diversas alterações em diferentes unidades de um processo químico. Os resultados obtidos neste trabalho podem suportar futuros trabalhos de simulação de processos químicos em estado estacionário e dinâmico.

A produção do etilbenzeno, a separação de uma mistura binária e uma destilação atmosférica são os três casos de estudo. O procedimento utilizado ao longo da tese em cada caso demonstra as dificuldades e cuidados a ter na modelização dinâmica destes processos, tais como especificar muito bem a pressão e quedas de pressão em peças de equipamentos seja em válvulas e colunas de destilação. O dimensionamento rigoroso do equipamento foi também focado, sendo exemplos, a especificação da geometria do reator, o espaçamento e o diâmetro dos andares das colunas.

No terceiro caso de estudo, a modelização de um processo de refinação de uma mistura de crudes baseia-se no trabalho de Luyben (2006), e apresenta o modelo da coluna de destilação atmosférica, incluindo separadores laterais e arrefecimento laterais, não incluindo a coluna de pré-fracionamento, apresentada pelo autor.

1.3 Organização da Tese

Esta dissertação divide-se em quatro capítulos. O Capítulo 1 consiste no enquadramento e introdução do projeto, assim como nos contributos do trabalho. O Capítulo 2 define em que consiste modelização em geral, modelização em estado estacionário e dinâmico para além de contextualizar os processos de refinação nesta tese e conclui com uma introdução aos simuladores de processos. O terceiro capítulo desta dissertação apresenta o procedimento e os resultados obtidos para os três casos de estudo.

A Secção 3.1 apresenta os passos necessários para se obter convergência no estado estacionário através do *Aspen Plus*TM, tal como a preparação necessária para a simulação no estado dinâmico utilizando o *Aspen Dynamics*TM. A Secção 3.2 apresenta o procedimento para instalação e sintonização de um sistema de controlo do reator e das correntes de entrada e saída assim como as alterações efetuadas nas variáveis estabelecidas e os consequentes resultados.

A Secção 3.3 retrata uma separação binária de uma mistura de benzeno e tolueno e, há semelhança da secção anterior, explica-se os passos necessários para se obter convergência no estado estacionário. A simulação no estado dinâmico da Secção 3.4, difere da Secção 3.2 na medida em que o sistema de controlo foi instalado e sintonizado por omissão pelo *Aspen Plus*TM, com parâmetros aceitáveis apoiados pela literatura (Jana, 2009).

A Secção 3.5 apresenta o modelo da separação de uma mistura de dois crudes com propriedades e composição diferentes através de uma coluna de destilação atmosférica complexa. Adaptou-se o modelo criado por Luyben (2006), mantendo inalterada a composição dos crudes mas removendo a coluna de pré-fracionamento, passando os leves a saírem também pelo topo da coluna de destilação atmosférica. Adicionaram-se quatro especificações de qualidade ASTM D86 (para a nafta, querosene, gasóleo e gasóleo pesado) e realizaram-se simulações no estado estacionário alterando estas mesmas especificações. No estado dinâmico, descrito na Secção 3.6, instalou-se controladores de qualidade ASTM D86 e efetuaram-se alterações nas variáveis definidas da qualidade, no calor do condensador e da fornalha da coluna, assim como uma diminuição da corrente de alimentação de crude.

O Capítulo 4 consiste na conclusão do trabalho. Na conclusão também se inclui as limitações desta tese, trabalhos realizados em paralelo mas que contribuíram para melhor compreensão das aplicações informáticas e trabalhos futuros a partir desta dissertação.

2 Contexto e Estado da Arte

Esta secção pretende apresentar o problema e contexto da dissertação de uma forma mais completa, focando a modelização em geral, modelização no estado estacionário e dinâmico. Durante esta secção descreve-se também os processos de refinação e contextualiza-se no problema as ferramentas de simulação.

2.1 Modelização

Hoje em dia, a modelização dos processos industriais com recurso a simuladores tornou-se cada vez mais importante e divulgado na indústria. As vantagens de uma modelização adequada trazem um amento do conhecimento sobre o processo especialmente em variáveis que não podem ser medidas diretamente ou no laboratório (Gonçalves *et al.*, 2010). A simulação permite ainda estudar as possíveis consequências de alterações no processo tais como a adição de novas unidades ou perturbações no caudal ou temperatura.

2.1.1 Modelização no Estado Estacionário

É necessária obter uma modelização no estado estacionário bem definida, detalhada e sem erros caso se pretenda estudar os efeitos de perturbações no estado dinâmico. No estado estacionário define-se as variáveis principais como por exemplo caudais, temperaturas, composições das correntes e dimensionamento do equipamento do processo.

Ao contrário do que acontece no estado dinâmico, a modelização dos processos químicos no estado estacionário está bem estudada e explorada na engenharia química (Ingham, 2007). Os processos contínuos são modelados hoje em dia através de simuladores e, no estado estacionário, é possível estudar unidades processuais individualmente ou processos completos dependendo um pouco da complexidade destes. A maior parte dos simuladores utilizam modelos sequenciais em que o diagrama de processo é dividido em pequenas unidades e cada uma destas unidades é calculada separadamente até que a simulação convirja. A outra maneira de se obter convergência, é através de uma aproximação orientada por equações, onde o diagrama do processo é tratado como um grande sistema de equações que são resolvidas simultaneamente (Dobre e Marcano, 2007).

Cada simulador consiste em modelos constituídos por equações das unidades processuais, pacotes termodinâmicos e base de dados com as propriedades físicas e químicas dos diferentes componentes. Como cada modelo tem compostos químicos diferentes, é necessário escolher apropriadamente o pacote termodinâmico de acordo com a composição da mistura, as suas propriedades e o intervalo de pressão e temperatura (Carlson, 1996).

No presente trabalho, desenvolveram-se três modelos diferentes. O primeiro caso de estudo é um reator perfeitamente agitado (RPA ou em inglês *Continuous Stirred Tank Reactor*) utilizado na reação exotérmica de formação do etilbenzeno (e dietilbenzeno como produto secundário) a partir de benzeno e etileno (Luyben, 2007). O segundo caso de estudo consistiu no desenvolvimento de um modelo de uma coluna de destilação para a separação da mistura benzeno/tolueno.

O terceiro caso de estudo consiste numa coluna de destilação atmosférica alimentada por uma mistura de dois petróleos brutos (designados por crudes) com graus *API*, curva *TBP* e fração de leves diferentes. Através desta coluna, obtém-se no topo a separação dos compostos leves e, por ordem crescente de pontos de ebulição, nafta pesada, querosene, gasóleo, gasóleo pesado e ainda algum resíduo (Luyben, 2006).

2.1.2 Modelização no Estado Dinâmico

As simulações em estado dinâmico são processos complexos baseados em sistemas de equações diferenciais ordinárias e algébricas, o que torna a computação destes processos demorada e extensa. Simuladores no estado dinâmico são utilizados para desenvolvimento de estratégias de controlo, otimização do processo, estudo da sua confiabilidade/segurança e principalmente as consequências de alterações nas variáveis do processo (Dobre e Marciano, 2007).

Quando se atinge convergência no estado estacionário e se pretende fazer a exportação para o estado dinâmico torna-se necessário fazer algumas alterações no diagrama de processo. Ao contrário do estado estacionário, todo o equipamento deve estar dimensionado com maior detalhe e as unidades de controlo como válvulas ou bombas têm de ser colocadas ainda antes da exportação. No presente trabalho, o simulador dinâmico é o *Aspen Plus Dynamics™* e neste caso é preciso escolher entre simulação com modelo de caudal (*flow-driven*) ou o mais rigoroso modelo de pressão (*pressure-driven*) que permite, por exemplo, o controlo de caudais e níveis de líquido através da manipulação da posição das válvulas ou bombas (Jana, 2009).

No estudo do reator perfeitamente agitado, deve-se indicar o modo de transferência de calor e definir diâmetro ou altura com base no volume do reator (Luyben, 2007). A coluna de separação da mistura binária benzeno/tolueno é ligeiramente mais complexa na medida em que é necessário dimensionar a base da coluna e os pratos da coluna. A aplicação informática *Aspen Plus™* consegue calcular uma estimativa do diâmetro e espaçamento dos andares através da janela *Tray Sizing* (ou dimensionamento de andares).

O processo de dimensionamento da coluna de destilação atmosférica é semelhante ao da separação benzeno/tolueno, na medida em que se trata de uma coluna de destilação, mas neste caso é necessário dimensionar separadores laterais (em inglês *strippers*) e arrefecedores laterais (em inglês *pumparounds*). Por fim, é necessário referir que nos três casos de estudo, se houverem correntes de saída apenas na fase líquida, vapor ou ainda líquido/vapor é absolutamente necessário mudar nas especificações das válvulas/bombas das correntes para as fases válidas em questão (Luyben, 2006).

2.2 Processos de Refinação

Tal como noutros processos químicos, a refinação de crudes conheceu a sua grande expansão durante a segunda metade do século XIX nos Estados Unidos da América durante a Revolução Industrial (1820-1870). Desde 1859, ano em que Edwin Drake criou a primeira refinaria em Titusville (McKain, 1994), os processos de refinação sofreram várias alterações e restrições legais. No início, o principal produto da refinação era a querosene, utilizado como óleo de queimar mas não era muito valorizado comercialmente por conter demasiada gasolina que causava mau cheiro. A partir de 1900, a gasolina começou a ser o produto mais valioso da refinação e a procura era tão elevada que novos poços de petróleo tiveram que ser encontrados. Em 1920, notou-se um aumento no mercado no uso do gasóleo para a geração de energia que se mantém até aos dias de hoje (Gary, 1984).

Os processos de refinação convertem, através de várias etapas, o crude em produtos úteis como a nafta, gasolina, gasóleos, base para asfalto, óleos de aquecimento, querosene e gás de petróleo liquefeito (Leffler, 1985). As refinarias, onde ocorrem estes processos, são grandes complexos industriais, com extensos sistemas de tubagens, que transportam os fluídos entre as diversas unidades processuais. Os processos de refinação são muito semelhantes aos outros processos químicos na medida em incorporam colunas de destilação, reatores, permutadores de calor, válvulas e bombas.

O crude e os seus derivados são compostos orgânicos complexos e cada crude tem propriedades químicas e moleculares únicas que os distinguem. Os resultados dos diversos testes fornecem informações essenciais se um crude é compatível para ser tratado numa determinada refinaria ou se o crude irá causar problemas de qualidade, produção ou ambientais (Jukić, 2013). No presente trabalho foram considerados na curva de gravidade API, na curva *TBP* e fração de leves as informações de crudes utilizadas por Luyben (2006).

2.2.1 Gravidade API

O método mais comum para se obter a densidade de um crude é através da sua *API Gravity* (*American Petroleum Institute*). Também denominada por grau *API* ($^{\circ}API$), está diretamente relacionada com a densidade relativa do crude. O grau *API*, por sua vez, pode ser utilizado para calcular outros parâmetros tais como o conteúdo residual, conteúdo de enxofre e viscosidade (Morales-Bautista *et al*, 2013). A Equação 1 relaciona a gravidade API com a densidade relativa ρ .

$$\text{Gravidade API} = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad \text{ou} \quad \rho = \frac{141,5}{API + 131,5} \quad (1)$$

A densidade relativa ou grau *API* é medida através de hidrómetros (D287) ou picnómetros (D941 e D1217). Caso se tratem de crudes viscosos ou betumes semi-sólidos, um picnómetro (D70) ou frasco de pesagem podem ser utilizados e ainda, caso se tratem de petróleos com elementos sólidos, uma balança analítica (D71) equipada com um vidro de relógio (Nelson, 1958).

2.2.2 Curva de Destilação Verdadeira

O crude é avaliado principalmente pela sua curva de destilação verdadeira (*True Boiling Point*, *TBP*) que permite investigar os produtos que serão obtidos nas refinarias, assim como estabelecer estratégias para otimizar o processo. A determinação da *TBP* está bem definida até aos 565 °C pelo método ASTM, no entanto, para temperaturas mais altas, ainda não existem modelos adequados (Winter *et al.*, 2005). O exemplo da Figura 2 representa a média de várias curvas de destilação em função da percentagem de destilado (Nelson, 1958).

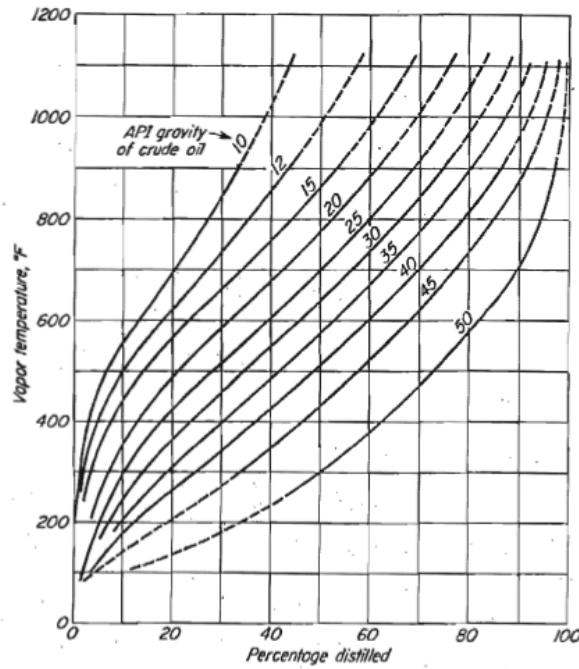


Figura 1. Curvas TBP para diversos tipos de crudes.

Apesar de ser uma das informações importantes sobre o crude para a modelização da coluna de destilação, as análises TBP são caras e demorosas, podendo demorar até 48 horas (Nedelchev *et al.*, 2011). Existem vários modelos para se calcular a curva TBP, como a correlação de Riazi que relaciona a distribuição dos pontos de ebulição dos crudes com as frações de crude (Riazi, 1997), ou ainda um modelo mais simples como a correlação FRAMOL (Batistella *et al.*, 2005) que varia apenas com a temperatura operacional do destilador T_{DM} (2).

$$TBP = 456,4 + 0,1677 \times T_{DM} + 1,64 \times 10^{-4} \times T_{DM}^2 + 4,13 \times 10^{-6} \times T_{DM}^3 \quad (2)$$

2.2.3 Fração Líquida de Compostos Leves

No presente trabalho, produtos leves como o metano, etano, propano, isobutano, n-butano, 2-metilbutano e o n-pentano serão tidos em consideração, na medida em que farão parte da caracterização dos petróleos.

2.3 Simuladores de Processos

Ao longo desta tese, a aplicação informática *Aspen Plus™* é utilizada para modelizar os processos químicos em estado estacionário. Tal como o *Monsanto Corporation's Flowtran* desenvolvido em 1974, o *Aspen Plus™* baseia-se num modelo que une as unidades processuais através de métodos matemáticos robustos e as equações de cada uma destas unidades são resolvidas simultaneamente até se obter convergência. Este tipo de simulador é denominado de simulador sequencial modular e foi bastante desenvolvido ao longo das décadas e hoje em dia é capaz de realizar funcionalidades complexas tais como o projeto detalhado de um permutador de calor, simulações no estado dinâmico, modelos de processos por partidas e ainda, talvez mais importante, fazer análises de sensibilidade e de especificação de determinadas variáveis, manipulando outras (Schefflan, 2011).

O objetivo principal é estudar o estado dinâmico e para tal é necessária a aplicação informática *Aspen Plus Dynamics™*. Integrada com o *Aspen Plus™*, esta ferramenta é utilizada para controlo de processos e é capaz de inicializar uma simulação com base nos resultados do estado estacionário. Uma das vantagens deste simulador é que, caso seja desejado, quando se exporta do estado estacionário para o estado dinâmico alguns controladores já se encontram colocados e sintonizados por omissão, nomeadamente sobre a temperatura, pressão ou nível de líquido onde for apropriado (Jana, 2009). O utilizador pode, exceto no caso da unidade de destilação atmosférica, remover estes controladores ainda no *Aspen Plus™* se os considerar inconvenientes.

Uma alternativa viável ao *Aspen Plus™* é o *CHEMCAD™* também capaz de otimização de processos, dimensionamento de equipamentos, simulações dinâmicas, controlo de processos e reacções por partidas. Tal como o *Aspen Plus™*, o *CHEMCAD™* é um simulador sequencial modular que resolve as equações das unidades processuais.

Por fim, um simulador não comercial desenvolvido na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto pelo Professor Romualdo Salcedo, o SIMOP é uma ferramenta que visa a otimização de processos com base num sistema de equações não-linear (SENL). Este simulador utiliza métodos numéricos para a resolução das SENL assim como dois otimizadores estocásticos de procura global, um baseado em procura aleatória adaptativa, MSGA, e outro no simplex não linear com recozimento simulado, MSIMPISA (Salcedo, 2013).

3 Descrição Técnica

Durante este capítulo da dissertação, que se encontra dividido em três secções, descreve-se e explica-se o procedimento utilizado nos casos de estudo assim como os valores das variáveis e constantes. Nos três casos inicia-se com uma modelização no estado estacionário do processo químico até se atingir convergência e de seguida exporta-se para o estado dinâmico no *Aspen Plus Dynamics™*.

3.1 Modelização da Produção do Etilbenzeno através de um Reator Perfeitamente Agitado

O primeiro caso de estudo de simulação é a reacção do benzeno com o etileno num reator perfeitamente agitado para produzir etilbenzeno. Os valores das cinéticas assim como caudais, temperaturas e dimensões do reator foram previamente apresentados por Luyben (2007). Uma reacção secundária produz dietilbenzeno através da combinação do etilbenzeno com o etileno mas, uma terceira reacção, elimina o dietilbenzeno fazendo reagir este composto com o benzeno, formando etilbenzeno.



As reacções ocorrem no estado líquido e assume-se que são irreversíveis. A partir deste ponto inicializou-se a simulação começando por escolher o formato adequado no *Aspen Plus™*, que neste caso é processos químicos com unidades métricas (*Chemical Processes with Metric Units*). De seguida, escolheu-se o pacote termodinâmico indicado para este problema que, como lida com hidrocarbonetos, torna-se mais indicado o método Chao-Seader (Carlson, 1996). Antes de se construir o diagrama do processo, é ainda necessário especificar os componentes das reacções que são o benzeno (C_6H_6), etileno (C_2H_4), etilbenzeno (C_8H_{10}) e o dietilbenzeno ($C_{10}H_{14}$).

O passo seguinte foi construir o diagrama de processo seleccionando o bloco *RCSTR* na secção dos reatores e as válvulas de controlo de caudal tanto para as correntes de entrada como para a corrente de saída na secção de modificadores de pressão (em inglês *Pressure Changers*). Por fim, uniu-se os blocos através de correntes materiais (*material streams*) para o diagrama do processo ficar completo.

De seguida, atribuíram-se valores de temperatura e pressão para as duas correntes de entrada no reator sendo que a primeira contém etileno puro a 25 °C, a pressão de 15 atm e com um caudal molar de 720 kmol/h. A corrente de benzeno entra também a 25 °C e 15 atm a um caudal molar de 1440 kmol/h. Relativamente às correntes, especificaram-se as válvulas de controlo em que nas válvulas de entrada foi indicada uma pressão de saída de 10 atm e na válvula de saída do reator foi estabelecida uma queda de pressão de 3 atm.

O último passo, antes de se obter os resultados da simulação, foi estabelecer as condições de operação do reator, dimensões e reações químicas que, neste caso, ocorrem todas em estado líquido. O reator opera a 157 °C, a 10 atm e tem um volume de 100 m³ (Luyben, 2007). A introdução das cinéticas das reações e os próprios valores destas é talvez o passo mais importante da simulação e aquele que, caso seja feito incorretamente, causa mais erros, tanto no estado estacionário como no estado dinâmico (Babu e Londhe, 2014).

$$r_1 = (1,53 \times 10^6)(C_{C_2H_4})(C_{C_6H_6})(e^{-\frac{71,2 \times 10^6}{RT}}) \quad (3)$$

$$r_2 = (2,78 \times 10^4)(C_{C_2H_4})(C_{C_8H_{10}})(e^{-\frac{83,7 \times 10^6}{RT}}) \quad (4)$$

$$r_3 = 0,417(C_{C_{10}H_{14}})(C_{C_6H_6})(e^{-\frac{62,8 \times 10^6}{RT}}) \quad (5)$$

Mais uma vez, as reações são estudadas por Luyben (2007) nas quais r_i está em kmol/(s*m³), as concentrações em kmol/m³, as energias de ativação em J/kmol e as temperaturas em graus Kelvin. As reações são especificadas no menu *Setup* e depois selecionando *Reactions* e novamente *Reactions*. Criou-se um conjunto de reações R-1 em modo *Power-Law* no *Aspen Plus™*, e colocaram-se as três reacções que ocorrem no reator assim como a estequiometria adequada para cada componente e a ordem de cada reacção.

Os resultados da simulação em estado estacionário indicam um tempo de residência de 0,55 h e um caudal total de saída de 1465 kmol/h a 157 °C (temperatura no reator) dos quais 694 kmol/h são etilbenzeno e, a partir deste valor, calculou-se a conversão do etileno que é de 96,5% tal como obtido por Luyben (2007). A temperatura de saída do reator é demasiado elevada, porque a reacção química é exotérmica o que tornaria necessário unidades de arrefecimento não consideradas neste caso de estudo, como um fluido de arrefecimento e um ou vários permutadores de calor para aproveitamento energético.

3.2 Modelização Dinâmica da Produção do Etilbenzeno através de um RPA

Antes de se inicializar o estudo da produção do etileno no estado dinâmico foi necessário, tal como referido anteriormente, adicionar informação e alterar algumas especificações do equipamento. A primeira alteração realizada foi modificar as fases válidas ou permitidas (*valid phases*) das válvulas tanto de entrada como de saída para apenas fase líquida porque, caso não se modifique esta especificação, como a simulação do *Aspen Dynamics™* se baseia nas quedas de pressão para regular caudais, ocorrerão erros de exportação e inicialização.

Após este passo escolheu-se o modo de transferência de calor que neste caso foi apenas estudado o modo de calor constante (*constant duty*), no qual a taxa de transferência de calor é a variável manipulada. Esta é a mais simples de todas as alternativas mas também a menos realista porque não há consideração pela área de transferência de calor disponível nem pela temperatura do dissipador de calor. Considerou-se uma razão do dobro entre a altura do reator e o diâmetro o que, a partir do volume, tirou-se uma altura de 8 m e um diâmetro de 4 m (Anne e Bommineni, 2012). No sentido de adquirir conhecimento na introdução de controladores no modelo dinâmico, antes da exportação eliminaram-se os controladores de temperatura e pressão ativos por omissão. Esta tarefa realiza-se acedendo à janela *Controllers* na opção *Dynamics*.

Após exportação em modo de pressão (*P Driven Simulation*) procedeu-se à instalação e sintonização de controladores. Foram instalados quatro controladores no diagrama de processo sendo que o primeiro a ser sintonizado foi o controlador de nível de líquido do reator que manipula a posição da válvula de saída. Foi definido tanto por Luyben (2007) como por Anne e Bommineni (2012) que o controlador deve ser apenas proporcional. O ganho deste controlador é de 10, o tempo integral deve ser bastante elevado para que o seu inverso seja próximo de zero e, nesta simulação, foi utilizado o valor sugerido por Luyben (2007) de 9999 min. O tempo derivativo é de 0 min e ação direta, pois caso o nível de líquido aumente a válvula tem de abrir para aumentar o caudal de saída.

De seguida sintonizou-se o controlador mais importante do processo que controla a temperatura do reator manipulando a taxa de transferência de calor. Como a medição de temperatura tem atrasos e alterações nesta variável não são atingidas instantaneamente (Seborg, 2003) considerou-se um tempo morto de 1 min antes do controlador. Novamente, os trabalhos desenvolvidos por Anne e Bommineni (2012) dizem que o melhor método para determinar os parâmetros adequados a uma alteração ou perturbação é o Ziegler-Nichols do tipo proporcional e integral. No *Aspen Dynamics™*, durante a sintonização, o controlador está no modo manual e causa oscilações na variável de saída até determinar o ganho limite. Com

base neste valor, os restantes parâmetros são obtidos consoante o método seleccionado assim como a ação, que neste caso é inversa, pois caso a temperatura do reator aumente a taxa de transferência de calor deve diminuir.

Os restantes controladores regulam a corrente de entrada de benzeno (1440 kmol/h) e a corrente de entrada de etileno (720 kmol/h). Como neste caso pretende-se manipular a posição da válvula para controlar o caudal não foi necessário sintonização por nenhum método específico e assumiram-se nos dois casos o mesmo ganho e tempo integral (Jana, 2009). Para o sistema de controladores do processo ficar completo, adicionou-se um bloco de razão (bloco *Multiply*) de modo a que a entrada de benzeno seja sempre o dobro da entrada de etileno e alterou-se o controlador de benzeno para modo cascata. Em modo cascata não é possível efetuar alterações em qualquer variável, porque o *Aspen Dynamics™* bloqueia as variáveis estabelecidas uma vez seleccionado este modo.

Tabela 1 - Parâmetros para os diferentes controladores do reator.

Controlador	Valor estabelecido	K_C	τ_I (min)	Ação
Nível de Líquido no Reator (m)	5,2	10	9999	Direta
Temperatura do Reator (°C)	157	1,73	4,0	Inversa
Caudal de Etileno (kmol/h)	720	0,50	0,30	Inversa
Caudal de Benzeno (kmol/h)	1440	0,50	0,30	Inversa

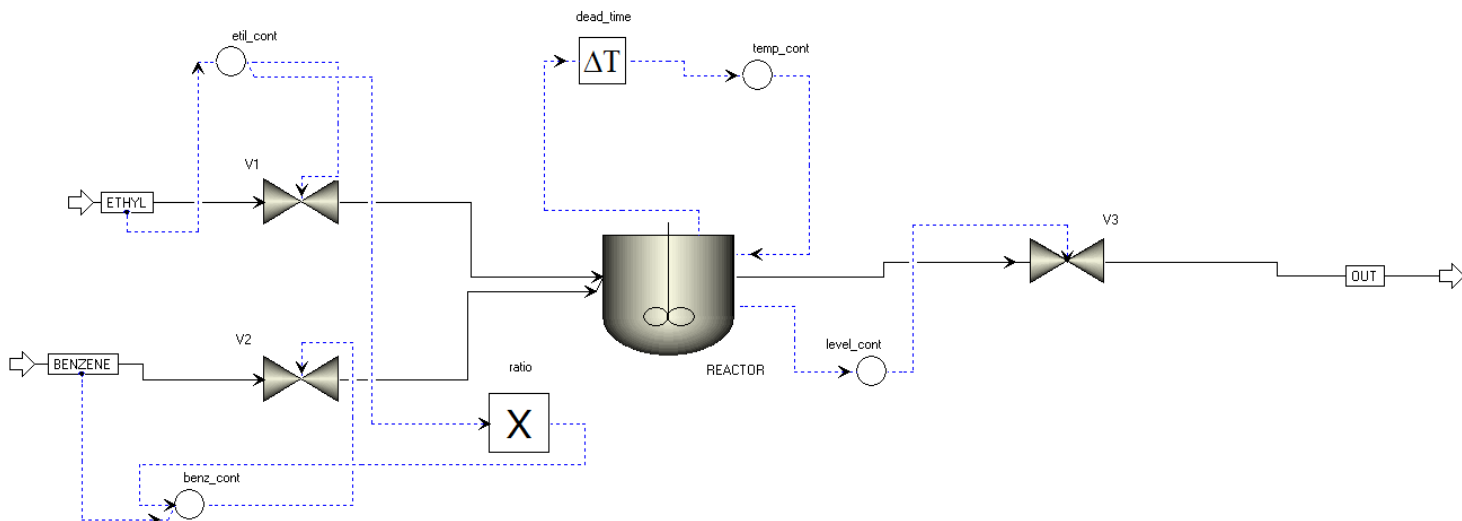


Figura 2. Modelo do reator perfeitamente agitado no estado dinâmico.

Estando o diagrama de processo completo (Figura 2) com os controladores sintonizados testaram-se os efeitos de diversas alterações em degrau. Realizaram-se perturbações de +20 % e -20 % no valor estabelecido da temperatura e nível de líquido do reator tal como no caudal de etileno para testar a estabilidade e rapidez de resposta dos controladores utilizados. Só não foi possível alterar o valor estabelecido para o controlador da corrente de benzeno porque este encontra-se manipulado pelo controlador de etileno.

As primeiras alterações efetuadas foram no valor estabelecido da temperatura do reator aumentando-se em degrau de 157 °C para 188 °C e, após reiniciar a simulação, reduzindo de 157 °C para 125 °C. O aumento repentino para 188 °C demora cerca de 27 min a estabilizar neste valor, sem oscilações, e nota-se um aumento do calor de aquecimento assim como da corrente de etilbenzeno que, proporcionalmente ao consumo de benzeno, aumenta para 711 kmol/h com uma diminuição quase insignificante na produção do indesejado dietilbenzeno.

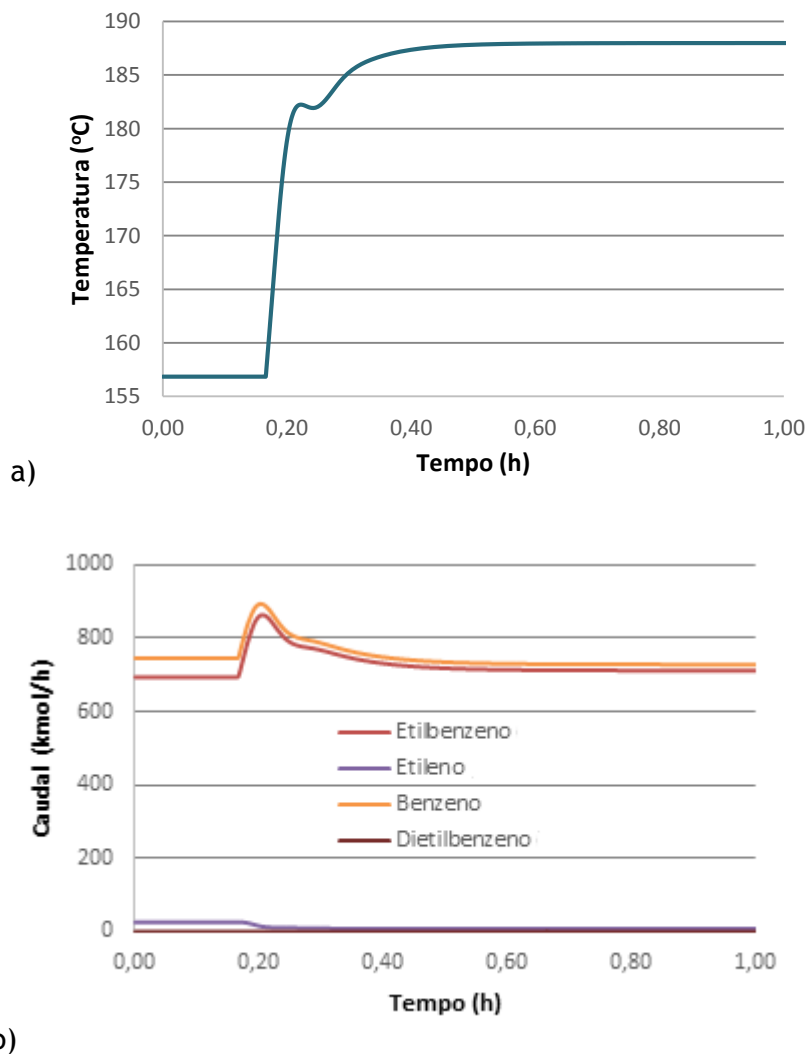


Figura 3. a) Aumento em degrau da temperatura. b) Efeito nas correntes de entrada e saída.

A diminuição para 125 °C não é permitida pelos limites da variável estabelecida mas, em vez disso, diminui-se para 145 °C e observou-se que o sistema responde com oscilações na temperatura e calor de aquecimento conseguindo estabilizar ao fim de 15,6 min. Observa-se também um efeito inverso ao aumento da temperatura no calor de aquecimento com a estabilização do caudal molar de etilbenzeno nos 678 kmol/h proporcionalmente ao consumo de benzeno com efeitos quase nulos na corrente de dietilbenzeno e etileno.

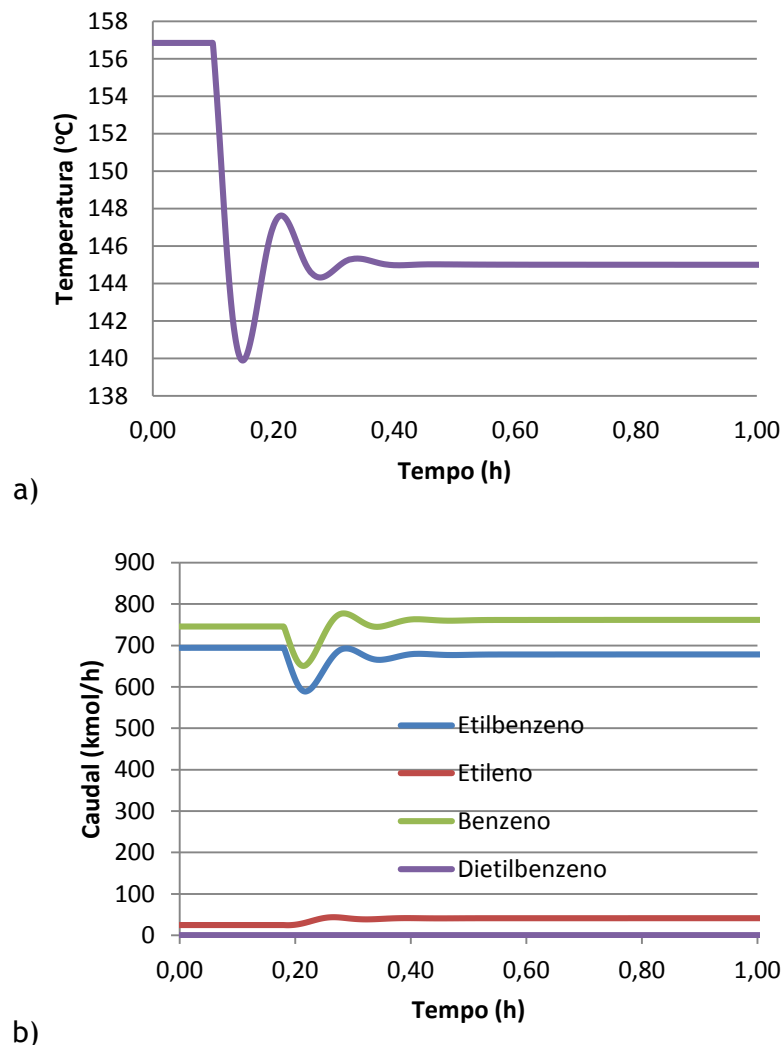


Figura 4. a) Diminuição em degrau da temperatura. b) Efeito nas correntes de entrada e saída.

De seguida testou-se o controlador do nível de líquido modificando o valor estabelecido de 5,2 m para 6,2 m. Esta mudança demorou apenas 12 min a estabilizar verificando-se oscilações no calor de aquecimento seguido de uma ligeira diminuição e, mais importante, nota-se que as correntes de benzeno e etilbenzeno decrescem para perto de zero voltando subir até atingir um valor constante igual ao inicial. As correntes de etileno e dietilbenzeno mantêm-se constantes.

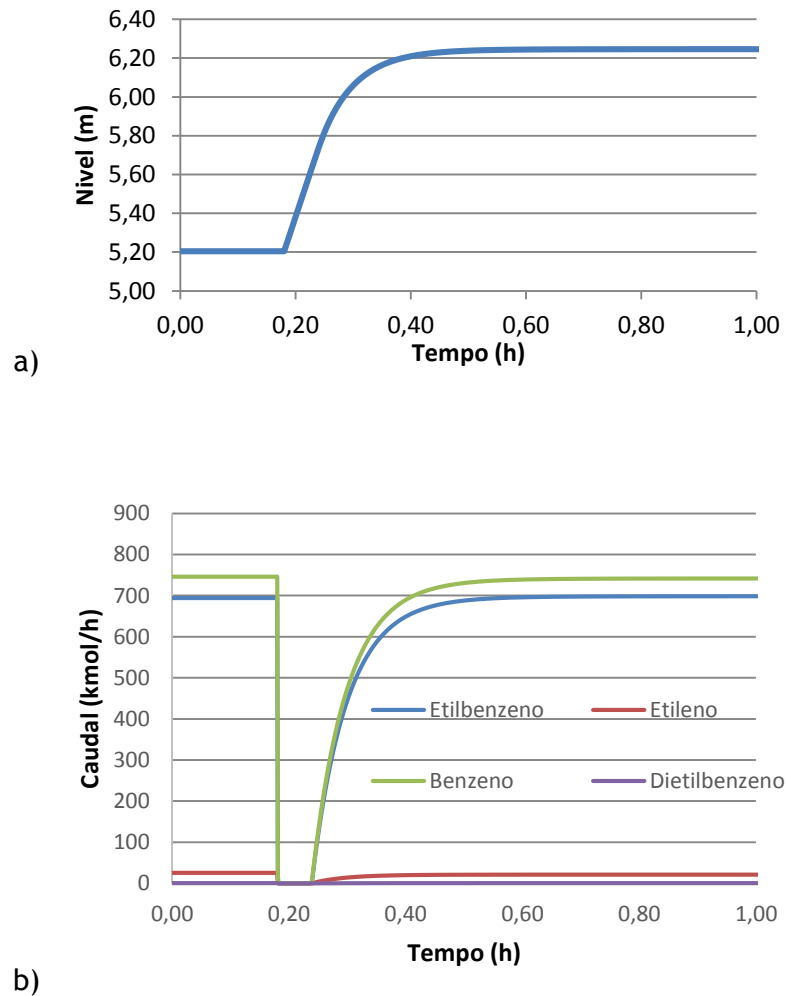
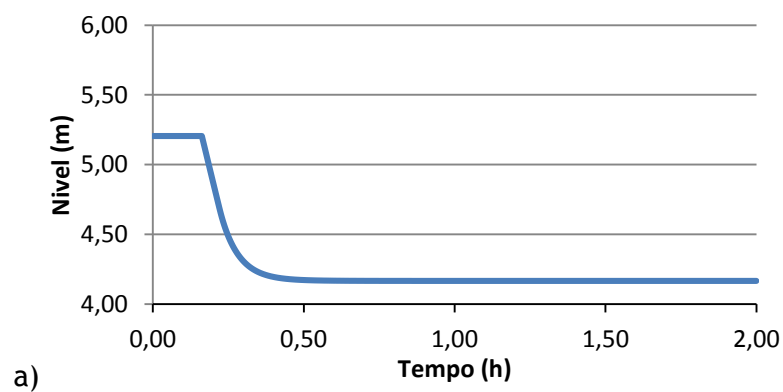


Figura 5. a) Aumento em degrau do nível de líquido no controlador. b) Efeito nas correntes de entrada e saída.

A alteração súbita do nível de líquido para 4,1 m estabiliza também ao fim de aproximadamente 12 min, verificando-se novamente oscilações no calor de aquecimento seguido de um ligeiro aumento. Na semelhança do caso anterior, a inexistência de dinâmica na válvula causa um aumento brusco nas correntes de benzeno e etilbenzeno para depois estabilizar no valor inicial.



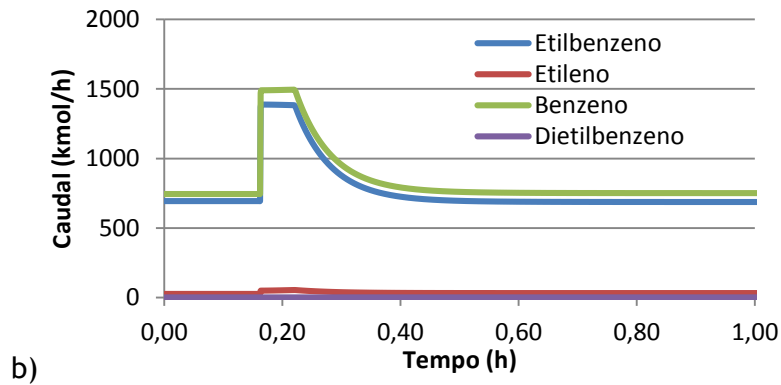


Figura 6.a) Diminuição súbita do nível de líquido no controlador. **b)** Efeito nas correntes de entrada e saída.

O último teste no estudo da modelização dinâmica de um RPA é o aumento e diminuição da corrente de entrada de etileno para saber se o sistema tem oscilações e principalmente demonstrar o efeito cascata dos controladores no *Aspen Dynamics™*. Começando pelo aumento de 720 kmol/h para 800 kmol/h tem-se oscilação no calor de aquecimento do reator e um leve aumento do nível de líquido no reator apesar da pressão e temperatura se manterem constantes. O caudal molar de benzeno estabilizou nos 1600 kmol/h mantendo a razão do dobro especificada (Figura 7). O caudal de etilbenzeno também aumentou de 694 kmol/h para 769 kmol/h devido ao aumento do reagente limitante, o etileno.

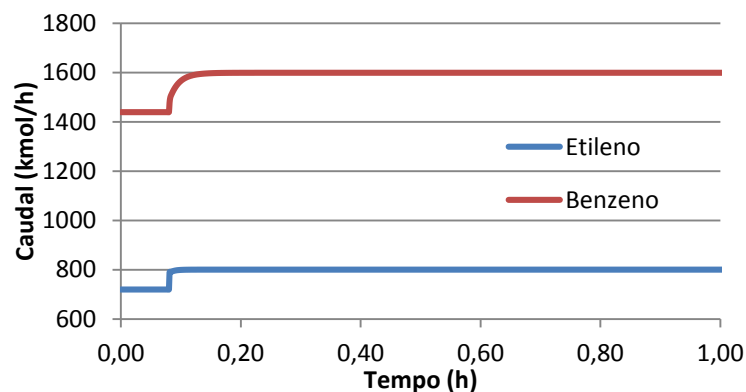


Figura 7. Perturbação no caudal de etileno e consequente resposta no caudal de benzeno.

Reiniciando a simulação para o valor estabelecido de 720 kmol/h testou-se, de seguida, a diminuição para 600 kmol/h apresentada na Figura 8. Verificam-se oscilações no calor de aquecimento (Figura 31 do Anexo 1).

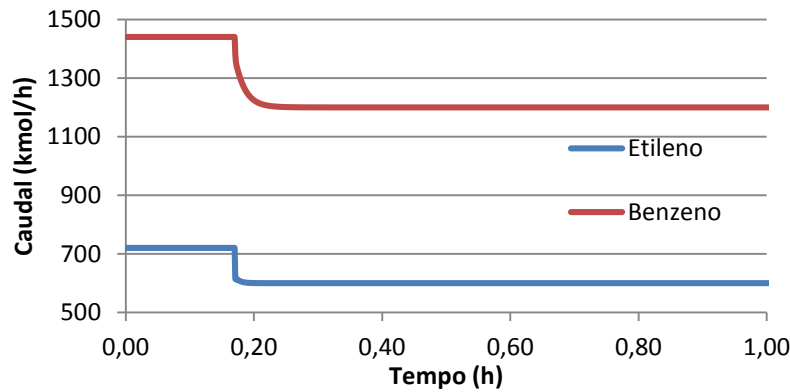


Figura 8. Perturbação no caudal de etileno e consequente efeito cascata.

O sistema de controlo do reator de produção de etileno funciona sem grandes oscilações e todos os valores estabilizam rapidamente. O sistema em cascata que manipula o caudal de benzeno também funciona sem qualquer problema. Os gráficos complementares assim como as imagens descritivas dos controladores encontram-se no Anexo 1.

3.3 Modelização da Separação de uma Mistura Binária

O segundo caso de estudo nesta dissertação é a separação de uma mistura binária de benzeno e tolueno através de uma coluna de destilação. Com o *Aspen Plus*TM, escolheu-se novamente o formato processos químicos com unidades métricas e o pacote termodinâmico selecionado o NRTL, que se adequa ao processo. De seguida, adicionou-se os componentes químicos sendo estes o benzeno (C_6H_6) e o tolueno (C_7H_8).

Construiu-se o diagrama de processo, sendo que o primeiro bloco colocado é a coluna de destilação que no *Aspen Plus*TM corresponde ao bloco RADFRAC e as restantes unidades são válvulas à entrada e saída da coluna. A coluna de destilação tem 20 andares, condensador total, um reebulidor tipo *Kettle*. A coluna opera com uma razão de refluxo de 2 e com uma razão de 0,5 entre o caudal de destilado e alimentação (base molar nos dois casos). A corrente de alimentação entra através no andar 10 e, como se irá trabalhar numa simulação dinâmica com modelo de pressão, para além da pressão do condensador (2 atm), especificou-se uma variação de pressão de 0,1 atm por andar.

A corrente de alimentação encontra-se a 25 °C, a 5 atm antes da válvula e tem um caudal de 256 kmol/h de benzeno e 217 kmol/h de tolueno (o que equivale a 20 t/h de cada composto). A válvula que regula a corrente de entrada permite uma pressão de saída de 3 atm e as válvulas que regulam as correntes de topo e base permitem, cada, uma pressão de saída de 1 atm. O diagrama de processo está completo e iniciou-se a simulação em estado estacionário.

A separação é quase completa na medida em que se obtém uma corrente de topo com 235 kmol/h de apenas benzeno, que corresponde a uma fração molar de 0,99 sem se detectarem azeótropos (figuras do Anexo 2). A corrente de base tem uma corrente de 216 kmol/h de tolueno (fração molar de 0,91 deste componente) e uma corrente de 21 kmol/h de benzeno. O calor do condensador é de 21,0 GJ/h, à temperatura de 105 °C com uma corrente de destilado de 237 kmol/h. Já o reebulidor opera a 162 °C, com um calor de 29,9 GJ/h e uma corrente de base de 237 kmol/h.

Como a simulação no estado estacionário ocorreu sem erros e com resultados satisfatórios procedeu-se à preparação para o estado dinâmico. Na coluna de destilação foi necessário determinar as dimensões e a geometria do tanque de refluxo (em inglês *reflux drum*), da base da coluna assim como o diâmetro e espaçamento de cada andar de equilíbrio na parte dos hidráulicos. Atribuiu-se um acumulador de topo do tipo horizontal com geometria elíptica, comprimento de 4 m e um diâmetro de 2 m Luyben (2004).

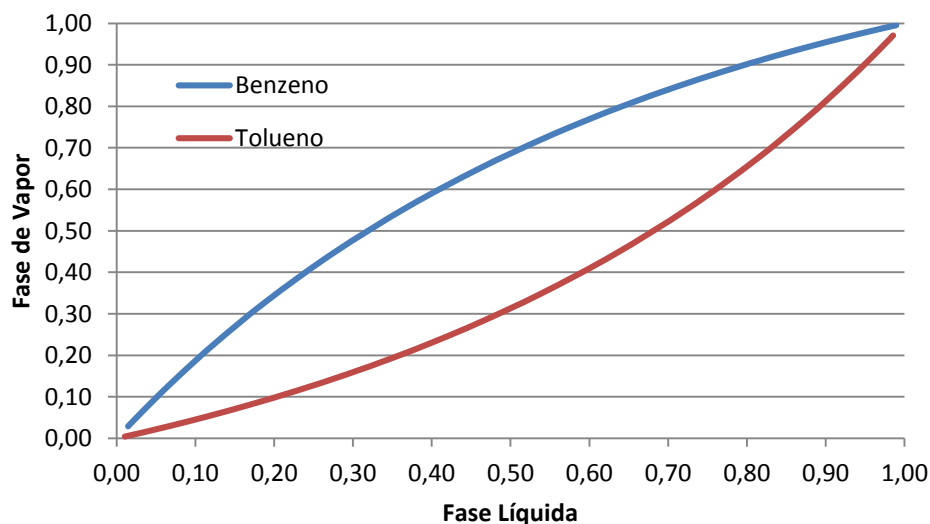


Figura 9. Diagrama de equilíbrio vapor/líquido da mistura binária benzeno e tolueno.

A base da coluna tem um comprimento de 4 m. Na parte dos cálculos hidráulicos selecionou-se o método de prato simples (em inglês *simple tray*) e assumiu-se uma coluna de diâmetro constante na qual do andar 2 ao andar 19 o diâmetro é de 2 m e o espaçamento de 0,61 m (Couper, 2005). Nas válvulas de controlo de topo e base mudaram-se as fases admitidas para apenas líquido tal como se fez no caso do reator.

Relativamente aos controladores o *Aspen Plus™* coloca por omissão e já sintonizados, um controlador para a pressão do andar de topo manipulando o calor do condensador, um controlador do nível de líquido no acumulador de topo, manipulando a válvula de saída de topo e um controlador para o fundo da coluna, manipulando a válvula de saída da base da coluna (Jana, 2009). A coluna de destilação encontra-se pronta para a exportação para o *Aspen Dynamics™*.

3.4 Modelização Dinâmica da Separação de uma Mistura Binária

Os controladores introduzidos por omissão durante a simulação no *Aspen Plus™* foram mantidos e os seus parâmetros inalterados durante a simulação dinâmica. Para além destes controladores, colocados por omissão, foi ainda adicionado um controlador para a fração molar de benzeno na corrente de topo, manipulando a razão de refluxo sintonizado manualmente com base na literatura (Jana, 2009). Os estudos realizados por Luyben (2006) e por Kaushik (2011) demonstram que o método conservador de Tyreus-Luyben adequa-se melhor à sintonização do controlador da composição da corrente de topo. Ao contrário do que é defendido por Luyben (2006) e Jana (2009), não se introduziu um controlador para a corrente de alimentação da coluna, porque a válvula de entrada regula a corrente e a pressão de entrada, o que anula quaisquer perturbações na corrente de alimentação antes da válvula. Todos os controladores utilizados encontram-se em modo proporcional e integral e os parâmetros estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros do sistema de controlo da destilação binária.

Controlador	Valor Estabelecido	K_C	τ_I (min)	Ação
Nível de Líquido no Condensador (m)	1,0	10	60	Direta
Nível de Líquido na Base da Coluna (m)	2,5	10	60	Direta
Pressão no Condensador (bar)	2,03	20	12	Inversa
Fração Molar de Benzeno no Topo	0,99	5,0	5,0	Inversa

Com os controladores devidamente colocados e sintonizados procedeu-se às alterações nos valores estabelecidos da composição molar de benzeno na corrente de topo, na pressão do condensador. Estas alterações visam testar se os controladores respondem com ou sem oscilações e qual o efeito destas alterações na pureza da corrente de topo.

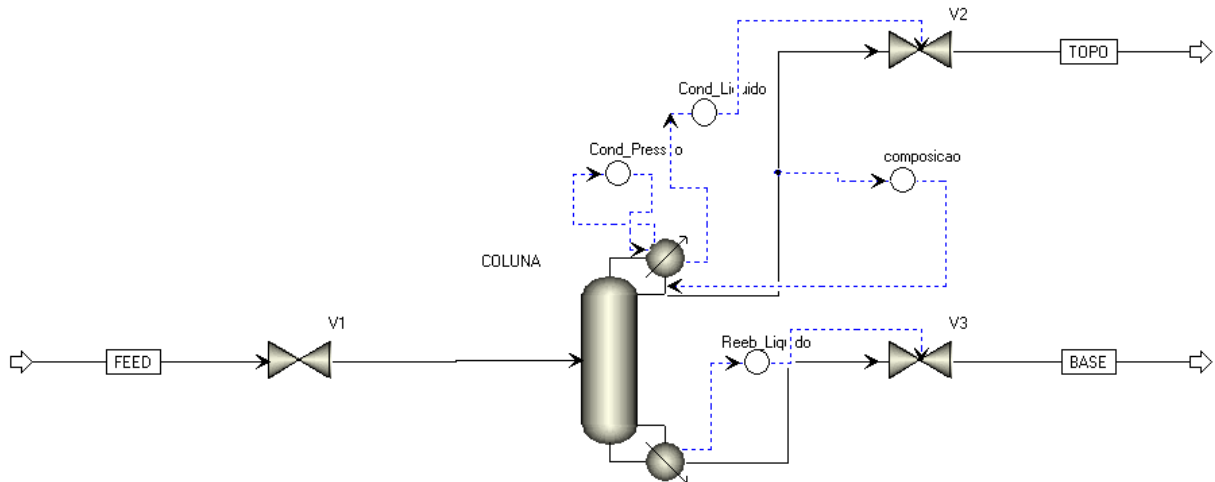
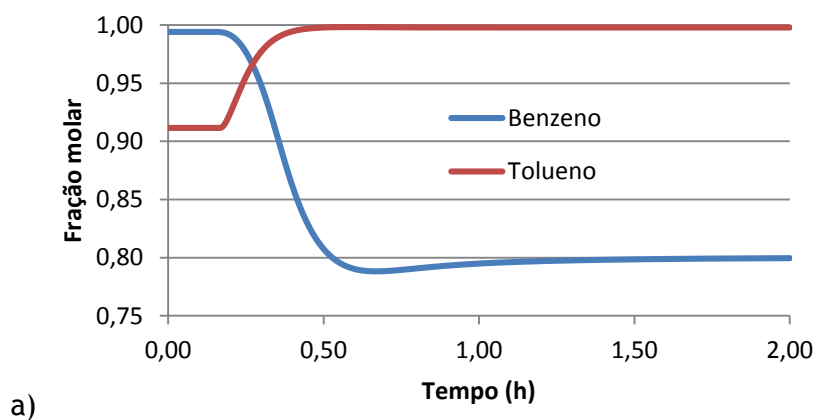


Figura 10. Modelo da destilação binária com sistema de controlo no estado dinâmico.

A primeira alteração efetuada foi a diminuição em 20% para 0,80 no valor estabelecido do controlador da fração molar de benzeno na corrente de topo, de modo a verificar as consequências desta alteração na eficácia da separação. Com base na Figura 11, observa-se que o controlador de composição estabiliza a fração molar de benzeno no topo nos 0,80 sem oscilações, assim como a fração de tolueno na base para 0,99. A pressão do condensador e o nível de líquido mantêm-se constantes.



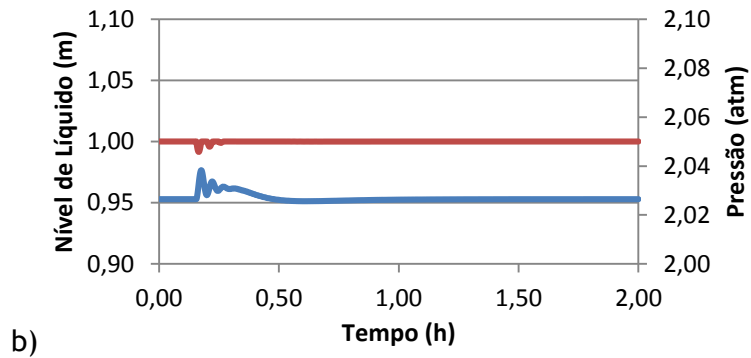


Figura 11. a) Diminuição em degrau da fração de benzeno no topo. b) Efeitos na pressão (azul) e nível de líquido.

Como a pressão e nível de líquido do condensador se mantêm constantes testou-se o controlador de pressão manipulando o calor do condensador. Em primeiro lugar aumentou-se a pressão de 2,03 atm para 3,00 atm e conclui-se, por análise da Figura 12, que o sistema responde com pequenas oscilações tanto na pressão como no nível de líquido do condensador. Apesar das oscilações, o controlador estabiliza rapidamente, ao contrário do que acontece na fração molar de tolueno na base da coluna que sofre uma elevada variação até lentamente estabilizar por volta de 0,90. Esta oscilação não se observa na fração molar do tolueno, o que se deve ao facto do condensador conter mais controladores que a zona de fundo da coluna (Bequette, 1998).

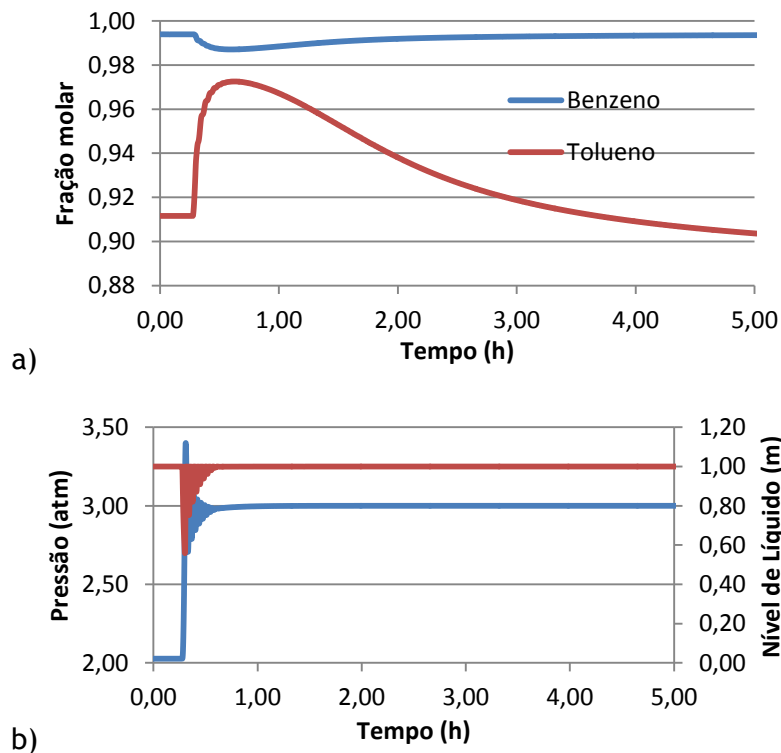


Figura 12. Consequências de um aumento súbito na pressão do condensador na: a) composição da saída. b) pressão (azul) e nível de líquido (vermelho).

Na última alteração no condensador reduziu-se bruscamente a pressão de 2,03 atm para 1,50 atm. Neste caso existem mais oscilações antes da estabilização, tanto na pressão do condensador como no nível de líquido mas, em ambos os casos, conseguiu-se a estabilização antes de uma hora de simulação, tal como no caso anterior (Figuras 12 e 13). Um efeito inverso ao que acontece no aumento observa-se na fração molar de tolueno na base da coluna, estabilizando novamente em torno de 0,90 e a fração de benzeno não sofre quaisquer alterações. Estas oscilações devem-se aos parâmetros do controlador, mas como não são acentuadas, nem tendem a causar instabilidade mantiveram-se os parâmetros.

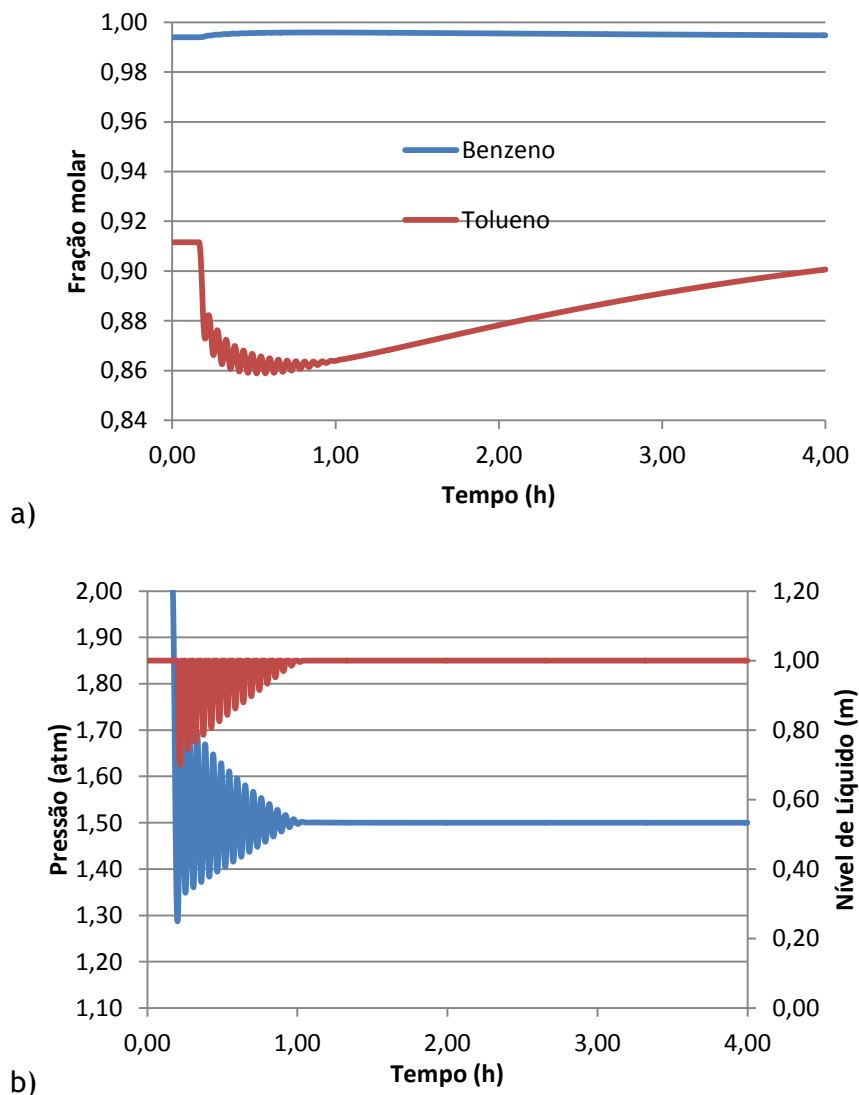


Figura 13. Efeitos de uma diminuição em degrau da pressão no condensador na: a) composição da saída. b) pressão (azul) e nível de líquido (vermelho).

Agora, em vez de se alterar em degrau os valores estabelecidos, efetuaram-se perturbações na alimentação da coluna. O aumento de 25,0 °C na temperatura de alimentação para 32,5 °C tem um efeito quase nulo na separação, na medida em que não se observam variações nas frações molares de benzeno no topo e tolueno na base. A fração de tolueno na base diminuiu quase imperceptivelmente porque o aumento da temperatura fez com que uma pequena porção de tolueno se misturasse com o benzeno. O calor do condensador, a temperatura da base da coluna e do condensador mantêm-se constantes ao longo da simulação devido aos controladores e ao facto do aumento da temperatura não ser muito significativo (Figura 14). Encontram-se no Anexo 2 algumas figuras semelhantes à Figura 14, que demonstram que um aumento mais significativo da temperatura, nomeadamente de 25,0 °C para 70,0 °C tem um efeito semelhante ao demonstrado anteriormente, concluindo-se assim que a corrente de alimentação tem alguma flexibilidade relativamente a perturbações na temperatura.

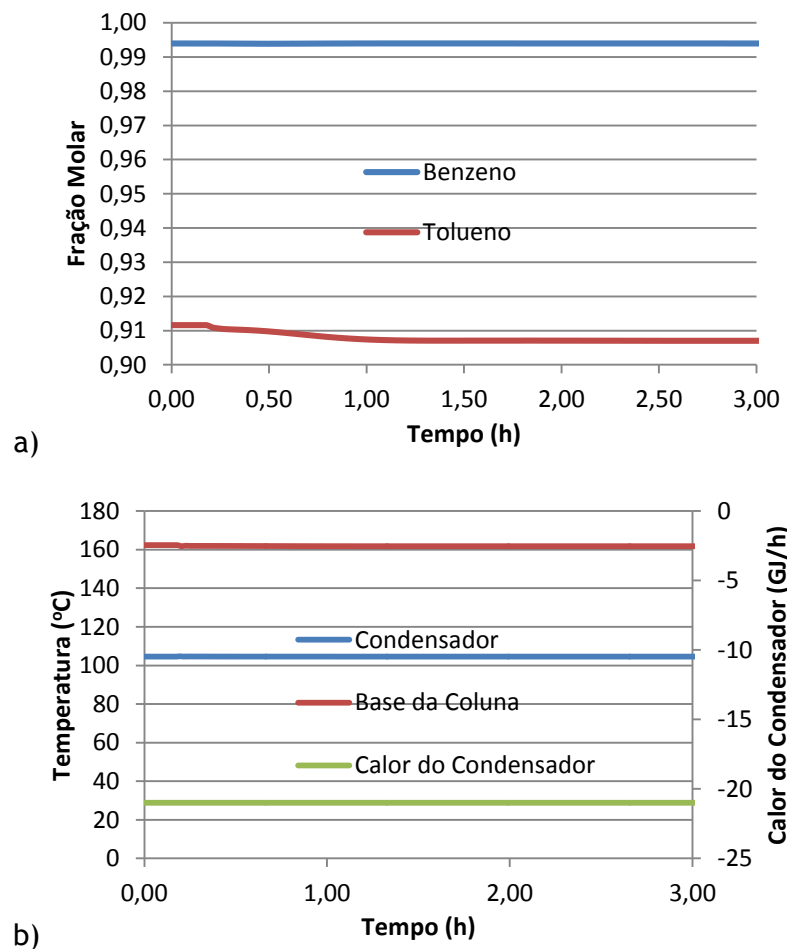


Figura 14. Efeitos de um aumento de 30% da temperatura de alimentação da coluna na: a) correntes de saída e b) temperatura do condensador e base da coluna (azul e vermelho respetivamente).

De seguida, em vez de se impor apenas uma perturbação, modificou-se a alimentação de benzeno e a temperatura da corrente de entrada em simultâneo. Ao diminuir a corrente de

alimentação mássica de benzeno (porque o caudal molar não é possível manipular no *Aspen Dynamics™*), de 20 t/h para 10 t/h, e aumentando a temperatura de 25,0 °C para 32,5 °C, causou-se um aumento da fração molar de tolueno na corrente de base que estabiliza, com oscilações, nos 0,98 porque diminui-se para metade o componente chave-pesado e o aumento de temperatura não é suficiente, como foi demonstrado anteriormente, para causar alterações na separação. A fração molar de benzeno no topo oscila ligeiramente mas acaba por estabilizar ao fim de 3 h no valor estabelecido de 0,99.

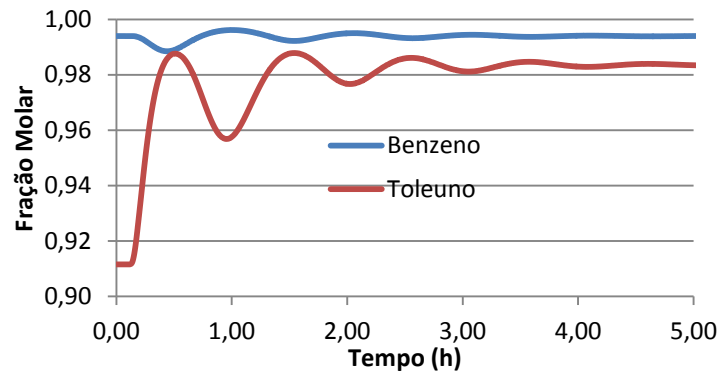


Figura 15. Efeitos de uma perturbação dupla e simultânea na destilação binária.

Por fim, depois de reiniciar a simulação, fez-se três perturbações simultâneas na alimentação na medida em que se aumentou a corrente mássica de benzeno de 20 t/h para 40 t/h, diminuiu-se a temperatura de 25,0 °C para 15,0 °C e a corrente mássica de tolueno de 20 t/h para 10 t/h. Através da Figura 16 conclui-se que a fração molar de benzeno no topo mantém-se inalterada, apesar do aumento do influxo deste composto. Isto deve-se ao fato da fração molar ser perto de 1,0, ainda antes da perturbação o que torna praticamente impossível um aumento desta variável. Como seria de esperar, a corrente de base empobreceu em tolueno com a diminuição repentina da alimentação de tolueno.

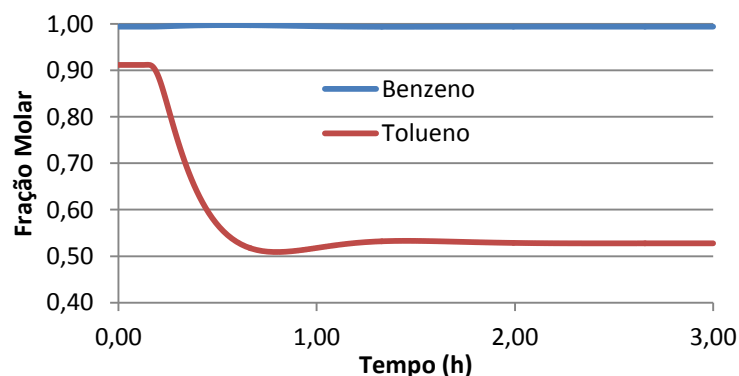


Figura 16. Variação da fração de benzeno e tolueno em resposta a três perturbações simultâneas.

3.5 Modelização de uma Coluna de Destilação Atmosférica

O tema desta seção é a separação dos vários componentes de uma mistura de dois crudes, de acordo com os seus pontos de ebulição, através de uma coluna de destilação atmosférica. Os produtos principais são, por ordem crescente dos pontos de ebulição, nafta pesada, querosene, gasóleo, gasóleo pesado e resíduo atmosférico e ainda vapor condensado pelo topo da coluna. Os valores aqui utilizados para caracterizar o crude na sua curva de gravidade *API*, curva *TBP* e fração de leves são apresentados por Luyben (2006). Antes de se construir o diagrama do processo, foi necessário introduzir as características dos crudes no *Aspen Plus™* e correr a simulação para que se gerem os componentes de cada crude. Os crudes apresentados por Luyben (2006) geram os pseudocomponentes a partir das curvas de destilação e incluem também os leves como metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), isobutano (C_4H_{10}), *n*-butano (C_4H_{10}), 2-metilbutano (C_5H_{12}), *n*-pentano (C_5H_{12}). O pacote termodinâmico escolhido é o Braun K-10, apropriado para misturas de hidrocarbonetos pesados (Haydary e Pavlík, 2009).

Tabela 3 - Caracterização do Crude 1.

Curva <i>TBP</i>		Análise de Leves		Curva <i>API</i>	
Percentagem de Volume de Líquido	Temperatura (°C)	Componente	Fração de Volume de Líquido	Percentagem de Volume Médio	Gravidade
6,8	54,4	Metano	0,0010	5,0	90,0
10,0	82,2	Etano	0,0015	10,0	68,0
30,0	214	Propano	0,0010	15,0	59,7
50,0	343	Isobutano	0,0040	20,0	52,0
62,0	427	<i>n</i> -butano	0,0160	30,0	42,0
70,0	484	2-metilbutano	0,0120	40,0	35,0
76,0	538	<i>n</i> -pentano	0,0170	45,0	32,0
90,0	679			50,0	28,5
				60,0	23,0
				70,0	18,0
				80,0	13,5

Tabela 4 - Caracterização do Crude 2.

Curva <i>TBP</i>		Análise de Leves		Curva <i>API</i>	
Percentagem de Volume de Líquido	Temperatura (°C)	Componente	Fração de Volume de Líquido	Percentagem de Volume Médio	Gravidade
6,5	48,9	Água	0,001	2,0	150
10,0	93,3	Metano	0,002	5,0	95,0
20,0	149	Etano	0,005	10,0	65,0
30,0	204	Propano	0,005	20,0	45,0
40,0	243	Isobutano	0,010	30,0	40,0
50,0	288	<i>n</i> -butano	0,010	40,0	38,0
60,0	343	2-metilbutano	0,005	50,0	33,0
70,0	399	<i>n</i> -pentano	0,025	60,0	30,0
80,0	454			70,0	25,0
90,0	593			80,0	20,0
95,0	704			90,0	15,0
98,0	802			95,0	10,0
100	910			98,0	5,0

O primeiro crude apresentado na Tabela 3 tem um valor 31,4 graus *API* e o segundo crude apresentado na Tabela 4 tem 34,8 graus *API*. Deve-se notar que o segundo crude é ligeiramente mais leve que o primeiro porque a gravidade *API* é superior e, na curva *TBP*, a temperatura correspondente aos 50% é de 343 °C, em comparação com 288 °C do segundo crude (Nelson, 1958). O formato mais adequado para se trabalhar no *Aspen Plus™* é processos de refinação com unidades métricas (em inglês *Petroleum with Metric Units*) e, após se inserir as propriedades dos crudes apresentadas nas Tabelas 3 e 4, correu-se a simulação para se obter os pseudocomponentes e as curvas de destilação. A Figura 17 mostra a curva *TBP* dos dois tipos de crude para a pressão de 1 atm, a partir do qual se conclui que o primeiro crude é mais pesado que o segundo. Por contagem, obteve-se cerca de quarenta pseudocomponentes para cada crude sem incluir os gases leves ou a água.

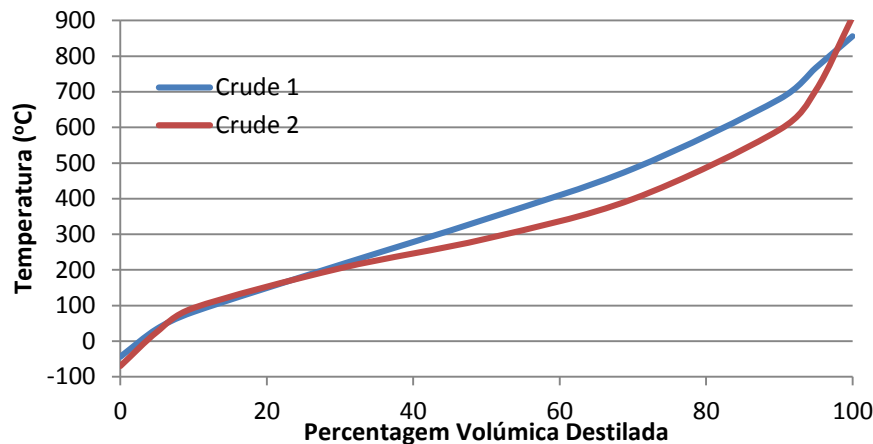


Figura 17. Curva TBP para os dois crudes estudados.

Com a pré-simulação completa e os pseudocomponentes gerados, construiu-se o diagrama de processo, começando por escolher o modelo de coluna de destilação adequado. No *Aspen Plus™* é o CDU10F que permite a definição de três separadores laterais e dois arrefecedores laterais. Com o modelo de coluna definido completou-se o diagrama de processo com as correntes materiais, adicionando primeiro as correntes de entrada, uma para cada tipo de crude que convergem num misturador (obrigatório para exportação para o *Aspen Dynamics™*) antes de entrar na coluna através da fornalha e quatro tipos de correntes de vapor condensado, sendo uma alimentada à coluna principal, que visa arrastar os leves para o topo da coluna (Nelson, 1958), e as outras três para os separadores laterais. A sair da coluna, a partir do condensador, existe uma corrente para os leves, uma corrente para o vapor condensado e ainda uma corrente para a nafta pesada. Os separadores laterais produzem, por ordem crescente de ponto de ebulição, querosene, gasóleo, gasóleo pesado e todas as correntes de entrada e saída são reguladas por válvulas, exceto para a corrente de água do condensador que teve de ser utilizada uma bomba para aumentar a pressão de saída.

A corrente que consiste apenas em Crude 1 encontra-se a 200 °C e 5 atm com 300 t/h a alimentar a coluna e a corrente de Crude 2 também se encontra a 200 °C e 5 atm mas com 250 t/h, entrando através do andar 22 que representa a fornalha. As correntes de vapor saturado encontram-se todas a 200 °C e 10 atm, diferindo apenas no caudal mássico que corresponde a 5445 kg/h para a alimentação de vapor da coluna que entra através da base. Nos separadores laterais definiu-se 1500 kg/h para o separador do querosene, 455 kg/h para o separador do gasóleo e 365 kg/h para o separador de gasóleo pesado.

Com o diagrama de processo construído e as correntes de entrada definidas nos caudais, pressões e temperaturas procedeu-se ao dimensionamento da coluna com base em Luyben (2006). A coluna de destilação atmosférica tem 25 pratos teóricos com uma pressão no andar de base de 1,7 atm, um condensador parcial-vapor-líquido a operar a 40 °C e 1,08 atm (pressão a que se encontra a pressão da corrente de entrada), um caudal de destilado especificado para 95 t/h e, para maior rigor da simulação, definiu-se uma pressão para o andar abaixo do condensador de 1,43 atm (Luyben, 2006). A fornalha da coluna opera a uma temperatura de 350 °C e a uma pressão de 1 atm.

Com a definição das características principais da coluna de destilação atmosférica completa falta apenas especificar os separadores laterais e os permutadores laterais. Foram utilizados dois permutadores laterais para remover valor da coluna de destilação, e três separadores laterais para os derivados do petróleo como o querosene, gasóleo e gasóleo pesado especificados na Tabela 5 e 6, respetivamente.

Tabela 5 - Especificações dos permutadores laterais.

Permutador	Andar da Coluna		Caudal (t/h)	Calor Trocado (Gcal/h)
	Saída	Retorno		
1	8	6	100	-12
2	14	13	200	-15

Tabela 6 - Caracterização dos separadores laterais.

Separador	Número de Pratos	Produto	Produto de Base (t/h)	Andar da Coluna		Pressão (atm)	
				Saída de Líquido	Retorno	1º andar	Queda de Pressão/ andar
1	4	Querosene	71	6	5	1	0,05
2	3	Gasóleo	19	13	12	1	0,05
3	2	Gasóleo Pesado	50	18	17	1	0,05

Relativamente às válvulas que controlam a entrada dos dois crudes, foi introduzida a pressão de saída da válvula de 2,00 atm e para a válvula localizada entre o misturador e a coluna foi introduzida uma pressão de saída de 1,08 atm. Para a entrada de vapor da coluna pela base, a pressão de saída de 1,70 atm admitindo apenas as fases vapor/líquido e nos separadores laterais para o querosene, gasóleo e gasóleo pesado a pressão de saída de 1,15 atm, 1,10 atm e 1,05 atm, respetivamente. Para todas as válvulas de saída da coluna só foi admitida fase líquida exceto para a saída de leves que apenas permite fase de vapor (com uma queda de pressão de 0,20 atm que é significativa, porque caso seja inferior o *Aspen Dynamics*TM considera demasiado baixa e considera erro), e foi introduzida uma queda de pressão de 0,5 atm para as válvulas de controlo de saída da nafta e gasóleo pesado. No caso das válvulas que controlam a saída de querosene, gasóleo e resíduo atmosférico optou-se por uma pressão de saída de 1 atm. A bomba para a água do condensador causa um aumento de pressão de 1 atm admitindo, novamente, apenas fase líquida.

Neste ponto, faltam as especificações de qualidade que visam regular temperatura ASTM para cada corte do crude. As especificações podem ser introduzidas através da função *design specifications* do *Aspen Plus*TM e estão descritas na Tabela 7, a partir da qual se observa que não existe especificação para o resíduo atmosférico.

Tabela 7 - Especificações de qualidade (ASTM D86 95%) para as saídas das colunas.

Especificação	ASTM D86 95% (°C)	Corte do Crude	Variável Manipulada
1	150	Nafta	Caudal de Destilado
2	240	Querosene	Corrente de Querosene
3	338	Gasóleo	Corrente de Gasóleo
4	410	Gasóleo Pesado	Corrente de Gasóleo Pesado

Após incluir as especificações de qualidade iniciou-se a simulação no estado estacionário a partir do qual se retirou os resultados da destilação como as curvas de qualidade ASTM D86, apresentadas na Figura 18. Os caudais obtidos no condensador para os leves, vapor condensado e nafta são 11 t/h, 8 t/h e 79 t/h, respetivamente. Os separadores laterais produzem 81 t/h de querosene, 102 t/h de gasóleo e 45 t/h de gasóleo pesado, ao mesmo tempo que se produz 231 t/h de resíduo atmosférico pela base da coluna.

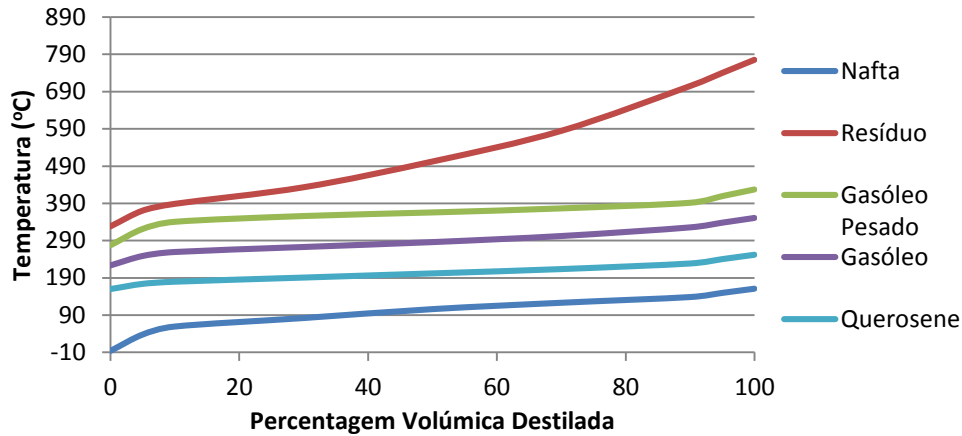


Figura 18. Curvas de destilação de qualidade ASTM D86 em função da percentagem volúmica.

O passo seguinte foi alterar as especificações de qualidade ASTM D86 95% da nafta, fazendo aumentar a temperatura alvo de 150 °C para 170 °C e aumentar também a ASTM D86 95% do querosene de 240 °C para 250 °C, mantendo contudo, as especificações do gasóleo e gasóleo pesado inalteradas. A partir da Figura 19 observa-se que as curvas ASTM da nafta a 170 °C e do querosene a 240 °C são mais pesadas que as anteriores porque com o aumento da temperatura ASTM mais componentes pesados passaram para estas correntes provenientes das restantes correntes que não foram alteradas (Leffler, 1985).

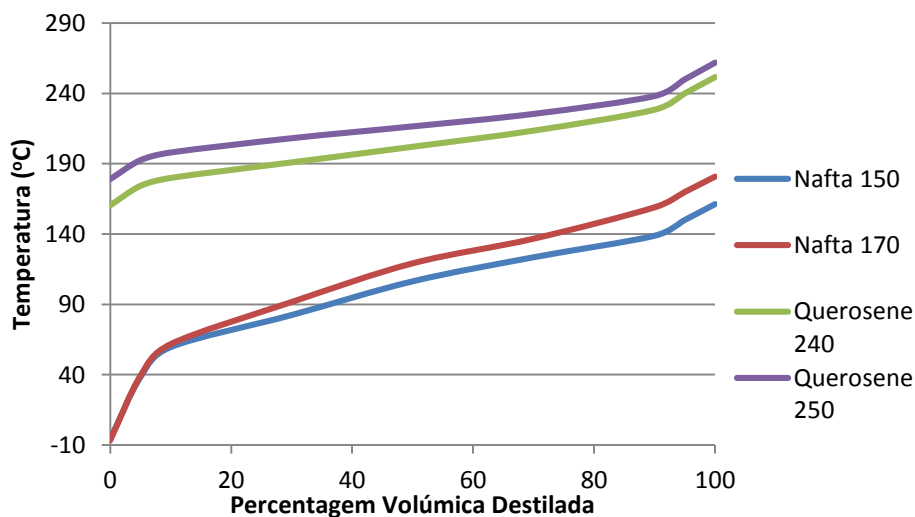


Figura 19. Curvas ASTM D86 para a nafta e querosene em comparação com as mesmas antes de se alterar as especificações de qualidade.

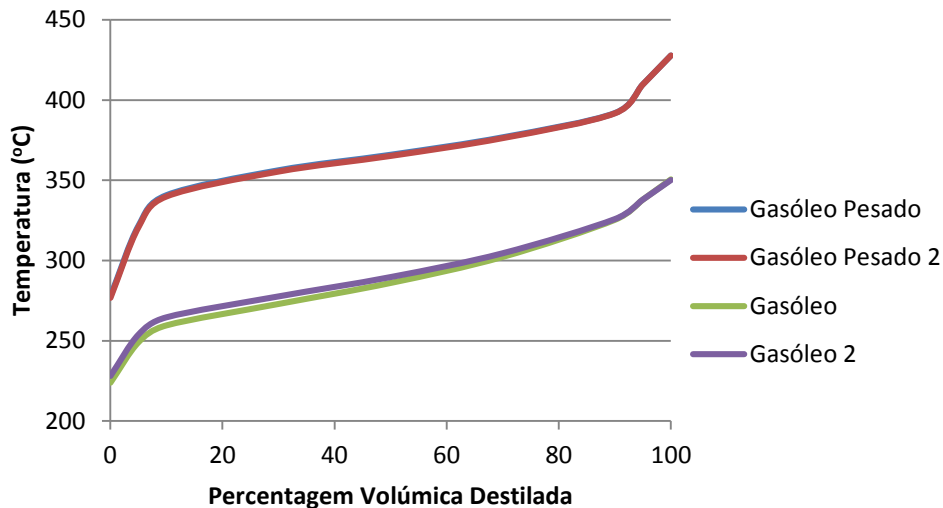


Figura 20. ASTM D86 para o gasóleo e gasóleo pesado após a introdução de novas especificações (conotados com o numeral 2).

Relativamente aos caudais provenientes do condensador, obteve-se 9 t/h para os leves, 8 t/h de vapor condensado e um aumento de 81 t/h para 102 t/h no caudal de nafta. Os caudais de querosene e de gasóleo diminuem para 69 t/h e 93 t/h, respetivamente, enquanto que, o gasóleo pesado aumenta de 44 t/h para 47 t/h. O resíduo atmosférico mantém-se constante nos 231 t/h, concluindo-se que se obtém nafta à custa de gasóleo e querosene, apesar de se ter também aumentado a ASTM D86 deste último. A Figura 20 demonstra que, mesmo com as variações de caudal, os valores de ASTM D86 destes cortes do crude não variam, o que realça a importância e utilidade das especificações introduzidas.

3.6 Modelização Dinâmica de uma Coluna de Destilação Atmosférica

À semelhança das seções anteriores, após a simulação no estado estacionário estar completa, iniciou-se a preparação para o estado dinâmico. Em primeiro lugar dimensionou-se a coluna de destilação atmosférica que, tal como na coluna de destilação, foi necessário determinar as dimensões e a geometria do acumulador de topo e da base da coluna, assim como o diâmetro e espaçamento entre cada andar. Considera-se um acumulador do topo de comprimento de 4 m, um diâmetro de 2 m e as mesmas dimensões para a base da coluna (Luyben, 2004). Na parte dos cálculos hidráulicos selecionou-se o método de prato simples e assumiu-se uma coluna na qual do andar 2 ao andar 24 o diâmetro é 10 m e o espaçamento entre andares de 0,61 m (Couper, 2005).

Na destilação atmosférica foi necessário também dimensionar os separadores laterais, sendo que o primeiro (que produz querosene) tem 2 m de diâmetro e 3,6 m de altura com mais 2 m de altura do fundo. Todos os andares do separador têm 0,9 m de altura equivalente a um prato teórico (em inglês *height equivalent to a theoretical plate* ou HETP). O segundo separador têm o mesmo diâmetro que o primeiro, 2,1 m de altura, 2 m de altura de fundo e 0,7 m de HETP. O terceiro separador tem 1 m de altura, 1 m de altura de fundo e 0,5 m de HETP para todos os pratos.

Para as correntes de vapor condensado a entrar na coluna foi especificada a fase de vapor-líquido e o modelo encontra-se pronto para ser exportado para o *Aspen Dynamics™*. Com a exportação completa verifica-se, com base na Tabela 8, que o *Aspen Dynamics™* coloca controladores por omissão que já se encontram definidos e sintonizados. A Tabela 8 descreve cada um desses controladores e as variáveis que são controladas e manipuladas.

Tabela 8 - Controladores colocados por omissão pelo *Aspen Dynamics™*.

Controlador	Variável Controlada	Variável Manipulada	Parâmetros		Ação
			K_c	τ_I (min)	
1	Nível de Líquido no Acumulador de Topo	Posição da Válvula da Nafta	10	60	Direta
2	Nível de Líquido no fundo do Separador 1	Posição da Válvula de Querosene	10	60	Direta
3	Nível de Líquido no fundo do Separador 2	Posição da Válvula de Gasóleo	10	60	Direta
4	Nível de Líquido no fundo do Separador 3	Posição da Válvula de Gasóleo Pesado	10	60	Direta
5	Nível de Líquido no fundo da Coluna	Posição da Válvula de Resíduo	10	60	Direta
6	Pressão no Condensador	Posição da Válvula de Leves	20	12	Inversa
7	Pressão no topo do Separador 1	Saída de Vapor do Separador 1	20	12	Direta
8	Pressão no topo do Separador 2	Saída de Vapor do Separador 2	20	12	Direta
9	Pressão no topo do Separador 3	Saída de Vapor do Separador 3	20	12	Direta

Conclui-se, a partir da Tabela 8, que o *Aspen Dynamics™* apenas coloca controladores para a pressão das diferentes partes da coluna o que torna necessário adicionar manualmente os controladores para as especificações de qualidade ASTM. Deve-se realçar que, ao contrário do que acontece com o reator e coluna de destilação, não é possível selecionar previamente os controladores no *Aspen Plus™* que se pretende utilizar no estado dinâmico. Deste modo, os controladores da Tabela 8 foram colocados por omissão durante a exportação para o *Aspen Dynamics™*.

Antes de se colocar os controladores para a qualidade ASTM D86, é necessário modificar os controladores das válvulas de saída dos cortes que se pretende controlar alterando as variáveis manipuladas dos controladores 2 a 4 (Tabela 8). O controlador de nível de líquido no condensador, passa a manipular a razão mássica de refluxo e nos controladores de 1 a 4 as variáveis manipuladas passam a ser os caudais de entrada de líquido nos respectivos separadores. O passo seguinte foi adicionar os controladores para a qualidade ASTM D86 95% para os produtos, manipulando a percentagem de abertura das válvulas das correntes de nafta, querosene, gasóleo e gasóleo pesado, respetivamente.

Tabela 9 - Controladores adicionados ou modificados no diagrama de processo.

Controlador	Variável Controlada	Variável Manipulada	Parâmetros		Ação
			K_c	τ_I (min)	
1	Nível de Líquido no Condensador	Razão mássica de Refluxo	10	60	Direta
2	Nível de Líquido no fundo do Separador 1	Caudal de Entrada de Líquido do Separador 1	2,0	60	Inversa
3	Nível de Líquido no fundo do Separador 2	Caudal de Entrada de Líquido do Separador 2	2,0	60	Inversa
4	Nível de Líquido no fundo do Separador 3	Caudal de Entrada de Líquido do Separador 3	2,0	60	Inversa
10	ASTM D86 95 % a 150 °C	Percentagem de Abertura da Válvula de Nafta	1,0	20	Inversa
11	ASTM D86 95 % a 240 °C	Percentagem de Abertura da Válvula de Querosene	1,0	20	Inversa
12	ASTM D86 95 % a 338 °C	Percentagem de Abertura da Válvula de Gasóleo	1,0	20	Inversa
13	ASTM D86 95 % a 410 °C	Percentagem de Abertura da Válvula de Gasóleo Pesado	1,0	20	Inversa

Nesta secção não se recorreu aos métodos de sintonização utilizados anteriormente, optando-se apenas por manter o tempo integral dos controladores 2, 3 e 4 diminuindo apenas o ganho para que a resposta oscile o mínimo possível (Seborg, 2004), mudando-se a ação para inversa para não entrar em conflito com o controlador de qualidade. Como se verifica mais adiante nesta secção, os parâmetros dos controladores de qualidade são adequados porque não causam oscilações com grandes amplitudes e por este motivo foram utilizados durante as perturbações efetuadas.

Neste ponto o modelo no estado dinâmico está preparado para se efetuarem alterações (Figura 21) e a primeira desta secção é, igual ao que se fez no estado estacionário, alterar simultaneamente o valor estabelecido da qualidade da nafta de 150 °C para 170 e do querosene de 240 °C para 250 °C. As consequências destas alterações nas curvas ASTM D86 apresentam-se nas Figuras 22 e 23.

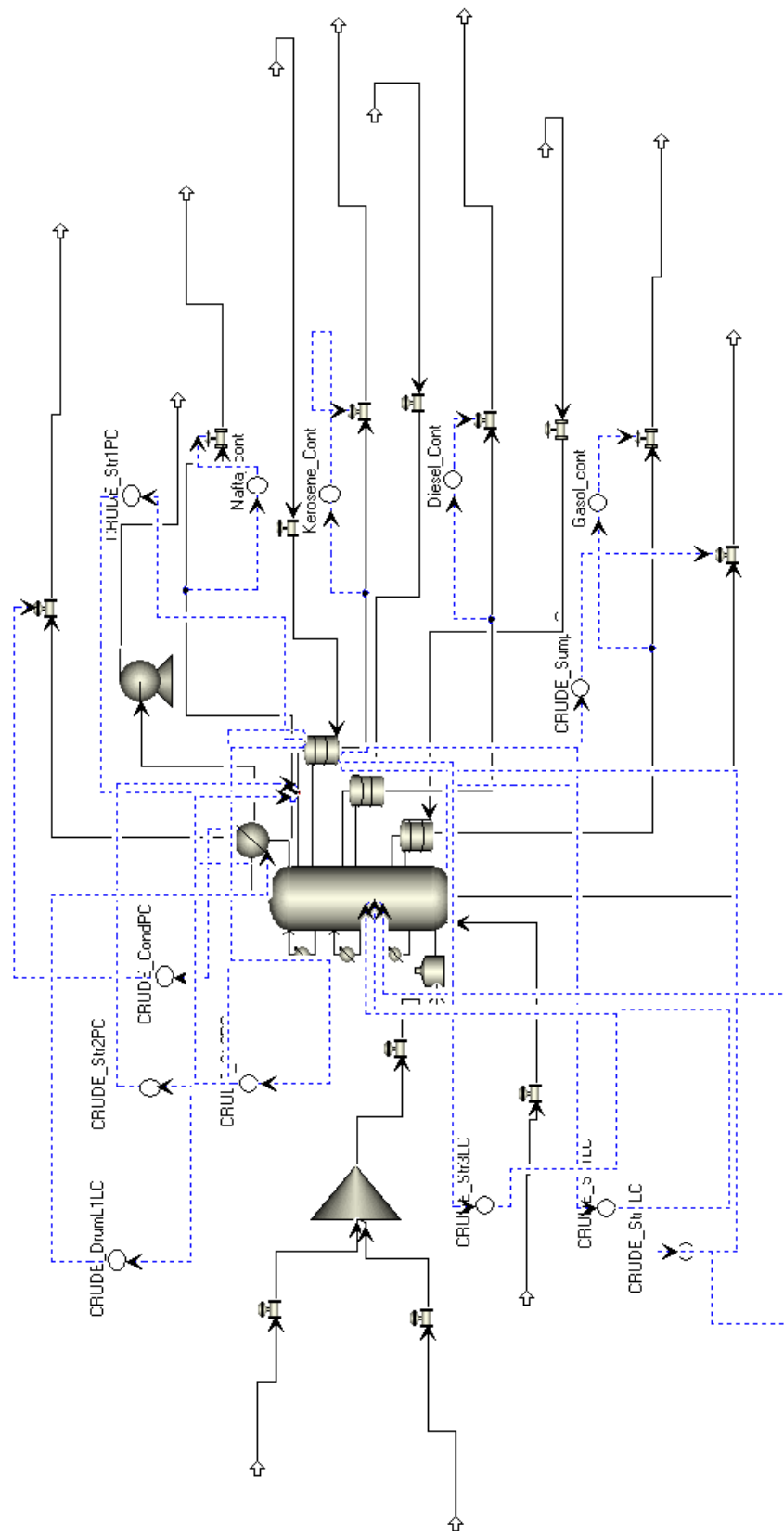


Figura 21. Modelo da coluna de destilação atmosférica no estado dinâmico .

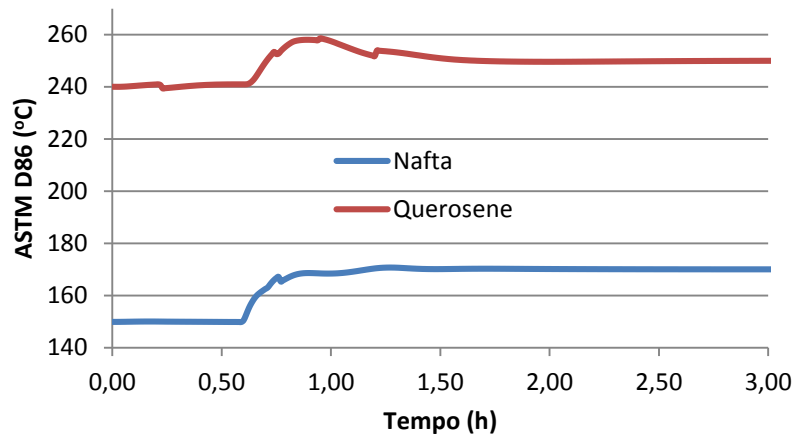


Figura 22. Aumento em degrau das especificações de qualidade da nafta e querosene.

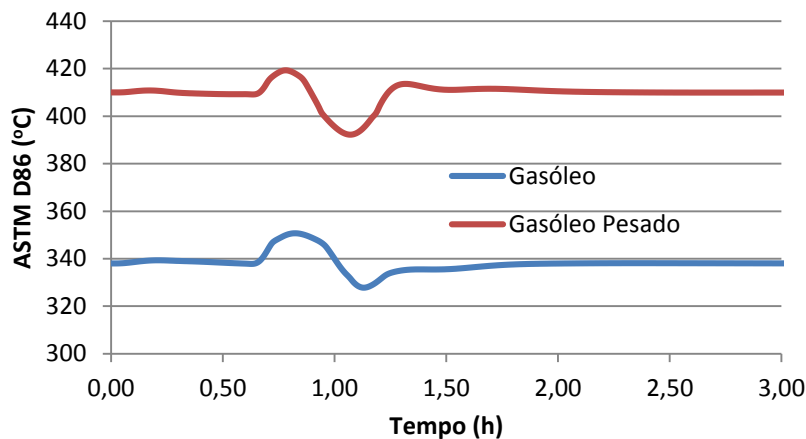


Figura 23. Resposta à alteração nas curvas ASTM dos gasóleos.

Os controladores ASTM D86 encontram-se bem sintonizados porque as alterações nas variáveis estabelecidas variam sem grandes oscilações, estabilizando rapidamente no valor pretendido em menos de 0,5 h. Os caudais respetivos aos cortes do crude demoram aproximadamente 0,7 h a estabilizar para que seja possível efetuar as alterações e, após se modificar os valores estabelecidos, estes oscilam durante 0,5 h até que estabilizam novamente como se pode observar pela Figura 24. Como se variam as especificações da nafta em 20 °C e do querosene em 10 °C ao mesmo tempo, as alterações em degrau podem causar estas oscilações. A nafta e o gasóleo pesado aumentam de 79 t/h para 96 t/h e 45 t/h para 47 t/h respetivamente. O caudal de querosene diminui de 87 t/h para 70 t/h e o gasóleo de 102 t/h para 93 t/h, o que significa que apesar de se aumentar a ASTM D86 do querosene não é suficiente para compensar o aumento da ASTM da nafta, fazendo com que se produza nafta à custa dos outros cortes do crude. O caudal de resíduo atmosférico permanece nos 231 t/h apesar das modificações.

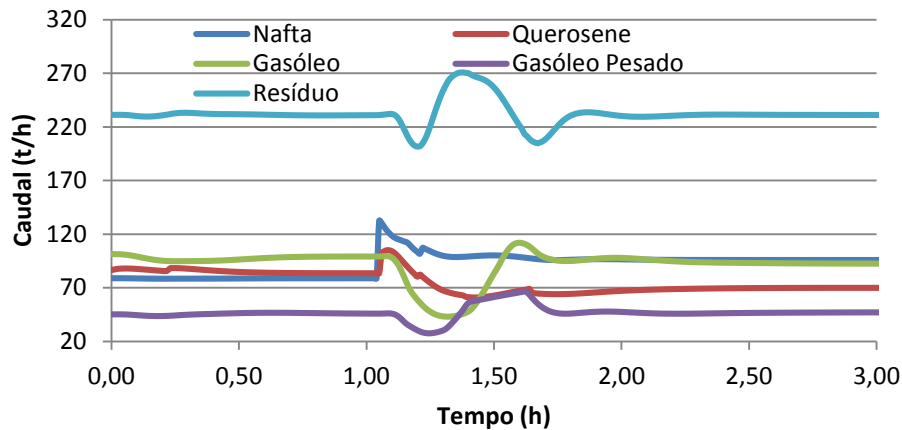


Figura 24. Resposta dos caudais às perturbações na qualidade.

Antes de se efetuar a segunda alteração, restaurou-se os valores da simulação para os valores estabelecidos previamente. Com os valores restaurados iniciou-se a segunda simulação que consiste em alterar o calor da fornalha da coluna de destilação atmosférica de 285 GJ/h para 260 GJ/h que corresponde a uma diminuição de 30 °C, ou seja, de 350 °C para 320 °C (o *Aspen Dynamics™* não permite alterar diretamente a temperatura). A Figura 25 mostra que os controladores de qualidade instalados manualmente regulam a qualidade dos cortes do crude eficazmente na medida em que quase não se verificam oscilações nas curvas ASTM D86.

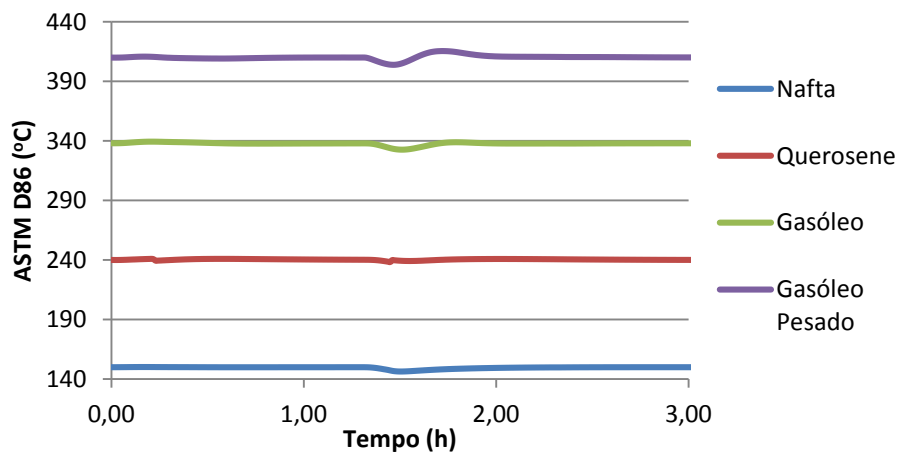


Figura 25. Curvas ASTM D86 após se alterar o calor da fornalha.

Na Figura 26 observa-se que a nafta aumenta de 79 t/h para 90 t/h, o querosene diminui de 87 t/h para 79 t/h, tal como o gasóleo pesado que cai de 45 t/h para 42 t/h. O gasóleo pesado aumenta de 102 t/h para 103 t/h e o resíduo aumenta de 213 t/h para 238 t/h. Conclui-se também que, à semelhança do caso anterior, os caudais demoram algum tempo a estabilizar antes da alteração e sofrem oscilações (menos acentuadas as indicadas na Figura 26) antes de estabilizar novamente.

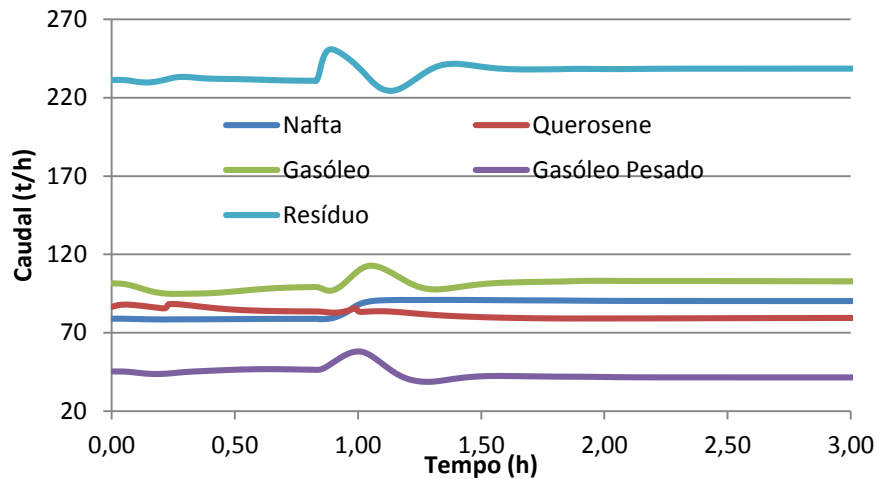


Figura 26. Variação dos caudais quando se diminuiu o calor da fornalha.

Restaurando novamente a simulação para os valores iniciais, o objetivo seguinte é verificar qual o efeito de uma alteração no calor do condensador. O condensador da coluna de destilação atmosférica encontra-se a 40 °C que corresponde a uma transferência de calor de 137 GJ/h. Como o *Apen Dynamics™* não permite alterar diretamente o valor da temperatura, apesar de ser esta a variável especificada no estado estacionário, alterou-se de 137 GJ/h para 120 GJ/h que se traduz numa diminuição de 5 °C. A ASTM D86 da nafta varia devido a esta perturbação no condensador mas é reestabelecido o valor de 150 °C ao fim de 1,2 h e as restantes curvas ASTM mantêm-se constantes devido aos controladores sintonizados.

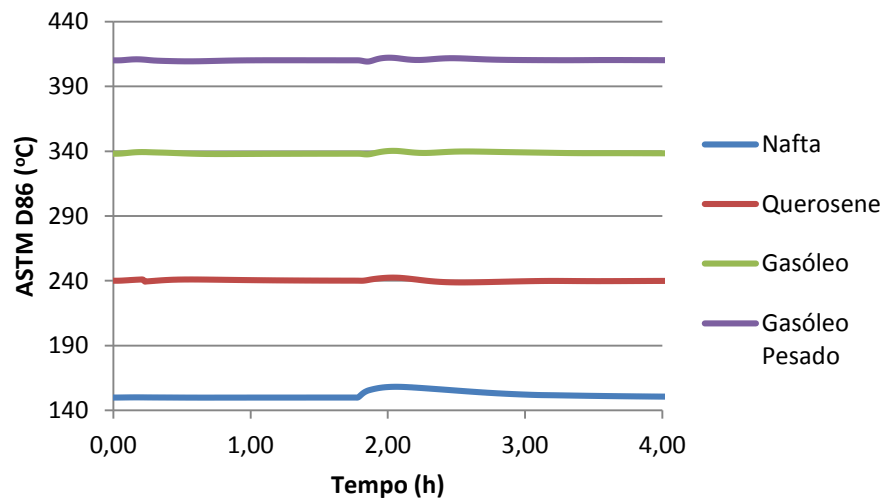


Figura 27. Variação da ASTM D86 das correntes de produtos em resposta à alteração no calor do condensador.

Na Figura 28 apresentam-se os perfis dos caudais a partir dos quais se verifica que, tal como nos casos anteriores, a corrente de nafta é a que sofre maior variação diminuindo o seu caudal de 79 t/h para 19 t/h. O querosene aumenta de 87 t/h para 91 t/h e os caudais de gasóleo, gasóleo pesado e resíduo diminuem todos para 40 t/h, 90 t/h e 221 t/h respetivamente. A corrente de gases leves e a corrente de vapor condensado não foram considerados nesta secção, porque preferiu-se destacar a resposta das correntes dos produtos como a nafta, querosene, gasóleo e gasóleo pesado.

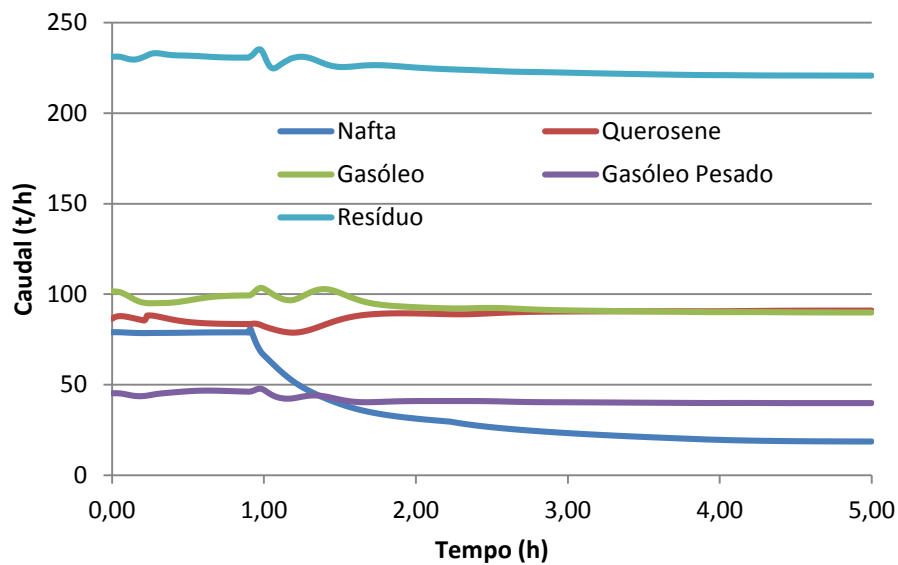


Figura 28. Resposta dos caudais à alteração no calor do condensador.

4 Conclusões

Esta dissertação estudou as dificuldades e detalhes necessários para uma simulação no estado dinâmico através do *Aspen Dynamics*TM. A principal dificuldade foi especificar o equipamento com maior detalhe e rigor do que é necessário no estado estacionário como, por exemplo, atribuiu-se o valor do espaçamento entre andares nas colunas de destilação e dimensionou-se os separadores na coluna de destilação atmosférica, o que não foi necessário em estado estacionário. Um detalhe tido em conta foram as fases presentes nas correntes que devem ser especificadas caso exista apenas fase líquida ou de vapor. Como se exporta sempre em modo de pressão, as variações de pressão nas válvulas e/ou a variação de pressão ao longo da coluna teve de ser significativa, ou seja, superior a 0,1 atm.

No modelo do reator perfeitamente agitado conseguiu-se controlar a temperatura do reator manipulando a taxa de transferência de calor com poucas oscilações. Foi possível também adicionar um bloco que mantém a razão do dobro entre a corrente de alimentação de benzeno e a alimentação de etileno.

Na coluna de destilação que separa a mistura benzeno/tolueno, instalou-se manualmente um controlador não convencional que regula a fração de benzeno da corrente de topo manipulando a razão de refluxo. Variações nas especificações de qualidade no controlador de benzeno têm um efeito óbvio na separação, e a temperatura da corrente de alimentação da coluna não tem grande influência devido aos três controladores instalados no condensador.

No terceiro caso estudado nesta dissertação, conseguiu-se adaptar a coluna e os dois crudes utilizados por Luyben (2006) ao modelo proposto sem a coluna de pré-fracionamento, fazendo os gases leves saírem pelo condensador e instalando quatro especificações de qualidade ASTM D86. Realizaram-se duas simulações no estado estacionário com as especificações de qualidade iniciais em primeiro lugar e, depois, alterando estas. No estado dinâmico foi possível instalar controladores para a qualidade ASTM D86 para a nafta, querosene, gasóleo e gasóleo pesado, manipulando a posição da válvula que controla o caudal destes cortes do crude.

4.1 Objetivos Realizados

Foram cumpridos os objetivos para esta na dissertação na medida em que se conseguiu modelizar e simular tanto no estado estacionário como no estado dinâmico os processos químicos propostos sem erros de convergência.

O objetivo principal definido para o reator, é servir como exemplo de como se deve proceder para modelizar um reator no estado estacionário mas, principalmente, demonstrar os passos para instalar um sistema de controlo eficaz. Por isso, não houve grandes desvios do procedimento utilizado por Luyben (2007). Ao contrário do reator, a coluna de destilação que separa a mistura binária serviu para se fazer experiências no controlo de caudais e qualidade que tinham como objetivo serem uma base de preparação para a destilação atmosférica.

No capítulo que estuda a coluna de destilação atmosférica, foi possível simplificar o modelo utilizado por Luyben (2006) removendo a coluna de pré-fracionamento e, mantendo as especificações do autor para esta coluna, adaptar a destilação atmosférica às novas condições e exportar para o estado dinâmico onde se conseguiu instalar controladores de qualidade ASTM D86 o que constituía o objetivo principal desta seção.

4.2 Outros Trabalhos Realizados

Antes de se modelizar e simular os três casos de estudo descritos nas secções desta dissertação foi necessário, no âmbito da familiarização e ambientação com o *Aspen Dynamics*TM, criar um exemplo muito simples de um misturador de duas correntes de água com temperaturas diferentes e instalar um sistema de controlo neste misturador. Este exemplo encontra-se apresentado no Anexo 4.

4.3 Limitações e Trabalho Futuro

Apesar do apoio constante e regular dos coordenadores do Departamento de Engenharia Química, houve dificuldades no acesso à aplicação informática *Aspen Plus*[™] e *Aspen Dynamics*[™], devido a falhas na rede da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. A outra limitação, e a mais problemática, foi a instalação de versões diferentes do *Aspen Plus*[™] que causou incompatibilidades porque, caso se abrisse um ficheiro com a versão mais atual (versão 8.6), já não seria mais possível abrir ficheiros com versões anteriores e é necessária a versão 8.0 do *Aspen Plus*[™] para ser compatível com a versão 8.0 do *Aspen Dynamics*[™].

Em nenhum modelo apresentado nesta tese, foram realizadas todas as perturbações possíveis e quem tentar reproduzir os modelos aqui utilizados nesta dissertação, pode alterar as variáveis controladas e/ou causar outro tipo de perturbações consoante o modelo e problema em questão. Para além disso, os modelos do reator e das colunas podem ser modelizados com mais rigor na parte do dimensionamento porque, para as colunas, assumiu-se os andares com diâmetro e espaçamento iguais.

4.4 Apreciação Final

Realçando mais uma vez o apoio dos meus coordenadores que, esforçando-se ao máximo para orientar e ajudar, tornaram este trabalho possível. Foi bastante enriquecedor tanto a nível académico como a nível pessoal concluir o Mestrado em Engenharia Química com um trabalho, no âmbito da dissertação, relacionado com a modelização de processos através de simuladores. A dissertação acrescentou conhecimentos nas áreas de modelização e simulação que se podem revelar bastante úteis no futuro a nível profissional.

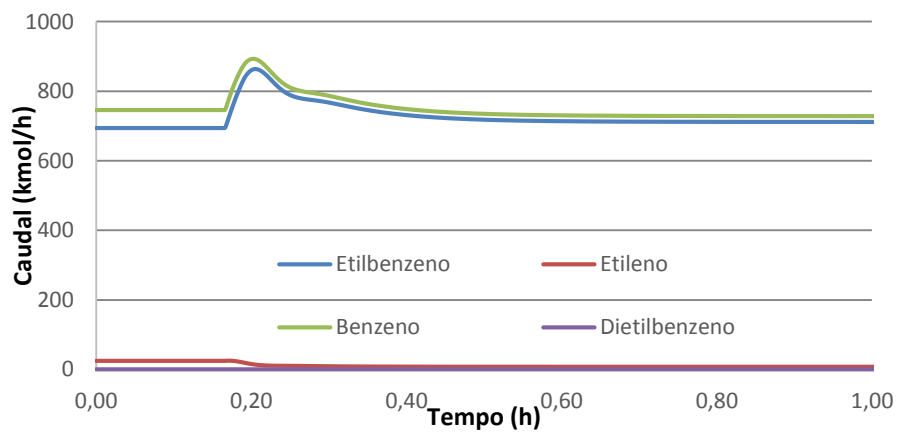
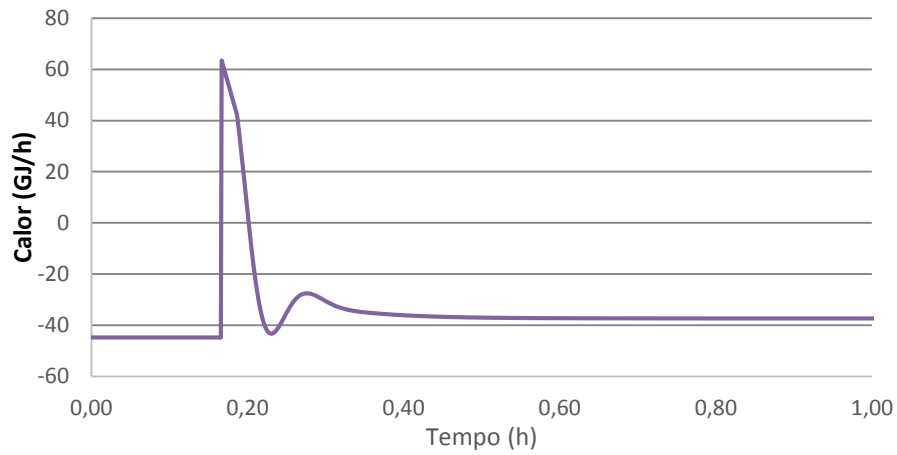
Referências

- Gary, J.H. and Handwerk; *Petroleum Refining Technology and Economics* (4th Edition ed.); Marcel Dekker Inc; 1984.
- Luyben L. W.; *Chemical Reactor Design and Control using Aspen Simulation*; John Wiley & Sons, Inc; Lehigh University; 2007.
- Leffler, W.L.; *Petroleum refining for the nontechnical person* (2nd Edition ed.); PennWell Books; 1985.
- McKain, David L., and Bernard L. Allen; *Where It All Began: The Story of the People and Places Where the Oil Industry Began—West Virginia and South-eastern Ohio*. Parkersburg, W.Va.: David L. McKain; 1994.
- Morales-Bautista M. C., Adams H. R., Guzmán-Osorio F., Marín-García D.; *Dilution-Extrapolation Hydrometer Method for Easy Determination of API Gravity of Heavily Weathered Hydrocarbons in Petroleum Contaminated Soil*; Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; 2013.
- Jukić, Ante; *Petroleum Refining and Petrochemical Processes*; Faculty of Chemical Engineering and Technology; University of Zagreb.
- Nelson L., W.; *Petroleum Refinery Engineering*; University of Tulsa; McGraw-Hill Chemical Engineering Series; 1958.
- Nedelchev, A., Stratiev, D., Ivanov A., Stoilov G.; *Boiling Point Distribution of Crude Oil Based on TBP and ASTM D-86 Distillation Data*; Bulgaria; 2011.
- Riazi, M.R.; *A Continuous Model for C₇₊ Fraction Characterization of Petroleum Fluids*; Ind. Eng. Chem. Res.; vol. 36 (10); 1997; pp 4299-4307.
- Batistella, C. B., Sbaite, P., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Winter, A., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R.; *Heavy Petroleum Fractions Characterization: A New Approach Through Molecular Distillation*; 2nd Mercosul Congress on Chemical Engineering & 4th Mercosul Congress on Process Systems Engineering (ENPROMER 2005); Costa Verde - RJ; 2005.
- Gonçalves, D. D., Martins, F. G., Feyer de Azevedo, S.; *Dynamic Simulation and Control: Application to Atmospheric Distillation Unit of Crude Oil Refinery*; ESCAPE-20; CD-ROM; 6 páginas; 2010.

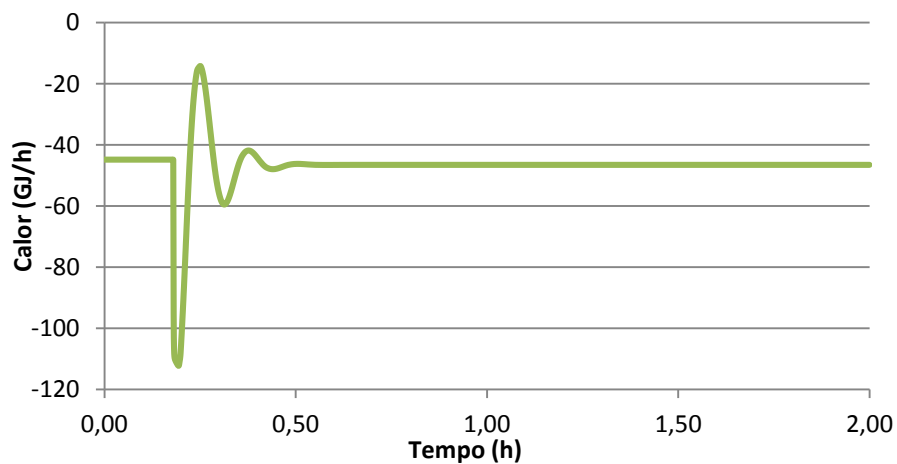
- Haydary, J., Pavlík, T.; *Steady-State and Dynamic Simulation of Crude Oil Distillation using Aspen Plus and Aspen Dynamics*; Slovak University of Technology; Bratislava; 2009.
- Carlson, C. E.; *Don't Gamble with Physical Properties for Simulations*; Chemical Engineering Progress; 92/Nr. 10; 1996; páginas 36-46.
- Ingham, J., Dunn, I. J., Heinzle, E., Prenosil, J. E., Snape J. B.; *Chemical Engineering Dynamics: An Introduction to Modelling and Computer Simulation*; WILEY-VCH Verlag GmbH and Co.; Weinheim; 2007.
- Dobre, G. Tanase, Marcano Sanchez G. José; *Chemical Engineering*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co; Weinheim; 2007.
- Luyben L. William; *Distillation Design and Control using Aspen Simulation*; John Wiley & Sons, Inc; Lehigh University; 2006.
- Jana K. Amiya; *Chemical Process Modelling and Computer Simulation* (Second Edition); PHI Learning Pnvate Limited; New Delhi; 2011.
- Jana K. Amiya; *Process Simulation and Control using Aspen™*; PHI Leaning Pnvate Limited; New Delhi; 2009.
- Schefflan R.; *Teach Yourself the Basics of Aspen Plus™*; John Wiley & Sons, Inc; Stevens Institute of Technology; 2011.
- Salcedo R., Silva H., Santos J.; *Manual de Utilização*; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto; Portugal; 2013.
- Anne B. S., Bommineni K.; *Dynamic Analysis of a CSTR using Aspen Dynamics*; Penang; 2012.
- Seborg E., Edgar F., Mellichamp A.; *Process Dynamics and Control* (Second Edition); John Wiley & Sons, Inc; 2003.
- Couper J.R., Penney W.R., Fair J.R., Walas S. M.; *Chemical Process Equipment - Selection and Design*; Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier; Amsterdam; 2005.
- Luyben, W.L.; *Use of Dynamic Simulation to Converge Complex Process Flowsheets*; Chemical Engineering Education; 2004.
- Kaushik, V.; *Dynamics and Control of Distillation using Aspen*; National Institute of Technology Rourkela; 2010/2011.

Anexo 1 Reator Perfeitamente Agitado

a)



b)



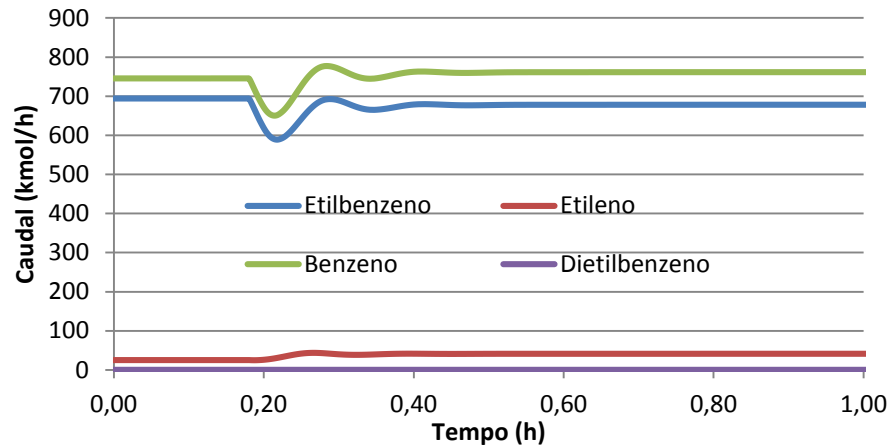
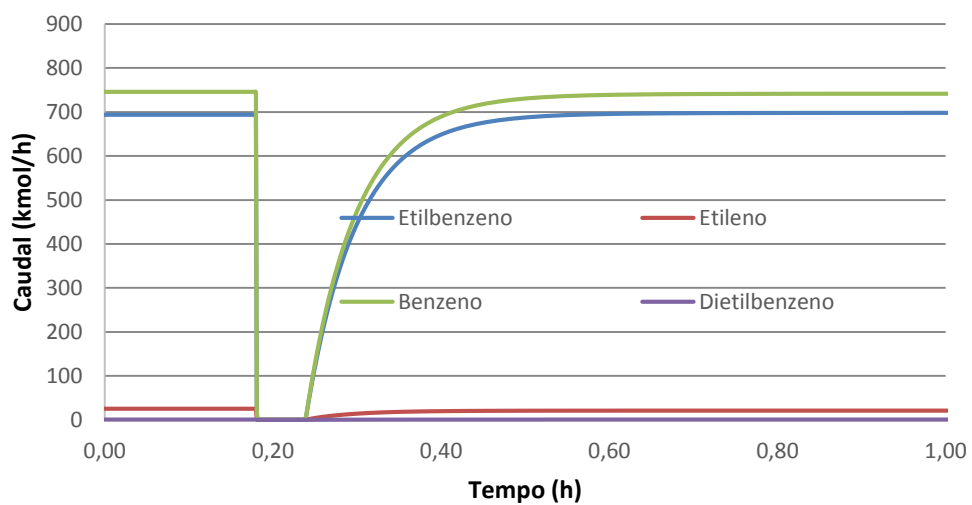
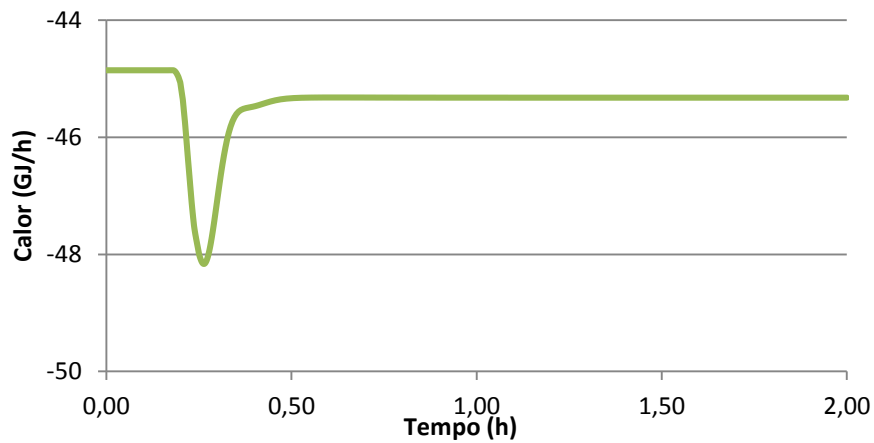


Figura 29. Efeitos das alterações na temperatura estabelecida: a) Aumento de 157 °C para 188 °C. b) Diminuição de 157 °C para 145 °C.

a)



b)

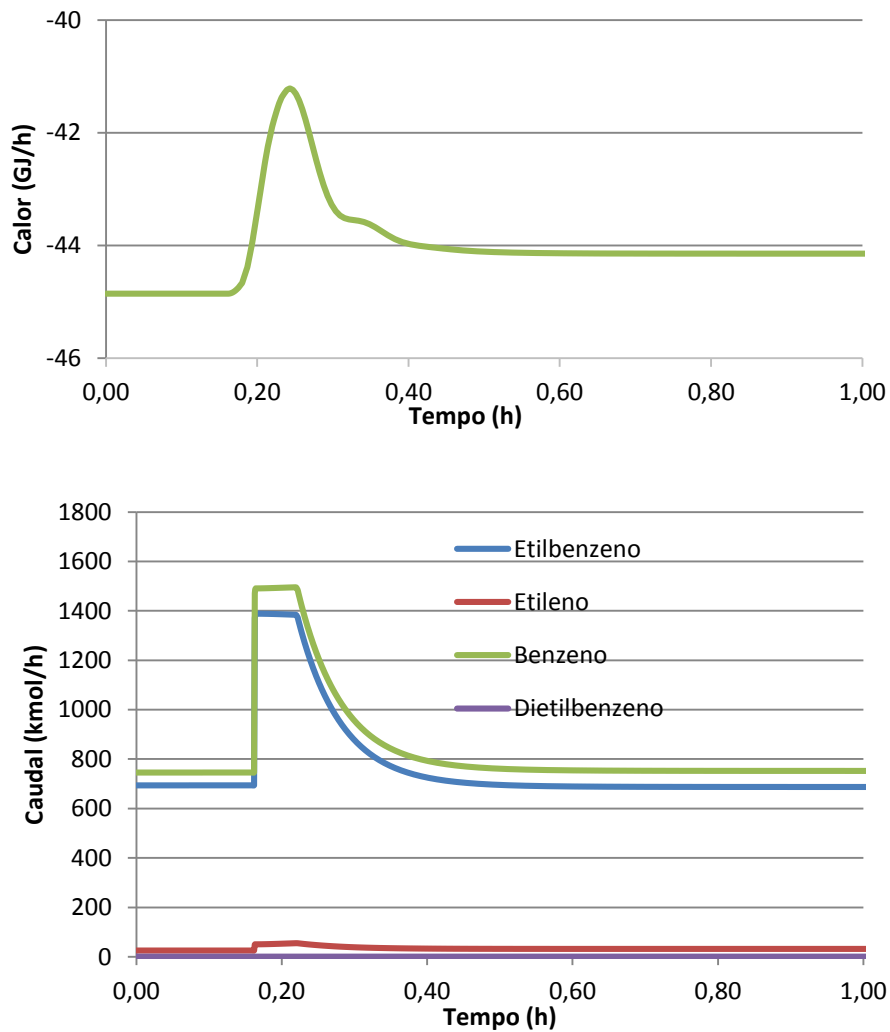
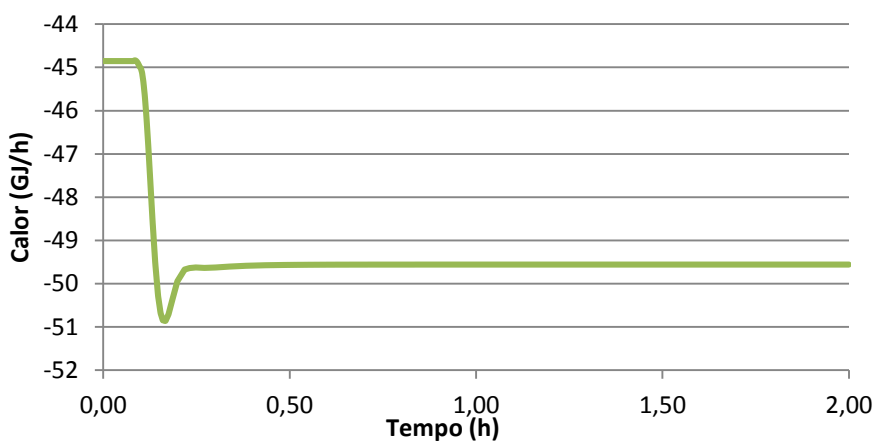


Figura 30. Efeitos das alterações no nível de líquido: a) Aumento de 5,2 m para 6,2 m. b) Diminuição de 5,2 m para 4,1 m.

a)



b)

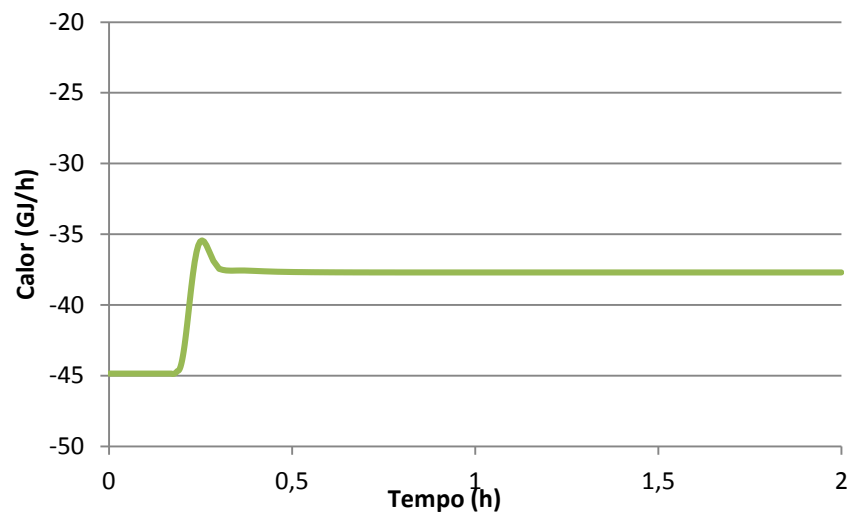


Figura 31. Efeitos das alterações no caudal de etileno: a) Aumento de 720 kmol/h para 800 kmol/h. b) Diminuição de 720 kmol/h para 600 kmol/h.

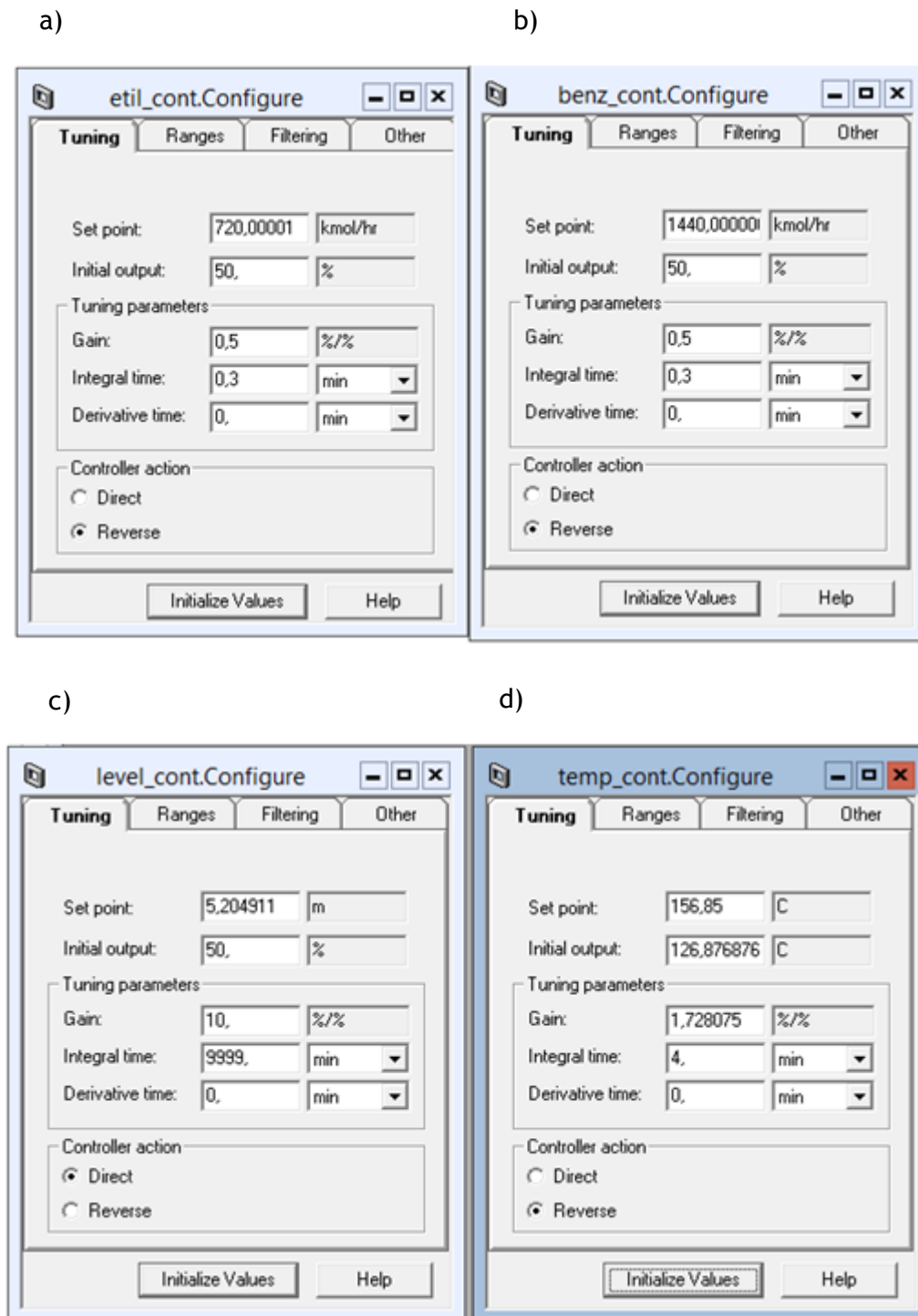


Figura 32. Controladores do reator perfeitamente agitado: a) Caudal de Etileno. b) Caudal de Benzeno. c) Nível de Líquido. d) Temperatura do Reator.

Anexo 2 Coluna de Destilação

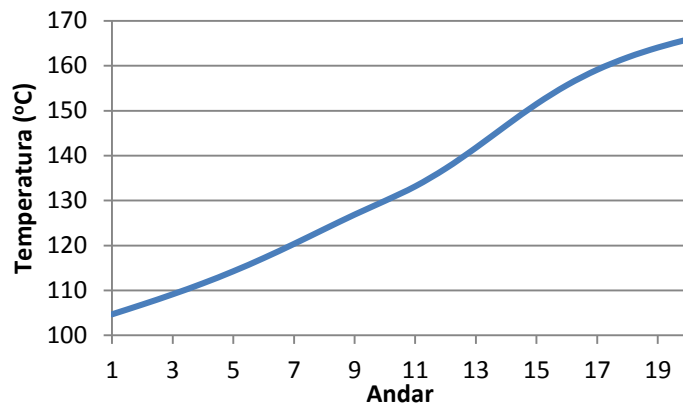


Figura 33. Temperatura em função do andar de equilíbrio.

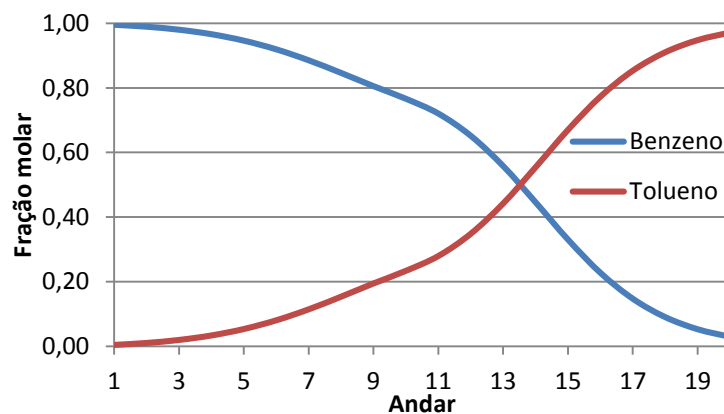


Figura 34. Fração molar em função do andar de equilíbrio na fase vapor.

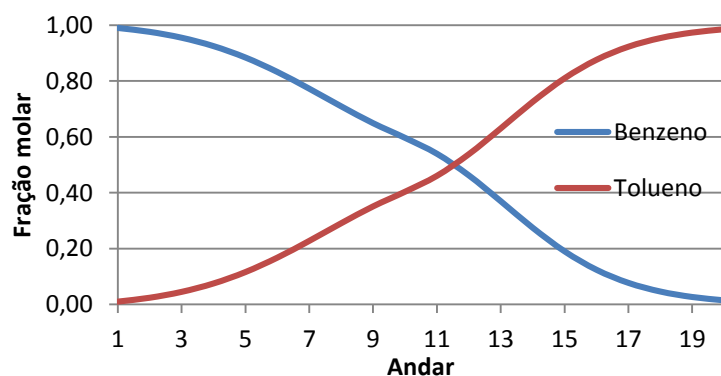


Figura 35. Fração molar em função do andar de equilíbrio na fase líquida.

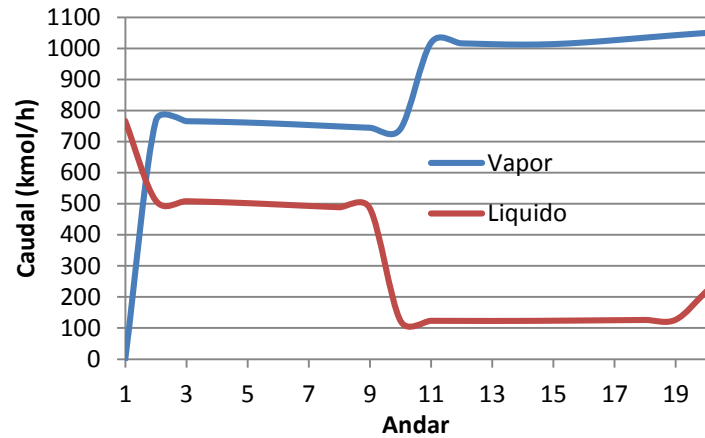


Figura 36. Caudal de líquido e vapor em função do andar de equilíbrio.

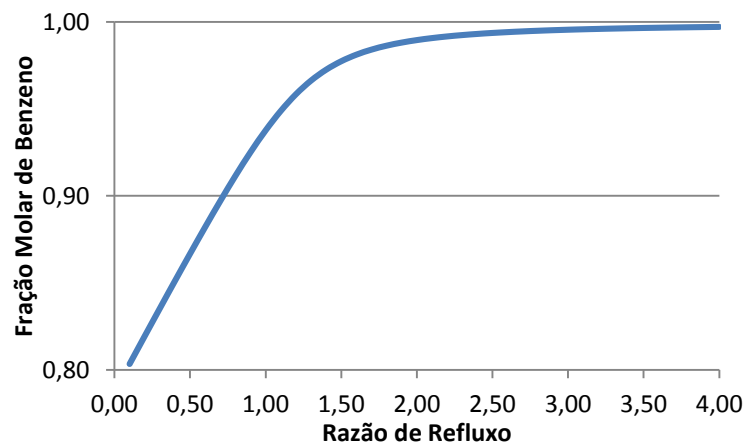


Figura 37. Influência da razão de refluxo na fração molar de benzeno na corrente de topo.

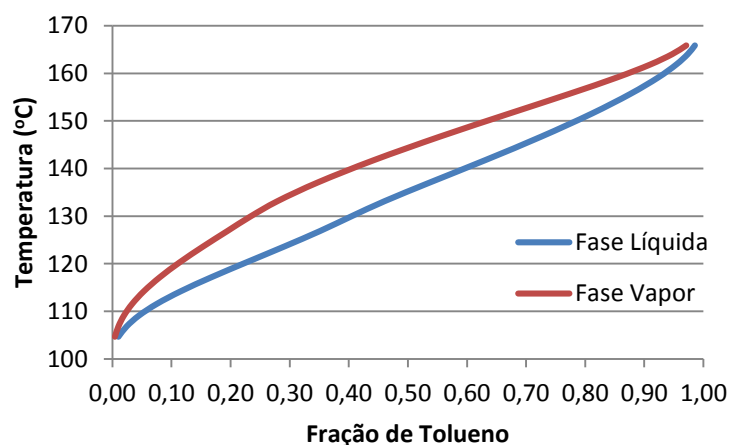


Figura 38. Diagrama temperatura-composição para o tolueno.

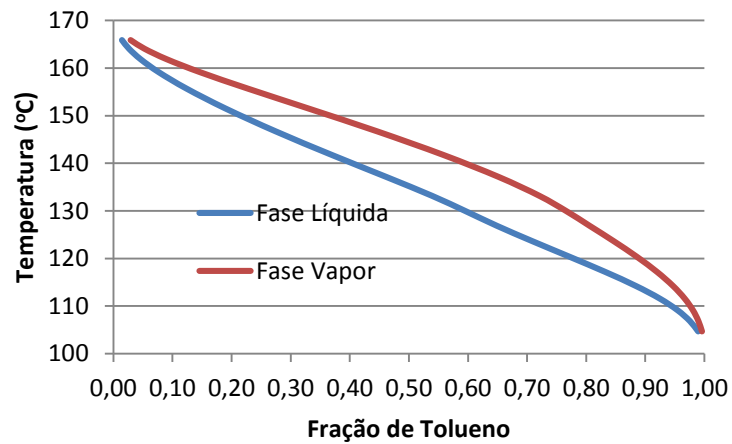


Figura 39. Diagrama temperatura-composição para o tolueno.

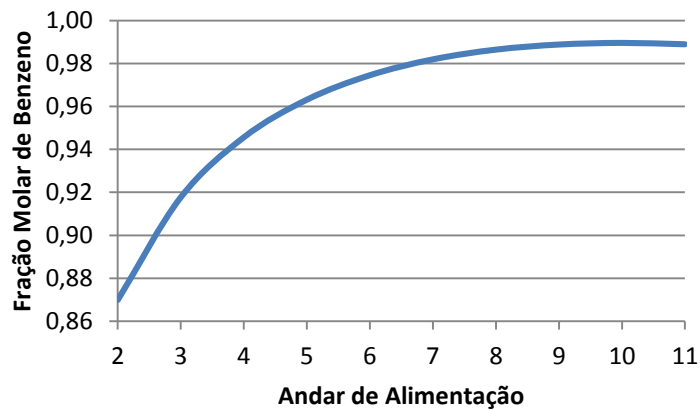


Figura 40. Fração molar de benzeno na corrente de topo em função do andar de alimentação.

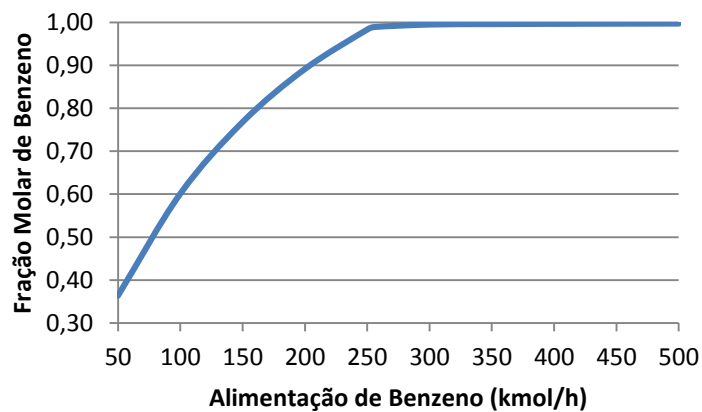


Figura 41. Fração molar de benzeno na corrente de topo em função do caudal de alimentação de benzeno.

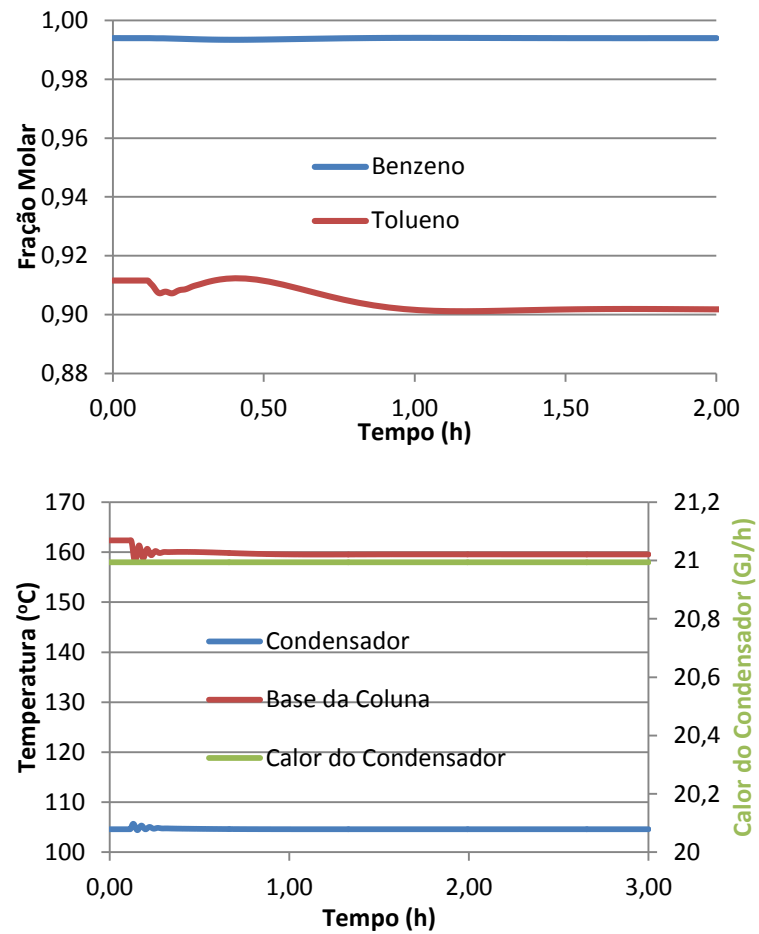


Figura 42. Efeitos de um aumento de 25,0 °C para 70,0 °C na fração molar de benzeno no topo e de tolueno na base.

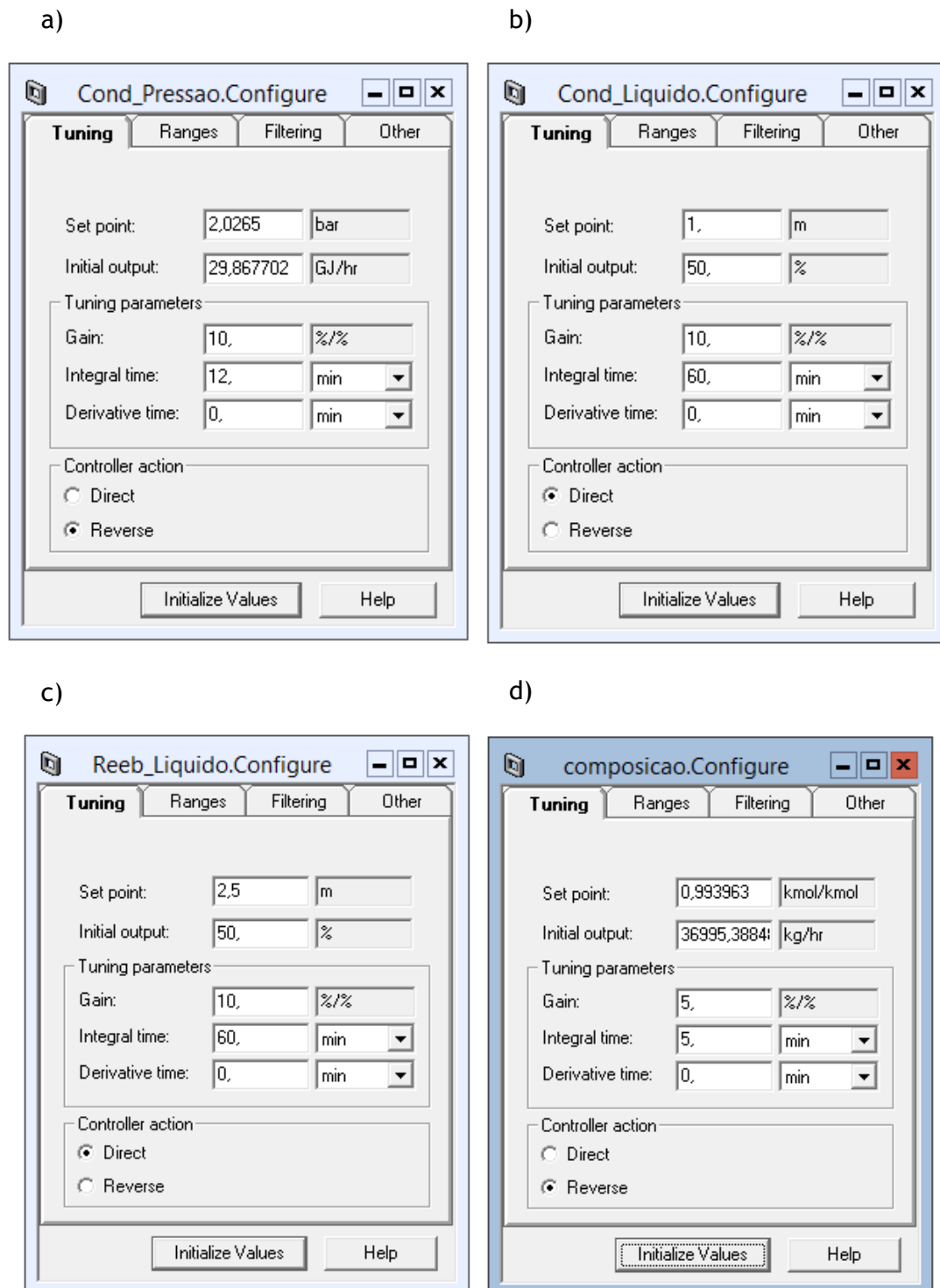


Figura 43. Controladores da Coluna de Destilação: a) Pressão no Condensador. b) Nível de Líquido no Condensador. c) Nível de Líquido na Base da Coluna. d) Composição do destilado.

Anexo 3 Destilação Atmosférica

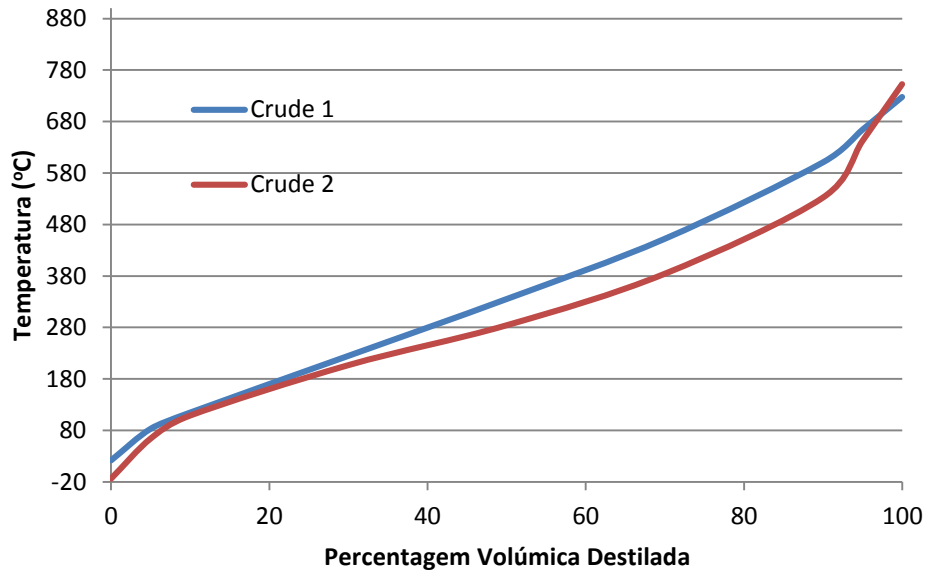


Figura 44. Curvas ASTM D86 para os dois crudes utilizados.

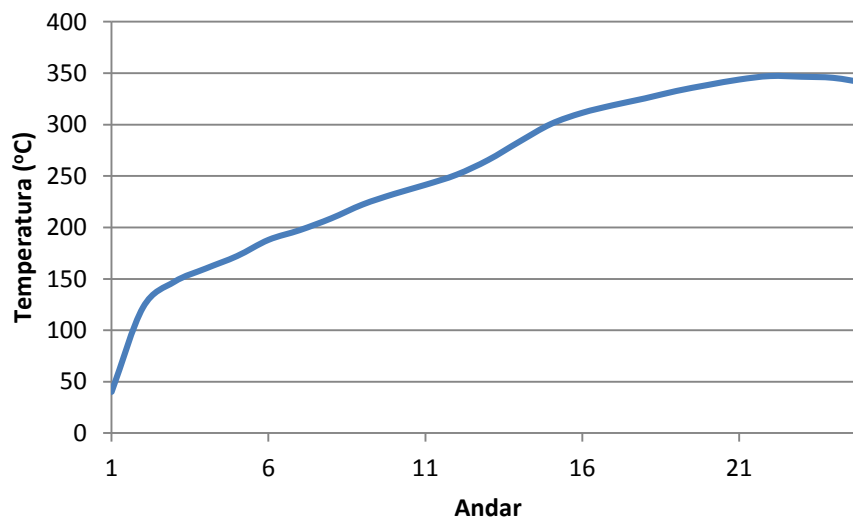


Figura 45. Temperatura na coluna de destilação atmosférica em função do andar para as especificações iniciais.

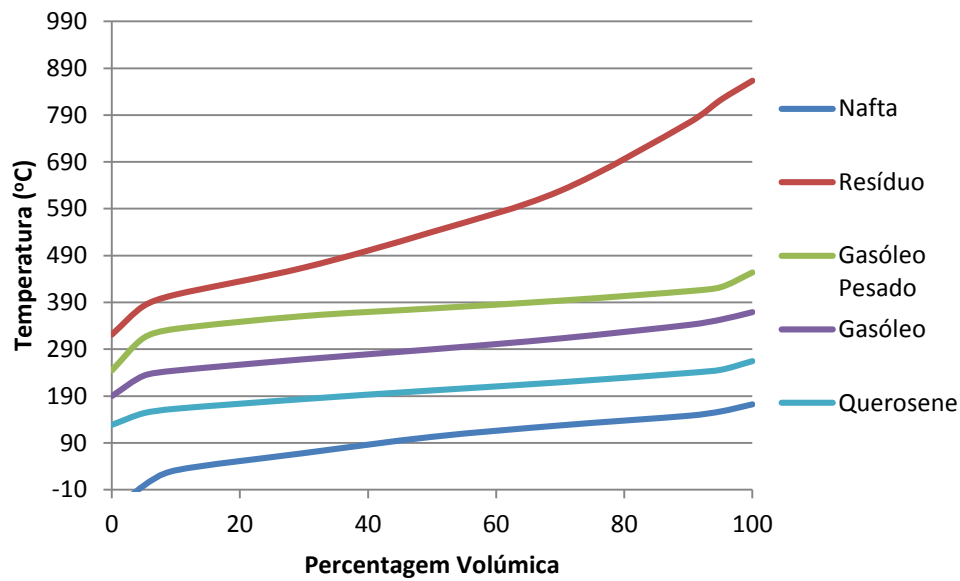


Figura 46. Gráfico da curva *TBP* para a primeira simulação em estado estacionário antes de se alterar as especificações de qualidade.

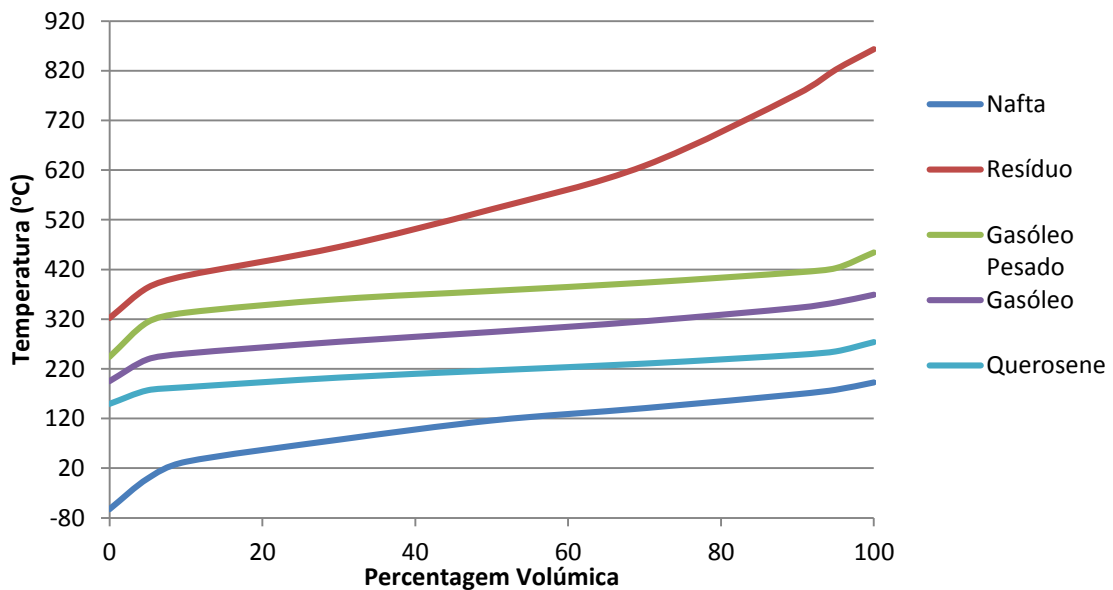


Figura 47. Gráfico da curva *TBP* para a primeira simulação em estado estacionário após adicionar a especificação para o querosene e alterar a da nafta.

a)

Nafta_cont.Configure

Tuning | Ranges | Filtering | Other

Set point: 149,907034 C

Initial output: 50, %

Tuning parameters

Gain: 1, %/%

Integral time: 20, min

Derivative time: 0, min

Controller action

☐ Direct

☒ Reverse

Initialize Values Help

b)

Gasoleo_Cont.Configure

Tuning | Ranges | Filtering | Other

Set point: 337,998306 C

Initial output: 50, %

Tuning parameters

Gain: 1, %/%

Integral time: 20, min

Derivative time: 0, min

Controller action

☐ Direct

☒ Reverse

Initialize Values Help

c)

GasoleoP_cont.Configure

Tuning | Ranges | Filtering | Other

Set point: 409,999913 C

Initial output: 50, %

Tuning parameters

Gain: 1, %/%

Integral time: 20, min

Derivative time: 0, min

Controller action

☐ Direct

☒ Reverse

Initialize Values Help

d)

Querosene_Cont.Configure

Tuning | Ranges | Filtering | Other

Set point: 239,988352 C

Initial output: 53,1044 %

Tuning parameters

Gain: 1, %/%

Integral time: 20, min

Derivative time: 0, min

Controller action

☐ Direct

☒ Reverse

Initialize Values Help

Figura 48. Controladores de qualidade ASTM D6 para: a) Nafta. b) Gasóleo. c) Gasóleo Pesado. d) Querosene.

Anexo 4 Misturador de Correntes

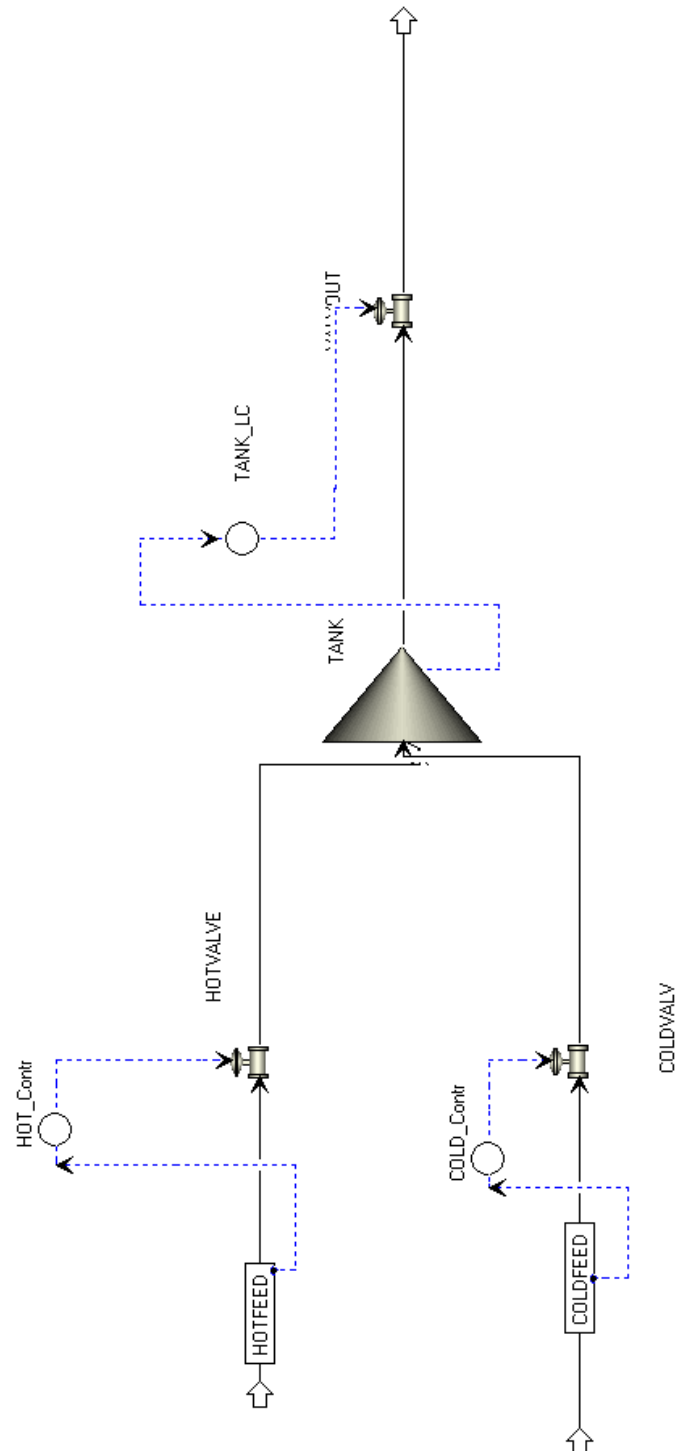


Figura 49. Modelo de um misturador de correntes de água a diferentes temperaturas no estado dinâmico.