

**Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**

**Departamento de Engenharia Química**



***Design*, dimensionamento e análise  
econômica de um sistema de separação  
para mistura BTX oriunda da reforma  
catalítica da nafta**

**Integrantes:** Eduardo Listik

**Nº USP:** 7206930

Mariana Guedes da Silva Franchi

7207271

**São Paulo**

**2014**

Eduardo Listik

Mariana Guedes da Silva Franchi

***Design*, dimensionamento e análise econômica de um sistema de separação para mistura BTX oriunda da reforma catalítica da nafta**

*Relatório final, apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.*

Orientador: Prof. Dr. José Luis Pires Camacho

São Paulo

## RESUMO

Dos setores industriais existentes de grande importância, destacam-se expressivamente, sem sombra de dúvidas, a *indústria petroquímica*, devido essencialmente à vastidão de produtos dela derivados que alimentam os mais diversos mercados consumidores, que vão desde tintas e polímeros até combustíveis. A *reforma catalítica da nafta* (uma das principais frações do petróleo), em particular, configura um dos mais importantes processos dentro do âmbito do setor petroquímico, responsável por aumentar o número de octanagem da gasolina através da conversão de parafinas e compostos naftênicos em aromáticos e isoparafinas, destacando-se, pois, pela produção de hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos (usualmente denominados “*BTX*”) em grande quantidade, os quais, por sua vez, tratam-se de compostos de alto valor agregado, utilizados, por exemplo, na concepção de polímeros como nylon e poliestireno, monômeros precursores de poliuretanos, ácidos carboxílicos etc. Dessa forma, faz-se necessária a inserção de *operações de separação* (as quais, por sua vez, figuram como uma das principais operações unitárias da indústria) capazes de separá-los uns dos outros a fim de que cada um siga para sua respectiva destinação.

Dentre a vasta gama de sistemas de separação existente, destacam-se as colunas de destilação (como separadores de múltiplos estágios de equilíbrio) por serem bastante tradicionais nos processos de separação de hidrocarbonetos e pela obtenção de altíssimas recuperações dos produtos desejados. A realização do *design* e do dimensionamento de uma coluna de destilação envolve uma série de etapas que contemplam a determinação do número mínimo de estágios (ideais) de equilíbrio e a razão mínima de refluxo para a separação, a partir dos quais é possível determinar pares de número de estágios *versus* razão de refluxo possíveis para a separação, para que então o restante do detalhamento possa ser feito (altura e diâmetro da coluna, tipo de prato, etc.).

Coube então ao presente trabalho determinar o *design* de um sistema de separação com colunas de destilação capaz de separar os componentes de uma mistura *BTX* tipicamente obtida de uma reação de reforma catalítica, atingindo altas recuperações dos mesmos em correntes de alta pureza, bem como dimensionar o referido sistema, dando, por fim, um parecer deste sob o ponto de vista econômico (precificação), a fim de se obter uma estimativa acerca dos custos relativos à sua concepção, aquisição de equipamentos, instalação e operação.

Verificou-se ser mais vantajoso sob o ponto de vista econômico realizar em primeiro lugar a separação entre benzeno e tolueno para que depois o tolueno fosse separado do xileno; tal observação foi possível mantendo fixo o número de estágios de cada coluna e variando-se a razão de refluxo de cada uma. Para tal configuração, estabelecendo-se 1,2 para  $R/R_{\min}$ , valor adotado

para otimização das colunas, varia-se o número de estágios para se obter as recuperações de projeto utilizando-se o método rigoroso. Tal metodologia é adotada, pois se observa que elevar custos fixos, os quais estão associados ao aumento do número de estágios, constitui uma alternativa muito mais rentável que elevar custos operacionais. Não obstante, as colunas mostraram-se altamente eficientes em realizar as separações propostas, garantindo altos valores de recuperação para números relativamente pequenos de pratos.

## ABSTRACT

From the most important industrial sectors, the petrochemical industry is regarded as one of the most featured, mainly due to its many derived products that feed various markets: from paints, polymers to fuels. The catalytic reform of nafta (one of the main petroleum's factions), in particular, is a significant process in the petrochemical sector; being used to improve gasoline's octane rating by converting naftenic compounds into aromatics and isoparaffins; therefore, producing a great quantity of aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylenes, which are nominated as "BTX" and are high-valued substances that can be used to synthetize nylon and polystyrene, polyurethane monomers, carboxylic acids etc. Thus, it is necessary to make use of separation processes, which are a crucial unit operations in the industry, that are able to separate each of these three compounds of one another.

Between the many existing kinds of separation, distillation columns (as a separator with multiples equilibrium stages) are a focus, in spite of their tradition in hydrocarbon separation with a high specified product recovery. The design and sizing of a distillation column have many steps and require the calculation of the minimum number of ideal equilibrium stages and the minimum reflux rate for the separation. From these two variables, it is possible to assess pairs of number of stages versus reflux rate. Then on, it is possible to obtain the height and diameter of the column, to select the kind of plate etc.

This work has the objective to find a design in which the separation system is able to separate a typical mixture of BTX that was formed in the catalytic reform. It is also desired high product recoveries and purities; to verify the sizing of each column and evaluate the system in an economic manner, as way to inspect equipment, operation and conception costs.

It was verified that, economic wisely, it was more advantageous to separate, firstly, benzene and toluene and, afterwards, to perform the separation between toluene and xylene; this was noted by maintaining the number of stages and varying the reflux rate in each column. After selecting the configuration, the optimum value of 1.2 for  $R/R_{min}$  is established and the project recoveries are obtained by varying the number of stages in usage of the rigorous method. This methodology is adopted because, if the equipment costs are increased, due to the increase in the number of stages; a better economic alternative is reached than increasing operation costs. Operation wise, the columns results reveal high separation efficiency, achieving high recovery values with relatively low number of plates.

# ÍNDICE

1. Introdução.....	14
2. Revisão da literatura.....	17
2. 1. Processos de separação.....	17
2. 1. 1. Estágio de equilíbrio: o tambor de flash.....	17
2. 1. 2. Múltiplos estágios: a coluna de destilação.....	19
2. 1. 2. 1. Alimentação.....	23
2. 1. 2. 2. Estágios ideais.....	24
2. 1. 2. 3. Condensadores e refeedores.....	25
2. 1. 2. 4. Métodos para a resolução de colunas de destilação.....	26
2. 1. 2. 4. 1. Métodos <i>short-cut</i> .....	27
2. 1. 2. 4. 2. Métodos rigorosos.....	27
2. 2. Dimensionamento e precificação de colunas de destilação.....	29
2. 2. 1. Dimensionamento.....	30
2. 2. 2. Precificação.....	33
2. 2. 2. 1. Precificação de equipamentos.....	33
2. 2. 2. 1. 1. Casco da Coluna.....	33
2. 2. 2. 1. 2. Pratos e outros elementos internos da coluna de destilação.....	34
2. 2. 2. 1. 3. Condesador e Referevedor.....	36
2. 2. 2. 2. Precificação dos custos operacionais.....	37
2. 3. Reforma catalítica da nafta.....	39
2. 3. 1. A mistura BTX e métodos de separação.....	40
3. Metodologia.....	41
3. 1. Idealização das possíveis configurações do sistema de separação da mistura BTX.....	41
3. 1. 1. Escolha da configuração.....	43
3. 2. Método FUG.....	44
3. 3. Método $\theta$ associado à resolução de Thiele-Geddes.....	52
3. 4. Dimensionamento.....	66
3. 5. Precificação.....	68
3. 6. Obtenção das correlações de entalpias molares em função da temperatura.....	69
4. Resultados.....	71
4.1. Escolha entre as configurações de separação.....	71
4.2. Otimização da configuração escolhida.....	74
4.3. Precificação da coluna otimizada.....	76
5. Discussão dos resultados.....	80

5. 1. Discussão sobre a escolha da configuração de separação .....	80
5. 2. Discussão sobre a otimização da configuração escolhida .....	81
5. 3. Discussão sobre a precificação da coluna otimizada.....	82
6. Conclusões .....	86
7. Anexos .....	88
7. 1. Método FUG (para benzeno e tolueno como chaves leve e pesado) .....	88
7. 2. Método FUG (para tolueno e xileno como chaves leve e pesado).....	91
7. 3. Método $\theta$ .....	95
7. 3. 1. Método $\theta$ (uma iteração).....	95
7. 3. 2. Iterador .....	102
8. Referências bibliográficas .....	103

## Índice de Figuras

Figura 1: Representação esquemática de um tambor de flash .....	19
Figura 2: Representação esquemática de tambores de flash em série .....	20
Figura 3: Representação esquemática de tambores de flash em série com reciclo dos produtos intermediários .....	21
Figura 4: Detalhe sobre um estágio de equilíbrio $j$ qualquer. ....	22
Figura 5: Representação esquemática de uma coluna de destilação convencional com condensador e refeedor totais. ....	22
Figura 6: Detalhe sobre o local da alimentação. ....	24
Figura 7: Detalhe sobre o condensador e o refeedor totais. ....	25
Figura 8: Detalhe sobre o condensador parcial.....	26
Figura 9: Detalhe sobre o refeedor parcial.....	26
Figura 10: Flowsheet típico do processo contínuo de reforma catalítica da nafta.....	39
Figura 11: Configuração 1.....	41
Figura 12: Configuração 2.....	42
Figura 13: Representação dos balanços materiais por componente realizados na coluna. ....	54



## Índice de tabelas

Tabela 1: Relação entre valores da pressão de operação da coluna e $F_p$ .	34
Tabela 2: Relação entre os materiais mais comuns em cascos de colunas e $F_m$ .	34
Tabela 3: Relação entre o espaçamento entre pratos e o valor de $F_s$ .	35
Tabela 4: Relação entre o tipo de prato e o valor de $F_t$ .	35
Tabela 5: Relação entre o material do prato e o valor de $F_m$ .	35
Tabela 6: Relação entre o tipo de trocador e o valor de $F_d$ .	36
Tabela 7: Correspondência entre a pressão de operação do trocador e o valor de $F_p$ .	36
Tabela 8: Correspondência entre o material do trocador e o valor de $F_m$ para trocadores com uma área superficial de 1000 a 5000 pés quadrados.	37
Tabela 9: Resumo das correlações utilizadas para as utilidades avaliadas no processo de separação deste trabalho e as unidades resultantes destas correlações.	38
Tabela 10: Organização dos dados para inicialização do método FUG.	45
Tabela 11: Cálculo das volatilidades relativas médias entre o componente $i$ e o chave pesada.	49
Tabela 12: Resumo das variáveis escolhidas para o dimensionamento das colunas.	67
Tabela 13: Resumo das variáveis escolhidas para o dimensionamento do condensador e do refeedor.	67
Tabela 14: Resumo das variáveis escolhidas para a precificação das colunas.	69
Tabela 15: Resumo das variáveis escolhidas para a precificação dos trocadores de calor (condensador e refeedor).	69
Tabela 16: Coeficientes da coerrelação para entalpia molar específica do gás.	70
Tabela 17: Coeficientes da coerrelação para entalpia molar específica do líquido.	70
Tabela 18: Unidades para as variáveis a serem exibidas na parte de resultados.	71
Tabela 19: Resultados para a configuração na escolha entre as configurações de separação.	72
Tabela 20: Resultados para a configuração 2 na escolha entre as configurações de separação.	73
Tabela 21: Resultados para a configuração 1 para a situação de otimização.	75
Tabela 22: Cálculo dos custos das utilidades:	76
Tabela 23: Precificação da coluna 1.	77
Tabela 24: Precificação da coluna 2.	78
Tabela 25: Compilação dos custos totais para a separação.	79
Tabela 26: Tabela de comparação entre os valores de $N$ , $R$ e $R/R_{min}$ para cada uma das colunas dispostas nas duas configurações estabelecidas neste trabalho.	80
Tabela 27: Variáveis relacionadas ao custo do casco e dos pratos das colunas 1 e 2.	83
Tabela 28: Variáveis relacionadas ao custo dos condensadores e refeedores das colunas 1 e 2.	83
Tabela 29: Variáveis relacionadas aos custos operacionais das colunas 1 e 2.	84

## Nomenclatura

Símbolo	Significado
$\{T_j\}_\kappa$	Vetor $T_j$ obtido na iteração $\kappa$ .
$\{V_j\}_\kappa$	Vetor $V_j$ obtido na iteração $\kappa$ .
$(b_i)_{co}$	Vazão de condensado corrigida para cada componente $i$ .
$(d_i)_{co}$	Vazão de destilado corrigida para cada componente $i$ .
$\tilde{c}_{p,cool}$	Calor específico molar do líquido de resfriamento.
$\bar{\alpha}_{i/j}$ ou $\bar{\alpha}_{i,j}$	Volatilidade relativa média entre os compostos $i$ e $j$ .
$\{\theta\}_\kappa$	Valor de $\theta$ obtido na iteração $\kappa$ .
$\mathfrak{C}_{A,u}$	Custo anual da utilidade $u$ em unidades próprias do modelo utilizado. Subíndice $v$ utilizado para indicar a utilidade vapor e $r$ para água de resfriamento.
$\mathfrak{C}_C$	Custo de compra do equipamento avaliado.
$\mathfrak{C}_{S,f}$	Custo do combustível em $\$/GJ$ .
$\mathfrak{C}_{S,u}$	Custo da utilidade $u$ em unidades próprias do modelo utilizado. Subíndice $v$ utilizado para indicar a utilidade vapor e $r$ para água de resfriamento.
$\mathfrak{C}_i$	Custo do equipamento avaliado já instalado.
$h_B$	Entalpia molar específica para a corrente de condensado.
$h_{Bi}$	Entalpia molar específica para a corrente de condensado para o componente $i$ .
$h_D$	Entalpia molar específica para a corrente de destilado.
$h_{Di}$	Entalpia molar específica para a corrente de destilado para o componente $i$ .
$\mathcal{H}_F$	Entalpia total da alimentação.
$h_F$	Entalpia da fase líquida da alimentação.
$h_j$	Entalpia molar específica para a fase de líquido no prato $j$ .
$h_{ji}$	Entalpia molar específica para a fase de líquido no prato $j$ para o componente $i$ .
$A_C$	Área de troca térmica para o condensador.
$A_R$	Área de troca térmica para o refeedor.
$A_{T,corr}$	Área transversal da coluna de destilação considerando os <i>downcomers</i> .
$A_T$	Área transversal da coluna de destilação.

$A_{ji}$	Fator de absorção para o componente $i$ no prato $j$ .
$E_0$	Eficiência do prato;
$F_c$	Fator de correção global do custo.
$F_d$	Fator de correção do custo para o <i>design</i> do equipamento.
$F_i$	Fator de correção do custo para a instalação de equipamentos.
$F_m$	Fator de correção do custo para o material.
$F_p$	Fator de correção do custo para a pressão.
$F_s$	Fator de correção do custo para o espaçamento de pratos.
$F_t$	Fator de correção do custo para o tipo de prato.
$H_0$	Espaçamento residual no topo e fundo da coluna;
$H_F$	Entalpia da fase vapor da alimentação.
$H_j$	Entalpia molar específica para a fase de vapor no prato $j$ .
$H_{ji}$	Entalpia molar específica para a fase de vapor no prato $j$ para o componente $i$ .
$K_i$	Valor K para o componente $i$ .
$K_{ji}$	Valor de K para o componente $i$ no prato $j$ .
$L_{\infty, min}$	É a vazão de líquido para a condição de refluxo mínimo.
$L_{F,i}$	Vazão de líquido saturado na corrente de alimentação do componente $i$ .
$L_F$	Parcela de líquido saturado na alimentação.
$L_j$	Vetor vazões de líquido, em que existe uma vazão de líquido para cada prato $j$ , à exceção de $L_N$ , em que $N$ é o número de pratos na coluna (mais o refeedor e o condensador).
$M_G$	Massa molar média dos componentes do vapor no topo da coluna.
$M_i$	Massa molar do componente $i$ .
$N_e$	Número de pratos teóricos no esgotamento da coluna.
$N_{min}$	Número mínimo de estágio teóricos .
$N_r$	Número de pratos teóricos na retificação da coluna.
$N_{real}$	Número de pratos avaliado considerando a eficiência dos pratos.
$P_{sat,i}$	Pressão de saturação para o componente $i$ .
$Q_C$	Carga térmica no condensador.

$Q_R$	Carga térmica no refeedor.
$R_{min}$	Razão de refluxo mínimo.
$S_{ji}$	Fator de repelência para o componente $i$ no prato $j$ .
$T_{a1}$	Temperatura de entrada do líquido de resfriamento no condensador.
$T_{a2}$	Temperatura de saída do líquido de resfriamento no condensador.
$T_b$	Temperatura de bolha avaliada no prato de topo.
$T_j$	Vetor temperaturas, em que existe uma temperatura para cada prato $j$ .
$Tol_T$	Tolerância estipulada para o cálculo de $T_j$ .
$Tol_V$	Tolerância estipulada para o cálculo de $V_j$ .
$Tol_\theta$	Tolerância estipulada para o cálculo de $\theta$ .
$U_C$	Coeficiente global de troca térmica estimado para o condensador.
$U_R \Delta T_m$	Produto do coeficiente global de troca térmica para o refeedor e a média logarítmica das temperaturas estimada para este trocador.
$V_F$	Parcela de vapor saturado na alimentação.
$V_j$	Vetor vazões de vapor, em que existe uma vazão de vapor para cada prato $j$ , à exceção de $V_1$ .
$V_{topo}$	Vazão de vapor no prato de topo da coluna
$b_i$	Vazão molar da corrente de condensado do composto $i$ .
$b_i$ (teta)	Vazão de condensado do componente $i$ , obtida do primeiro termo do vetor $l_{ji}$ .
$d_i$	Vazão molar da corrente de destilado do composto $i$ .
$d_i$ (teta)	Vazão de destilado do componente $i$ , obtida do primeiro termo do vetor $v_{ji}$ .
$f_{cool}$	Vazão molar de líquido de resfriamento.
$f_i$ (FUG)	Vazão molar da corrente de alimentação do composto $i$ .
$f_{ji}, g_{ji}$	Parâmetros finais para resolução do sistema de equações (75).
$f_{vapor}$	Vazão molar de vapor de aquecimento.
$g'(\theta)$	Primeira derivada em função de $\theta$ para a função $g(\theta)$ .
$l_{Fi}$	Vazão de líquido na corrente de alimentação.
$l_{ji}$	Vazões de líquido obtidas da matriz tridiagonal para cada componente $i$ com resultados para cada prato $j$ .

$m_{ji}$	Parâmetro para a resolução do sistema de equações (75) pelo algoritmo de Boston e Sullivan. Existe um parâmetro para cada prato $j$ e para cada componente $i$ .
$rec_i^l$	Recuperação do componente $i$ no local $l$ da coluna (topo ou fundo).
$v_{Fi}$	Vazão de vapor na corrente de alimentação.
$v_{ji}$	Vazões de vapor obtidas da matriz tri-diagonal para cada componente $i$ com resultados para cada prato $j$ .
$x_{Bi}$	Fração molar na corrente de condensado do composto $i$ .
$x_{Di}$	Fração molar na corrente de destilado do composto $i$ .
$x_{ji}$	Fração do componente $i$ no prato $j$ para na fase de líquido.
$y_{ji}$	Fração do componente $i$ no prato $j$ para na fase de vapor.
$y_{topo,i}$	Composição do vapor no prato de topo da coluna para o componente $i$ .
$z_i$	Fração molar na corrente de alimentação do composto $i$ .
$A_i$	Matriz tri-diagonal para o componente $i$ para a resolução do balanço material do método teta.
$f_i(\text{teta})$	Vetor com entradas sobre as vazões de alimentação, divididas quanto a fase vapor e líquida.
$v_i$	Vetor de vazões de vapor para cada componente $i$ com as incógnitas a serem determinadas da resolução do sistema de equações (75).
$\alpha_{i,j}$	Volatilidade relativa entre os compostos $i$ e $j$ .
$\alpha_{i/j,j,l}$ OU $\alpha_{i,j}^l$	Volatilidade relativa entre os compostos $i$ e $j$ avaliado no local $l$ da coluna.
$\alpha_{ji}, \beta_{ji}, \gamma_{ji}, \delta_{ji}$	Parâmetros para resolução do sistema de equações (75) pelo algoritmo de Thomas. Existe um parâmetro para cada prato $j$ e para cada componente $i$ .
$\theta_n$	Valor de $\theta$ obtido para a iteração $n$ pelo método de Newton.
$\mu_F$	Viscosidade da mistura gasosa.
$\rho_{ji}$	Parâmetro da diagonal principal da matriz tridiagonal.
$\rho_m$	Densidade molar média dos componentes do vapor no topo da coluna.
$\mathcal{M}$	Multiplicador da razão de refluxo de refluxo mínimo para resultar a razão de refluxo.
$\Delta\tilde{H}_{V_{cond.}}$	Variação de entalpia molar do fluido de separação antes e depois de passar pelo condensador.
$\Delta\tilde{H}_{V_{ref.}}$	Variação de entalpia molar do fluido de separação antes e depois de passar pelo refeedor.

$\Delta\tilde{H}_{steam}$	Variação de entalpia molar do vapor utilizado no refeedor.
$\Delta T_{cond.}$	Variação de temperatura do líquido de resfriamento utilizado no condensador.
$A$	Área de troca térmica para trocadores de calor, símbolo utilizado nas correlações de custo.
$A, B, C, D, E$	Parâmetros para cálculo das pressões de saturação pelas equações de Antoine.
$B$	Vazão molar total da corrente de condensado.
$C$	Número total de componentes do sistema de destilação.
$CEPCI$	Índice inflacionário empregado em processos.
$D$	Vazão molar total da corrente de destilado.
$D$ (dimens.)	Diâmetro da coluna de destilação, símbolo utilizado nas correlações de custo.
$F$	Vazão molar total da corrente de alimentação.
$H$	Altura da coluna de destilação.
$HK$	Composto chave pesado ( <i>heavy key</i> ).
$LK$	Composto chave leve ( <i>light key</i> ).
$M\&S$	Índice inflacionário de Marshall Swift.
$N$	Número de pratos teóricos da coluna.
$P$	Pressão da coluna de destilação.
$R$	Razão de refluxo.
$S$	Parâmetro de separação.
$Tol$	Tolerância definida para encerramento das iterações realizadas no método de Newton.
$a, b$	Parâmetros para o ajuste da curva para o método $K_b$ para obtenção das novas temperaturas $T_j$ .
$a, b$ (prec.)	Parâmetros para o modelo de Ulrich e Vasudevan. Subíndice $v$ utilizado para indicar a utilidade vapor e $r$ para água de resfriamento.
$f$	Local de alimentação.
$g(\theta)$	Função definida para determinação de $\theta$ , que é raiz de tal função.
$p$	Porcentagem relativa ao espaçamento residual no topo e fundo da coluna.
$q$	Parâmetro associado à alimentação.
$x$	Variável da abcissa da equação de Gilliland.
$y$	Variável da ordenada da equação de Gilliland.

$\alpha$	Volatilidade relativa avaliada para a coluna** (tem que alterar precificação).
$\theta$ (FUG)	Parâmetro da equação de Underwood.
$\theta$ (teta)	Promotor de conversão.
$\kappa$	Iteração desenvolvida no método de convergência $\theta$ .
$\sigma$	Espaçamento prato a prato.
$\alpha_v, \beta_v, \gamma_v, \delta_v, \epsilon_v$	Coeficientes da correlação da entalpia molar específica do gás.
$\alpha_l, \beta_l, \gamma_l$	Coeficientes da correlação da entalpia molar específica do líquido.
$H_g$	Entalpia molar específica do gás.
$H_l$	Entalpia molar específica do líquido.

## 1. Introdução

Dentre os processos industriais de grande expressão, os processos associados à indústria petroquímica sempre merecem destaque devido à larga abrangência e aos produtos de grande importância à sociedade dela derivados, que vão desde combustíveis até resinas poliméricas. Dentro desse universo, a reforma catalítica da nafta (uma das principais e maiores frações do petróleo) figura como um dos maiores e mais essenciais dos processos petroquímicos, responsável pelo aumento do número de octanagem da gasolina (e aumentando, pois, sua dita capacidade anti-detonante), valendo-se, para isso, da conversão de hidrocarbonetos alifáticos (parafinas) e cicloalcanos (compostos naftênicos) em hidrocarbonetos aromáticos e isoparafinas. Assim sendo, a reforma catalítica da nafta destaca-se também pela produção de importantes misturas aromáticas, dentre as quais se encontra a mistura de benzeno, tolueno e xilenos (comumente chamada “BTX”), os quais detêm alto valor agregado, configurando matérias-primas essenciais às indústrias de plásticos, polímeros, tintas, adesivos, dentre outras. Dessa maneira, é altamente interessante que tais compostos integrantes da mistura BTX sejam obtidos separadamente a fim de que cada um siga rumo à sua respectiva destinação, isto é, é necessário *recuperá-los* (separá-los uns dos outros) em correntes com apreciável grau de pureza.

Assim sendo, com o objetivo de se obterem correntes de benzeno, tolueno e xilenos (dentre os quais, destaca-se quantitativamente o para-xileno), deve-se fazer uso dos chamados *sistemas de separação*, os quais são constituídos por equipamentos (chamados *separadores*) cuja finalidade é separar componentes de uma corrente pré-concebida, valendo-se, para tal, da *diferença entre uma propriedade físico-química* bem definida presente nos mesmos (que pode ser, por exemplo, a solubilidade em um dado solvente, a capacidade de adsorção, reatividade química, densidade, dentre muitas outras). Dentre a vasta gama de separadores existente, destacam-se por se valerem da diferença entre *pontos de ebulição* a uma dada pressão dos compostos (ou entre *pressões de vapor* a uma dada temperatura, o que acarreta uma diferença de volatilidade entre os mesmos) os *processos flash* e as *colunas de destilação* (operações, respectivamente, de um único estágio de equilíbrio e de múltiplos estágios de equilíbrio), as quais, por sua vez, também são bastante tradicionais nas separações entre misturas de hidrocarbonetos e que serão, por sua vez, utilizadas no escopo desse trabalho para separar os componentes da mistura BTX.

Projetar uma coluna envolve, primeiramente, obter uma estimativa para o *número mínimo de estágios de equilíbrio ideais* para realizar a separação (correspondente à condição hipotética de *refluxo total*), bem como para a *razão mínima de refluxo* (correspondente à situação hipotética de *infinitos* estágios ideais) e, com estes, determinar um par número de estágios ideais (também conhecidos como *pratos*) *versus* razão de refluxo que possibilite a separação com as recuperações



desejadas. Para tal estimativa inicial, existem uma série de métodos ditos *short-cut*, os quais possibilitam seu cálculo através de equações empíricas e semi-empíricas baseadas em uma série de simplificações no equacionamento do problema, o qual consiste, rigorosamente, em balanços de massa e energia prato-a-prato e cálculos de equilíbrio líquido-vapor. Dentre a infinidade de métodos *short-cut*, destaca-se devido à larga utilização e à simplicidade de aplicação o método FUG, o qual será contemplado para os cálculos iniciais desse trabalho.

Contudo, tal estimativa oriunda da aplicação de métodos *short-cut*, devido à alta simplicidade nas considerações dos mesmos, dificilmente corresponderão à realidade no momento em que a coluna for submetida à simulação – é muito comum que as correntes de saída (correspondentes aos “resultados da coluna”) apresentem vazões, bem como (e principalmente) recuperações e composições apreciavelmente distintas daquelas previstas por cálculos *short-cut*. Assim, faz-se necessário o uso de *metodologias mais rigorosas*, que contemplem a utilização das equações com o menor grau possível de simplificação, isto é, nas quais esteja prevista a resolução do sistema de equações que envolvem os balanços de massa e energia e a imposição dos equilíbrio em cada um dos pratos. Assim, devido ao aumento substancial da complexidade do problema, o qual se resumirá a um sistema de equações algébricas não-lineares, cuja quantidade, bem como o número de variáveis a serem determinadas (vazões de líquido e vapor, composições, temperaturas), cresce consideravelmente com o número de pratos da coluna e com o número de compostos presentes na mistura a ser separada, o que, na maior parte das vezes, inviabiliza a solução direta do problema até mesmo computacionalmente. Dessa forma, fazem-se necessárias *rotinas de convergência* que tornam tal cálculo iterativo, o que, porém, torna viável sua solução. Dentro do universo de tais rotinas, merece destaque o *método  $\theta$  associado à resolução de Thiele-Geddes*, o qual será, pois, utilizado nesse trabalho.

Na sequência do *design* primordial da coluna (que consiste, conforme dito, na determinação do número de pratos/estágios ideais à separação e da razão de refluxo para tal), há de se realizar o *dimensionamento* da mesma, ao qual cabe determinar com maior profundidade de detalhamento os demais elementos constitutivos da coluna, quais sejam: o espaçamento entre os pratos (sendo que a própria quantidade dos mesmos pode ser alterada, a depender da consideração de qual a *eficiência* do prato – a etapa de dimensionamento também prevê que os estágios não são necessariamente ideais), bem como o espaçamento entre o primeiro prato e o topo da coluna (e, analogamente, entre o último prato e o fundo da mesma), os quais, juntos, determinam a altura da coluna; o diâmetro da mesma; o material do qual serão feitos os pratos e o casco, e o tipo de prato (sem *downcomer*, peneira, válvula, etc.). É igualmente interessante ter-se uma prévia acerca do dimensionamento dos trocadores de calor necessários (correspondentes ao refeedor e ao condensador), tendo em vista o conhecimento das cargas térmicas dos mesmos; pode-se obter

uma estimativa inicial das áreas de troca térmica e dos coeficientes globais de troca térmica, a partir de estimativas de forças motrizes (diferenças de temperatura) e das vazões requeridas de fluidos refrigerantes e de aquecimento. Dentre as muitas metodologias existentes para realizar o dimensionamento, uma que se destaca pela abrangência e pela simplicidade de aplicação (e que será, pois, adotada neste trabalho) é aquela presente em (Douglas, 1988).

É de absoluta importância conceber ao menos uma estimativa inicial sobre os custos relacionados a qualquer projeto de processo e/ou a partes significativas do mesmo. Isso vale, de modo análogo, às operações unitárias que o compõem, as quais configuram elementos importantíssimos deste. Assim sendo, cabe a análise econômica para os sistemas separação, que configuram operações unitárias de maior destaque na indústria. No caso particular das colunas de destilação, são analisados os custos da aquisição (compra) dos equipamentos propriamente ditos, quais sejam: a coluna em si (“casco”) e seus adereços internos (pratos, recheios, etc.), refeedores e condensadores; custos de instalação dos mesmos e de operação (relativos às cargas térmicas nos refeedores e condensadores – vazões de fluidos refrigerantes e de aquecimento –, ao bombeamento, etc.). Muitos são os métodos utilizados para fazer tal precificação; dentre eles, destaca-se o apresentado em (Guthrie, 1969) pela abrangência e objetividade, o qual, pois, será utilizado neste trabalho.

Tendo em vista todos esses aspectos, o presente trabalho teve como objetivo realizar o *design* de um sistema de separação capaz de separar os componentes de uma mistura BTX tipicamente obtida de uma reação de reforma catalítica, atingindo altas recuperações dos mesmos em correntes de alta pureza, bem como dimensionar o referido sistema, dando, por fim, um parecer deste sob o ponto de vista econômico (precificação), a fim de se obter uma estimativa acerca dos custos relativos à sua concepção, aquisição de equipamentos, instalação e operação.

## 2. Revisão da literatura

### 2. 1. Processos de separação

Equipamentos cuja finalidade seja a de *separar* componentes (ou grupos de substâncias de interesse) oriundos de uma mistura pré-concebida, explorando *diferenças* entre suas propriedades físico-químicas, são conhecidos como *separadores*. Tais propriedades a serem exploradas podem ser, por exemplo, a solubilidade, a densidade, fase, tamanho de partícula, reatividade química, capacidade de adsorção em superfícies, propriedades eletro-magnéticas, ponto de ebulição, etc. Separadores são responsáveis, por exemplo, por ajustar a composição de certas correntes entre a saída de uma unidade de processo e a entrada de outra, por obter correntes de produtos desejados com purezas requeridas, por remover compostos indesejados ou impurezas de correntes de interesse, etc, o que por si só justifica a tremenda importância desses equipamentos.<sup>23</sup>

Do mesmo modo, quando a separação desejada não pode ser efetuada em uma única etapa, deve-se fazer uso dos *sistemas de separação*, os quais se constituem essencialmente de separadores. Assim sendo, em cada etapa de uma separação, deve-se utilizar o separador que explora a propriedade em que um dos compostos se destaca dos demais <sup>14, 23</sup>.

Dada a infinidade de propriedades físico-químicas de compostos que podem ser exploradas (algumas das quais foram citadas anteriormente), existe uma gama considerável de tipos de separadores: separadores magnéticos, extratores líquido-líquido, colunas cromatográficas, decantadores, cristalizadores, evaporadores, filtros, tambores de *flash*, colunas de destilação, entre tantos outros. Dentre os exemplos citados, estes dois últimos destacam-se por explorarem como principal propriedade o *ponto de ebulição* dos compostos envolvidos e serão o foco principal de abordagem nas sessões que seguem.

#### 2. 1. 1. Estágio de equilíbrio: o tambor de flash

Diz-se que uma mistura com duas fases (líquido e vapor) está *em equilíbrio* se e somente se:

- a. A temperatura da fase vapor ( $T_V$ ) for igual à temperatura da fase líquida ( $T_L$ );
- b. A pressão total reinante na fase vapor ( $P_V$ ) for igual á pressão total reinante na fase líquida ( $T_L$ );

- c. A “tendência” de cada componente de “escapar” da fase líquida para a gasosa e vice-versa é a mesma.

Dessa forma, valendo o equilíbrio entre as fases da mistura, é simples assumir que  $T_V = T_L = T$  (temperatura  $T$  do sistema) e  $P_V = P_L = P$  (pressão  $P$  do sistema) <sup>12</sup>. Contudo, adotando o modelo simplificado expresso pela *Lei de Raoult* (que se adequa bem às misturas ideais), a terceira condição, para cada componente  $i$  presente na mistura, pode ser escrita do seguinte modo:

$$Py_i = P_i x_i \quad (1)$$

Onde  $y_i$  e  $x_i$  são, respectivamente, as composições da substância  $i$  nas fases vapor e líquida, e  $P_i$  é a pressão de vapor (ou de saturação) do mesmo à condição de temperatura  $T$ . Desse modo, se for verdadeiro o equilíbrio para uma mistura líquido-vapor contando com  $C$  componentes, as relações de equilíbrio que regem tal sistema são as que seguem:

$$Py_i = P_i x_i, \quad i = 1, \dots, C \quad (2)$$

$$y_1 + \dots + y_i + \dots + y_C = \sum_1^C y_i = 1 \quad (3)$$

$$x_1 + \dots + x_i + \dots + x_C = \sum_1^C x_i = 1 \quad (4)$$

Combinando as  $C$  equações oriundas da primeira relação e utilizando a segunda delas, tem-se que, pela Lei de Raoult:

$$P_1 x_1 + \dots + P_i x_i + \dots + P_C x_C = \sum_1^C P_i x_i = P \quad (5)$$

Prosseguindo com esse modelo para misturas ideais, pode-se fazer a seguinte generalização para o mesmo:

$$Py_i = P_i x_i \leftrightarrow y_i = \frac{P_i}{P} x_i \leftrightarrow y_i = K_i x_i \quad (6)$$

Onde  $K_i$  é chamada de *constante de equilíbrio* do componente  $i$ , dependente inversamente da pressão total  $P$  e da pressão de saturação  $P_i$ , a qual, por sua vez, depende fortemente da temperatura  $T$ .

É razoável inferir que, para um dado equilíbrio líquido-vapor (ELV), os componentes de menor ponto de ebulição (ou de maior pressão de vapor), comumente denominados “mais leves” (detentores de maiores valores de  $K$ ), concentrar-se-ão na fase vapor, enquanto que os de maior ponto de ebulição (ou de menor pressão de vapor, os “mais pesados”, com valores de  $K$  mais

baixos) serão acumulados na fase líquida. Dessa forma, explorando-se essa *diferença entre volatilidades* (expressas por meio das *temperaturas de ebulição*) de compostos presentes em uma mistura, torna-se possível realizar a separação da mesma em frações ricas em componentes mais leves e em componentes mais pesados através do que se denomina *estágio de equilíbrio*. A esse processo de separação em um único estágio de equilíbrio por meio do aquecimento da mistura a pressão constante ou da redução de pressão a temperatura constante dá-se o nome de *flash*<sup>8,12,21</sup>, o qual pode ser visualizado esquematicamente na figura abaixo:

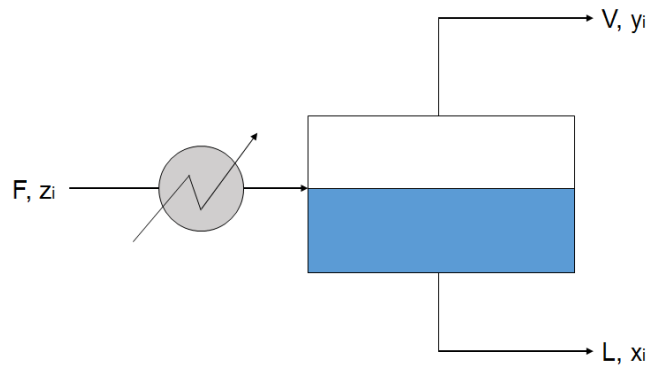


Figura 1: Representação esquemática de um tambor de flash

Vale ressaltar que, usualmente, opta-se por descomprimir a mistura mantendo a temperatura constante do que aquecê-la a pressão constante.

### 2. 1. 2. Múltiplos estágios: a coluna de destilação

Conforme explicado anteriormente, separações desejadas que não podem ser realizadas em uma única etapa necessitam, pois, de etapas acrescidas, o que por vezes implica no aumento do número de separadores envolvidos. De modo análogo, tem-se que a utilização de um estágio de equilíbrio possibilita de fato a separação de uma mistura em frações mais leve e mais pesada, não havendo, porém, maiores garantias de pureza desejada. A fim então de que seja aumentada a pureza de um determinado composto na corrente de “leves” (vapor) e/ou a de outro na corrente de “pesados” (líquido), podem-se tomar as correntes líquida e gasosa oriundas do primeiro estágio de equilíbrio para servirem de alimentação para processos *flash* sub-sequentes<sup>12,14</sup>, conforme pode ser visualizado na imagem que segue:

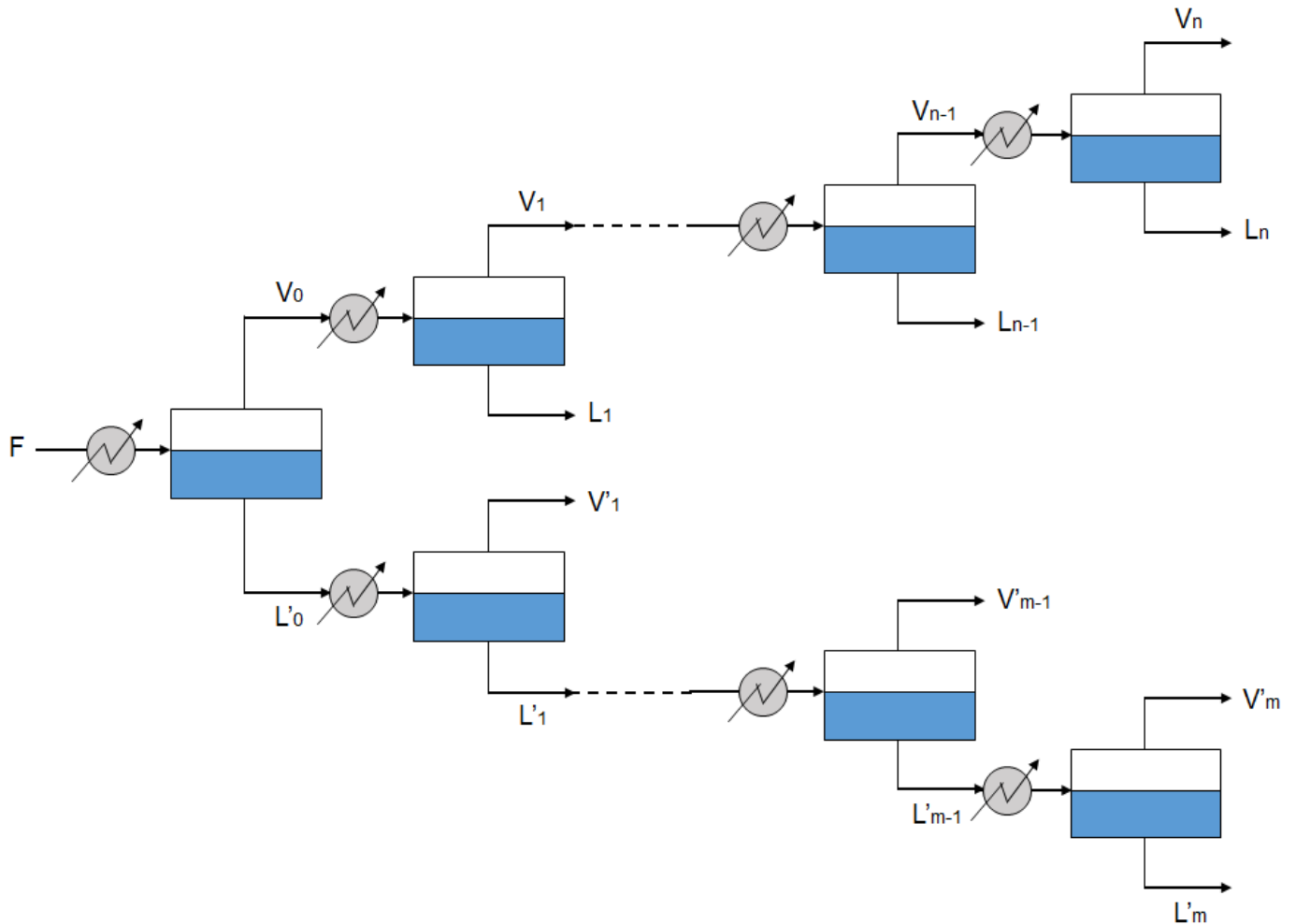


Figura 2: Representação esquemática de tambores de flash em série

Contudo, é possível observar que, ao término dos  $n+m+2$  processos *flash*, não se atentou à purificação das correntes líquidas da zona acima da alimentação, bem como das correntes gasosas da zona abaixo da mesma, as quais também não foram, de algum modo, aproveitadas. Dessa forma, a fim de melhorar o processo tendo em vista a purificação das correntes, pode-se modificá-lo fazendo com que essas correntes líquidas “acima” da alimentação passem a alimentar os *flashes* inferiores, assim como que as correntes gasosas “abaixo” da alimentação alimentem os *flashes* superiores<sup>12,14</sup>, conforme mostrado abaixo.

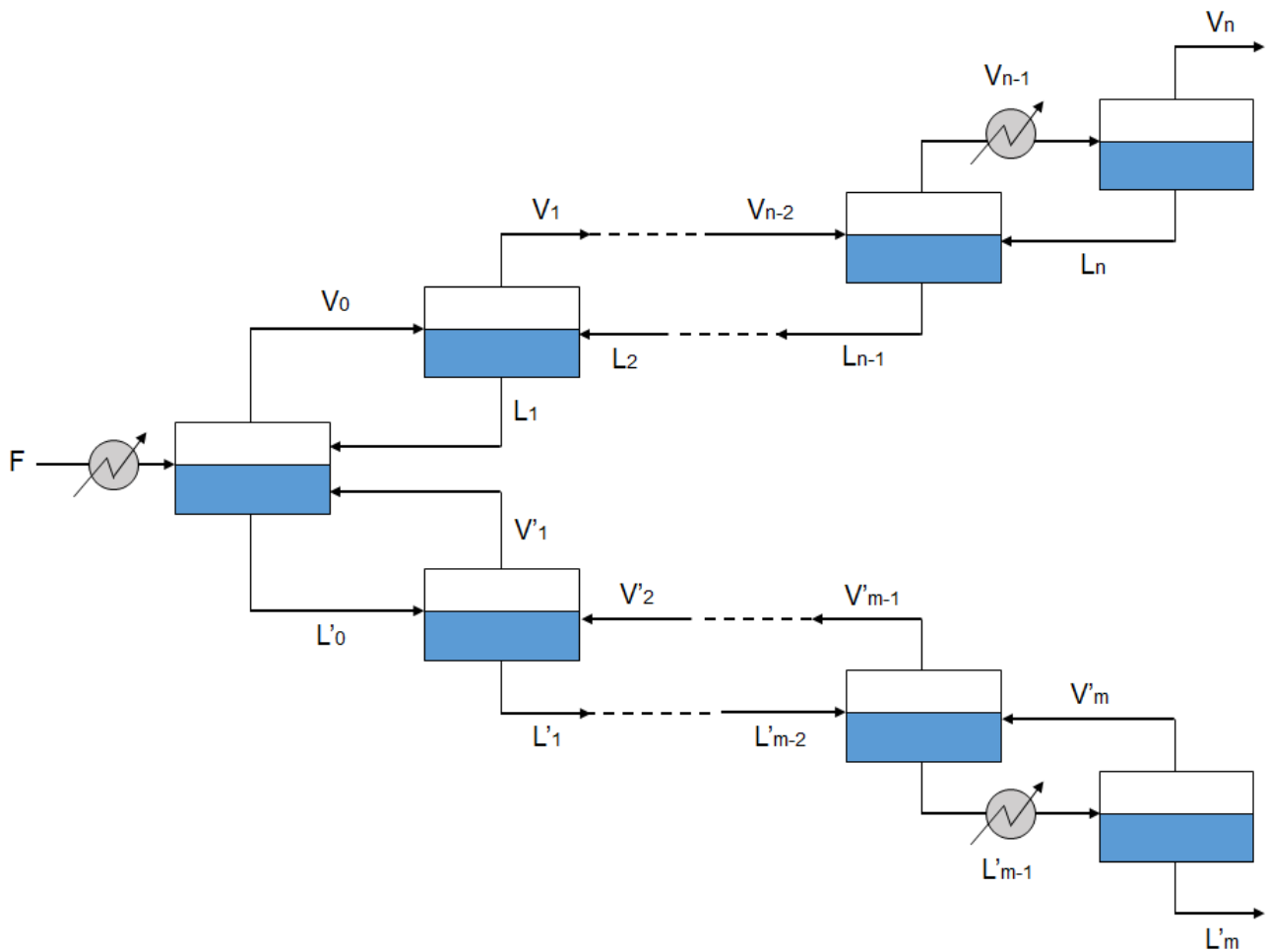


Figura 3: Representação esquemática de tambores de flash em série com reciclo dos produtos intermediários.

Dessa forma, além de cada um dos estágios desse sistema continuarem gerando correntes em equilíbrio (uma de vapor que “sobe” ao estágio superior, e outra de líquido “desce” ao estágio inferior), nestes serão postas em contato duas alimentações para trocarem massa e energia, de modo que a força motriz para o transporte de massa faça com que os compostos mais leves tendam a transferir-se da fase líquida para a gasosa, e os mais pesados, da gasosa para a líquida.

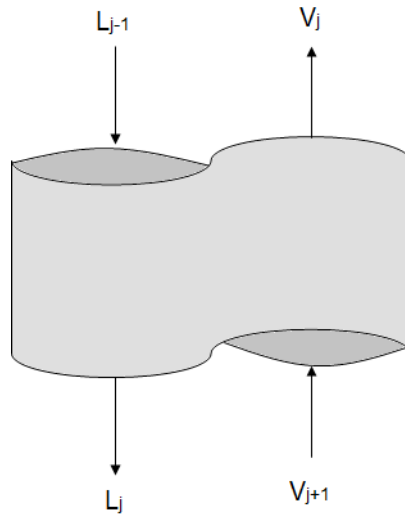


Figura 4: Detalhe sobre um estágio de equilíbrio  $j$  qualquer.

A grande máxima da destilação consiste em separar compostos que possuem diferentes pressões de vapor a uma dada temperatura; a coluna de destilação pode ser entendida como um espaço em que correntes de vapor e líquido são postas em contato de modo a promover a transferência de massa entre as fases, sendo que este contato é proporcionado através dos inúmeros estágios de equilíbrio, que configuram os *pratos* que constituem a coluna <sup>12,23</sup>.

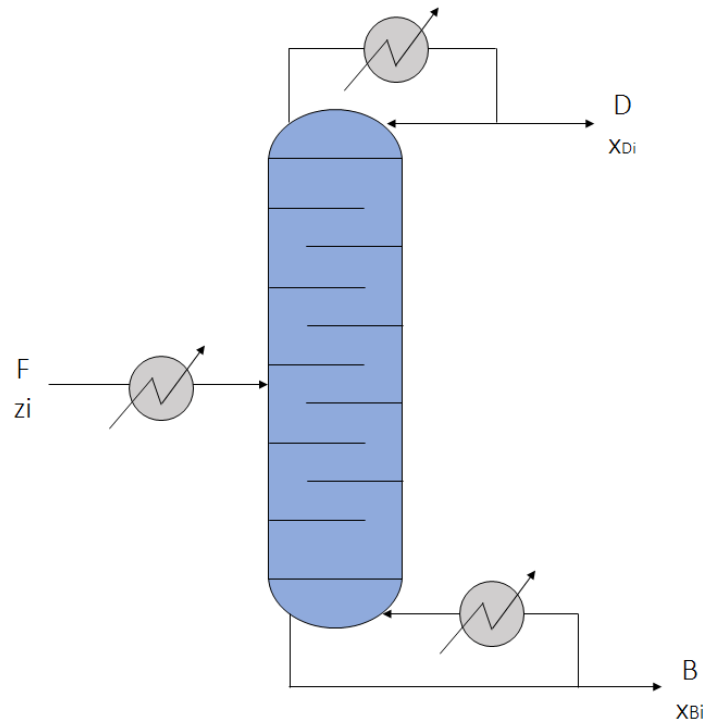


Figura 5: Representação esquemática de uma coluna de destilação convencional com condensador e refeedor totais.



Na imagem acima, por fim, é possível observar como se dá “o fim” da retro-alimentação dos estágios de equilíbrio entre si; no primeiro deles (correspondente ao *prato de topo*), a corrente de vapor de saída que sobe é condensada através de um condensador total (e, por hipótese, com saída saturada) e, na sequência, dividida em duas correntes; uma delas, que sai do sistema, é chamada de *corrente de destilado* (D), enquanto a outra servirá justamente para alimentar o primeiro estágio. De modo muito semelhante, no último estágio (correspondente ao *prato de fundo*), a corrente de líquido de saída que desce divide-se em duas correntes; uma delas, que sai do sistema, é chamada de *corrente de fundo* (B), enquanto a outra passa por um refeedor total (também, por hipótese, de saída saturada), tornando-se vapor saturado e encaminhando-se para alimentar o prato do fundo. À razão entre os valores de D e  $L_1$  dá-se o nome de razão de refluxo (R).

É interessante ressaltar que a configuração anteriormente mostrada corresponde a uma coluna dita *convencional*; em colunas *complexas*, podem haver *mais de uma alimentação*, bem como outras correntes de saída (além das de destilado e de fundo), que configuram “*saídas laterais*”<sup>12</sup>.

### 2. 1. 2. 1. Alimentação

A alimentação de uma coluna consiste usualmente em uma corrente de líquido saturado, vapor saturado, ou um equilíbrio líquido-vapor, podendo adentrar a coluna, via de regra, em qualquer ponto da mesma, embora seja fortemente recomendado utilizar o *local ótimo de alimentação* (que, por sua vez, pode ser obtido através de cálculos que posteriormente serão elucidados).

Vale salientar que as condições termodinâmicas da corrente de entrada influenciarão fortemente as vazões que escoam internamente à coluna. Não é usual utilizar alimentações que não sejam saturadas. No caso de se tratar de um *líquido sub-resfriado* (abaixo de seu ponto de bolha), é necessário fornecer calor ao mesmo de modo que este atinja o ponto a partir do qual possa ser vaporizado; este calor é, pois obtido a partir da condensação da corrente de vapor ascendente que vem do prato abaixo do local da alimentação, aumentando, assim, a vazão de líquido descendente e reduzindo a de vapor que sobe. Em contrapartida, mas de modo análogo, tratando-se de um *vapor super-aquecido* (acima do seu ponto de orvalho), este irá vaporizar parte do líquido descendente que vem do prato acima do local da alimentação a fim de que seja alcançada a igualdade de entalpias, provocando um aumento na vazão de vapor que sobe e a

diminuição da vazão de líquido que desce<sup>8,21</sup>. Sendo a alimentação saturada (líquido, vapor, ou um ELV), não é necessário transferir nenhum calor à corrente, de modo que a mesma pode ser adicionada diretamente às correntes de líquido e vapor, conforme pode ser visualizado abaixo:

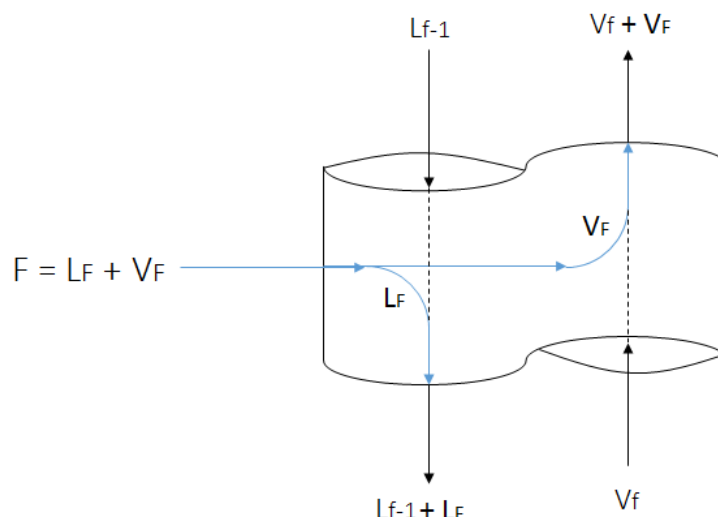


Figura 6: Detalhe sobre o local da alimentação.

À zona contendo os estágios acima da alimentação dá-se o nome de *retificação*, enquanto que a restante é denominada *esgotamento*.

### 2. 1. 2. 2. Estágios ideais

Os estágios de uma coluna (traduzidos, em termos práticos, em *pratos*) são projetados para maximizar o contato entre o líquido descendente e o vapor ascendente de forma que estes troquem massa e energia, possibilitando que parte do vapor condense e seja incorporada à corrente líquida (enriquecendo-a, portanto, com componentes pesados) e que parte do líquido vaporize, sendo incorporado, pois, na corrente de vapor (enriquecendo-a com componentes mais leves). Assim, a *situação ideal* para um estágio é a de que isso ocorra e que as correntes que o deixam o façam em equilíbrio (estando, em consequência disso, saturadas), de modo que a composição do vapor dependa da do líquido através das relações de equilíbrio anteriormente trazidas à tona. Contudo, essa idealidade é uma aproximação, não podendo, na maior parte das vezes, ser atingida devido ao fato de os pratos não possuírem 100% de eficiência. Dessa maneira, pode-se introduzir a idéia de que os pratos/estágios possuem uma dada *eficiência*, para que o cálculo dos mesmos possa então ser trazido para condições reais<sup>8,21</sup>.

Vale ressaltar que, havendo quantidade de estágios suficiente para a separação, bem como uma razão de refluxo adequada, as separações desejadas (com as purezas e/ou recuperações requeridas) podem ser atingidas desde que *azeótropos* não estejam presentes nas misturas. De todo modo, os limites teóricos de performance da coluna podem ser obtidos através da verificação das condições de *refluxo total* (na qual não existe corrente de destilado D e corresponde ao número mínimo de estágios necessário) e de *refluxo mínimo* (em que o número de estágios ideais é *infinito*)<sup>8,21</sup>.

### 2. 1. 2. 3. Condensadores e refeedores

Nas seções anteriores, foram apresentados na configuração tradicional da coluna o *condensador total* e o *refevedor total* presentes, respectivamente, no topo e no fundo da coluna. Ao condensador total cabe *condensar completamente* a corrente de vapor V que sai do primeiro prato (tendo, usualmente, a saída *saturada*), para que na sequência esta possa ser em L e D (a primeira retornando à coluna para alimentar o primeiro prato, e a segunda configurando o destilado); desta forma, V, L e D possuem a *mesma composição*. De modo análogo, cabe ao refevedor total vaporizar *completamente parte* da corrente de líquido que deixa o último prato (enquanto a outra fração da mesma sai da coluna como corrente de fundo B), a fim de que esta entre novamente na coluna, alimentando o último prato como vapor saturado; assim sendo, tem-se que as correntes L', V' e B também possuem a mesma composição<sup>8,21</sup>.



Figura 7: Detalhe sobre o condensador e o refevedor totais.

Contudo, há também outra categoria de condensadores e refevedores conhecida como *parciais*. Em um condensador parcial, a corrente V é parcialmente vaporizada, de modo que corrente de vapor saturado resultante será o destilado (D) e a de líquido, também saturado, corresponderá a L (que alimentará o primeiro prato). Assim, o condensador parcial consiste, grosso modo, em um *estágio de equilíbrio* extra (atuando, em outros termos, como um tambor de *flash*);

as correntes L, V e D, então, *não têm a mesma composição*, mas relacionam-se através de balanços de massa, aliado ao fato de que D e L *estão em equilíbrio*.

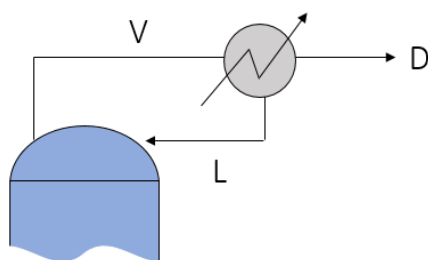


Figura 8: Detalhe sobre o condensador parcial.

Analogamente, um refeedor parcial vaporiza apenas uma parcela da corrente líquida que abandona o último prato, também configurando um estágio de equilíbrio (tal qual um tambor de *flash*) a mais; assim, L', V' e B relacionam-se apenas por balanço (não possuindo, pois, composições iguais), além de V' e B estarem em equilíbrio.

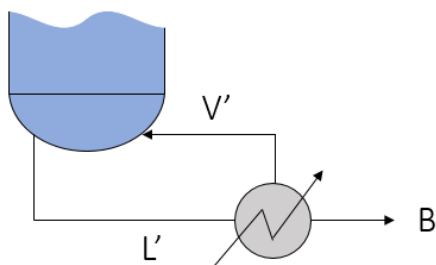


Figura 9: Detalhe sobre o refeedor parcial.

#### 2. 1. 2. 4. Métodos para a resolução de colunas de destilação

O problema associado à resolução de uma coluna de destilação pode ser dividido em dois ramos, quais sejam: um problema *de projeto*, no qual, dadas as *características da corrente de entrada* (vazão, composições, estado termodinâmico) e estabelecidas as *recuperações desejadas* (de topo e de fundo) dos componentes a serem separados, projetar a coluna requerida, isto é, determinar o *número de estágio N* e a *razão de refluxo R* necessários à separação, bem como o *local ótimo da alimentação*, além de os calores trocados no condensador e no refeedor – totais ou parciais); ou um problema *de simulação*, isto é, *dada uma coluna existente* (isto é, N e R são conhecidos, bem como o local da alimentação), assim como a corrente de alimentação a ser

separada, determinar as correntes de topo e de fundo (vazões e composições). Assim sendo, inúmeras metodologias foram desenvolvidas para solução dos mais diversos tipos de problemas.

#### 2. 1. 2. 4. 1. Métodos *short-cut*

Para a primeira classe de problemas (projeto), são usualmente adotados métodos denominados *short-cut*, que possuem metodologia bastante simplificada e são utilizados para determinar o número mínimo de estágios ideais  $N_{\min}$  e razão de refluxo mínimo  $R_{\min}$  e, partir destes, determinar  $N$  e  $R$ , bem como o prato da alimentação. Devido ao seu caráter pouco rigoroso, os métodos *short-cut* são vastamente utilizados para alimentar os métodos rigorosos com seus resultados preliminares, de modo que estes sirvam como *primeira estimativa* a esses métodos. Dentre os inúmeros métodos *short-cut* de resolução, destaca-se pela larga utilização e pela simplicidade o *método FUG*, cujo nome advém do uso das equações de *Fenske, Underwood e Gilliland*, as quais serão mais detalhadamente elucidadas nas seções de *Metodologia* do presente trabalho. Dentre as várias simplificações adotadas, podem ser destacadas a consideração de que as vazões *molares* de líquido e de vapor nas seção de retificação (assim como no esgotamento) *não sofrem alterações* de um estágio para outro (que vem do fato de as entalpias *molares* de vaporização/condensação permanecerem aproximadamente constantes), de que as volatilidades relativas entre os componentes também são constantes, não são considerados os balanços de massa e energia em todos os pratos, dentre outras<sup>12,14</sup>.

Em linhas gerais, a esses métodos cabe fornecer uma estimativa do quão “fácil” ou “dificultada” é a separação em questão através de  $N_{\min}$  e  $R_{\min}$ , bem como testar a sensibilidade dos métodos rigorosos, os quais serão abordados na próxima seção.

#### 2. 1. 2. 4. 2. Métodos rigorosos

Para a segunda classe de problemas (simulação), existe uma gama imensa de métodos ditos *rigorosos*, os quais, contrariamente aos métodos *short-cut*, não fazem uso das simplificações por estes adotadas (como as apresentadas anteriormente). A grande premissa das metodologias mais rigorosas ao “resolver a coluna” consiste em, de fato, solucionar as entradas e saídas de *todos*

os *estágios* presentes na coluna, valendo-se, para tanto, dos balanços de massa e energia *em cada prato* da coluna, bem como da imposição do equilíbrio (traduzido através da relação mais adequada) para cada um deles. Dessa maneira, o objetivo de tal resolução consiste em não apenas determinar as vazões de líquido e vapor que entram e saem de cada estágio, bem como as composições de todas elas. Assim sendo, de fato, pouquíssimas são as simplificações quando todas as equações relacionadas aos balanços e ao equilíbrio são respeitadas na íntegra; dentre as poucas simplificações ainda persistentes, pode-se citar, por exemplo, que os estágio de equilíbrio continuam sendo considerados ideais (isto é, as correntes que saem de cada um deles estão seguramente em equilíbrio – hipótese de que a eficiência do prato seria 100%), não há perdas energéticas (todo o calor que as correntes líquidas ganham provém das correntes de vapor, bem como o vapor perde sempre seu calor para o líquido), etc<sup>14</sup>.

A depender da configuração do problema (especialmente do número de pratos da coluna e do número de componentes envolvidos na mistura), o sistema de equações torna-se absurdamente grande, de modo que fica comprometida a solução numérica do mesmo via computação. Assim sendo, as metodologias rigorosas visam a resolução do sistema obtido através de *métodos de convergência*, isto é, de métodos que se baseiam em estimativas iniciais de um certo conjunto de variáveis, seguidas da verificação pós-cálculos (utilizando as equações constitutivas do problema – balanços e equilíbrio) se a convergência foi de fato obtida e, em seguida, da retro-alimentação dos resultados obtidos nas estimativas iniciais em caso de negativa<sup>12</sup>.

Dentre os inúmeros métodos de convergência disponíveis, aquele inserido no presente trabalho trata-se do método  $\theta$  associado à resolução de Thiele-Gedds.

O método  $\theta$  consiste em um método de resolução rigorosa para qualquer tipo de coluna de destilação, levando em consideração que as misturas presentes em tal coluna não desviem exorbitantemente do comportamento de soluções ideais<sup>15</sup>. Para colunas com essas características, tal método é um dos de aplicação mais rápida<sup>16</sup>. No entanto, o método  $\theta$  é empregado somente em colunas de destilação convencionais, as quais são caracterizadas por apresentar uma corrente de alimentação, F e duas de saída, quais sejam: a de destilado, D, e a de condensado, B.

Tal método enquadra-se dentre os métodos de ponto de bolha, os quais se baseiam em equações de equilíbrio para calcular as temperaturas de cada estágio. O primeiro método de ponto de bolha, o de Wang e Henke<sup>33</sup>, foi o que apresentou o método de cálculo tri-diagonal para calcular as vazões ou composições.

No método  $\theta$ , tem-se a presença de um importante parâmetro, uma variável independente que é o promotor de convergência do método, o  $\theta$ . Tal promotor é utilizado para forçar um componente e o balanço material total para ajustarem as composições a cada estágio. As novas composições são, então, utilizadas para calcular novas temperaturas para cada prato, utilizando o método  $K_b$ . Realiza-se, então uma iteração, com valores obtidos na iteração anterior, até que se obtenha uma convergência.

Thiele e Geddes<sup>28</sup> aplicam uma estimativa inicial das temperaturas de cada corrente ( $T_j$ ) e das vazões de vapor ( $V_j$ ), sendo que, destas últimas, obtém-se as vazões de líquido ( $L_j$ ).

Contudo, uma série de especificações devem ser conhecidas para a aplicação do método  $\theta$  em uma coluna em estado estacionário, quais sejam: número de pratos em cada seção da coluna (retificação e esgotamento); quantidade, composição, e condições térmicas da alimentação que deve entrar à pressão da coluna; o tipo de condensador e de refeedor (parciais ou totais); a pressão da coluna (ou a pressão de um dado ponto da coluna em que a variação de pressão ao longo da coluna seja negligenciável); a razão de refluxo ou vazões das correntes (de gás ou líquido) que entram ou saem do condensador); a temperatura do destilado ou a taxa destilado,  $D^{12}$ .

Vale salientar, conforme já dito anteriormente, que muitas destas especificações podem ser obtidas utilizando-se, primeiramente, o método FUG. No entanto, uma estimativa inicial das composições e temperaturas prato a prato deve ser realizada para a aplicação do método.

## **2. 2. Dimensionamento e precificação de colunas de destilação**

Após se realizar o projeto da coluna de destilação, um passo essencial em engenharia consiste no dimensionamento e precificação de tal operação unitária.

O dimensionamento do processo de separação envolve o casco da torre de destilação, o condensador, o refeedor, a vazão da água de resfriamento e a vazão de vapor empregada no refeedor. O procedimento adotado para o dimensionamento da coluna consiste no desenvolvido por (Douglas, 1988)<sup>4</sup>.

Tal dimensionamento atuará diretamente na questão de precificação da coluna. A dimensão de equipamentos, isto é, do caso da torre de destilação, juntamente com seus pratos; do condensador e do refeedor, consistem em gastos agregados ao projeto de engenharia. Por outro lado, os avaliados nas vazões da água de resfriamento e de vapor consistem em custos

operacionais, os quais abrangem períodos de tempo. A metodologia de precificação de equipamentos e custos operacionais é abordada por (Guthrie, 1969)<sup>10</sup>. Existem outras variáveis que estão agregadas a custos operacionais, como energia elétrica, por exemplo. No entanto, neste trabalho, procurou-se focar nas variáveis de custo operacional previamente citadas.

O procedimento de precificação, no entanto, é, muitas vezes, associados a erros significativos. A importância de tal precificação é a noção de investimentos necessários para um dado processo e até mesmo a viabilidade para tal. Após, refinamentos podem ser empregados para diminuir erros agregados à precificação.

### 2. 2. 1. Dimensionamento

Primeiramente, deve-se realizar o dimensionamento da coluna, ou colunas, projetada(s). Deve-se, sobretudo, verificar a eficiência do prato. Para isto, utiliza-se a correlação de O'Connell para fracionadores, que pode ser escrita para a faixa de eficiência de 30 a 90% da seguinte forma:

$$E_0 = \frac{0,4983}{(\alpha\mu_F)^{0,252}} \quad (7)$$

É possível fazer a aproximação de que:

$$E_0 \sim 0,5 \quad (8)$$

para colunas operando à pressão atmosférica. A eficiência do prato é utilizada para determinação do número de pratos real da seguinte forma:

$$N_{real} = \frac{N}{E_0} \quad (9)$$

Tal valor de  $N_{real}$  é obrigatoriamente empregado no cálculo da altura da coluna. A altura da coluna é composta basicamente de dois termos: um envolvendo a altura pelo empilhamento dos pratos e outra envolvendo um espaço adicional que se reserva tanto no topo quanto no fundo da coluna. No fundo, por exemplo, este espaço pode ser utilizado para a instalação de coletores de água, ao passo que no topo tal espaço pode ser empregado para posicionamento de aspersores (*demisters*). Os espaços adicionais tanto no topo quanto no fundo da coluna geralmente variam de 5 a 10 ft.



Para o cálculo do termo da altura envolvendo o empilhamento de pratos, deve-se estabelecer um valor de espaçamento por prato. Dado um espaçamento  $\sigma$  entre pratos, a determinação da altura da coluna se equaciona da seguinte forma:

$$H = \frac{\sigma N}{E_0} + H_0 \quad (10)$$

O espaço adicional também pode ser estabelecido porcentualmente. Pode-se, por exemplo, desejar incluir um excesso espacial de uma porcentagem  $p$ , assim:

$$H = \frac{\sigma(1+p)N}{E_0} \quad (11)$$

Determinada a altura da coluna, deve-se calcular seu diâmetro. Seu diâmetro é, primariamente calculado a partir da área transversal da coluna, a qual é obtida da seguinte forma:

$$A_T = \frac{V_{topo} \sqrt{\frac{M_G}{\rho_m}}}{1,5 \cdot 3600} \quad (12)$$

Sendo que  $M_G$  é obtido por:

$$M_G = \sum_i^c M_i y_{topo,i} \quad (13)$$

No entanto, o valor de  $A_T$  deve ser corrigido para considerar as área abrangida pelos *downcomers*. Tal área adicional abrange 12%, logo, a seguinte correção deve ser efetuada:

$$A_{T,corr} = \frac{A_T}{0,88} \quad (14)$$

Por fim, basta determinar o valor do diâmetro da torre por:

$$D_T = \left( \frac{4A_T}{\pi} \right)^{0,5} \quad (15)$$

Dados os valores de  $D_T$  e  $H$ , uma série de avaliações deve ser realizada a fim de verificar a consistência das dimensões até aqui obtidas. Uma forte recomendação é que a razão entre altura e diâmetro seja menor que trinta, mas preferencialmente menor que vinte. Normalmente, uma coluna com dimensões maiores que 190 ft necessita ser reprojetaada com espaçamento menor de pratos. Colunas com diâmetros menores que 1,5 ft ou áreas transversais menores que 1,77 ft<sup>2</sup> também são raramente utilizadas por dificultarem manutenção e limpeza da torre. Uma coluna que tenha mais de 3 m de diâmetro também não é recomendada, por dificultar aquisição de suportes.

O próximo passo é a determinação da corrente de água de resfriamento e vapor. Para a água de resfriamento, tem-se que:

$$f_{cool} = \frac{1}{\tilde{c}_{p,cool}} \left( \frac{\Delta\tilde{H}_{V_{cond.}}}{\Delta T_{cond.}} \right) V_{topo} \quad (16)$$

É usual a utilização de  $\Delta T_{cond.} = 30^{\circ}F$  para o dimensionamento do condensador. Mas este parâmetro pode ser alterado para adequar funções de dimensionamento e precificação consoante o desejo do aplicador do método.

Para o vapor, por sua vez:

$$f_{steam} = \left( \frac{\Delta\tilde{H}_{V_{ref.}}}{\Delta\tilde{H}_{steam}} \right) V_{fundo} \quad (17)$$

Também faz parte do dimensionamento calcular a área superficial do condensador e do refervedor. Para o caso de condensadores adota-se um coeficiente de troca térmica global como sendo  $U_c = 100 \text{ Btu}/(h \cdot ft^2 \cdot ^{\circ}F)$ . Esta estimativa normalmente retorna resultados coerentes. Assim, o equacionamento para a área de troca térmica para o condensador fica expressa por:

$$A_C = \left( \frac{\Delta\tilde{H}_{V_{cond.}}}{\Delta T_{cond.} U_c} \ln \frac{T_b - T_{a1}}{T_b - T_{a2}} \right) V_{topo} \quad (18)$$

Para esta correlação,  $T_{a1}$  e  $T_{a2}$  consistem, respectivamente, nas temperaturas de entrada e saída do líquido de resfriamento.  $T_b$ , por sua vez, consiste na temperatura de bolha do vapor da coluna que entra no condensador. Nesta correlação, as temperaturas devem estar em  $^{\circ}F$  e  $\Delta\tilde{H}_{V_{cond.}}$  deve ser fornecido em Btu/mol.

No caso do refervedor, uma hipótese simplificadora mais forte é elaborada:

$$U_R \Delta T_m \sim 11\,250 \text{ Btu}/(h \cdot ft^2) \quad (19)$$

Assim, a área de troca térmica para o refervedor é estimada por:

$$A_R = \left( \frac{\Delta\tilde{H}_{ref.}}{U_R \Delta T_m} \right) V_{fundo} \quad (20)$$

## **2. 2. 2. Precificação**

Até este ponto, efetuaram-se as etapas de dimensionamento do processo. Consecutivamente, introduzem-se os cálculos de precificação. A precificação pode ser baseada em duas frentes: uma envolvendo os custos de equipamentos e outra baseada em custos operacionais.

Os cálculos de custos de equipamentos foram realizados utilizando as correlações desenvolvidas por (Guthrie, 1969)<sup>10</sup>. Os cálculos de custos operacionais se baseiam em preços de utilidades associadas às variáveis dimensionadas no sistema. Para a estimação do preço das utilidades, empregam-se as relações tecidas por (Ulrich e Vasudevan, 2006)<sup>30</sup>.

### **2. 2. 2. 1. Precificação de equipamentos**

Dois custos são atribuídos na precificação: o custo de compra e o custo de instalação.

O custo de compra se baseia apenas no valor agregado do produto. O custo de instalação adiciona ao valor agregado do produto, custos de transporte, montagem etc. Um multiplicador, denominado fator de instalação, altera o custo de compra para custo de instalação.

As correlações de custo são em função de variáveis de dimensionamento, correções inflacionárias, fatores de correção para o material de construção do equipamento, para a pressão de operação etc. Cada tipo de equipamento pode ter seus fatores de correção específicos.

Guthrie utiliza em suas correlações o índice de Marshall e Swift, M&S, para correções inflacionárias; o qual estabelece como padrão de medição o ano de 1926. Os valores de M&S são publicados periodicamente em revistas técnicas de engenharia química.

As sessões a seguir exibem as correlações de Guthrie para os equipamentos presentes no sistema de colunas de separação.

#### **2. 2. 2. 1. 1. Casco da Coluna**

Em primeiro plano, aborda-se a coluna em si. Tal coluna é composta basicamente por dois elementos precificados: o casco da coluna e os pratos da mesma. Para o casco da coluna tem-se:

$$\zeta_c = \left( \frac{M\&S}{280} \right) (101,9D[ft]^{1,066}H[ft]^{0,82}F_c) \quad (21)$$

O parâmetro  $F_c$  é composto por três parciais:

$$F_c = F_p F_m \quad (22)$$

O fator  $F_p$  consiste na correção do custo para valores de pressão. Os valores de tal fator podem ser obtidos pela tabela abaixo:

Tabela 1: Relação entre valores da pressão de operação da coluna e  $F_p$ .

Pressão (psi)	Até 50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$F_p$	1,00	1,05	1,15	1,20	1,35	1,45	1,60	1,80	1,90	2,30	2,50

O fator  $F_m$ , por sua vez, designa uma correção de custo para o material do casco da coluna. Os valores de  $F_m$  mais frequentes estão tabelados abaixo:

Tabela 2: Relação entre os materiais mais comuns em cascos de colunas e  $F_m$ .

	Material do casco	Aço carbono	Aço inoxidável	Monel	Titânio
$F_m$	Revestido	1,00	2,25	3,89	4,25
	Sólido	1,00	3,67	6,34	7,89

Por fim, o fator  $F_i$  consiste um fator de correção do custo de compra do equipamento para o custo do equipamento já instalado. Para cascos de coluna de destilação, um valor típico utilizado deste fator é:

$$F_i = 2,18 \quad (23)$$

### 2. 2. 2. 1. 2. Pratos e outros elementos internos da coluna de destilação

Para este elemento, apenas há a correlação para custo do equipamento já instalado. Tal correlação está expressa abaixo:

$$\zeta_i = \left( \frac{M\&S}{280} \right) [4,7D[ft]^{1,55}H[ft]F_c] \quad (24)$$

Neste caso, embora a altura  $H$  seja utilizada em pés, ela apenas é válida para espaçamento entre pratos de 2 pés. Caso este espaçamento seja escolhido distintamente, uma correção deve ser realizada, modificando o cálculo da altura a partir de um espaçamento de pratos de 2 pés.

No caso de pratos da coluna,  $F_c$  apresenta uma outra composição, sendo montado da seguinte maneira:

$$F_c = F_s + F_t + F_m \quad (25)$$

O fator  $F_s$  é um fator de correção baseado no espaçamento prato a prato, podendo ser encontrado consoante a seguinte tabela:

Tabela 3: Relação entre o espaçamento entre pratos e o valor de  $F_s$ .

<b>Espaçamento entre pratos (in)</b>	24	18	12
$F_s$	1,0	1,4	2,2

O parâmetro  $F_t$ , por sua vez, baseia-se no tipo de prato empregado na coluna. A relação entre  $F_t$  e o tipo de prato está exposta na tabela a seguir:

Tabela 4: Relação entre o tipo de prato e o valor de  $F_t$ .

<b>Tipo de prato</b>	Grade (sem <i>downcomer</i> )	Prato	Peneira	Válvula	<i>Bubble cap</i>	<i>Koch</i> <i>Kascade</i>
$F_t$	0,0	0,0	0,0	0,4	1,8	3,9

Por fim, o fator  $F_m$ , assim como no caso do casco da coluna, refere-se ao material do prato, sendo as atribuições abaixo utilizadas:

Tabela 5: Relação entre o material do prato e o valor de  $F_m$ .

<b>Material</b>	Aço carbono	Aço inoxidável	Monel
$F_m$	0,0	1,7	8,9

### 2. 2. 2. 1. 3. Condesador e Refervedor

Tanto o condensador como o refervedor são trocadores de calor. Logo, ambos utilizam o mesmo equacionamento de custo. O que pode diferir entre o equacionamento do condensador e do refervedor é a escolha de fatores de correção, os quais são selecionados a partir das condições de operação da coluna.

$$C_c = \left(\frac{M\&S}{280}\right) (101,3A[ft^2]^{0,65}F_c) \quad (26)$$

$$C_i = \left(\frac{M\&S}{280}\right) [101,3A[ft^2]^{0,65}(F_i + F_c)] \quad (27)$$

Sendo que  $A$  consiste na área de troca do trocador e deve estar entre 200 e 500 pés quadrados. Dentre o equacionamento dos parâmetros de correção de custo, tem-se que  $F_c$  é decomposto da seguinte forma:

$$F_c = (F_d + F_p)F_m \quad (28)$$

O fator  $F_d$  consiste num parâmetro baseado no *design* do trocador de calor. Os valores adotados para tal fator de acordo com o tipo de trocador estão relatados abaixo:

Tabela 6: Relação entre o tipo de trocador e o valor de  $F_d$ .

<b>Design do trocador</b>	Refervedor <i>Kettle</i>	<i>Floating head</i>	Tubo em U	Placas de tubos fixos
$F_d$	1,35	1,00	0,85	0,80

$F_p$ , assim como no caso do casco da coluna, consiste num fator de correção para a pressão de operação da coluna, ou do trocador no caso. Os valores de correspondência neste caso estão exibidos abaixo:

Tabela 7: Correspondência entre a pressão de operação do trocador e o valor de  $F_p$ .

<b>Pressão (psi)</b>	Até 150	300	400	800	1000
$F_p$	0,00	0,10	0,25	0,52	0,55

$F_m$ , fator de correção do custo para o material do equipamento, por sua vez, possui os seguintes valores de acordo com o material empregado:

Tabela 8: Correspondência entre o material do trocador e o valor de  $F_m$  para trocadores com uma área superficial de 1000 a 5000 pés quadrados.

<b>Material</b>	<b><math>F_m</math></b>
Aço carbono	1,00
Aço carbono – latão	1,30
Aço carbono – molibdênio	2,15
Aço carbono – aço inoxidável	2,81
Aço inoxidável	3,75
Aço carbono – monel	3,10
Monel	4,25
Aço carbono – titânio	8,95
Titânio	13,05

Por fim, o fator de instalação para trocadores de calor,  $F_i$ , é estabelecido com o valor de:

$$F_i = 2,29 \quad (29)$$

### 2. 2. 2. 2. Precificação dos custos operacionais

De acordo com (Ulrich e Vasudevan, 2006)<sup>30</sup>, processos tipicamente apresentam como custos de utilidade: eletricidade, vapor, refrigerantes, ar comprimido, água de resfriamento etc. Diferentemente de capital e força de trabalho, utilidades não dependem simplesmente de índices inflacionários, uma vez que os custos de energia variam substancialmente com o tempo. Assim, o modelo de Ulrich e Vasudevan se baseia no custo de utilidades dependente tanto de índices inflacionários como do custo energético.

O modelo utiliza, como índice inflacionário, o CE PCI. Desta forma, tem-se o seguinte equacionamento:

$$\mathcal{C}_{S,u} = a(CE\ PCI) + b(\mathcal{C}_{S,f}) \quad (30)$$

A variável  $\mathcal{C}_{S,u}$  consiste no custo da utilidade  $u$ , a qual é dependente do parâmetro de inflação para projetos CE PCI e para o preço de combustível,  $\mathcal{C}_{S,f}$ , em  $\$/GJ$ . Cada um destes termos, respectivamente, é multiplicado por um coeficiente de custo,  $a$  e  $b$ , os quais são dependentes e possuem expressões próprias para cada utilidade.

Neste trabalho, optou-se por considerar as utilidades água de resfriamento e vapor para abranger a precificação acerca de utilidades. De acordo com o modelo proposto por Ulrich e Vasudevan, o vapor de processo apresenta os seguintes coeficientes:

$$a_v = 2,7 \cdot 10^{-5} m_s^{0,9} \text{ para } 0,06 < m_s < 40 \text{ kg/s} \quad (31)$$

$$b_v = 0,0034 p^{0,05} \text{ para } 1 < p < 46 \text{ barg} \quad (32)$$

Sendo que  $m_s$  consiste na vazão de vapor a ser utilizada no processo, e  $p$  a pressão do vapor.

Para a água de resfriamento por sua vez, têm-se as seguintes relações:

$$a_r = 0,0001 + 3 \cdot 10^{-5} q^{-1} \text{ para } 0,01 < q < 10 \text{ m}^3/\text{s} \quad (33)$$

$$b_r = 0,003 \quad (34)$$

Calculados os coeficientes de custo tanto para o vapor quanto para a água de resfriamento, pode-se obter o custo da utilidade pela equação (30). No entanto, as unidades resultantes para cada uma das correlações é distinta. A tabela a seguir exhibe a unidade resultante após a aplicação da correção (30):

Tabela 9: Resumo das correlações utilizadas para as utilidades avaliadas no processo de separação deste trabalho e as unidades resultantes destas correlações.

	<b>Correlação</b>	<b>Unidade de <math>\mathfrak{C}_{S,u}</math></b>
<b>Vapor</b>	$\mathfrak{C}_{S,v} = a_v(CE\ PCI) + b_v(\mathfrak{C}_{S,f})$	$\frac{\$}{kg}$
<b>Água de resfriamento</b>	$\mathfrak{C}_{S,r} = a_r(CE\ PCI) + b_r(\mathfrak{C}_{S,f})$	$\frac{\$}{m^3}$

Determinado o custo da utilidade é possível calcular o custo operacional com cada utilidade no período anual. Tal cálculo é realizado conjuntamente com as variáveis respectivas obtidas no dimensionamento do sistema.

Assim, tem-se para os custos anual do vapor e da água de resfriamento, respectivamente:

$$\mathfrak{C}_{A,v} = \mathfrak{C}_{S,v} \cdot f_{steam} \cdot \left(8150 \frac{h}{ano}\right) M_{steam} \quad (35)$$



$$\mathfrak{C}_{A,r} = \mathfrak{C}_{S,r} \cdot f_{cool} \cdot \left( 8150 \frac{h}{ano} \right) \frac{M_{cool}}{\rho_{cool}} \quad (36)$$

### 2. 3. Reforma catalítica da nafta

Combustíveis fósseis são indubitavelmente a mais importante fonte de energia do mundo, embora a queima dos mesmos gere graves problemas relacionados à emissões de dióxido de carbono e outros gases; assim, um dos processos-chave mais essenciais nas indústrias de refino de petróleo e petro-química, sem dúvida alguma, trata-se da *reforma catalítica da nafta*, cuja finalidade consiste em aumentar “número de octanagem” da gasolina (o qual é uma medida quantitativa, mas um tanto imprecisa, da razão de compressão máxima em que um combustível pode ser usado sem que haja ignição precoce da mistura deste e ar), através da conversão de parafinas e compostos naftênicos (presentes nas frações da nafta) em hidrocarbonetos aromáticos e isoparafinas, dados que estes contribuem positivamente para o incremento da octanagem (e, portanto, para a qualidade anti-detonante da gasolina). É válido ressaltar que esta *qualidade anti-detonante* do combustível está associada à estrutura química dos hidrocarbonetos que o compõem – quanto mais ramificados forem estes, maior sua resistência à compressão sem que sofram combustão espontânea em motores de combustão interna<sup>25,26</sup>.

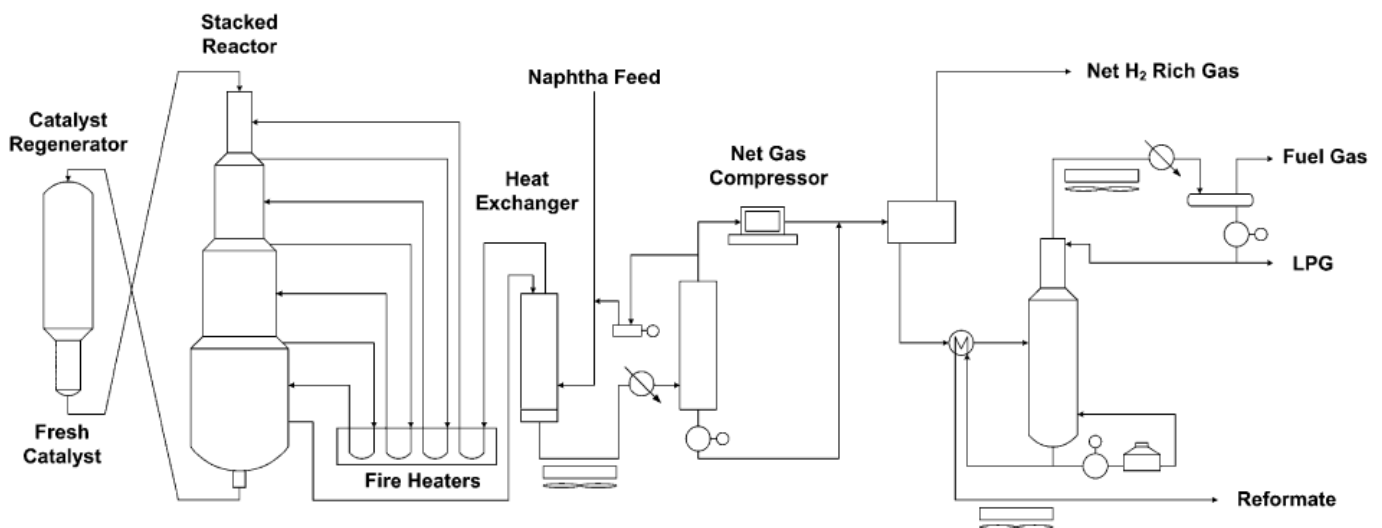


Figura 10: *Flowsheet* típico do processo contínuo de reforma catalítica da nafta.

A nafta é uma das frações do petróleo (compondo cerca de 15-30% em massa do óleo cru), constituída por uma mistura complexa de hidrocarbonetos com cadeias com 5 a 12 átomos de carbono, englobando parafinas, olefinas, naftalenos e aromáticos – outros compostos, como

nitrogênio, enxofre, oxigênio, água e sais, podem ser encontrados na mistura, e até mesmo alguns metais, tais como sódio, níquel e vanádio<sup>25</sup>.

Além de, então, ser um importantíssimo processo industrial para aumentar a octanagem da gasolina, a reforma catalítica da nafta possui também enorme importância para a produção de aromáticos ditos BTX (benzeno, tolueno e xilenos), o que mais que justifica sua utilização em uma refinaria de petróleo, dado que tais aromáticos possuem alto valor agregado, sendo utilizados na produção desde plásticos, polímeros, até tintas e adesivos. Vale salientar que a reforma catalítica gera também hidrogênio em considerável quantidade, o qual é responsável por suprir as demandas de processos de hidrotreatamento, hidrocrackeamento e hidrorrefinamento<sup>15,18</sup>.

### **2. 3. 1. A mistura BTX e métodos de separação**

Dentre as fontes primárias de benzeno, tolueno e xilenos (denominados simplesmente como BTX), definitivamente uma das principais reside nas correntes oriundas da reforma catalítica da nafta, conforme explicado no item anterior. BTX, assim como o etil-benzeno, são extraídos dessas correntes através, por exemplo, do uso de solventes tais quais sulfoleno e etileno-glicol (apreciavelmente seletivos). Estes compostos aromáticos são importantíssimas matérias-primas para a produção da maior parte de polímeros aromáticos; o benzeno, por exemplo, é utilizado na fabricação de nylon-6,6, de nylon-6, de poliestireno (PS) e resinas fenólicas; a partir do tolueno são produzidos monômeros precursores de poliuretanos, enquanto que, com os xilenos, fabricam-se ácidos dicarboxílicos (tais quais o isoftálico e o tereftálico) empregados em poli-condensações. Dessa forma, é de extrema importância que esses compostos sejam separados uns dos outros para que sejam encaminhados às suas respectivas destinações de interesse. Dentre as técnicas de separação utilizadas para recuperá-los, destacam-se a cristalização, processos de isomerização e a destilação, a qual, devido ao escopo do presente trabalho, foi prévia e detalhadamente descrita nas seções anteriores<sup>20,26</sup>.

### 3. Metodologia

#### 3. 1. Idealização das possíveis configurações do sistema de separação da mistura BTX

Dado o objetivo de separar os três componentes da mistura BTX uns dos outros, a fim de obter correntes de elevada pureza, fez-se a opção pela utilização de colunas de destilação para realizar a separação. Assim sendo, devido à característica anteriormente comentada do problema, também se fez a consideração de sempre trabalhar com componentes-chave adjacentes. Desse modo, fazem-se presentes duas configurações distintas, contando cada qual com duas colunas, capazes de realizar a separação, quais sejam: uma que faça o primeiro “corte” entre o benzeno e o tolueno, para que depois possa separar o xileno do tolueno, e outra que separe primeiramente o tolueno e o xileno para depois separar o benzeno e o tolueno. Tais tipos de *design* foram denominados, respectivamente, *configuração 1* e *2*, e apresentam-se representados graficamente nas imagens que seguem:

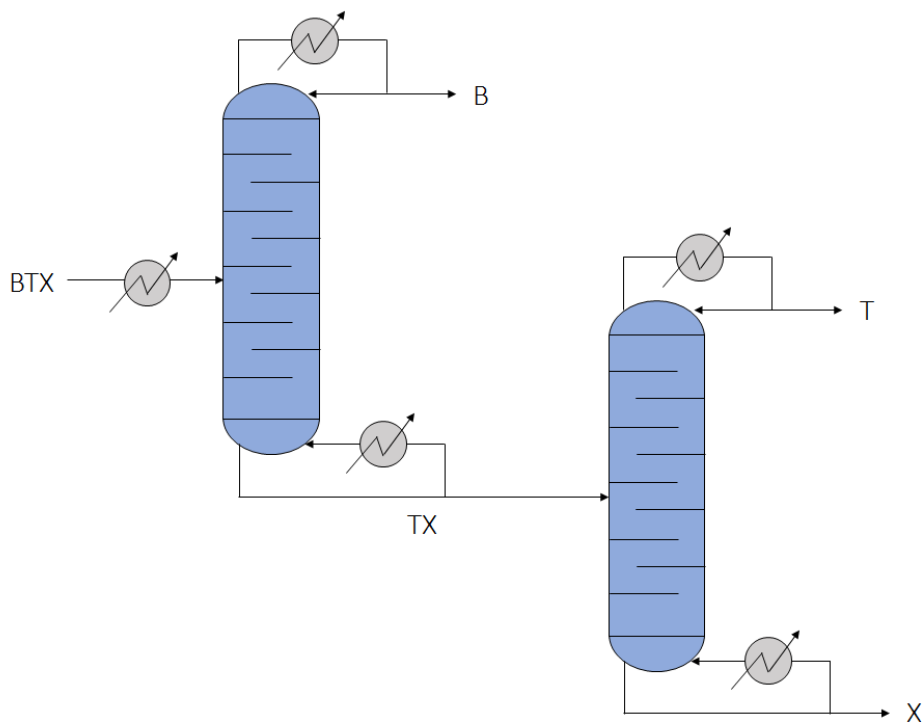


Figura 11: Configuração 1.

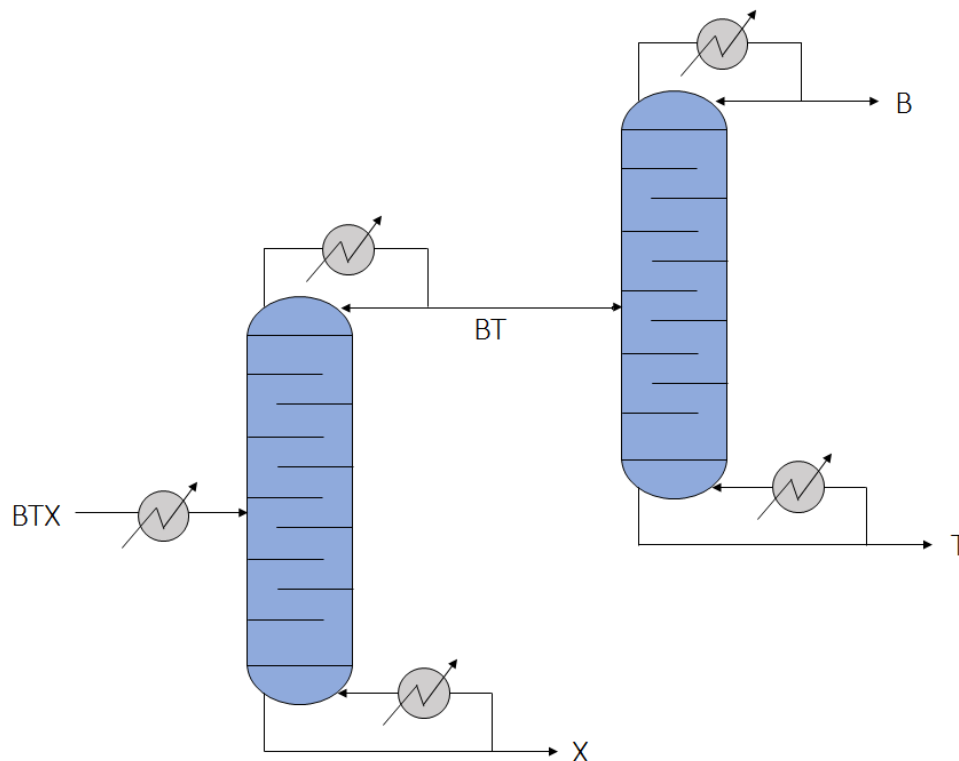


Figura 12: Configuração 2.

É importante ressaltar que, dado que a composição típica de uma corrente contendo BTX oriunda de um processo convencional de reforma catalítica da nafta é de aproximadamente  $x_{\text{benzeno}} = 0,21937$ ,  $x_{\text{tolueno}} = 0,61848$  e  $x_{\text{xileno}} = 0,16215$  (frações molares)<sup>13</sup>, a vazão molar de entrada no sistema de separação (para a qual foi usada uma base de cálculo de 1000 kmol/h de mistura) foi ajustada para apresentar essa referida composição. Essa alimentação foi feita como líquido saturado (dado que a maioria das colunas opera com entradas saturadas, conforme comentado e justificado nos capítulos de revisão), à pressão atmosférica (760 mmHg, a mesma pressão de operação da coluna – o que é igualmente recomendado, a fim de que a corrente, ao sofrer variações de pressão, sofra um possível processo *flash* assim que adentrar à coluna). As recuperações de topo e de fundo dos componentes chave-leve e chave-pesado, respectivamente, em cada uma das colunas, também foram fixadas em 99,9%.

Dessa maneira, ambas as configurações foram submetidas a testes de *design* a fim de que fossem determinados o número mínimo de estágios ( $N_{\text{mín}}$ , correspondente à situação refluxo total) necessários a cada separação e a razão mínima de refluxo ( $R_{\text{mín}}$ , correspondente a infinitos estágios teóricos/ideais) para tal; e, com isso, que fosse determinada uma combinação adequada de  $R$  e  $N$  para as duas separações em cada configuração.

Tal etapa foi feita do seguinte modo: primeiramente, foi aplicado o método FUG (cuja descrição detalhada encontra-se na próxima sessão da Metodologia) à primeira coluna (tanto para

a configuração 1 quanto para a 2) a fim de obter  $N_{\min}$  (com a equação de Fenske) e  $R_{\min}$  (com a equação de Underwood). Na sequência, para um determinado valor de R (o qual, por sua vez, foi fixado sendo tal que  $R/R_{\min}$  equivalha a 1,2 – razão, segundo a literatura, conveniente e localizada entre os limites típicos para otimização de 1,05 e 1,5), foi determinado o número N de estágios ideais para a separação (com a equação de Gilliland) e, por fim, a quantidade de pratos presentes na retificação e no esgotamento (com a equação de Kirkbride).

Na sequência da aplicação do método *short-cut*, foi feita a corroboração do mesmo através de uma metodologia rigorosa, que utilizou como ferramenta de convergência o método  $\theta$  associado à resolução de Thiele-Geddes (cujo passo-a-passo também se encontra detalhado na próxima sessão da Metodologia). Para tanto, em posse dos resultados obtidos através do FUG (quais sejam: o par R e N, a vazão de destilado D), a coluna foi resolvida com o método rigoroso, de modo que as vazões (de cada componente) que entram e saem de cada estágio, bem como as temperaturas de cada uma delas, pudessem ser determinadas; com isso, “novas recuperações” dos componentes-chave foram obtidas e, então, comparadas com as recuperações desejadas (de 99,9%, utilizadas no método FUG). Feitos esses testes, para os casos em que as recuperações obtidas não corresponderam aos valores estipulados (de 99,9%, que foi utilizado nos cálculos do FUG), foram feitas novas iterações com o mesmo método  $\theta$ , aumentando, porém, o valor de R (e, portanto, da razão  $R/R_{\min}$ ), mantendo constante o número de prato N obtido por FUG, até que as recuperações atingissem os valores desejados. Apenas nesse momento é que começaram a ser trabalhadas as segundas colunas de cada configuração, dado que a entrada das mesmas corresponderiam a uma das saídas das primeiras. Para elas, então, adotou-se o mesmo procedimento relatado anteriormente: de resolução com o método *short-cut* para então refiná-lo (modificando R, se necessário) com o método rigoroso (convergência  $\theta$ ).

### **3. 1. 1. Escolha da configuração**

Essa etapa de teste da sensibilidade das recuperações com alterações na razão de refluxo R (sem que N fosse alterado) teve por intuito conferir para quais pares (N,R) seriam possíveis as duas separações (segundo o método rigoroso) para ambas as configurações e, assim, compará-las entre si. E, conforme poderá ser conferido na sessão de Resultados e na Discussão dos mesmos, a escolha pela melhor configuração (com a qual se prosseguiria o dimensionamento e a precificação) deu-se de acordo com aquela que apresentou os mais adequados pares (R,N), que configurariam, futuramente, em melhores relações de custos de instalação e operacionais.

Em uma segunda etapa, devido ao fato de que maiores custos fixos (aquisição de equipamentos, instalação, etc.) revelam-se mais vantajosos que maiores custos de operação (conforme será explicitado na sessão de Resultados e Discussão), foi feita a operação inversa: mantendo a razão de refluxo  $R$  fixa em 1,2 (a fim de que este permanecesse dentro de limites aceitáveis e nesse valor considerado conveniente) e utilizando o método rigoroso, foi-se ajustando, para a primeira coluna e depois para a segunda da configuração escolhida, o número de estágios  $N$ , bem como o local da alimentação (e, por consequência, quantidade de pratos da retificação e do esgotamento), a fim de que as recuperações de topo e fundo de 99,9% fossem alcançadas.

Com os novos resultados obtidos para esse “novo” número de estágios (ajustado com o método rigoroso) para as colunas da configuração escolhida, foi então feito o dimensionamento das colunas e a análise dos custos para as mesmas (procedimentos esses cujas metodologias encontram-se mais adiante).

Nos próximos itens, encontram-se as descrições dos métodos utilizados até então, quais sejam: FUG e  $\theta$  associado a Thiele-Geddes.

### 3. 2. Método FUG

Conforme abordado nas sessões de revisão, o método FUG consiste em uma metodologia de *desing* de colunas de destilação do tipo *short-cut*. Métodos denominados *short-cuts*, como já comentado na revisão, são aqueles que eliminam etapas menos desejáveis e providenciam um chute inicial para os métodos mais rigorosos<sup>17</sup>.

O FUG centraliza-se, basicamente, em três equações, quais sejam: equações de Fenske, de Underwood e de Gilliland. No entanto, outras inúmeras equações, muitas delas também integrantes e gerais de outros métodos *short-cuts*, também estão presentes no método FUG.

Esta sessão tem por intuito descrever o método FUG baseando-se em suas equações centrais, bem como nas equações auxiliares, elementares para o correto mecanicismo do método.

O primeiro passo baseia-se na seleção das substâncias, estabelecimento das condições de projetos, isto é, as recuperações desejadas dos componentes-chaves no topo e no fundo da coluna; averiguar quais serão as substâncias-chaves da separação (componente chave-leve e chave-pesado) e o tipo de separação (classe I ou classe II).

Em configuração de projeto, têm-se conhecidos os componentes, as recuperações, a finalidade da separação e as recuperações dos componentes-chaves. Desta maneira, pode-se construir uma tabela da seguinte forma:

Tabela 10: Organização dos dados para inicialização do método FUG.

<b>Componente i</b>	$f_i$	$d_i$	$b_i$	$x_{Di}$	$x_{Bi}$
1	$f_1$	$d_1$	$b_1$	$x_{D1}$	$x_{B1}$
2	$f_2$	$d_2$	$b_2$	$x_{D2}$	$x_{B2}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
-	$\sum = F$	$\sum = D$	$\sum = B$	$\sum = 1,0$	$\sum = 1,0$

Julgando-se uma coluna com C componentes, tem-se que:

$$\sum_{i=1}^C f_i = F \quad (37)$$

$$\sum_{i=1}^C d_i = D \quad (38)$$

$$\sum_{i=1}^C b_i = B \quad (39)$$

Sendo que  $f_i$ ,  $d_i$  e  $b_i$  são as vazões do componente i na alimentação, destilado e no fundo, respectivamente; e  $F$ ,  $D$  e  $B$ , as vazões totais da alimentação, destilado e no fundo, respectivamente. Também valem as seguintes equações:

$$x_{Di} = \frac{d_i}{D} \quad (40)$$

$$x_{Bi} = \frac{b_i}{B} \quad (41)$$

Em que  $x_{Di}$  é a fração molar do componente i no destilado e  $x_{Bi}$  é a do mesmo componente no fundo. Tais variáveis também respeitam as seguintes condições:

$$\sum_{i=1}^C x_{Di} = 1,0 \quad (42)$$

$$\sum_{i=1}^c x_{Bi} = 1,0 \quad (43)$$

Definida a finalidade da separação, estabelecem-se os componentes chaves, isto é, os chaves leve e pesado, normalmente denominados pelas abreviações inglesas LK (*light key*) e HK (*heavy key*). Isto permite calcular o parâmetro de separação,  $S$ , o qual é calculado por:

$$S = \left( \frac{d_{LK}}{d_{HK}} \right) \left( \frac{b_{HK}}{b_{LK}} \right) \quad (44)$$

Sendo que os índices LK e HK indicam que as vazões devem ser dos componentes chaves leve ou pesado, de acordo com a indicação. Deve-se apontar que o parâmetro de separação é um valor que não é alterado no *design* da coluna após fixados os componentes chaves leve e pesado, por serem conhecidas as recuperações dos mesmos no topo e no fundo.

Para completar a Tabela 10, deve-se ter as seguintes noções:

- $f_i$  é pré-estabelecido como condição de projeto. Tal aspecto pode ser substituído pelo conhecimento de  $F$ , vazão total da corrente de alimentação, e conhecimento dos  $z_i$ , que seriam as composições de cada componente na composição. Os valores de  $f_i$  e  $z_i$  são relacionados da seguinte forma:

$$z_i = \frac{f_i}{F} \quad (45)$$

- O valor de  $d_{LK}$ , isto é, a vazão de destilado do componente chave leve e  $b_{HK}$ , a vazão de fundo do componente chave pesada também são variáveis pré-definidas pelo projeto, consistentes com a pré-existência das recuperações tanto do chave leve no topo,  $rec_{LK}^{topo}$ , e do chave pesado no fundo,  $rec_{HK}^{fundo}$ . Tais relações são estabelecidas a seguir:

$$d_{LK} = rec_{LK}^{topo} \cdot f_{LK} \quad (46)$$

$$b_{HK} = rec_{HK}^{fundo} \cdot f_{HK} \quad (47)$$

- Para completar os termos  $b_{LK}$  e  $d_{HK}$ , basta realizar um cálculo simples de balanço da seguinte forma:

$$b_{LK} = f_{LK} - d_{LK} \quad (48)$$

$$d_{HK} = f_{HK} - b_{HK} \quad (49)$$



- Os termos não-chaves são completados de diferentes formas, a depender se os componentes chaves são adjacentes ou não. Caso os componentes sejam adjacentes, os termos não-chaves mais leves que o componente chave leve são estimados, inicialmente, como saindo totalmente no topo, ao passo que os termos não-chaves mais pesados que o componentes chave pesado são estimados, também inicialmente, como saindo totalmente no fundo, assim, na estimativa preliminar:

$$d_i = f_i \text{ e } b_i = 0 \text{ (para componentes mais leves que LK)} \quad (50)$$

$$b_i = f_i \text{ e } d_i = 0 \text{ (para componentes mais pesados que HK)} \quad (51)$$

Por fim, calculam-se  $x_{Di}$  e  $x_{Bi}$  pelas equações (40) e (41), completando-se, então, a Tabela 10.

O passo seguinte consiste na aplicação da equação de Fenske<sup>7</sup>, a qual fornece o número mínimo de estágios,  $N_{min}$ :

$$N_{min} = \frac{\ln(S)}{\ln(\bar{\alpha}_{LH/HK})} \quad (52)$$

Sendo  $S$  o parâmetro de separação obtido pelo equação (44) e  $\bar{\alpha}_{LH/HK}$  a volatilidade relativa média entre os chaves leve e pesado. A questão central da equação de Fenske é obter  $\bar{\alpha}_{LH/HK}$ . Tal parâmetro é obtido por:

$$\bar{\alpha}_{LH/HK} = \sqrt[N]{\alpha_{LK/HK,1} \alpha_{LK/HK,2} \dots \alpha_{LK/HK,N}} \quad (53)$$

No entanto, a volatilidade média é normalmente obtida por aproximações, dentre as quais normalmente utilizam-se:

1. Avaliar  $\bar{\alpha}_{LH/HK}$  em uma temperatura média, que seria dada pela média aritmética entre a temperatura de topo e a temperatura de fundo<sup>11</sup>;
2. O valor de  $\bar{\alpha}_{LH/HK}$  seria dado como a média aritmética entre as volatilidades relativas entre os chaves leve e pesado do topo e do fundo<sup>32</sup>;

$$\bar{\alpha}_{LH/HK} = \frac{(\alpha_{topo} + \alpha_{fundo})}{2} \quad (54)$$

3. O  $\bar{\alpha}_{LH/HK}$  poderia ser calculado com a volatilidade relativa entre os chaves leve e pesado à temperatura do prato de alimentação<sup>14</sup>;
4.  $\bar{\alpha}_{LH/HK}$  é obtido pela média geométrica das volatilidades relativas entre os chaves leve e pesado às temperaturas de topo e fundo<sup>29</sup>;

$$\bar{\alpha}_{LH/HK} = \sqrt{\alpha_{topo}\alpha_{fundo}} \quad (55)$$

5. O  $\bar{\alpha}_{LH/HK}$  é obtido pela média geométrica das volatilidades relativas entre os chaves leve e pesado às temperaturas de topo, fundo e do meio da coluna<sup>6</sup>.

$$\bar{\alpha}_{LH/HK} = \sqrt[3]{\alpha_{topo}\alpha_{meio}\alpha_{fundo}} \quad (56)$$

O método mais utilizado, na prática, é o de número quatro, e será utilizado no escopo deste trabalho. Para a aplicação de tal método, deve-se encontrar os valores da constante de equilíbrio  $K$  para os cálculos das volatilidades relativas. No entanto, certas condições devem ser satisfeitas para que estes  $K$  sejam utilizados.

Os valores de  $K$  são obtidos pela expressão:

$$K_i = \frac{P_{sat,i}}{P} \quad (57)$$

$P_{sat}$  pode ser determinado por correlações empíricas. Uma muito utilizada é a equação de Antoine<sup>24</sup> que pode assumir a forma:

$$\log P_{sat}[torr] = A - \frac{B}{T[^\circ C] + C} \quad (58)$$

A equação de Antoine, por ser largamente utilizada, apresenta uma ampla tabulação de valores de A, B e C, coeficientes da equação de Antoine; para inúmeros compostos. Todavia, buscou-se uma equação que obtivesse valores  $P_{sat}$  mais precisos. A equação de Antoine estendida em mais termos<sup>24</sup> mostrou-se uma saída adequada:

$$\log P_{sat}[mmHg] = A + \frac{B}{T[K]} + C \log(T) + D \cdot T + E \cdot T^2 \quad (59)$$

No topo, deve-se encontrar a temperatura, a qual é uma temperatura de orvalho e satisfaz a condição:

$$\sum_{i=1}^C \frac{x_{D,i}}{K_i} = 1 \quad (60)$$

Ao passo que, no fundo, deve-se encontrar a temperatura, neste caso, de bolha, que satisfaça:

$$\sum_{i=1}^C x_{B,i} \cdot K_i = 1 \quad (61)$$

Encontrar a temperatura que resulte as condições verificadas pelas equações (60) e (61) normalmente é um processo iterativo, buscando-se, assim, um valor cuja somatória seja aproximadamente o valor unitário.

Realizada a iteração, pode-se supor a obtenção dos valores das temperaturas do topo e do fundo da coluna, bem como os valores dos  $K_i$  para as respectivas temperaturas. Tal condição nos permite calcular as volatilidades relativas, bem como volatilidades relativas médias, as quais envolvem as volatilidades relativas do topo e do fundo. Uma das mais ambicionadas, que já se verificou, é a volatilidade relativa média entre os chaves leve e pesado.

Possuindo os valores de  $K$ , pode-se obter a volatilidade relativa entre dois componentes da seguinte forma:

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (62)$$

Deve-se, então, construir a seguinte tabela para fins organizacionais:

Tabela 11: Cálculo das volatilidades relativas médias entre o componente  $i$  e o chave pesada.

<b>Componente i</b>	$K_i^{topo}$	$\alpha_{i,HK}^{topo}$	$K_i^{fundo}$	$\alpha_{i,HK}^{fundo}$	$\bar{\alpha}_{i,HK}$
1					
2					
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Construída a Tabela 11, tem-se todas as ferramentas necessárias para a aplicação da equação de Fenske (52), bastando utilizar a recém-obtida volatilidade relativa média entre os componentes chaves leve e pesado,  $\bar{\alpha}_{LH/HK}$ .

O próximo passo é verificar a consistência do balanço material adotado. Uma manipulação da equação de Fenske permite calcular  $b_i$  para os componentes não-chaves e, assim, verificar se o balanço de massa está consistente:

$$b_i = \frac{f_i}{1 + \left(\frac{d_{HK}}{b_{HK}}\right) (\bar{\alpha}_{i,HK})^{N_{min}}} \quad (63)$$

Caso os valores de  $b_i$  estejam consistentes com o chute inicial, pode-se seguir com o método. No entanto, caso tal valor esteja discrepante do balanço material, deve-se adotar os valores recém-calculados de  $b_i$ , substituir no balanço de massa e refazer todos os passos do método novamente até o ponto de verificação, mais uma vez, dos valores de  $b_i$ . Deseja-se a convergência de tais valores. Quando tal convergência for obtida é que se deve dar sequência ao método *short-cut*.

Normalmente, quando se tem componentes chave adjacentes, os valores de  $b_i$  convergem na primeira ou segunda iterações. No entanto, quando tal caso não ocorre e tem-se a ocorrência dos chamados “componentes-sanduíche”, mais iterações podem ser necessárias, pois um chute poderá não ser tão intuitivo nestas ocorrências.

Em sequência, deve-se calcular o parâmetro  $\theta$ , o qual é calculado pela seguinte equação:

$$1 - q = \sum_{i=1}^c \left( \frac{\bar{\alpha}_{i,HK} \cdot z_i}{\bar{\alpha}_{i,HK-\theta}} \right) \quad (64)$$

Onde  $q$  é um parâmetro intrínseco da alimentação, dado pela relação:

$$q = \frac{L_F}{F} \quad (65)$$

Onde  $F$  é a corrente total de alimentação e  $L_F$  trata-se da parcela de  $F$  que é líquido saturado (desse modo,  $V_F$  é a porção de  $F$  que consiste em vapor saturado, resultando em  $F = V_F + L_F$ ). Portanto,  $q$  assume o valor 1 no caso de alimentação ser toda composta por líquido saturado, o valor 0 no caso desta ser constituída apenas por vapor saturado, ou um valor entre 0 e 1 no caso de  $F$  ser um equilíbrio líquido-vapor (ELV). De modo análogo, além do balanço de massa,  $q$  pode ser determinado através do balanço de energia, o que é particularmente vantajoso para os casos em que a alimentação é composta de líquido sub-resfriado ( $q > 1$ ) ou de vapor super-aquecido ( $q < 0$ ), conforme é mostrado abaixo:

$$F\mathcal{H}_F = L_F h_F + V_F H_F \rightarrow \mathcal{H}_F = q h_F + (1 - q) H_F \leftrightarrow q = \frac{H_F - \mathcal{H}_F}{H_F - h_F} \quad (66)$$

Para resolver a equação (64), deve-se utilizar os valores das volatilidades relativas obtidas na última coluna da Tabela 11. Dela obtém-se soluções para a variável  $\theta$ . Deseja-se utilizar o valor de  $\theta$  que satisfaça a condição:

$$\bar{\alpha}_{HK,HK} \leq \theta \leq \bar{\alpha}_{LK,HK} \quad (67)$$

O valor de  $\theta$  é empregado na equação de Underwood<sup>31</sup> a fim de se obter o valor do refluxo mínimo da coluna,  $R_{min}$  de acordo com:

$$R_{min} + 1 = \sum_{i=1}^C \left( \frac{\bar{\alpha}_{i,HK} \cdot x_{Di}}{\bar{\alpha}_{i,HK-\theta}} \right) \quad (68)$$

O valor de  $R_{min}$  é utilizado para o cálculo da taxa de refluxo da coluna,  $R$ , o qual se relaciona com o refluxo mínimo por um valor multiplicativo, sempre maior que a unidade, da forma:

$$R = \mathcal{M} \cdot R_{min} \quad (69)$$

A equação de Underwood não se aplica às separações de classe I, em que se tem baixas recuperações, isto é, menores que 97% e compostos com pontos de ebulição próximos. Para o caso de separações de classe I, não se utiliza o valor de  $\theta$  encontrado pela equação (64) e (67) ou a equação de Underwood. Deve-se obter o refluxo mínimo por:

$$\frac{L_{\infty,min}}{F} = \frac{\left(\frac{L_F}{F}\right) \left[ \frac{d_{LK}}{L_{F,LK}} - (\alpha_{LK,HK})_F \frac{d_{HK}}{L_{F,HK}} \right]}{(\alpha_{LK,HK})_F - 1} \quad (70)$$

O valor de  $R_{min}$  pode ser obtido, então por:

$$R_{min} = \frac{L_{\infty,min}}{D} \quad (71)$$

Calculado o valor do refluxo da coluna, pode-se determinar o número de estágios ideais da coluna utilizando a equação de Gilliland<sup>9</sup>:

$$x = \frac{R - R_{min}}{R + 1}, y = \frac{N - N_{min}}{N + 1} \quad (72)$$

Para correlacionar  $x$  e  $y$  existem uma série de correlações, as quais, por fim, permitem o cálculo do número de estágios,  $N$ . Uma delas é a equação de Eduljee<sup>5</sup>:

$$y = 0,75(1 - x^{0,5668}) \quad (73)$$

Uma segunda é a equação de Molokanov<sup>22</sup>:

$$y = 1 - \exp \left[ \frac{(1 + 54,4x)}{(11 + 117,2x)} \cdot \frac{(x - 1)}{\sqrt{x}} \right] \quad (74)$$

O passo final do método FUG envolve a determinação do local ótimo de alimentação fazendo uso da equação de Kirkbride<sup>16</sup>. A equação de Kirkbride estabelece uma razão entre o número de pratos na retificação,  $N_r$ , e no esgotamento,  $N_e$ :

$$\frac{N_r}{N_e} = \left[ \left( \frac{z_{HK}}{z_{LK}} \right) \left( \frac{x_{B,LK}}{x_{D,HK}} \right)^2 \frac{B}{D} \right]^{0,206} \quad (75)$$

Conjuntamente, relacionando a quantidade de pratos total da coluna, pode-se calcular tanto o número de pratos na retificação como no esgotamento:

$$N = N_r + N_e + 1 \quad (76)$$

O valor de “um” adicionado à equação (76) é condicional ao FUG em contabilização ao refeedor, seja este total ou parcial.

É importante salientar que, para o caso em que o número de pratos na retificação e no esgotamento não resulte em números inteiros, estes devem ser, necessariamente, arredondados para o primeiro inteiro maior que número obtido, nunca para um inteiro inferior (arredondar a um inteiro inferior consistiria em não condicionar à separação designada nas condições de projeto).

Explicitado então o método na íntegra, foi desenvolvido um código em Matlab® de modo que a rotina iterativa do FUG pudesse ser feita mais rapidamente e com confiabilidade. O código encontra-se, por sua vez, na sessão de anexos do presente trabalho.

### 3. 3. Método $\theta$ associado à resolução de Thiele-Geddes

Conforme já comentado nos capítulos de revisão, a aplicação do referido método se iniciará com a definição das seguintes grandezas, as quais, mais adiante, serão tratadas, em termos de programação, como dois vetores: um de temperaturas definidas prato a prato,  $T_j$ ; e outro com as vazões de vapor, também definidas prato a prato,  $V_j$ ; da qual se obtém as vazões de líquido em cada prato,  $L_j$ .

Do mesmo modo, devem igualmente ser especificadas as seguintes grandezas:

- O número de pratos em cada seção da coluna, isto é, retificação e esgotamento;
- A quantidade, composição e condições térmicas da alimentação que deve entrar à pressão da coluna;
- O tipo de condensador e de refeedor, sejam eles parciais ou totais;
- A pressão da coluna (ou a pressão de um dado ponto da coluna em que a variação de pressão ao longo da coluna seja negligenciável);

- A razão de refluxo ou vazões das correntes (de gás ou líquido) que entram ou saem do condensador);
- A temperatura do destilado ou a taxa destilado,  $D$ .

Enquanto as condições da entrada (alimentação), bem como a pressão da mesma e da coluna e o tipo de condensador devem ser conhecidas de antemão desde a aplicação do método FUG, especificações como o número de pratos da retificação e do esgotamento e a razão de refluxo são tidas como, em uma primeira estimativa, aquelas encontradas a partir da convergência do referido método *short-cut*. O valor de  $D$  será, por sua vez, fixado sobre o valor obtido por meio do FUG.

No desenvolvimento deste método, adotar-se-ão as nomenclaturas expostas na figura abaixo. Tal figura também revela quais são os volumes de controle dos balanços, a serem equacionados posteriormente.

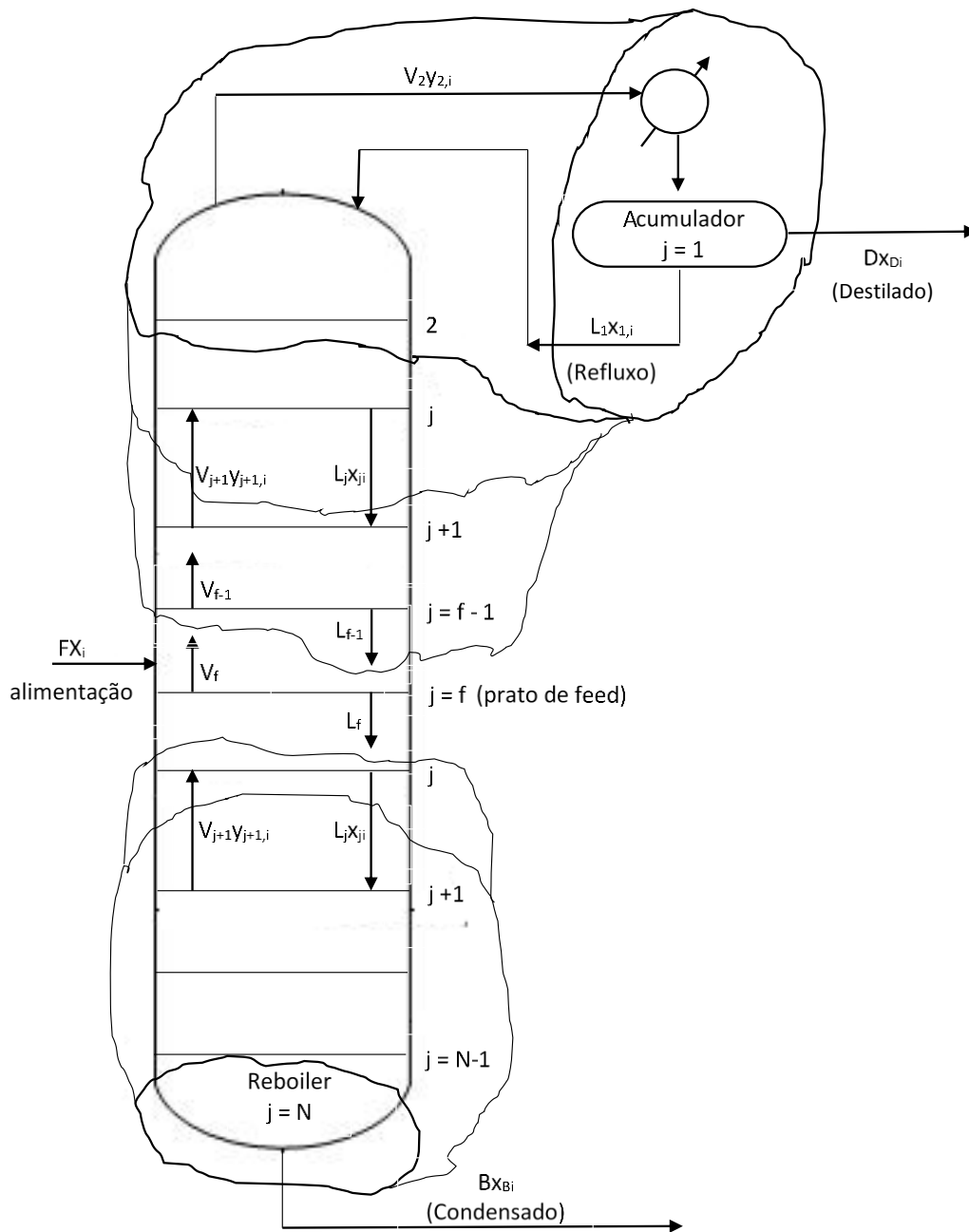


Figura 13: Representação dos balanços materiais por componente realizados na coluna.

Deste ponto em diante, o subscrito  $j$  representa o número do prato em que uma dada variável é retirada. O subscrito  $i$  continua representando o componente representado.

Com base no sistema representado na Figura 13, devem ser escritas as equações constitutivas que fornecerão a solução do problema, quais sejam: equações de equilíbrio, balanços materiais e o balanço de energia.

As equações de equilíbrio estão representadas a seguir:



$$y_{ji} = K_{ji} \cdot x_{ji} \quad \text{para } (j = 1, \dots, N) \quad (77)$$

$$\sum_{i=1}^c y_{ji} = 1 \quad \text{para } (j = 1, \dots, N) \quad (78)$$

$$\sum_{i=1}^c x_{ji} = 1 \quad \text{para } (j = 1, \dots, N) \quad N = N_r + N_e + 1 \quad (79)$$

Os balanços materiais, estão demonstrados nas equações a baixo:

$$V_{j+1}y_{j+1,i} = L_jx_{ji} + Dx_{Di} \quad \text{para } (j = 1, \dots, f - 2) \quad (80)$$

$$V_f y_{f,i} + V_F y_{Fi} = L_j x_{ji} + Dx_{Di} \quad \text{para } (j = f - 1) \quad (81)$$

$$V_{j+1}y_{j+1,i} + V_F y_{Fi} = L_j x_{ji} - Bx_{Bi} \quad \text{para } (j = f, \dots, N - 1) \quad (82)$$

$$Fz_i = Dx_{Di} + Bx_{Bi} \quad (\text{global}) \quad (83)$$

Por fim, o balanço de energia é equacionado da seguinte forma:

$$V_{j+1}H_{j+1} = L_j h_j + Dh_D + Q_c \quad \text{para } (j = 1, \dots, f - 2) \quad (84)$$

$$V_f H_f + V_F H_F = L_{f-1} h_{f-1} + Dh_D + Q_c \quad \text{para } (j = f - 1) \quad (85)$$

$$V_{j+1}H_{j+1} = L_j h_j - Bh_B + Q_R \quad \text{para } (j = f, \dots, N - 1) \quad (86)$$

$$F(H_F + h_F) = Dh_D + Bh_B + Q_c - Q_R \quad (\text{global}) \quad (87)$$

O leitor deste trabalho verificará a grande quantidade de novas variáveis. Para não se confundir, recomenda-se a verificação atenta da nomenclatura utilizada neste trabalho, antes de prosseguir com sua leitura a respeito deste método.

Sucintamente,  $V$  simboliza vazões de vapor,  $L$  de líquido,  $x$  a fração de um dado componente em fase líquida,  $y$  a fração de um dado componente em fase gasosa,  $Q_c$  o calor trocado no condensador,  $Q_R$  o calor trocado no refeedor,  $H$  as entalpias em fase gasosa, e  $h$  as entalpias em fase líquida. Retomando o fator dos subscritos para designar pratos ( $j$ ) e componentes ( $i$ ) ou ainda o tipo de corrente, seja ela do destilado ( $D$ ), do fundo ( $B$ ) ou da alimentação ( $F$ ). O prato de alimentação, especialmente, é designado por  $f$ , enquanto subscrito.

Para os cálculos das entalpias nos pratos, tem-se:

$$H_j = \sum_{i=1}^c H_{ji} \cdot y_{ji} \quad (88)$$

$$h_j = \sum_{i=1}^c h_{ji} \cdot x_{ji} \quad (89)$$

Para as entalpias do destilado e do fundo, caso estes sejam totais, têm-se:

$$h_D = \sum_{i=1}^c h_{1i} \cdot x_{Di} = \sum_{i=1}^c h_{1i} \cdot x_{1i} = h_1 \quad (90)$$

$$h_B = \sum_{i=1}^c h_{Bi} \cdot x_{Bi} = \sum_{i=1}^c h_{Ni} \cdot x_{Ni} = h_N \quad (91)$$

No entanto, as considerações feitas para a equação (91) são feitas para um refeedor parcial. Para um refeedor total, deve-se utilizar:

$$h_B = \sum_{i=1}^c h_{Bi} \cdot x_{Bi} = \sum_{i=1}^c h_{N-1,i} \cdot x_{N-1,i} = h_{N-1} \quad (92)$$

O método  $\theta$  considera a opção, em cálculos, a ocorrência de condensadores parciais. Neste caso, a vazão de destilado,  $D$ , é recolhida pelo acumulador como um vapor à sua temperatura de orvalho à pressão da coluna e  $y_{1i} = x_{Di}$ . Assim:

$$h_D = \sum_{i=1}^c h_{1i} \cdot x_{Di} = \sum_{i=1}^c h_{1i} \cdot y_{1i} = h_1 \quad (93)$$

No entanto, o método vale-se da resolução das reações de equilíbrio e dos balanços materiais a partir da matriz tridiagonal. Uma série de definições são realizadas para a construção desta matriz. As equações e variáveis definidas para a construção da matriz tridiagonal são independentes de suas equivalentes. Tem-se assim as vazões de vapor e líquido para cada um dos componentes:

$$v_{ji} = V_j y_{ji} \quad (94)$$

$$l_{ji} = L_j x_{ji} \quad (95)$$

As vazões de destilado e de fundo para cada componente são representadas da seguintes forma:

$$d_i = Dx_{Di} \quad (96)$$

$$b_i = Bx_{Bi} \quad (97)$$

Sendo que  $d_i$  é apresentado em  $v_{ji}$  para  $j = 1$  e  $b_i$  é apresentado em  $l_{ji}$  para  $j = N$ . A corrente de alimentação também têm definidas para as vazões de vapor e de líquido:

$$v_{Fi} = V_F y_{Fi} \quad (98)$$

$$l_{Fi} = L_F x_{Fi} \quad (99)$$

Para as relações de equilíbrio, elas são reescritas em termos equivalentes de forma a relacionar  $v_{ji}$  e  $l_{ji}$ . Parte-se de:

$$\frac{v_{ji}}{V_j} = K_{ji} \frac{l_{ji}}{L_j} \quad (100)$$

E estabelecem-se as seguintes relações:

$$v_{ji} = S_{ji} l_{ji} \quad (101)$$

$$l_{ji} = A_{ji} v_{ji} \quad (102)$$

Sendo, assim:

$$A_{ji} = S_{ji}^{-1} = \frac{L_j}{K_{ji} \cdot V_j} \quad (103)$$

Em que  $A_{ji}$  é denominado fator de absorção e  $S_{ji}$ , fator de esgotamento. Realizam-se então os balanços materiais para cada um dos componentes. Tais balanços estão explicitados a seguir. Seus volumes de controle são estabelecidos como sendo por prato, no refeedor e no condensador (caso ele seja total) ou no condensador e acumulador (caso ele seja parcial):

$$\begin{aligned} -l_{1i} - d_i + v_{2i} &= 0 \\ l_{1i} - v_{2i} - l_{2i} + v_{3i} &= 0 \\ l_{j-1,i} - v_{ji} - l_{ji} + v_{j+1,i} &= 0 \quad \text{para } j = 3, \dots, f - 2 \\ l_{f-2,i} - v_{f-1,i} - l_{f-1,i} + v_{fi} &= -v_{Fi} \\ l_{f-1,i} - v_{fi} - l_{fi} + v_{f+1,i} &= -l_{Fi} \\ l_{j-1,i} - v_{ji} - l_{ji} + v_{j+1,i} &= 0 \quad \text{para } j = f, \dots, N - 1 \\ l_{N-1,i} - v_{Ni} - b_i &= 0 \end{aligned} \quad (104)$$

Para o caso de condensadores totais, o valor de  $l_{1i}$  deve ser computado por:

$$l_{1i} = \left(\frac{L_1}{D}\right) d_i \quad (105)$$

Neste caso a temperatura do destilado deixando um condensador total deve ser computado tal que a condição verificada pela equação abaixo seja obtida:

$$\sum_{i=1}^c y_{1i} = \sum_{i=1}^c K_{1i} \cdot x_{Di} = 1 \quad (106)$$

Já para a ocorrência de condensadores parciais, deve-se calcular, em caso de exceção, os casos de:

$$l_{1i} = A_{1i} d_i \quad (107)$$

$$A_{1i} = \frac{L_1}{K_{1i} \cdot D} \quad (108)$$

No fundo, por sua vez, tem-se que para um refeedor total:

$$l_{Ni} = b_i = \left(\frac{B}{V_N}\right) v_{Ni} \quad (109)$$

No entanto, a temperatura calculada para o fundo deve ser tal que:

$$\sum_{i=1}^c \frac{\left(\frac{v_{Ni}}{V_N}\right)}{K_{Ni}} = 1 \quad (110)$$

A temperatura obtida neste caso será a de  $V_N$ . Para um refeedor parcial, valem as seguintes relações:

$$l_{Ni} = b_i = A_{Ni} v_{Ni} \quad (111)$$

$$A_{Ni} = \frac{B}{K_{Ni} \cdot V_N} \quad (112)$$

Com a eliminação dos componentes líquidos,  $l_{ji}$  e  $b_i$ , das equações de balanço, o seguinte resultado é obtido:

$$\begin{aligned} -(A_{1i} + 1)d_i + v_{2i} &= 0 \\ A_{1i}d_i - (A_{1i} + 1)v_{2i} + v_{3i} &= 0 \end{aligned} \quad (113)$$

$$A_{j-1,i}v_{j-1,i} - (A_{ji} + 1)v_{ji} + v_{j+1,i} = 0 \text{ para } j = 3, \dots, f - 2$$

$$A_{f-2,i}v_{f-2,i} - (A_{f-1,i} + 1)v_{f-1,i} + v_{fi} = 0 = -v_{Fi}$$

$$A_{f-1,i}v_{f-1,i} - (A_{fi} + 1)v_{fi} + v_{f+1,i} = 0 = -l_{Fi}$$

$$A_{j-1,i}v_{j-1,i} - (A_{ji} + 1)v_{ji} + v_{j+1,i} = 0 \text{ para } j = f, \dots, N - 1$$

$$A_{N-1,i}v_{N-1,i} - (A_{Ni} + 1)v_{Ni} = 0$$

As equações inclusas em (113) podem ser expressas matricialmente da seguinte forma:

$$\mathbf{A}_i \times \mathbf{v}_i = -\mathbf{f}_i \quad (114)$$

Para os quais:

$$\mathbf{A}_i = \begin{bmatrix} -\rho_{1i} & 1 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ A_{i1} & -\rho_{2i} & 1 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & A_{f-2,1} & -\rho_{f-1,i} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_{f-1,1} & -\rho_{fi} & 1 & 0 & 0 \\ \vdots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & A_{N-2,1} & -\rho_{N-1,i} & 1 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & A_{N-1,1} & -\rho_{Ni} \end{bmatrix} \quad (115)$$

$$\mathbf{v}_i = [d_i \quad v_{2i} \quad v_{3i} \quad \dots \quad v_{f-1,i} \quad v_{fi} \quad \dots \quad v_{N-1,i} \quad v_{Ni}]^T \quad (116)$$

$$\mathbf{f}_i = [0 \quad 0 \quad 0 \quad \dots \quad v_{Fi} \quad l_{Fi} \quad \dots \quad 0 \quad 0]^T \quad (117)$$

$$\rho_{ji} = (1 + A_{ji}) \quad (118)$$

Deseja-se obter, a partir do sistema de equações (114), o vetor  $\mathbf{v}_i$ . Logicamente, haverão tantos vetores  $\mathbf{v}_i$ , resoluções do sistema de equações (114) e matrizes  $\mathbf{A}_i$  para tantos componentes que estiverem inseridos na coluna. Pode-se utilizar, para a resolução de tal sistema de equações, o algoritmo de Thomas<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned} \beta_{1i}v_{1i} + \gamma_{1i}v_{2i} &= \delta_{1i} \\ \alpha_{2i}v_{1i} + \beta_{2i}v_{2i} + \gamma_{2i}v_{3i} &= \delta_{2i} \\ \alpha_{3i}v_{2i} + \beta_{3i}v_{3i} + \gamma_{3i}v_{4i} &= \delta_{3i} \\ &\vdots \\ \alpha_{N-1,i}v_{N-2,i} + \beta_{N-1,i}v_{N-1,i} + \gamma_{N-1,i}v_{Ni} &= \delta_{N-1,i} \\ \alpha_{Ni}v_{N-1,i} + \beta_{Ni}v_{Ni} &= \delta_{Ni} \end{aligned} \quad (119)$$

Tais equações podem ser resolvidas utilizando as seguintes fórmulas de recorrência, a serem empregadas na seguinte ordem:

$$f_{1i} = \frac{\gamma_{1i}}{\beta_{1i}} \quad (120)$$

$$g_{1i} = \frac{\delta_{1i}}{\beta_{1i}} \quad (121)$$

$$f_{ki} = \frac{\gamma_{ki}}{\beta_{ki} - \alpha_{ki}f_{k-1,i}} \quad \text{para } k = 2, \dots, N - 1 \quad (122)$$

$$g_{ki} = \frac{\delta_{ki} - \alpha_{ki}g_{k-1,i}}{\beta_{ki} - \alpha_{ki}f_{k-1,i}} \quad \text{para } k = 2, \dots, N \quad (123)$$

Após obter os parâmetros  $f$  e  $g$ , pode-se calcular os valores  $v_{ji}$  por retrossubstituição da seguinte maneira:

$$v_{Ni} = g_{Ni} \quad (124)$$

$$v_{ki} = g_{ki} - f_{ki}v_{k+1,i} \quad (125)$$

No entanto, uma forma mais simples de se obter os parâmetros  $f$  e  $g$  foi desenvolvida por Boston e Sullivan<sup>2</sup>. Primeiramente, calcula-se o parâmetro  $m$ :

$$m_{1i} = 1 + A_{1i} \quad (126)$$

$$m_{ki} = A_{2i}m_{k-1,i} + 1 \quad \text{para } k = 2, \dots, N \quad (127)$$

Obtidos o  $m$ , pode-se calcular o valor de  $f$  por:

$$f_{1i} = -\left(\frac{1}{m_{1i}}\right) \quad (128)$$

$$f_{ki} = -\left(\frac{m_{k-1,i}}{m_{ki}}\right) \quad \text{para } k = 2, \dots, N - 1 \quad (129)$$

Obtem-se, consecutivamente,  $g$ :

$$g_{ki} = 0 \quad \text{para } k = 0, \dots, f - 2 \quad (130)$$

$$g_{f-1,i} = v_{Fi} \frac{m_{f-2,i}}{m_{f-1,i}} \quad (131)$$

$$g_{fi} = (l_{Fi} + A_{f-1,i}g_{f-1,i}) \frac{m_{f-1,i}}{m_{f,i}} \quad (132)$$

$$g_{ki} = A_{k-1,i}g_{k-1,i} \frac{m_{k-1,i}}{m_{ki}} \quad (133)$$

Calculados os parâmetros  $f$  e  $g$ , calcula-se  $v_{ji}$  pelas equações (124) e (125). A obtenção dos valores computados para  $v_{ji}$  permite formular o processo de convergência do método  $\theta$ , a ser exibido a seguir.

Como já relatado na introdução deste método, o parâmetro promotor de convergência  $\theta$  é definido de forma que força-se um componente e o balanço material total a se ajustarem às composições estágio a estágio. O  $\theta$  é utilizado para corrigir, então, as taxas finais terminais para que o balanço de massa por componente esteja de acordo com a vazão de destilado,  $D$ , especificada:

$$Fz_i = (d_i)_{co} + (b_i)_{co} \quad (134)$$

$$\sum_{i=1}^c (d_i)_{co} = D \quad (135)$$

A definição do parâmetro  $\theta$ , assim, é estabelecida entre razões das vazões terminais, corrigidas (a apresentar subscrito  $co$ ), e calculada (com subscrito  $ca$ ):

$$\left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{co} = \theta \left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{ca} \quad (136)$$

Combinando as equações (134) e (136) obtém-se uma expressão para  $(d_i)_{co}$ :

$$(d_i)_{co} = \frac{Fz_i}{1 + \theta \left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{ca}} \quad (137)$$

Como definido pela equação (135), a soma dos valores de  $(d_i)_{co}$  deve equivaler à vazão de destilado especificada,  $D$ . Portanto, define-se uma função  $g(\theta)$ , que apresenta uma raiz  $\theta > 0$  para o qual  $g(\theta) = 0$ :

$$g(\theta) = \sum_{i=1}^c (d_i)_{co} - D \quad (138)$$

A função  $g(\theta)$  apresenta duas raízes: uma positiva e uma negativa. Deve-se sempre utilizar a raiz positiva para a formulação do método  $\theta$ . É de bom uso a utilização do método de Newton

para a determinação da raiz de  $g(\theta)$ , utilizando um valor inicial de  $\theta_0 = 0$  para a determinação da raiz positiva de  $g(\theta)$ .

Para o emprego do método de Newton, a primeira derivada de  $g(\theta)$  em relação a  $\theta$  é ser utilizada:

$$g'(\theta) = - \sum_{i=1}^c \frac{\left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{ca} Fz_i}{\left[1 + \theta \left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{ca}\right]^2} \quad (139)$$

O método de Newton, então, pode ser formulado da seguinte forma:

$$\theta_{n+1} = \theta_n - \frac{g(\theta)}{g'(\theta)} \quad (140)$$

As iterações são interrompidas quando a diferença  $|\theta_{n+1} - \theta_n| < Tol$ , em que  $Tol$ , é uma tolerância estabelecida como critério de parada para o método.

O valor de  $(b_i)_{co}$  pode, então, ser determinado pela equação (134) ou pela equação (136).

Obtidos os valores corrigidos  $(d_i)_{co}$  e  $(b_i)_{co}$ ; pode-se computar os valores das frações molares corrigidas tanto na fase líquida como na fase vapor:

$$x_{ji} = \frac{\left(\frac{l_{ji}}{d_i}\right)_{ca} (d_i)_{co}}{\sum_{i=1}^c \left(\frac{l_{ji}}{d_i}\right)_{ca} (d_i)_{co}} \quad (141)$$

$$y_{ji} = \frac{\left(\frac{v_{ji}}{d_i}\right)_{ca} (d_i)_{co}}{\sum_{i=1}^c \left(\frac{v_{ji}}{d_i}\right)_{ca} (d_i)_{co}} \quad (142)$$

Deve-se ressaltar, no entanto que, em uso de condensador e refeedor totais, as seguintes considerações devem ser tomadas:

$$x_{N-1,i} = x_{N,i} \quad (143)$$

$$y_{1i} = y_{2i} \quad (144)$$

Em posse das composições corrigidas, pode-se determinar um novo vetor de temperaturas, corretoras do chute inicial efetuado para cada um dos pratos. O método normalmente empregado juntamente com método  $\theta$  é o método  $K_b$ .



Lembra-se que para os casos de condensador e refeedor totais não se apresentam para  $j = 1$  e para  $j = N$  situações de equilíbrio. Para essas situações, o método  $K_b$  deve ser apenas empregado para  $j = 2, \dots, N - 1$ . Para determinar as temperaturas do líquido que sai do destilado,  $T_1$ , e do vapor que deixa o refeedor,  $T_N$ , utilizam-se, respectivamente as equações (61) e (60).

Levados tais pontos em consideração, adota-se o método  $K_b$  para obter um novo vetor de temperaturas. Para os pratos considerados, determina-se:

$$K_{jb}|_{T_{j,n+1}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^c \alpha_{ji}|_{T_{jn}} x_{ji}} \quad (145)$$

$$K_{jb}|_{T_{j,n+1}} = \sum_{i=1}^c \frac{y_{ji}}{\alpha_{ji}} \Big|_{T_{jn}} \quad (146)$$

O componente definido como  $b$  é exposto como componente base e normalmente configura-se como o chave pesado da separação. As volatilidades relativas, então, podem ser calculadas pela equação (62).

Os valores obtidos pelas equações (145) e (146) podem ser ajustados numa curva da seguinte forma:

$$\ln K_{jb} = \frac{a}{T_j} + b \quad (147)$$

Assim, os valores de  $T_j$  podem ser calculados. Na primeira iteração já são calculados os valores de  $a$  e  $b$ , sendo que, para as próximas iterações, os valores de  $T_j$  já podem ser obtidos diretamente pela correlação previamente obtida.

No entanto, preferiu-se, neste trabalho, o cálculo de  $K_{jb}$  pela seguinte relação:

$$K_{jb} = \frac{y_{jb}}{x_{jb}} \quad (148)$$

Utilizando as equações (57) e (59), pode-se determinar, também, um novo vetor de temperaturas.

A última etapa do método  $\theta$  consiste na utilização do balanço de energia para a obtenção de novos valores para  $V_j$  e  $L_j$ . Utiliza-se, para este procedimento, o método da composição constante. Neste método, uma das vazões totais,  $V_j$  ou  $L_j$ , é eliminado do balanço de entalpia para cada estágio, utilizando os balanços materiais por componente para o respectivo estágio.

Primeiramente, deve-se observar, após a resolução do sistema com a matriz tridiagonal, que:

$$V_j H_j = V_j \sum_{i=1}^c H_{ji} y_{ji} = \sum_{i=1}^c H_{ji} v_{ji} \quad (149)$$

$$L_j h_j = L_j \sum_{i=1}^c h_{ji} x_{ji} = \sum_{i=1}^c h_{ji} l_{ji} \quad (150)$$

Deve-se, primeiramente, determinar os calores do condensador e do refeedor. O calor do condensador total pode ser obtido da seguinte forma:

$$Q_C = V_2 \sum_{i=1}^c x_{iD} (H_{2i} - h_{Di}) \quad (151)$$

Para o condensador parcial, a vazão de destilado torna-se de vapor saturado, portanto a equação (151) deixa de valer.

Após, obtém-se o calor do refeedor, o qual é calculado pelo balanço global de energia:

$$Q_R = B h_B + D h_D - F (H_F + h_F) + Q_C \quad (152)$$

Em posse dos valores de  $Q_C$  e  $Q_R$  podem-se obter os novo vetor  $V_j$  e  $L_j$  pelo seguinte procedimento:

$$L_j = \frac{Q_C - D \sum_{i=1}^c (H_{j+1,i} - h_{Di}) x_{Di}}{\sum_{i=1}^c (H_{j+1,i} - h_{ji}) x_{ji}} \quad \text{para } j = 1, \dots, f - 2 \quad (153)$$

$$L_{f-1} = \frac{Q_C - D \sum_{i=1}^c (H_{fi} - h_{Di}) x_{Di} + V_F \sum_{i=1}^c (H_{fi} - H_{Fi}) y_{Fi}}{\sum_{i=1}^c (H_{fi} - h_{f-1,i}) x_{f-1,i}} \quad \text{para } j = f - 1 \quad (154)$$

$$V_{j+1} = \frac{Q_R - B \sum_{i=1}^c (h_{Ni} - h_{ji}) x_{Bi}}{\sum_{i=1}^c (H_{j+1,i} - h_{ji}) y_{j+1,i}} \quad \text{para } j = f, \dots, N - 1 \quad (155)$$

Deve-se, no entanto, fazer um lembrete para a equação (155), que está expressa para o caso de um refeedor parcial. Para o caso de um refeedor total, as seguintes modificações e considerações devem ser tomadas:

$$V_{j+1} = \frac{Q_R - B \sum_{i=1}^c (x_{N-1,i} h_{N-1,i} - x_{ji} h_{ji})}{\sum_{i=1}^c (y_{j+1,i} H_{j+1,i} - x_{ji} h_{ji})} \quad \text{para } j = f, \dots, N - 1 \quad (156)$$

$$x_{Bi} = x_{Ni} = x_{N-1,i} \quad (157)$$

Os valores de  $V_j$  e  $L_j$  não preenchidos pelas equações (153)-(156) devem ser encontrados pelos balanços de massa complementares, descritos a seguir:

$$V_{j+1} = L_j + D \quad \text{para } j = 1, \dots, f - 2 \quad (158)$$

$$V_f + V_F = L_{f-1} + D \quad \text{para } j = f - 1 \quad (159)$$

$$L_j = V_{j+1} + D \quad \text{para } j = f, \dots, N - 1 \quad (160)$$

$$F = D + B \quad (161)$$

No entanto, deve-se ter noção que existe uma restrição associada à equação (158), que é a razão de refluxo, restrição esta que deve ser respeitada toda vez que utilizados os balanços de massa das equações (158) a (161);

$$L_1 = R \cdot D \quad (162)$$

Assim, obtém-se um conjunto de valores novos,  $L_j$ ,  $V_j$  e  $T_j$ ; para os quais  $V_j$  e  $T_j$  podem ser utilizados como um novo inicializar para a iteração seguinte.

Sejam  $\{\theta\}_\kappa$ ,  $\{V_j\}_\kappa$  e  $\{T_j\}_\kappa$  os valores para tais variáveis obtidos numa iteração  $\kappa$  e  $\{\theta\}_{\kappa+1}$ ,  $\{V_j\}_{\kappa+1}$  e  $\{T_j\}_{\kappa+1}$  os valores obtidos na iteração posterior, isto é,  $\kappa + 1$ ; deseja-se que os valores convirjam tal que estejam de acordo com uma dada tolerância:

$$|1 - \{\theta\}_{\kappa+1}| \leq Tol_\theta \quad (163)$$

$$\text{máx} \left[ \left| \{V_j\}_\kappa - \{V_j\}_{\kappa+1} \right| \right] \leq Tol_V \quad (164)$$

$$\text{máx} \left[ \left| \{T_j\}_\kappa - \{T_j\}_{\kappa+1} \right| \right] \leq Tol_T \quad (165)$$

Atingidos todos os três objetivos de iteração, pode-se interpretar que a convergência foi obtida.

Abaixo encontra-se o algoritmo para aplicação do método  $\theta$  em um coluna convencional:

1. Estima-se um vetor de temperaturas  $\{T_j\}$  e de vazões de vapor  $\{V_j\}$  e encontra-se o vetor de vazões de líquido  $\{L_j\}$  utilizando as equações (158) a (162);
2. Utilizando-se as estimativas, resoluçiona-se o balanço de massa fazendo uso da matriz tridiagonal;

3. Encontra-se o valor de  $\theta > 0$  para o qual  $g(\theta) = 0$ ;
4. Calculam-se os valores corrigidos de  $x_{ji}$  e  $y_{ji}$ ;
5. Utilizam-se as composições do passo '4' para calcular os valores de  $K_{jb}$  e, assim, determinar o novo vetor temperatura  $\{T_j\}_{\kappa+1}$  considerando a possibilidade de cálculos distintos para os extremos de tal vetor na preseça de condensador e refeedor totais;
6. Utiliza-se as novas temperaturas obtidas para se calcular novos valores de  $\{V_j\}_{\kappa+1}$  e  $\{L_j\}_{\kappa+1}$  utilizando as equações (151) a (162);
7. Se  $\theta$ , os  $T_j$  e os  $V_j$  estão dentro das tolerâncias especificadas, a convergência foi atingida, caso contrário, utilizam-se os novos vetores obtidos na iteração  $\{T_j\}_{\kappa+1}$  e  $\{V_j\}_{\kappa+1}$  e repete-se o algoritmo a partir de '2' até '6' até que as tolerâncias sejam atingidas.

Do mesmo modo com que foi tratado o método *short-cut*, foi desenvolvido um código, também em Matlab®, de modo que a rotina iterativa do método  $\theta$  pudesse ser feita mais rapidamente e com confiabilidade. O código encontra-se, por sua vez, na sessão de anexos do presente trabalho.

### 3. 4. Dimensionamento

A seguir relatam-se as considerações realizadas para o cálculo das dimensões das colunas de destilações modeladas neste trabalho. Após a decisão entre a configuração 1 à configuração 2, conforme corrobora-se na sessão de 'Resultados' e 'Discussões', obteve-se uma sequência de colunas em que a primeira separava o benzeno do tolueno (coluna 1) e, a segunda, o tolueno do p-xileno (coluna 2).

Para a coluna 1, adotou-se um espaçamento entre pratos,  $\sigma$ , de 18 polegadas, ao passo que para a coluna 2, um espaçamento de 24 polegadas. Tal escolha baseou nos resultados verificados em testes-piloto: a coluna 1 apresentava um número de pratos maior que o da coluna 2 se mantida uma questão de otimização. Um espaçamento entre pratos muito grande poderia resultar numa coluna exacerbadamente alta, fato que a caracterizaria fora das dimensões ideais.

Para ambas as colunas, utilizou-se uma eficiência de pratos  $E_0 = 0,5$ . Tal valor é corroborado por (Douglas, 1988)<sup>4</sup>, julgando ser um valor bastante aceitável para colunas que operam em pressão atmosférica, caso das colunas modeladas neste trabalho. O espaçamento residual adotado para ambas as colunas foi adotado como média entre o intervalo estipulado por (Douglas,1988), incorporando-se  $H_0 = 12 ft$ .

Para dimensionar o condensador, primeiramente, deve-se estipular as temperaturas de entrada e saída do líquido refrigerante, que daqui em diante será interpretado como água. De acordo com (Douglas, 1988)<sup>4</sup>, temperaturas típicas utilizadas para a água como líquido refrigerante é  $T_{a1} = 120^{\circ}F$  e  $T_{a2} = 90^{\circ}F$ .

O valor de  $\Delta\tilde{H}_{V_{cond}}$  é calculado utilizando as correlações desenvolvidas neste trabalho para as entalpias do benzeno, tolueno e p-xileno líquidos e gasosos para o fluido do destilado e o vapor que entra no condensador. Os outros dados são prontamente retirados do método  $\theta$  tais como: composições, temperaturas, vazões etc.

Utiliza-se o calor específico para a água a um valor aproximado de  $\tilde{c}_{p,cool} = 1 \text{ Btu}/(\text{lbmol} \cdot ^{\circ}F)$  para se determinar a vazão molar de água de resfriamento que deve ser inserida no sistema.

Dimensionar o refeedor, por sua vez, exige o valor de  $\Delta\tilde{H}_{V_{ref}}$ , o qual, também é obtido a partir das correlações desenvolvidas neste trabalho para o fluido de separação que deixa o refeedor e o vapor que deixa o mesmo.  $\Delta\tilde{H}_{steam}$  foi tomado como sendo o calor latente para a água à pressão de 6,18 barg, condições arbitradas para nosso processo.

As tabelas abaixo sintetizam as variáveis selecionadas para a realização dos cálculos de dimensionamento dos equipamentos componentes do processo de separação do BTX em foco neste trabalho:

Tabela 12: Resumo das variáveis escolhidas para o dimensionamento das colunas.

Coluna 1			Coluna 2		
$\sigma$ (ft)	$E_0$	$H_0$ (ft)	$\sigma$ (ft)	$E_0$	$H_0$ (ft)
1,5	0,5	12	2	0,5	12

Tabela 13: Resumo das variáveis escolhidas para o dimensionamento do condensador e do refeedor.

Condensador			Refeedor
$T_{a1}$ ( $^{\circ}F$ )	$T_{a2}$ ( $^{\circ}F$ )	$\tilde{c}_{p,cool}$ ( $\text{Btu}/(\text{lbmol} \cdot ^{\circ}F)$ )	$\Delta\tilde{H}_{steam}$ ( $\text{Btu}/\text{mol}$ )
90	120	1	47,03

### 3. 5. Precificação

Para efetuar os cálculos no modelo de precificação previstos por (Guthrie, 1969), uma série de novas escolhas e hipóteses devem ser realizadas acerca dos equipamentos. Tais escolhas são sobre o tipo de material, condições de operação, e outros fatores que estão diretamente integrados tanto aos cálculos de dimensionamento como aos de custo direta ou indiretamente.

As hipóteses e escolhas realizadas acerca do dimensionamento dos equipamentos foram explicitadas na sessão anterior. Nesta sessão, tem-se o intuito de expor as condições integradas ao custo por fatores que estão agregados às correlações desenvolvidas por (Guthrie, 1969).

Para os cascos das colunas de destilação, determinou-se a utilização do material aço carbono para confecção sólida destes componentes. Tal escolha não só está atrelada ao menor custo deste material, mas também porque o aço carbono é suficiente numa planta petroquímica, visto que normalmente não há manipulação de compostos altamente corrosivos. Outro fator é que atualmente (ano de 2014), mostra-se uma tendência à interiorização dos processos de tratamento do petróleo, como pode se observar pela presença de plantas da Petrobrás em Paulínea, por exemplo. A distância das plantas ao fenômeno de maritimidade também possibilita o emprego de um material mais brando à ação corrosiva. Assim,  $F_m = 1,00$ . Quanto à pressão de operação, a coluna opera a pressão atmosférica, logo,  $F_p = 1,00$ .

Para a questão dos pratos das colunas, deve-se lembrar que a primeira coluna utiliza um espaçamento de 18 polegadas entre pratos e a segunda, de 24 polegadas. Assim para a primeira coluna, tem-se  $F_s = 1,4$  e para a segunda  $F_s = 1,0$ . Quanto ao tipo de prato utilizado, optou-se pelo emprego de pratos do tipo peneira, por serem de uso mais abrangente e corriqueiro. Para este tipo de prato  $F_t = 0,0$ . Por fim, assim como utilizado no casco da coluna, o material escolhido para a confecção dos pratos também é o aço carbono, que agrega o fator de material de valor  $F_m = 0,0$ . Tal escolha impede a formação de pares galvânicas e desencadeamentos de processos corrosivos extremados.

Para os trocadores de calor, isto é, o refeedor e o condensador, adotou-se que ambos seriam de placas de tubos fixos, uma vez que tanto o condensador como o refeedor são totais e também porque é um tipo comum de trocador na indústria. Assim, ambos teriam  $F_a = 0,80$ . Um refeedor do tipo *Kettle*, por exemplo, que é comumente utilizado, não foi escolhido, porque este refeedor é do tipo parcial. Ambos os trocadores também operam à pressão atmosférica, fato que estabelece o fator de pressão a  $F_p = 0,0$ . Por fim, uniformizando o material de utilização na coluna, ambos os trocadores também empregariam uso único de aço carbono, apresentando  $F_m = 1,00$ .

Os quadros abaixo sintetizam os fatores de correção de custo para cada um dos equipamentos e partes de equipamentos discutidos acima:

Tabela 14: Resumo das variáveis escolhidas para a precificação das colunas.

Casco das colunas				Pratos das colunas					
Coluna 1		Coluna 2		Coluna 1			Coluna 2		
$F_m$	$F_p$	$F_m$	$F_p$	$F_s$	$F_t$	$F_m$	$F_s$	$F_t$	$F_m$
1,00	1,00	1,00	1,00	1,40	0,0	0,0	1,00	0,0	0,0

Tabela 15: Resumo das variáveis escolhidas para a precificação dos trocadores de calor (condensador e refervedor).

Condensador e Refervedor		
$F_d$	$F_p$	$F_m$
0,80	0,0	1,00

Selecionadas todas as variáveis de dimensionamento e precificação, ambas estas etapas podem ser realizadas, dadas suas hipóteses e justificativas, conforme se desenvolveu nesta etapa.

### 3. 6. Obtenção das correlações de entalpias molares em função da temperatura

O método de convergência  $\theta$  necessita do cálculo de entalpias molares específicas para que se possa realizar o balanço de energia. Não se encontrou, de antemão, uma correlação para determinação destas entalpias.

Uma alternativa foi obter uma correlação aproximada própria para aplicar ao método de convergência teta. Utilizou-se, assim, o *software Aspen Plus*, o qual possui uma vasta gama de modelos termodinâmicos e grande potencial de simulação. Selecionou-se o modelo termodinâmico Peng-Robinson para se adequar aos três componentes do sistema deste trabalho, uma vez que tal modelo se ajusta bem a hidrocarbonetos.

Em sequência, avaliou-se as entalpias específicas de cada um destes componentes para uma grande faixa de temperaturas, temperaturas para as quais as substâncias encontravam-se ora em estado gasoso, ora em estado líquido.

Por fim, obtidos tais resultados, realizaram-se ajustes de mínimos quadrados para se obter coeficientes para construção de uma correlação polinomial. Conforme indicação por (Holland, 1981), os polinômios de entalpia molar específica em função da temperatura para líquido apresenta grau dois e para gás, grau quatro.

Os coeficientes obtidos para as correlações de entalpia e as correlações em si estão descritas a seguir:

Tabela 16: Coeficientes da correlação para entalpia molar específica do gás.

Componente	$\alpha_v$	$\beta_v$	$\gamma_v$	$\delta_v$	$\varepsilon_v$
<b>Benzeno</b>	-5,25125E+04	1,31657E+03	-5,10302E+00	9,24225E-03	-6,13450E-06
<b>Tolueno</b>	1,35663E+04	2,40599E+02	-8,73424E-01	2,07801E-03	-1,59109E-06
<b>p-Xileno</b>	-1,08734E+14	1,24965E+02	-3,78560E-01	1,26818E-03	-1,05334E-06

Tabela 17: Coeficientes da correlação para entalpia molar específica do líquido.

Componente	$\alpha_l$	$\beta_l$	$\gamma_l$
<b>Benzeno</b>	45872,82557	-71,94774	0,29228
<b>Tolueno</b>	-6259,11766	-8,76901	0,24685
<b>p-Xileno</b>	-50535,24640	13,71522	0,25570

Nas seguintes correlações, a entalpia resultante é dada em J/mol e as temperaturas a serem utilizadas devem estar em Kelvin:

$$H_g(T) = \alpha_v + \beta_v T + \gamma_v T^2 + \delta_v T^3 + \varepsilon_v T^4 \quad (166)$$

$$H_l(T) = \alpha_l + \beta_l T + \gamma_l T^2 \quad (167)$$



## 4. Resultados

Nesta sessão de resultados apresentam-se os dados obtidos a partir dos métodos empregados no projeto e simulação das colunas de destilação. As respostas são aqui tabeladas e, por questões espaciais, optou-se por esclarecer alguns aspectos das tabelas de solução nesta porção inicial.

Nas tabelas de respostas, as soluções não seguem com suas respectivas unidades, mas elas estão apresentadas abaixo para consulta. As variáveis que não estiverem listadas aqui são ditas adimensionais:

Tabela 18: Unidades para as variáveis a serem exibidas na parte de resultados.

f_benz, f_tol, f_xil, di, bi, Vj	<i>kmol/h</i>
P	<i>mmHg</i>
T_orvalho, T_bubble, Tj, Lj	<i>K</i>
N, Nmin, Nr, Ne	<i>pratos</i>

### 4.1. Escolha entre as configurações de separação

Um primeiro aspecto a ser avaliado para a separação é a escolha entre as configurações de separação, isto é, entre as configurações 1 e 2. Portanto, realizaram-se os métodos FUG e de convergência teta para obter as recuperações de projeto desejadas. A relação entre a razão de refluxo e a razão de refluxo mínimo não foi fixada em 1,2, procurando-se observar qual das configurações apresentavam maiores razões de refluxo para obter as recuperações de projeto desejadas.

Tabela 19: Resultados para a configuração na escolha entre as configurações de separação.

Coluna 1 - Conf. 1												Coluna 2 - Conf.1											
FUG				Teta								FUG				Teta							
Entradas		Saidas		Entradas		Saidas						Entradas		Saidas		Entradas		Saidas					
f_benz	219,37	T_orvalho	353,47	f_benz	219,37	j	Vj	Tj	Lj	θ	1,00	f_benz	0,21	T_orvalho	383,79	f_benz	0,21	j	Vj	Tj	Lj	θ	1,00
f_tol	618,48	T_bubble	388,07	f_tol	618,48	1	0,00	353,38	890,06	rectopbenz	99,9%	f_tol	617,87	T_bubble	411,55	f_tol	617,87	1	0,00	383,78	802,91	rectopbenz	100,0%
f_xil	162,15	Nmin	15,41	f_xil	162,15	2	1109,83	353,47	889,29	rectoptol	0,1%	f_xil	162,15	Nmin	18,03	f_xil	162,15	2	1420,54	383,79	802,87	rectoptol	99,9%
rec_benz	0,999	Rmin	2,75	P	760,00	3	1109,06	353,65	887,71	rectopxil	0,0%	rec_tol	1,00	Rmin	1,09	P	760,00	3	1420,49	383,80	802,81	rectopxil	0,1%
rec_tol	0,999	N	32,93	D	219,77	4	1107,48	354,01	884,61	recbotbenz	0,1%	rec_xil	1,00	N	41,57	D	617,63	4	1420,43	383,81	802,73	recbotbenz	0,0%
P	760	R	3,30	N	32,93	5	1104,38	354,73	878,85	recbottol	99,9%	P	760,00	R	1,31	N	41,57	5	1420,36	383,83	802,63	recbottol	0,1%
mult	1,2	di	219,15	Nr	12,25	6	1098,62	356,07	869,22	recbotxil	100,0%	mult	1,20	di	0,21	Nr	25,73	6	1420,26	383,84	802,51	recbotxil	99,9%
			0,62	R	4,05	7	1088,99	358,33	855,62					di	617,25	R	1,30	7	1420,14	383,86	802,36		
			0,00	mult	1,47	8	1075,39	361,58	840,56						0,16	mult	1,19	8	1419,98	383,88	802,17		
			0,22			9	1060,33	365,39	828,07					bi	0,00			9	1419,79	383,92	801,93		
		bi	617,86			10	1047,84	368,96	820,17						0,62			10	1419,56	383,95	801,63		
			162,15			11	1039,94	371,71	815,85					bi	161,99			11	1419,26	384,00	801,27		
			1,00			12	1035,62	373,58	812,99						0,00			12	1418,89	384,06	800,81		
		xdi	0,0028			13	1032,76	374,89	809,63					xdi	1,00			13	1418,44	384,13	800,26		
			0,00			14	1029,40	376,08	803,78						0,00			14	1417,88	384,22	799,58		
			0,00028			15	1023,55	377,67	1803,26					xdi	0,00			15	1417,21	384,33	798,76		
		xbi	0,79190			16	1023,03	378,81	1803,25						0,00			16	1416,39	384,47	797,78		
			0,20782			17	1023,02	380,00	1803,71					xbi	1,00			17	1415,40	384,62	796,62		
		Nr	12,24617			18	1023,48	381,16	1804,63						0,00			18	1414,24	384,81	795,26		
		Ne	19,68266			19	1024,40	382,23	1805,85					Nr	25,73			19	1412,89	385,04	793,70		
						20	1025,62	383,16	1807,19					Ne	14,84			20	1411,33	385,29	791,95		
						21	1026,96	383,92	1808,51									21	1409,57	385,58	790,00		
						22	1028,27	384,54	1809,67									22	1407,63	385,91	787,91		
						23	1029,44	385,01	1810,65									23	1405,54	386,26	785,70		
						24	1030,41	385,36	1811,42									24	1403,33	386,63	783,44		
						25	1031,19	385,63	1812,01									25	1401,07	387,02	781,18		
						26	1031,78	385,82	1812,45									26	1398,80	387,41	778,98		
						27	1032,22	385,95	1812,78									27	1396,60	387,79	776,89		
						28	1032,54	386,05	1813,00									28	1394,51	388,16	1554,78		
						29	1032,77	386,13	1813,12									29	1392,18	388,58	1550,56		
						30	1032,89	386,19	1813,09									30	1387,96	389,35	1543,34		
						31	1032,86	386,26	1812,66									31	1380,74	390,67	1532,14		
						32	1032,43	386,40	1811,03									32	1369,53	392,81	1517,24		
						33	1030,80	386,81	1805,72									33	1354,64	395,84	1501,47		
						34	1025,49	388,07	1790,42									34	1338,86	399,50	1489,18		
						35	1010,19	391,70	0,00									35	1326,58	403,17	1482,85		
																		36	1320,25	406,23	1481,39		
																		37	1318,79	408,42	1482,22		
																		38	1319,61	409,82	1483,51		
																		39	1320,90	410,65	1484,54		
																		40	1321,94	411,13	1485,22		
																		41	1322,62	411,40	1485,63		
																		42	1323,02	411,55	1485,86		
																		43	1323,26	411,63	0,00		

Tabela 20: Resultados para a configuração 2 na escolha entre as configurações de separação.

Coluna 1 - Conf.2				Coluna 1 - Conf.2								Coluna 2 - Conf.2				Coluna 2 - Conf.2							
FUG				Teta								FUG				Teta							
Entradas		Saidas		Entradas		Saidas						Entradas		Saidas		Entradas		Saidas					
f_benz	219,37	T_orvalho	378,09	f_benz	219,37	j	Vj	Tj	Lj	θ	1,00	f_benz	219,37	T_orvalho	353,47	f_benz	219,37	j	Vj	Tj	Lj	θ	1,00
f_tol	618,48	T_bubble	411,55	f_tol	618,48	1	0,00	372,99	1147,23	rectopbenz	100,0%	f_tol	617,87	T_bubble	383,78	f_tol	617,87	1	0,00	353,38	1285,65	rectopbenz	99,9%
f_xil	162,15	Nmin	17,84	f_xil	162,15	2	1984,62	378,08	1144,58	rectoptol	99,9%	f_xil	0,16	Nmin	15,31	f_xil	0,16	2	1505,41	353,47	1284,51	rectoptol	0,1%
rec_benz	0,999	Rmin	0,84	P	760,00	3	1981,97	379,86	1144,96	rectopxil	0,1%	rec_tol	1,00	Rmin	2,59	P	760,00	3	1504,28	353,66	1282,06	rectopxil	0,0%
rec_tol	0,999	N	42,43	D	837,39	4	1982,35	380,41	1145,09	recbotbenz	0,0%	rec_xil	1,00	N	32,84	D	219,77	4	1501,82	354,08	1276,95	recbotbenz	0,1%
P	760,00	R	1,01	N	42,43	5	1982,48	380,58	1144,99	recbottol	0,1%	P	760,00	R	3,11	N	32,84	5	1496,72	354,96	1267,04	recbottol	99,9%
mult	1,20		219,37	Nr	26,88	6	1982,38	380,65	1144,73	recbotxil	99,9%	mult	1,20		219,15	Nr	12,58	6	1486,80	356,66	1250,14	recbotxil	100,0%
		di	617,86	R	1,03	7	1982,13	380,70	1144,35					di	0,62	R	5,85	7	1469,91	359,57	1227,00		
			0,16	mult	1,22	8	1981,74	380,75	1143,79						0,00	mult	2,26	8	1446,77	363,69	1203,75		
			0,00			9	1981,19	380,82	1143,02					bi	0,22			9	1423,52	368,21	1187,57		
		bi	0,62			10	1980,41	380,91	1141,93						10	1407,34	372,04	1179,68					
			161,99			11	1979,33	381,04	1140,44						11	1399,45	374,66	1176,80					
			0,26			12	1977,84	381,21	1138,42					xd	1,00			12	1396,57	376,20	1175,94		
		xd	0,74			13	1975,81	381,45	1135,72						0,00			13	1395,71	377,03	1175,72		
			0,00			14	1973,12	381,77	1132,21						0,00			14	1395,49	377,46	1175,67		
			0,00			15	1969,60	382,18	1127,78					xb	0,00			15	1395,44	377,67	1175,66		
		xb	0,00			16	1965,17	382,71	1122,41						1,00			16	1395,43	377,78	1175,66		
			1,00			17	1959,80	383,36	1125,45						0,00			17	1395,43	377,83	1175,66		
		Nr	26,88			18	1962,85	385,12	1129,36					Nr	12,58			18	1395,43	377,86	1175,66		
		Ne	14,55			19	1966,75	385,94	1131,54					Ne	19,26			19	1395,43	377,87	1175,66		
						20	1968,93	386,31	1132,58									20	1395,43	377,88	1175,66		
						21	1969,97	386,47	1133,04									21	1395,43	377,88	1175,65		
						22	1970,44	386,54	1133,23									22	1395,42	377,88	2011,14		
						23	1970,62	386,57	2133,28									23	1393,52	379,66	2011,87		
						24	1970,67	386,59	2133,23									24	1394,24	381,01	2013,19		
						25	1970,62	386,61	2133,07									25	1395,57	381,98	2014,53		
						26	1970,47	386,63	2132,74									26	1396,91	382,64	2015,62		
						27	1970,13	386,67	2132,06									27	1398,00	383,07	2016,41		
						28	1969,46	386,76	2130,72									28	1398,78	383,34	2016,94		
						29	1968,11	386,92	2128,09									29	1399,32	383,52	2017,29		
						30	1965,49	387,25	2123,08									30	1399,67	383,62	2017,51		
						31	1960,47	387,87	2113,93									31	1399,89	383,69	2017,65		
						32	1951,32	389,01	2098,59									32	1400,03	383,73	2017,74		
						33	1935,98	390,98	2076,28									33	1400,11	383,76	2017,78		
						34	1913,68	393,99	2050,24									34	1400,15	383,78	2017,78		
						35	1887,64	397,88	2027,87									35	1400,15	383,79	0,00		
						36	1865,26	401,98	2015,03														
						37	1852,42	405,51	2011,16														
						38	1848,55	408,05	2011,88														
						39	1849,28	409,66	2013,72														
						40	1851,11	410,60	2015,26														
						41	1852,65	411,12	2016,25														
						42	1853,65	411,40	2016,84														
						43	1854,23	411,55	2017,16														
						44	1854,55	411,63	0,00														

Os resultados exibidos aqui são discutidos na sessão 'Discussão dos resultados', no entanto deve-se adiantar que a configuração selecionada para futura avaliação consiste na configuração 1 e as razões para tal encontram-se devidamente justificadas em tal sessão.

#### **4.2. Otimização da configuração escolhida**

Selecionada a configuração de projeto, deve-se agora estabelecer a condição de otimização fixada, que preconiza a razão entre a razão de refluxo e a razão de refluxo mínimo como sendo de 1,2. Assim, fixou-se tal relação neste valor, e calcularam-se todas as variáveis de saída de cada um dos métodos avaliados neste trabalho. Para ajustar as recuperações às de projeto, variaram-se o número de pratos ideais em cada uma das colunas:

Tabela 21: Resultados para a configuração 1 para a situação de otimização.

Coluna 1 - Conf.2				Coluna 1 - Conf.2								Coluna 2 - Conf.2				Coluna 2 - Conf.2							
FUG				Teta								FUG				Teta							
Entradas		Saidas		Entradas		Saidas						Entradas		Saidas		Entradas		Saidas					
f_benz	219,37	T_orvalho	353,47	f_benz	219,37	j	Vj	Tj	Lj	θ	1,00	f_benz	0,22	T_orvalho	383,79	f_benz	0,22	j	Vj	Tj	Lj	θ	1,00
f_tol	618,48	T_bubble	388,07	f_tol	618,48	1	0,00	353,38	724,57	rectopbenz	99,9%	f_tol	617,86	T_bubble	411,55	f_tol	617,86	1	0,00	383,78	810,39	rectopbenz	100,0%
f_xil	162,15	Nmin	15,41	f_xil	162,15	2	944,34	353,47	723,93	rectoptol	0,1%	f_xil	162,15	Nmin	18,03	f_xil	162,15	2	1428,01	383,79	810,34	rectoptol	99,9%
rec_benz	0,999	Rmin	2,75	P	760,00	3	943,70	353,64	722,69	rectopxil	0,0%	rec_benz	0,999	Rmin	1,09	P	760,00	3	1427,97	383,80	810,28	rectopxil	0,1%
rec_tol	0,999	N	32,93	D	219,77	4	942,46	353,98	720,35	recbotbenz	0,1%	rec_tol	0,999	N	41,57	D	617,62	4	1427,91	383,81	810,21	recbotbenz	0,0%
P	760,00	R	3,30	N	44,00	5	940,12	354,62	716,16	recbottol	99,9%	P	760,00	R	1,31	N	41,00	5	1427,83	383,82	810,11	recbottol	0,1%
mult	1,20		219,15	Nr	13,00	6	935,93	355,77	709,28	recbotxil	100,0%	mult	1,20		0,22	Nr	25,00	6	1427,74	383,84	809,99	recbotxil	99,9%
		di	0,62	R	3,30	7	929,05	357,66	699,52					di	617,25	R	1,31	7	1427,62	383,86	809,84		
			0,00	mult	1,20	8	919,29	360,39	688,22						0,16	mult	1,20	8	1427,46	383,88	809,65		
			0,22			9	907,99	363,70	677,98						0,00			9	1427,27	383,91	809,41		
		bi	617,86			10	897,75	366,96	670,67					bi	0,62			10	1427,03	383,95	809,11		
			162,15			11	890,44	369,65	666,13						161,99			11	1426,73	384,00	808,73		
			1,00			12	885,90	371,62	663,00						0,00			12	1426,36	384,06	808,27		
		xdi	0,00			13	882,77	373,06	659,61					xdi	1,00			13	1425,90	384,13	807,70		
			0,00			14	879,38	374,39	654,14						0,00			14	1425,33	384,23	807,00		
			0,00			15	873,91	376,13	653,67						0,00			15	1424,63	384,34	806,16		
		xbi	0,79			16	873,44	376,31	653,54					xbi	0,00			16	1423,78	384,47	805,14		
			0,21			17	873,31	376,54	653,39						1,00			17	1422,77	384,64	803,94		
		Nr	12,25			18	873,15	376,83	653,22					Nr	25,73			18	1421,56	384,83	802,53		
		Ne	19,68			19	872,99	377,19	653,06					Ne	14,84			19	1420,15	385,06	800,90		
						20	872,83	377,63	652,92									20	1418,53	385,33	799,07		
						21	872,69	378,16	652,84									21	1416,69	385,63	797,04		
						22	872,61	378,77	652,87									22	1414,67	385,97	794,86		
						23	872,64	379,46	653,04									23	1412,48	386,33	792,56		
						24	872,81	380,20	653,40									24	1410,18	386,72	790,21		
						25	873,17	380,98	653,95									25	1407,83	387,12	787,86		
						26	873,72	381,76	654,68									26	1405,49	387,52	785,59		
						27	874,45	382,51	655,55									27	1403,21	387,92	1564,52		
						28	875,31	383,20	656,49									28	1401,91	388,14	1562,15		
						29	876,26	383,81	657,44									29	1399,54	388,57	1557,87		
						30	877,20	384,35	658,34									30	1395,26	389,33	1550,57		
						31	878,11	384,79	659,15									31	1387,96	390,67	1539,25		
						32	878,92	385,16	659,86									32	1376,65	392,81	1524,23		
						33	879,63	385,45	1660,45									33	1361,63	395,85	1508,36		
						34	880,22	385,69	1660,94									34	1345,76	399,52	1496,04		
						35	880,71	385,87	1661,33									35	1333,43	403,20	1489,72		
						36	881,10	386,01	1661,64									36	1327,11	406,25	1488,28		
						37	881,41	386,12	1661,88									37	1325,68	408,43	1489,12		
						38	881,65	386,21	1662,06									38	1326,52	409,83	1490,42		
						39	881,83	386,27	1662,20									39	1327,81	410,66	1491,46		
						40	881,97	386,32	1662,28									40	1328,85	411,14	1492,14		
						41	882,05	386,36	1662,26									41	1329,53	411,40	1492,54		
						42	882,03	386,42	1661,96									42	1329,94	411,55	1492,77		
						43	881,73	386,54	1660,75									43	1330,17	411,63	0,00		
						44	880,52	386,90	1656,54														
						45	876,31	388,07	1643,49														
						46	863,26	391,70	0,00														

### 4.3. Precificação da coluna otimizada

Os cálculos da precificação foram aplicados somente à condição otimizada. Tanto os custos operacionais como os custos de equipamentos foram calculados. Os resultados obtidos na etapa de precificação estão expostos a seguir.

O cálculo das utilidades foi realizado utilizando o método de (Ulrich, Vaseduvan, 2006). Os resultados obtidos utilizando-se tal método encontra-se na tabela abaixo:

Tabela 22: Cálculo dos custos das utilidades:

Steam		
P (bar)	ms (kg/s)	Preço (\$/kg)
6	20	0,016471587
a	b	
1,82153E-06	0,003430597	

CEPCI	567,6
CS,f (\$/GJ)	4,5

Cooling Water	
q (m³/s)	Preço (\$/m³)
5	0,0736656
a	b
0,000106	0,003

A precificação dos equipamentos e do custo operacional foi realizada de acordo com o método de (Guthrie, 1969), exposto em (Douglas, 1988). A aplicação de tal método resultou em:

Tabela 23: Precificação da coluna 1.

Coluna 1									
E0	N	N_act		H0 (ft)	H (ft)	H (m)			
0,5	44	88		12	144	43,89			
				OK					
v1i (kmol/h)	Mi (kg/kmol)	y	Mm (kg/kmol)	ρv (kg/m³)	ρv (mol/m³)	ρv (mol/ft³)			
941,69	78,11	1,00	78,15	2,69	34,48	0,98			
2,65	92,14	0,00							
0,00	106,16	0,00							
V (mol/h)	V (ft³/h)	AT (ft²)	AT-down (ft²)	DT (ft)	H/D				
944335,93	967267,41	49,48	56,11	8,45	17,04				
		OK	(m)	2,58	OK				
			OK	OK					
bni (kmol/h)	y	vni (kmol/h)	Mm (kg/kmol)	ρv (kg/m³)	ρv (mol/m³)	ρv (mol/ft³)			
0,22	0,00	0,24	95,05	2,96	31,11	0,88			
617,86	0,79	683,61							
162,15	0,21	179,40							
Uc (BTU/(h*ft²*°F))	ΔHvc (BTU/mol)	Ac (ft²)	wc (lb/h)	Agua cooling (\$/L)	Custo cooling (\$/ano)	Custo cond. (\$)			
100	29,14	3902,86	917329,26	\$ 0,0001	\$ 250.036,52	\$ 96.044,56			
CEPCI	M&S 2011 4º Q	ΔHs (BTU/mol)	Custo Casco Col (\$)		Custo Pratos Col (\$)				
820	1536,5	47,03	\$ 1.018.537,23		\$ 200.585,85				
UrΔTm (BTU/(h*ft²))	ΔHvr (BTU/mol)	Ar (ft²)	wr (kg/h)	Steam (\$/kg)	Custo steam (\$/ano)	Custo ref. (\$)			
11250,00	31,70	2432,67	10474,28	\$ 0,02	\$ 1.406.103,18	\$ 70.636,24			
		T2	T1			TN	TN		
		353,47	353,38			388,07	391,70		
		benzeno	tolueno	xileno			benzeno	tolueno	xileno
HG1 (J/mol)	87681,69	56417,48	25563,61			HG1 (J/mol)	90914,37	60757,82	30837,47
HL1 (J/mol)	56947,01	21467,64	-13757,30			HL1 (J/mol)	62534,93	28179,39	-5931,17
ΔHvc (J/mol)	30746,47					ΔHvr (J/mol)	33448,09		
Custos de equipamentos			Custos de operação						
Coluna + Pratos	Refrervador	Condensador	Vapor		Resfriamento				
\$	\$	\$	\$		\$				
1.219.123,08	70.636,24	96.044,56	1.406.103,18		250.036,52				
Total	\$ 1.385.803,87		Total por ano		\$ 1.656.139,70				

Tabela 24: Precificação da coluna 2.

Coluna 2							
E0	N	N_act		H0 (ft)	H (ft)	H (m)	
0,5	41	82		12	176	53,64	
					OK		
v <sub>1i</sub> (kmol/h)	M <sub>i</sub> (kg/kmol)	y	M <sub>m</sub> (kg/kmol)	ρ <sub>v</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	ρ <sub>v</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	ρ <sub>v</sub> (mol/ft <sup>3</sup> )	
0,50	78,11	0,00	92,14	2,93	31,75	0,90	
1427,15	92,14	1,00					
0,36	106,16	0,00					
V (mol/h)	V (ft <sup>3</sup> /h)	AT (ft <sup>2</sup> )	AT-down (ft <sup>2</sup> )	DT (ft)	H/D		
1428012,09	1588211,65	84,65	96,00	11,06	15,92		
		OK	(m)	3,37	OK		
			OK	OK			
b <sub>ni</sub> (kmol/h)	y	v <sub>ni</sub> (kmol/h)	M <sub>m</sub> (kg/kmol)	ρ <sub>v</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	ρ <sub>v</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	ρ <sub>v</sub> (mol/ft <sup>3</sup> )	
0,00	0,00	0,00	106,11	3,14	29,61	0,84	
0,61	0,00	3,25					
161,99	1,00	860,00					
U <sub>c</sub> (BTU/(h*ft <sup>2</sup> *°F))	ΔH <sub>vc</sub> (BTU/mol)	A <sub>c</sub> (ft <sup>2</sup> )	w <sub>c</sub> (lb/h)	Agua cooling (\$/L)	Custo cooling (\$/ano)	Custo cond. (\$)	
100	31,73	3608,31	1510170,98	\$ 0,0001	\$ 411.627,43	\$ 91.268,54	
CEPCI	M&S 2011 4° Q	ΔH <sub>s</sub> (BTU/mol)	Custo Col + Prato (\$)		Custo Pratos Col (\$)		
820	1536,50	47,03	\$ 1.480.894,63		\$ 100.922,36		
UrΔT <sub>m</sub> (BTU/(h*ft <sup>2</sup> ))	ΔH <sub>vr</sub> (BTU/mol)	A <sub>r</sub> (ft <sup>2</sup> )	w <sub>r</sub> (kg/h)	Steam (\$/kg)	Custo steam (\$/ano)	Custo ref. (\$)	
11250,00	34,28	4053,21	17451,83	\$ 0,02	\$ 2.342.794,04	\$ 98.433,64	
		T2	T1			TN	TN
		383,79	383,78			411,55	411,63
		benzeno	tolueno			benzeno	tolueno
HG1 (J/mol)	90499,59	60205,46	30164,80	HG1 (J/mol)		93259,40	63854,11
HL1 (J/mol)	61309,28	26732,34	-7610,74	HL1 (J/mol)		65780,01	31956,16
ΔH <sub>vc</sub> (J/mol)	33472,75			ΔH <sub>vr</sub> (J/mol)		36167,73	
Custos de equipamentos			Custos de operação				
Coluna + Pratos	Refrervador	Condensador	Vapor		Resfriamento		
\$ 1.581.816,99	\$ 98.433,64	\$ 91.268,54	\$ 2.342.794,04		\$ 411.627,43		
Total	\$ 1.771.519,18		Total por ano		\$ 2.754.421,47		



Tabela 25: Compilação dos custos totais para a separação.

Custos para a separação				
Custos de equipamentos			Custos de operação	
Colunas + Pratos	Refervedores	Condensadores	Vapor	Resfriamento
\$ 2.800.940,07	\$ 169.069,88	\$ 187.313,10	\$ 3.748.897,22	\$ 661.663,95
<b>Total</b>	\$	3.157.323,05	<b>Total por ano</b>	\$ 4.410.561,17

## 5. Discussão dos resultados

Esta parte tem por intuito avaliar os resultados obtidos na sessão 'Resultados'. As subdivisões aqui são paralelizadas àquelas de seus respectivos resultados. Tem-se por objetivo discutir, justificar e analisar escolhas, discrepâncias ou possíveis desvios encontrados.

### 5. 1. Discussão sobre a escolha da configuração de separação

Considerou-se para avaliar qual seria a melhor configuração de separação aquela que, para a dada recuperação de projeto, resultasse num menor valor da razão de refluxo e em menor número de estágios. No caso, tem-se combinadas duas colunas, portanto, deve-se avaliar ambas as colunas concomitantemente.

A tabela abaixo sintetiza esta comparação entre as configurações 1 e 2. Deve-se lembrar que, de acordo com nossa revisão bibliográfica, adota-se como uma razão ótima entre a razão de refluxo e a razão de refluxo mínima como sendo próxima de 1,2:

Tabela 26: Tabela de comparação entre os valores de N, R e R/Rmin para cada uma das colunas dispostas nas duas configurações estabelecidas neste trabalho.

Configuração	1		2	
	1	2	1	2
<b>R</b>	4,05	1.30	1,03	5,85
<b><math>R/R_{min}</math></b>	1,47	1,19	1,22	2,26
<b>N</b>	33 (66)	41 (82)	42 (84)	33 (66)

Pode-se observar que, embora ambas as configurações tenham um certo distanciamento da razão considerada ótima, deve-se salientar que para a configuração 2, a razão de 2,26 é um distanciamento muito amplo de tal ponto ótimo. Tal distanciamento pode acarretar em maiores custos associados ao processo.

Para a configuração 1, a razão nas colunas estão em uma faixa aceitável. O valor de 1,19 está muito próxima da razão considerada ótima.

Observando o número de estágios necessários a cada separação, é notório que as colunas requeridas às duas configurações possuem dimensões similares (contam com uma coluna de 33 pratos ideais e outra de 41-42 pratos ideais). Contudo, ao verificar a coluna 2 da configuração 2, devido ao grande distanciamento entre  $R/R_{\min}$  do valor de 1,2, pode-se facilmente inferir que, a fim de reduzir a razão de refluxo de modo a obter valores de  $R/R_{\min}$  mais próximos de 1,2, aumentar-se-ia em demasia o número de estágios necessários à separação.

Assim, pode-se fazer a consideração que é mais rentável prosseguir com o estudo da configuração 1. A configuração 2, conforme reflete tais resultados, seria uma separação mais difícil de ser realizada.

## **5. 2. Discussão sobre a otimização da configuração escolhida**

Para otimizar a solução baseando-se naquela escolhida do tópico anterior, isto é, a configuração 1, fixa-se  $R/R_{\min}$  em 1,2. As recuperações devem ser ajustadas até aquelas especificadas de projeto, variando-se o número de estágios na coluna ou ainda o local de alimentação.

O número de estágios era aumentado quando as recuperações estavam abaixo do esperado, ao passo que tal variável era diminuída quando as recuperações estavam acima da recuperação de projeto. O valor da recuperação deve ser sempre o mais próximo do valor designado de projeto para que não haja desperdícios em termos de modelagem.

A variação do local da alimentação, por sua vez, é empregada quando a diferença entre as recuperações dos compostos que se deseja separar é muito distinta da esperada. Quando o composto leve encontra-se com uma recuperação muito menor comparativamente à do chave pesada, o local de alimentação deve ser mais próximo do fundo da coluna. A recíproca é verdadeira: quando a recuperação do composto chave pesada é muito menor comparativamente à do chave leve, o local de alimentação deve ser mais próximo do topo da coluna.

Tais modificações foram realizadas até o ponto em que se obtiveram as recuperações estipuladas de projeto (99,9% tanto no topo, quanto no fundo). Deve-se observar que basicamente nenhuma modificação foi realizada para a coluna 2, frente àquela utilizada no tópico anterior, uma vez que o valor de  $R/R_{\min}$  já se encontrava praticamente como 1,2.

Deve-se notar que ambas as colunas efetuam a separação proposta, com as elevadas recuperações estabelecidas em projeto, de forma que apresentem um número relativamente pequeno de pratos ideais. Assim, conclui-se que as separações são realizadas eficientemente.

### 5. 3. Discussão sobre a precificação da coluna otimizada

Os custos para as duas utilidades avaliadas, que são água de resfriamento e vapor para aquecimento, foram consideradas plausíveis. Para a água de resfriamento, obteve-se o valor de U\$0,07/m<sup>3</sup> e para o vapor de aquecimento, U\$0,02/kg.

De acordo com o *Yorkshire Water's Cookie Usage*<sup>35</sup>, o custo, em 2002, da água de resfriamento era de de £0,025/m<sup>3</sup>, o equivalente a cerca de U\$0,06/m<sup>3</sup>. Para o *Steam Delivery*<sup>27</sup> americano, o custo do vapor pressurizado a 10 barg (não a 6 bar, como utilizado no caso deste trabalho), é de £0,007/kg em 2002, o equivalente a U\$0,02/kg em 2014.

Observando tal comparação, chega-se à conclusão que os valores obtidos estão dentro do esperado, tanto para o custo da água de resfriamento quanto para o custo do vapor de aquecimento.

Quanto aos equipamentos, deve-se primeiro averiguar o custo da coluna em si. O custo da coluna abrange o custo do casco e o custo dos pratos. A tabela abaixo sintetiza os parâmetros relacionados aos custos da coluna:

Tabela 27: Variáveis relacionadas ao custo do casco e dos pratos das colunas 1 e 2.

	Coluna 1	Coluna 2
Custo do casco da coluna	\$ 1.018.537,23	\$ 1.480.894,63
Custo dos pratos da coluna	\$ 200.585,85	\$ 100.922,36
Número de pratos da coluna	88	82
Altura da coluna (ft)	144	176
Diâmetro da coluna (ft)	8,45	11,06

De acordo com as correlações de (Guthrie, 1969)<sup>10</sup>, colunas mas altas e largas apresentarão cascos mais caros, desde que operem à mesma pressão e sejam confeccionados com o mesmo material. No caso das colunas 1 e 2, ambas operam à mesma pressão e são de aço carbono. No entanto, a coluna 1, por apresentar um espaçamento de pratos menor que a coluna 2; acaba apresentando menor altura, fato que torna o casco da coluna 1 mais barato que a da coluna 2. No entanto, o custo dos pratos depende do espaçamento de pratos empregado. Como o espaçamento dos pratos da coluna 1 é menor que o da coluna 2, o custo dos pratos desta será maior que o daquela.

Uma coluna operando à pressão atmosférica e confeccionada em aço carbono consiste numa combinação de fatores que torna uma coluna de destilação razoavelmente barata perante estas duas variáveis.

Para os dois trocadores de calor das colunas: o condensador e o refeedor; deve-se avaliar o custo de acordo com a área de trocar obtida – será este fator que determinará o custo do equipamento, de acordo com as correlações de (Guthrie, 1969)<sup>10</sup>. A tabela abaixo ilustra tais variáveis:

Tabela 28: Variáveis relacionadas ao custo dos condensadores e refeedores das colunas 1 e 2.

	Coluna 1	Coluna 2
Custo do refeedor	\$ 70.636,24	\$ 98.433,64
Custo do condensador	\$ 96.044,56	\$ 91.268,54
Área de troca do refeedor (ft <sup>2</sup> )	2432,67	4053,21
Área de troca do condensador (ft <sup>2</sup> )	3902,86	3608,31

O custo associado aos trocadores de calor está ligado à área de troca térmica do mesmo. Quanto maior for esta área de troca térmica, maior será o custo do refulvedor ou do condensador. A área de troca térmica do trocador será maior para um trocador por diversos motivos das quais devem ser salientadas duas: as vazões de fluidos de troca térmica e as temperaturas dos fluidos de troca térmica. Tanto as vazões quanto as temperaturas dos fluidos no processo de separação encontram-se nos dados obtidos pela aplicação do método de convergência teta.

Quanto maior for a vazão dos fluidos de troca térmica e/ou maior as variações de temperatura relacionadas a esses fluidos, maior tenderá ser a área de troca térmica do refulvedor ou do condensador. O que se pode observar é que a área de troca térmica do refulvedor da coluna 2 e do condensador da coluna 1 foram maiores frente aos seus similares.

Tais fatos acerca da área de troca térmica refletem no custo dos trocadores de calor, uma vez que, segundo a correlação de (Guthrie, 1969) para o custo de trocadores, a área é o principal fator dimensional para a precificação de trocadores de calor.

Por fim, os dois custos operacionais considerados, custo com água de resfriamento e vapor de aquecimento anualmente, são diretamente calculados com o custo da utilidade obtido pelo método de (Ulrich e Vasudevan, 2006). Quanto maior for a vazão de água de resfriamento ou de vapor, maior será o custo operacional da utilidade associada. A tabela abaixo sintetiza os resultados obtidos:

Tabela 29: Variáveis relacionadas aos custos operacionais das colunas 1 e 2.

	Coluna 1	Coluna 2
Vazão de água de resfriamento (lb/h)	917329,26	1510170,98
Vazão de vapor (kg/h)	10474,28	17451,83
Custo com água de resfriamento por ano	\$ 250.036,52	\$ 411.627,43
Custo com vapor por ano	\$ 1.406.103,18	\$ 2.342.794,04

O que se pode observar é que os custos operacionais são razoavelmente elevados frente aos custos dos equipamentos, em especial o custo despendido com vapor. Isto é lógico, uma vez que gastos com vapor pressurizado e utilizados continuamente tendem a ser elevados.

Um aspecto importante de nossa metodologia é aqui corroborado. Observa-se que os custos operacionais são elevados comparativamente aos custos com equipamentos. Portanto fixar o parâmetro  $R/R_{\min}$ , contrariamente a variar a razão de refluxo, mantendo-se um dado valor de estágios obtido pelo método FUG, foi uma metodologia sistematicamente ideal. A razão de refluxo está associada a custos operacionais e otimizá-la permite também otimizar os custos operacionais, parâmetro que se revelou crítico na precificação do sistema de separação.

Ademais, os custos de operação são temporais ao passo que os custos com equipamentos são fixos. Isto quer dizer que os gastos com equipamentos podem ser recuperados com lucros associados ao processo, ao passo que os custos de operação são necessariamente gastos para manter o correto funcionamento do processo em si.

É possível notar que os custos são elevados; contudo, há de se ressaltar que a vazão da mistura a ser processada é igualmente elevada; a vazão utilizada como base de cálculo para este trabalho (de 1000 kmol/h) equivale aproximadamente a 21 kg/s; em (Hou et al, 2006), foi utilizada uma vazão de 37,8 kg/s. Em suma, as vazões da mistura BTX oriundas do processo da reforma catalítica da nafta são de fato elevadas, o que torna coerentes os valores para os custos tão elevados.

## 6. Conclusões

A utilização de colunas de destilação como sistema para separação da mistura benzeno-tolueno-xileno revelou-se extremamente promissora e eficiente; as configurações estudadas e as colunas projetadas, a partir de um método de resolução rigoroso, foram capazes de realizar as separações desejadas (com as recuperações requeridas) com relativa facilidade; para uma determinada razão de refluxo  $R$  (a qual foi escolhida como sendo tal que  $R/R_{\min} = 1,2$ ) para cada coluna, o número de estágios obtido para realizar cada separação foi razoavelmente baixo (de 82 a 88 pratos) foi considerado razoável – comparativamente a valores típicos para tais separações apresentados pela literatura (de em média 120)<sup>24</sup>.

O método de convergência ( $\theta$ ) utilizado para alcançar a solução rigorosa mostrou-se eficaz e robusto, embora a rotina de programação criada para tal conferisse alta flexibilidade às resoluções, podendo-se facilmente alterar parâmetros importantes, tais quais razões de refluxo e, especialmente, o número de estágios  $N$  e o local da alimentação, de modo que os testes puderam ser feitos com rapidez. O método  $\theta$  em si, por sua vez, apresentou convergência razoavelmente ágil; para condições que propiciassem altas recuperações (superiores a 99%), a convergência dava-se rapidamente (em torno de 10 iterações), enquanto que, para situações em que as recuperações mostraram-se inferiores (da ordem de 80%), a convergência tornava-se dificultada (podendo ser atingida com um número de iterações variando de 20 a até mesmo 40).

A configuração que contou com a separação entre benzeno e tolueno (primeira coluna) *anterior* à entre tolueno e xileno (segunda coluna) mostrou-se economicamente mais vantajosa que sua recíproca (separar tolueno de xileno na primeira coluna); para esta última, a segunda separação com uma coluna com número de estágios similar às demais mostrou-se mais dificultada – o que foi confirmado através da verificação da razão  $R/R_{\min}$ , a qual se apresentou consideravelmente maior que as demais.

Trabalhando o compromisso de obter-se uma coluna com bom desempenho que concilie custos fixos (aquisição de equipamentos, coluna e pratos, instalação) e custos operacionais, conforme esperado, é economicamente mais vantajoso atingir custos fixos mais elevados que os de operação, dado que os mesmos mantêm sua respectiva cobrança ao longo do tempo; dessa forma, manter a razão  $R/R_{\min}$  fixa em determinado valor (no caso, de 1,2, o qual figura como valor conveniente apontado pela literatura – e dentro da faixa



considerada igualmente ótima pela mesma – de 1,05 a 1,5, aproximadamente) mostrou-se vantajoso, de modo que, a partir dela, o número de pratos de cada coluna pudesse ser determinado. Os preços calculados a partir do método escolhido para tal revelaram-se elevados; contudo, há de se ressaltar que as vazões de entrada das colunas são, do mesmo modo, elevadas, o que justifica os resultados vindos da análise econômica.

## 7. Anexos

A presente sessão de Anexos tem por objetivo apresentar as rotinas em Matlab® desenvolvidas e utilizadas para a resolução dos métodos de convergência FUG e  $\theta$ .

### 7. 1. Método FUG (para benzeno e tolueno como chaves leve e pesado)

```
function [T_orvalho, T_bubble, Nmin, Rmin, N, R, di, bi, xdi, xbi, Nr, Ne,
entradas, saidas]= FUG1(f_benz, f_tol, f_xil, rec_LK, rec_HK, P, mult)
%rec são em decimais

d_benz = rec_LK*f_benz;
b_tol = rec_HK*f_tol;
d_tol = f_tol - b_tol;
b_benz = f_benz - d_benz;
d_xil = 0;
b_xil = f_xil;

D = d_benz + d_tol + d_xil;
B = b_benz + b_tol + b_xil;
F = f_benz + f_tol + f_xil;

xd_benz = d_benz/D;
xd_tol = d_tol/D;
xd_xil = d_xil/D;

d_LK = d_benz;
d_HK = d_tol;

xb_benz = b_benz/B;
xb_tol = b_tol/B;
xb_xil = b_xil/B;

b_LK = b_benz;
b_HK = b_tol;

z_benz = f_benz/F;
z_tol = f_tol/F;
z_xil = f_xil/F;

%Yaws, C. L., "Chemical Properties Handbook: physical, thermodynamic,
%environmental, transport, safety and health related properties for
%organic and inorganic chemicals", ed. McGraw-Hill, 1999.

Psat_c = [31.77180 -2725.4 -8.444 -5.3534e-9 2.7187e-6; 34.0775 -3037.9 -9.1635
1.0289e-11 2.7035e-6; 60.0531 -4015.9 -19.441 0.0082881 -2.3647e-12];

function null1 = ki_orv(T_orv)
    P_benz1 = 10^(Psat_c(1,1) + Psat_c(1,2)/T_orv + Psat_c(1,3)*log10(T_orv)
+ Psat_c(1,4)*T_orv + Psat_c(1,5)*T_orv^2);
```

```

        P_tol1 = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/T_orv + Psat_c(2,3)*log10(T_orv) +
Psat_c(2,4)*T_orv + Psat_c(2,5)*T_orv^2);
        P_xil1 = 10^(Psat_c(3,1) + Psat_c(3,2)/T_orv + Psat_c(3,3)*log10(T_orv) +
Psat_c(3,4)*T_orv + Psat_c(3,5)*T_orv^2);

        K1(1) = P_benz1/P ;
        K1(2) = P_tol1/P ;
        K1(3) = P_xil1/P ;

        null1 = xd_benz/K1(1) + xd_tol/K1(2) + xd_xil/K1(3) - 1;
end

options = optimset ('Display','iter');
T_orvalho = fsolve(@ki_orv,320);
disp(T_orvalho);

function null2 = ki_bub(T_bub)
        P_benz2 = 10^(Psat_c(1,1) + Psat_c(1,2)/T_bub + Psat_c(1,3)*log10(T_bub)
+ Psat_c(1,4)*T_bub + Psat_c(1,5)*T_bub^2);
        P_tol2 = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/T_bub + Psat_c(2,3)*log10(T_bub) +
Psat_c(2,4)*T_bub + Psat_c(2,5)*T_bub^2);
        P_xil2 = 10^(Psat_c(3,1) + Psat_c(3,2)/T_bub + Psat_c(3,3)*log10(T_bub) +
Psat_c(3,4)*T_bub + Psat_c(3,5)*T_bub^2);

        K2(1) = P_benz2/P ;
        K2(2) = P_tol2/P ;
        K2(3) = P_xil2/P ;

        null2 = xb_benz*K2(1) + xb_tol*K2(2) + xb_xil*K2(3) - 1;
end

T_bubble = fsolve(@ki_bub,340);
disp(T_bubble);

Psat_benz_topo = 10^(Psat_c(1,1) + Psat_c(1,2)/T_orvalho +
Psat_c(1,3)*log10(T_orvalho) + Psat_c(1,4)*T_orvalho + Psat_c(1,5)*T_orvalho^2);
Psat_tol_topo = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/T_orvalho +
Psat_c(2,3)*log10(T_orvalho) + Psat_c(2,4)*T_orvalho + Psat_c(2,5)*T_orvalho^2);
Psat_xil_topo = 10^(Psat_c(3,1) + Psat_c(3,2)/T_orvalho +
Psat_c(3,3)*log10(T_orvalho) + Psat_c(3,4)*T_orvalho + Psat_c(3,5)*T_orvalho^2);

Psat_benz_fundo = 10^(Psat_c(1,1) + Psat_c(1,2)/T_bubble +
Psat_c(1,3)*log10(T_bubble) + Psat_c(1,4)*T_bubble + Psat_c(1,5)*T_bubble^2);
Psat_tol_fundo = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/T_bubble +
Psat_c(2,3)*log10(T_bubble) + Psat_c(2,4)*T_bubble + Psat_c(2,5)*T_bubble^2);
Psat_xil_fundo = 10^(Psat_c(3,1) + Psat_c(3,2)/T_bubble +
Psat_c(3,3)*log10(T_bubble) + Psat_c(3,4)*T_bubble + Psat_c(3,5)*T_bubble^2);

K_benz_topo = Psat_benz_topo/P;
K_tol_topo = Psat_tol_topo/P;
K_xil_topo = Psat_xil_topo/P;

K_LK_topo = K_benz_topo;
K_HK_topo = K_tol_topo;

K_benz_fundo = Psat_benz_fundo/P;
K_tol_fundo = Psat_tol_fundo/P;
K_xil_fundo = Psat_xil_fundo/P;

K_LK_fundo = K_benz_fundo; %Alterar caso mude os chaves
K_HK_fundo = K_tol_fundo;

```

```

Alfa_benz_HK_topo = K_benz_topo/K_HK_topo;
Alfa_tol_HK_topo = K_tol_topo/K_HK_topo;
Alfa_xil_HK_topo = K_xil_topo/K_HK_topo;

Alfa_benz_HK_fundo = K_benz_fundo/K_HK_fundo;
Alfa_tol_HK_fundo = K_tol_fundo/K_HK_fundo;
Alfa_xil_HK_fundo = K_xil_fundo/K_HK_fundo;

Alfa_benz_HK_med = sqrt(Alfa_benz_HK_topo*Alfa_benz_HK_fundo);
Alfa_tol_HK_med = sqrt(Alfa_tol_HK_topo*Alfa_tol_HK_fundo);
Alfa_xil_HK_med = sqrt(Alfa_xil_HK_topo*Alfa_xil_HK_fundo);

Alfa_LK_HK_med = Alfa_benz_HK_med;

S = (d_LK/d_HK)*(b_HK/b_LK);

Nmin = log(S)/log(Alfa_LK_HK_med);

b_xil_ver = f_xil/(1+(d_tol/b_tol)*(Alfa_xil_HK_med^Nmin));

if (abs(b_xil_ver-b_xil)<0.001)
    disp('Convergiu de primeira');
    disp(b_xil_ver);
else
    disp('Não convergiu de primeira :(');
    disp(b_xil_ver);
end

function null = que(teta)
    null = Alfa_benz_HK_med*z_benz/(Alfa_benz_HK_med-teta) +
Alfa_tol_HK_med*z_tol/(Alfa_tol_HK_med-teta) +
Alfa_xil_HK_med*z_xil/(Alfa_xil_HK_med-teta);
end

teta = fsolve(@que,1.5);

if teta < Alfa_benz_HK_med && teta > Alfa_xil_HK_med
    disp('O teta deu certo');
    disp(teta)
else
    disp('O teta não deu certo :(');
    disp(teta)
end

Rmin = Alfa_benz_HK_med*xd_benz/(Alfa_benz_HK_med-teta) +
Alfa_tol_HK_med*xd_tol/(Alfa_tol_HK_med-teta) +
Alfa_xil_HK_med*xd_xil/(Alfa_xil_HK_med-teta) - 1;

R = mult*Rmin;

x = (R-Rmin)/(R+1);

y = 0.75*(1-x^0.5668);

N = (Nmin + y)/(1 - y);

r = ((z_tol/z_benz)*((xb_benz/xd_tol)^2)*B/D)^0.206;

Ne = (N-1)/(1+r);

```

```

Nr = N - Ne - 1;

di = [d_benz; d_tol; d_xil];
bi = [b_benz; b_tol; b_xil];
xdi = [xd_benz; xd_tol; xd_xil];
xbi = [xb_benz; xb_tol; xb_xil];

```

```

entradas = zeros(7,1);
entradas(1) = f_benz;
entradas(2) = f_tol;
entradas(3) = f_xil;
entradas(4) = rec_LK;
entradas(5) = rec_HK;
entradas(6) = P;
entradas(7) = mult;

```

```

saidas = zeros(20,1);
saidas(1) = T_orvalho;
saidas(2) = T_bubble;
saidas(3) = Nmin;
saidas(4) = Rmin;
saidas(5) = N;
saidas(6) = R;
saidas(7:9) = di;
saidas(10:12) = bi;
saidas(13:15) = xdi;
saidas(16:18) = xbi;
saidas(19) = Nr;
saidas(20) = Ne;

```

```
end
```

## 7. 2. Método FUG (para tolueno e xileno como chaves leve e pesado)

```

function [T_orvalho, T_bubble, Nmin, Rmin, N, R, di, bi, xdi, xbi, Nr, Ne,
entradas, saidas]= FUG2(f_benz, f_tol, f_xil, rec_LK, rec_HK, P, mult)
%rec são em decimais

```

```

d_tol = rec_LK*f_tol;
b_xil = rec_HK*f_xil;
d_xil = f_xil - b_xil;
b_tol = f_tol - d_tol;
d_benz = f_benz;
b_benz = 0;

```

```

D = d_benz + d_tol + d_xil;
B = b_benz + b_tol + b_xil;
F = f_benz + f_tol + f_xil;

```

```

xd_benz = d_benz/D;
xd_tol = d_tol/D;
xd_xil = d_xil/D;

```

```

d_LK = d_tol;
d_HK = d_xil;

```

```

xb_benz = b_benz/B;
xb_tol = b_tol/B;
xb_xil = b_xil/B;

b_LK = b_tol;
b_HK = b_xil;

z_benz = f_benz/F;
z_tol = f_tol/F;
z_xil = f_xil/F;

%Yaws, C. L., "Chemical Properties Handbook: physical, thermodynamic,
%environmental, transport, safety and health related properties for
%organic and inorganic chemicals", ed. McGraw-Hill, 1999.

Psat_c = [31.77180 -2725.4 -8.444 -5.3534e-9 2.7187e-6; 34.0775 -3037.9 -9.1635
1.0289e-11 2.7035e-6; 60.0531 -4015.9 -19.441 0.0082881 -2.3647e-12];

function null1 = ki_orv(T_orv)
    P_benz1 = 10^(Psat_c(1,1) + Psat_c(1,2)/T_orv + Psat_c(1,3)*log10(T_orv)
+ Psat_c(1,4)*T_orv + Psat_c(1,5)*T_orv^2);
    P_tol1 = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/T_orv + Psat_c(2,3)*log10(T_orv) +
Psat_c(2,4)*T_orv + Psat_c(2,5)*T_orv^2);
    P_xil1 = 10^(Psat_c(3,1) + Psat_c(3,2)/T_orv + Psat_c(3,3)*log10(T_orv) +
Psat_c(3,4)*T_orv + Psat_c(3,5)*T_orv^2);

    K1(1) = P_benz1/P ;
    K1(2) = P_tol1/P ;
    K1(3) = P_xil1/P ;

    null1 = xd_benz/K1(1) + xd_tol/K1(2) + xd_xil/K1(3) - 1;
end

options = optimset ('Display','iter');
T_orvalho = fsolve(@ki_orv,320);
disp(T_orvalho);

function null2 = ki_bub(T_bub)
    P_benz2 = 10^(Psat_c(1,1) + Psat_c(1,2)/T_bub + Psat_c(1,3)*log10(T_bub)
+ Psat_c(1,4)*T_bub + Psat_c(1,5)*T_bub^2);
    P_tol2 = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/T_bub + Psat_c(2,3)*log10(T_bub) +
Psat_c(2,4)*T_bub + Psat_c(2,5)*T_bub^2);
    P_xil2 = 10^(Psat_c(3,1) + Psat_c(3,2)/T_bub + Psat_c(3,3)*log10(T_bub) +
Psat_c(3,4)*T_bub + Psat_c(3,5)*T_bub^2);

    K2(1) = P_benz2/P ;
    K2(2) = P_tol2/P ;
    K2(3) = P_xil2/P ;

    null2 = xb_benz*K2(1) + xb_tol*K2(2) + xb_xil*K2(3) - 1;
end

T_bubble = fsolve(@ki_bub,340);
disp(T_bubble);

Psat_benz_topo = 10^(Psat_c(1,1) + Psat_c(1,2)/T_orvalho +
Psat_c(1,3)*log10(T_orvalho) + Psat_c(1,4)*T_orvalho + Psat_c(1,5)*T_orvalho^2);
Psat_tol_topo = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/T_orvalho +
Psat_c(2,3)*log10(T_orvalho) + Psat_c(2,4)*T_orvalho + Psat_c(2,5)*T_orvalho^2);

```

```

Psat_xil_topo = 10^(Psat_c(3,1) + Psat_c(3,2)/T_orvalho +
Psat_c(3,3)*log10(T_orvalho) + Psat_c(3,4)*T_orvalho + Psat_c(3,5)*T_orvalho^2);

Psat_benz_fundo = 10^(Psat_c(1,1) + Psat_c(1,2)/T_bubble +
Psat_c(1,3)*log10(T_bubble) + Psat_c(1,4)*T_bubble + Psat_c(1,5)*T_bubble^2);
Psat_tol_fundo = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/T_bubble +
Psat_c(2,3)*log10(T_bubble) + Psat_c(2,4)*T_bubble + Psat_c(2,5)*T_bubble^2);
Psat_xil_fundo = 10^(Psat_c(3,1) + Psat_c(3,2)/T_bubble +
Psat_c(3,3)*log10(T_bubble) + Psat_c(3,4)*T_bubble + Psat_c(3,5)*T_bubble^2);

K_benz_topo = Psat_benz_topo/P;
K_tol_topo = Psat_tol_topo/P;
K_xil_topo = Psat_xil_topo/P;

K_LK_topo = K_tol_topo;
K_HK_topo = K_xil_topo;

K_benz_fundo = Psat_benz_fundo/P;
K_tol_fundo = Psat_tol_fundo/P;
K_xil_fundo = Psat_xil_fundo/P;

K_LK_fundo = K_tol_fundo; %Alterar caso mude os chaves
K_HK_fundo = K_xil_fundo;

Alfa_benz_HK_topo = K_benz_topo/K_HK_topo;
Alfa_tol_HK_topo = K_tol_topo/K_HK_topo;
Alfa_xil_HK_topo = K_xil_topo/K_HK_topo;

Alfa_benz_HK_fundo = K_benz_fundo/K_HK_fundo;
Alfa_tol_HK_fundo = K_tol_fundo/K_HK_fundo;
Alfa_xil_HK_fundo = K_xil_fundo/K_HK_fundo;

Alfa_benz_HK_med = sqrt(Alfa_benz_HK_topo*Alfa_benz_HK_fundo);
Alfa_tol_HK_med = sqrt(Alfa_tol_HK_topo*Alfa_tol_HK_fundo);
Alfa_xil_HK_med = sqrt(Alfa_xil_HK_topo*Alfa_xil_HK_fundo);

Alfa_LK_HK_med = Alfa_tol_HK_med;

S = (d_LK/d_HK)*(b_HK/b_LK);

Nmin = log(S)/log(Alfa_LK_HK_med);

b_benz_ver = f_benz/(1+(d_xil/b_xil)*(Alfa_benz_HK_med^Nmin));

if (abs(b_benz_ver-b_benz)<0.001)
    disp('Convergiu de primeira');
    disp(b_benz_ver);
else
    disp('Não convergiu de primeira :(');
    disp(b_benz_ver);
end

function null = que(teta)
    null = Alfa_benz_HK_med*z_benz/(Alfa_benz_HK_med-teta) +
Alfa_tol_HK_med*z_tol/(Alfa_tol_HK_med-teta) +
Alfa_xil_HK_med*z_xil/(Alfa_xil_HK_med-teta);
end

teta = fsolve(@que,1.5);

```

```

if teta < Alfa_benz_HK_med && teta > Alfa_xil_HK_med
    disp('O teta deu certo');
    disp(teta)
else
    disp('O teta não deu certo :(');
    disp(teta)
end

Rmin = Alfa_benz_HK_med*xd_benz/(Alfa_benz_HK_med-teta) +
Alfa_tol_HK_med*xd_tol/(Alfa_tol_HK_med-teta) +
Alfa_xil_HK_med*xd_xil/(Alfa_xil_HK_med-teta) - 1;

R = mult*Rmin;

x = (R-Rmin)/(R+1);

y = 0.75*(1-x^0.5668);

N = (Nmin + y)/(1 - y);

r = ((z_xil/z_tol)*((xb_tol/xd_xil)^2)*B/D)^0.206;

Ne = (N-1)/(1+r);
Nr = N - Ne - 1;

di = [d_benz; d_tol; d_xil];
bi = [b_benz; b_tol; b_xil];
xdi = [xd_benz; xd_tol; xd_xil];
xbi = [xb_benz; xb_tol; xb_xil];

entradas = zeros(7,1);
entradas(1) = f_benz;
entradas(2) = f_tol;
entradas(3) = f_xil;
entradas(4) = rec_LK;
entradas(5) = rec_HK;
entradas(6) = P;
entradas(7) = mult;

saidas = zeros(20,1);
saidas(1) = T_orvalho;
saidas(2) = T_bubble;
saidas(3) = Nmin;
saidas(4) = Rmin;
saidas(5) = N;
saidas(6) = R;
saidas(7:9) = di;
saidas(10:12) = bi;
saidas(13:15) = xdi;
saidas(16:18) = xbi;
saidas(19) = Nr;
saidas(20) = Ne;

end

```



## 7. 3. Método $\theta$

As rotinas relativas ao método foram subdivididas em duas partes, quais sejam: uma que contivesse o método propriamente dito e que possibilitasse uma única iteração completa, e outra que, utilizando a rotina anterior, realizasse a quantidade de iterações necessária até a convergência.

### 7. 3. 1. Método $\theta$ (uma iteração)

```
function [Vj_novo, Tj_novo, teta, Lj_novo, rec_topo, rec_fundo] = met_teta_fl(Vj,
Tj, f_benz, f_tol, f_xil, N, Nr, D, P)

F = f_benz + f_tol + f_xil;
f = zeros(1,3);
f(1) = f_benz; f(2) = f_tol; f(3) = f_xil;
zf = zeros(1,3);
zf = f/F;
B = F - D;
Psat_c = [31.77180 -2725.4 -8.444 -5.3534e-9 2.7187e-6; 34.0775 -3037.9 -9.1635
1.0289e-11 2.7035e-6; 60.0531 -4015.9 -19.441 0.0082881 -2.3647e-12];
H_G_c = [-5.25125394435678E+04 1.31656932712040E+03 -5.10302255511579
9.24225197817906E-03 -6.13449915312647E-06; 1.35663368028613E+04
2.40598547306106E+02 -8.73423947049900E-01 2.07800750310309E-03 -
1.59109137284896E-06; -1.08734024936264E+04 1.24964575455944E+02 -
3.78559849815629E-01 1.26818363387606E-03 -1.05334254563161E-06];
H_L_c = [45872.82556755160 -71.94774187532760 0.292279788681789; -
6259.11765693027 -8.76900630888005 0.246847128359924; -50535.24640331260
13.71521816446390 0.255701578103677];

%Cálculo de T_feed

function null1 = T_f(T_feed)
    P_benz1 = 10^(Psat_c(1,1) + Psat_c(1,2)/T_feed +
Psat_c(1,3)*log10(T_feed) + Psat_c(1,4)*T_feed + Psat_c(1,5)*T_feed^2);
    P_toll1 = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/T_feed + Psat_c(2,3)*log10(T_feed)
+ Psat_c(2,4)*T_feed + Psat_c(2,5)*T_feed^2);
    P_xill1 = 10^(Psat_c(3,1) + Psat_c(3,2)/T_feed + Psat_c(3,3)*log10(T_feed)
+ Psat_c(3,4)*T_feed + Psat_c(3,5)*T_feed^2);

    K1(1) = P_benz1/P ;
    K1(2) = P_toll1/P ;
    K1(3) = P_xill1/P ;

    null1 = (f_benz/F)*K1(1) + (f_tol/F)*K1(2) + (f_xil/F)*K1(3) - 1;
end

T_feed = fsolve(@T_f, 320);
disp(T_feed);

%Determinação de Lj;
```

```

Lj = zeros(N,1);

for j = 1:Nr
    Lj(j) = Vj(j+1) - D;
end

for j = (Nr+1):(N-1)
    Lj(j) = Vj(j+1) + B;
end

%Determinação das P_satsji e Kji

P_sat_ji = zeros (N,3);

for j = 1: N
    P_sat_ji(j,1) = 10^(Psat_c(1,1) + Psat_c(1,2)/Tj(j) +
    Psat_c(1,3)*log10(Tj(j)) + Psat_c(1,4)*Tj(j) + Psat_c(1,5)*Tj(j)^2);
    P_sat_ji(j,2) = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/Tj(j) +
    Psat_c(2,3)*log10(Tj(j)) + Psat_c(2,4)*Tj(j) + Psat_c(2,5)*Tj(j)^2);
    P_sat_ji(j,3) = 10^(Psat_c(3,1) + Psat_c(3,2)/Tj(j) +
    Psat_c(3,3)*log10(Tj(j)) + Psat_c(3,4)*Tj(j) + Psat_c(3,5)*Tj(j)^2);
end

Kji = zeros (N,3);

for j = 1:N
    Kji(j,1) = P_sat_ji(j,1)/P;
    Kji(j,2) = P_sat_ji(j,2)/P;
    Kji(j,3) = P_sat_ji(j,3)/P;
end

%Cálculo da matriz Aji

Aji = zeros (N,3);

for i = 1:3
    Aji(1,i) = Lj(1)/(D);
    Aji(N,i) = B/(Vj(N));
end

for j = 2:(N-1)
    Aji(j,1) = Lj(j)/(Kji(j,1)*Vj(j));
    Aji(j,2) = Lj(j)/(Kji(j,2)*Vj(j));
    Aji(j,3) = Lj(j)/(Kji(j,3)*Vj(j));
end

%Determinação de v e l

mji = zeros (N,3);

for i = 1:3
    mji(1,i) = 1 + Aji(1,i);
end

for j = 2:N
    mji(j,1) = Aji(j,1)*mji(j-1,1) + 1;
    mji(j,2) = Aji(j,2)*mji(j-1,2) + 1;
    mji(j,3) = Aji(j,3)*mji(j-1,3) + 1;
end

```

```

fji = zeros (N,3);

for i = 1:3
    fji(1,i) = -(1/mji(1,i));
end

for j = 2:N
    fji(j,1) = -(mji(j-1,1)/mji(j,1));
    fji(j,2) = -(mji(j-1,2)/mji(j,2));
    fji(j,3) = -(mji(j-1,3)/mji(j,3));
end

gji = zeros (N,3);

for j = 1:Nr
    for i = 1:3
        gji(j,i) = 0;
    end
end

gji(Nr+1,1) = (f_benz + Aji(Nr,1)*gji(Nr,1)) * (mji(Nr,1)/mji(Nr+1,1));
gji(Nr+1,2) = (f_tol + Aji(Nr,2)*gji(Nr,2)) * (mji(Nr,2)/mji(Nr+1,2));
gji(Nr+1,3) = (f_xil + Aji(Nr,3)*gji(Nr,3)) * (mji(Nr,3)/mji(Nr+1,3));

for j = (Nr+2):N
    gji(j,1) = Aji(j-1,1)*gji(j-1,1) * (mji(j-1,1)/mji(j,1));
    gji(j,2) = Aji(j-1,2)*gji(j-1,2) * (mji(j-1,2)/mji(j,2));
    gji(j,3) = Aji(j-1,3)*gji(j-1,3) * (mji(j-1,3)/mji(j,3));
end

vji = zeros (N, 3);

for i = 1:3
    vji(N,i) = gji(N,i);
end

j = N-1;
while (j > 0)
    vji(j,1) = gji(j,1) - fji(j,1)*vji(j+1,1);
    vji(j,2) = gji(j,2) - fji(j,2)*vji(j+1,2);
    vji(j,3) = gji(j,3) - fji(j,3)*vji(j+1,3);
    j = j - 1;
end

lji = zeros(N, 3);

for i = 1:3
    lji(1,i) = (Lj(1)/D)*vji(1,i);
    lji(N,i) = (B/Vj(N))*vji(N,i);
end

for j = 2:(N-1)
    lji(j,1) = Aji(j,1)*vji(j,1);
    lji(j,2) = Aji(j,2)*vji(j,2);
    lji(j,3) = Aji(j,3)*vji(j,3);
end

%Determinação do teta

di = zeros(1, 3);

```

```

for i = 1:3
    di(i) = vji(1,i);
end

bi = zeros(1, 3);

for i = 1:3
    bi(i) = lji(N,i);
end

teta = 0;
tol = zeros(2,1); tol(1) = 0; tol(2) = 100;
TOL = abs(tol(1) - tol(2));
di_co = zeros(1,3);
pdgi = zeros(1,3);
n_iter = 1;

while n_iter < 1000
    for i = 1:3
        di_co(i) = f(i)/(1 + teta*(bi(i)/di(i)));
    end

    disp('di_co = ');
    disp(di_co);
    g_teta = di_co(1) + di_co(2) + di_co(3) - D;
    disp('g = ');
    disp(g_teta);

    for i = 1:3
        pdgi(i) = (bi(i)*di(i)*f(i))/((bi(i)*teta+di(i))^2); %pdgi(i) =
        ((bi(i)/di(i))*f(i))/((1 + teta*(bi(i)/di(i)))^2);
    end

    dg_teta = -(pdgi(1) + pdgi(2) + pdgi(3));
    disp('dg = ');
    disp(dg_teta);
    tol(1) = teta;
    teta = teta - (g_teta/dg_teta);
    tol(2) = teta;
    TOL = abs(tol(1) - tol(2));
    disp('TOL = ');
    disp(TOL);
    disp('teta = ');
    disp(teta);
    n_iter = n_iter + 1;
    disp(n_iter);
end

%DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES x (LÍQUIDO, DE 1 ATÉ N-1) E y (GASOSO, DE 2 ATÉ N)

xji = zeros(N,3);
yji = zeros(N,3);

for j = 1:N-1
    for i = 1:3
        xji(j,i) = ((lji(j,i)/di(i))*di_co(i))/(((lji(j,1)/di(1))*di_co(1)) +
        ((lji(j,2)/di(2))*di_co(2)) + ((lji(j,3)/di(3))*di_co(3)));
    end
end

%for i = 1:3

```

```

%      xji(N,i) = xji(N-1,i); %N é do B
%end

for j = 2:N
    for i = 1:3
        yji(j,i) = ((vji(j,i)/di(i))*di_co(i))/(((vji(j,1)/di(1))*di_co(1)) +
        ((vji(j,2)/di(2))*di_co(2)) + ((vji(j,3)/di(3))*di_co(3)));
    end
end

%for i = 1:3
%      yji(1,i) = yji(2,i);
%end

Kjb = zeros(N-2,1);

for j = 2:(N-1) %ERA PRA SER SÓ DE 2 ATÉ N-1 (PQ EM j=1 E j=N ISSO NÃO VALE;
PARA ELES, DEVE VALER A CONDIÇÃO DE LÍQUIDO SATURADO) (PRÓXIMO CÓDIGO) - MAS
DEIXEI ASSIM PARA NÃO FERRAR O CÁLCULO NO OUTRO LOOP ;D

    Kjb(j-1) = yji(j,2)/xji(j,2);
end

%Kjb(1) e Kjb(N) não são valores representativos.

%Cálculo de T1 (TOPO)

function ACHAT1 = T_1(T_TOPO)
    P_benz1 = 10^(Psat_c(1,1) + Psat_c(1,2)/T_TOPO +
Psat_c(1,3)*log10(T_TOPO) + Psat_c(1,4)*T_TOPO + Psat_c(1,5)*T_TOPO^2);
    P_tol1 = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/T_TOPO + Psat_c(2,3)*log10(T_TOPO)
+ Psat_c(2,4)*T_TOPO + Psat_c(2,5)*T_TOPO^2);
    P_xil1 = 10^(Psat_c(3,1) + Psat_c(3,2)/T_TOPO + Psat_c(3,3)*log10(T_TOPO)
+ Psat_c(3,4)*T_TOPO + Psat_c(3,5)*T_TOPO^2);

    K1(1) = P_benz1/P ;
    K1(2) = P_tol1/P ;
    K1(3) = P_xil1/P ;

    ACHAT1 = xji(1,1)*K1(1) + xji(1,3)*K1(2) + xji(1,3)*K1(3) - 1;
end

T_TOPO = fsolve(@T_1, 380);
disp(T_TOPO);

%Cálculo de TN (FUNDO)
%TN é a temperatura da corrente VN, que não sai de algum equilíbrio com outra
corrente!!

function ACHATN = T_N(T_FUNDO)
    P_benzN = 10^(Psat_c(1,1) + Psat_c(1,2)/T_FUNDO +
Psat_c(1,3)*log10(T_FUNDO) + Psat_c(1,4)*T_FUNDO + Psat_c(1,5)*T_FUNDO^2);
    P_tolN = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/T_FUNDO +
Psat_c(2,3)*log10(T_FUNDO) + Psat_c(2,4)*T_FUNDO + Psat_c(2,5)*T_FUNDO^2);
    P_xilN = 10^(Psat_c(3,1) + Psat_c(3,2)/T_FUNDO +
Psat_c(3,3)*log10(T_FUNDO) + Psat_c(3,4)*T_FUNDO + Psat_c(3,5)*T_FUNDO^2);

    KN(1) = P_benzN/P ;
    KN(2) = P_tolN/P ;
    KN(3) = P_xilN/P ;

```

```

        ACHATN = yji(N,1)/KN(1) + yji(N,2)/KN(2) + yji(N,3)/KN(3) - 1;
    end

T_FUNDO = fsolve(@T_N, 400);
disp(T_FUNDO);

%POR ENQUANTO, VOU DEIXAR ASSIM E ARMAZENAR ESSES VALORES EM T_TOPO E T_FUNDO
(SEM USAR O VETOR Tj(j))

function null2 = acha_T_novo(Tj_novo)
    P_tol2 = zeros(N-2,1);
    for h = 1:(N-2)
        P_tol2(h) = 10^(Psat_c(2,1) + Psat_c(2,2)/Tj_novo(h) +
Psat_c(2,3)*log10(Tj_novo(h)) + Psat_c(2,4)*Tj_novo(h) +
Psat_c(2,5)*Tj_novo(h)^2);
    end
    null2 = P_tol2/P - Kjb;
end

Tj_solve = Tj(2:N-1);
options = optimset('Display','iter');
Tj_novo_linha = fsolve(@acha_T_novo, Tj_solve,options);

Tj_novo = zeros(N,1);

%AGORA VOU POR OS VALORES CERTOS DE T_TOPO E T_FUNDO QUE EU ACHEI NOS LUGARES DE
j=1 E j=N

Tj_novo(1) = T_TOPO;
Tj_novo(2:N-1) = Tj_novo_linha;
Tj_novo(N) = T_FUNDO;

H_Lji = zeros(N, 3); %São as entalpias ESPECÍFICAS (isto é, ENERGIA/MOL) dos i
componentes na forma LÍQUIDA para as Tj temperaturas de 1 até N

for j = 1:N
    for i = 1:3
        H_Lji(j,i) = H_L_c(i,1) + H_L_c(i,2)*Tj_novo(j) +
H_L_c(i,3)*Tj_novo(j)^2;
    end
end

H_Gji = zeros(N, 3); %São as entalpias ESPECÍFICAS (isto é, ENERGIA/MOL) dos i
componentes na forma GASOSA para as Tj temperaturas de 1 até N

for j = 1:N
    for i = 1:3
        H_Gji(j,i) = H_G_c(i,1) + H_G_c(i,2)*Tj_novo(j) + H_G_c(i,3)*Tj_novo(j)^2
+ H_G_c(i,4)*Tj_novo(j)^3 + H_G_c(i,5)*Tj_novo(j)^4;
    end
end

H_Lfi = zeros(1,3); %CASO PARTICULAR PARA NOSSA ALIMENTAÇÃO, QUE POSSUI
TEMPERATURA T_feed E É COMPOSTA SÓ POR FASE LÍQUIDA (E SATURADO! ;D)

for i = 1:3
    H_Lfi(i) = H_L_c(i,1) + H_L_c(i,2)*T_feed + H_L_c(i,3)*T_feed^2;
end

%Conversão de energia/MOL para energia/KMOL =)

```

```

H_Gji = H_Gji*1000;
H_Lji = H_Lji*1000;
H_Lfi = H_Lfi*1000;

%Cálculo de Qc

Qc = Vj(2)*(xji(1,1)*(H_Gji(2,1)-H_Lji(1,1)) + xji(1,2)*(H_Gji(2,2)-H_Lji(1,2)) +
xji(1,3)*(H_Gji(2,3)-H_Lji(1,3)));
%Vamos ver se converge

%Cálculo de Qr

Qr = Qc + B*(H_Lji(N-1,1)*xji(N-1,1) + H_Lji(N-1,2)*xji(N-1,2) + H_Lji(N-
1,3)*xji(N-1,3)) + D*(H_Lji(1,1)*xji(1,1) + H_Lji(1,2)*xji(1,2) +
H_Lji(1,3)*xji(1,3)) - F*(H_Lfi(1)*zf(1) + H_Lfi(2)*zf(2) + H_Lfi(3)*zf(3));

Lj_novo = zeros(N,1);
Vj_novo = zeros(N,1);

for j = 1: Nr
    Lj_novo(j) = (Qc - D*((H_Gji(j+1,1)-H_Lji(1,1))*xji(1,1) + (H_Gji(j+1,2)-
H_Lji(1,2))*xji(1,2) + (H_Gji(j+1,3)-H_Lji(1,3))*xji(1,3)))/((H_Gji(j+1,1)-
H_Lji(j,1))*xji(j,1) + (H_Gji(j+1,2)-H_Lji(j,2))*xji(j,2) + (H_Gji(j+1,3)-
H_Lji(j,3))*xji(j,3)));
    Vj_novo(j+1) = Lj_novo(j) + D;
end

for j = (Nr+1):(N-1)
    Vj_novo(j+1) = (Qr - B*((H_Lji(N-1,1)*xji(N-1,1)-H_Lji(j,1)*xji(j,1)) +
(H_Lji(N-1,2)*xji(N-1,2)-H_Lji(j,2)*xji(j,2)) + (H_Lji(N-1,3)*xji(N-1,3)-
H_Lji(j,3)*xji(j,3))))/((H_Gji(j+1,1)*yji(j+1,1)-H_Lji(j,1)*xji(j,1)) +
(H_Gji(j+1,2)*yji(j+1,2)-H_Lji(j,2)*xji(j,2)) + (H_Gji(j+1,3)*yji(j+1,3)-
H_Lji(j,3)*xji(j,3)));
    Lj_novo(j) = Vj_novo(j+1) + B;
end

rec_topo = zeros(1,3); rec_fundo = zeros(1,3);

disp(size(Vj_novo));
bi_co = zeros(3,1);
bi_co = f - di_co;

disp('fi = ');
disp(f);
disp('bi = ');
disp(bi_co);
disp('di = ');
disp(di_co);
disp('B = ');
disp(sum(bi_co));
disp('D = ');
disp(sum(di_co));

for i = 1:3
    rec_topo(i) = di_co(i)/f(i);
    rec_fundo(i) = bi_co(i)/f(i);
end

end

```

### 7.3.2. Iterador

```
function [resultados] = iterador1(Vj, Tj, f_benz, f_tol, f_xil, N, Nr, D, P,
tol_Vj, tol_Tj, tol_teta)

N = N + 2;
Nr = Nr + 1;
Ver_Vj = zeros(N,1);
Ver_Tj = zeros(N,1);
Ver_teta = 100;
max_Vj = 100;
max_Tj = 100;
i = 1;

resultados = zeros(1+3*N+7,1);

while (Ver_teta > tol_teta) && (max_Vj > tol_Vj) && (max_Tj > tol_Tj)
[Vj_novo, Tj_novo, teta, Lj, rec_topo, rec_fundo] = met_teta_f1(Vj, Tj, f_benz,
f_tol, f_xil, N, Nr, D,P);

Ver_Vj = abs(Vj - Vj_novo);
Ver_Tj = abs(Tj - Tj_novo);
Ver_teta = abs(teta - 1);

max_Vj = max(Ver_Vj);
max_Tj = max(Ver_Tj);

resultados(1,i) = i;
resultados(2:N+1,i) = Vj_novo;
resultados(N+2:2*N+1,i) = Tj_novo;
resultados(2*N+2:3*N+1,i) = Lj;
resultados(3*N+2,i) = teta;
resultados(3*N+3:3*N+5,i) = rec_topo';
resultados(3*N+6:3*N+8,i) = rec_fundo';

Vj = Vj_novo;
Tj = Tj_novo;

i= i +1;
end

end
```



## 8. Referências bibliográficas

1. BILLINGSLEY, D. S. *On the numerical solution of problems in multicomponent distillation at steady state II*, AIChE J. 16:441 (1970).
2. Boston, J. F.; Sullivan Jr., S. L., *An Improved Algorithm for Solving Mass Balance Equations in Multistage Separations Processes*, Can. J. Chem. Eng., 50:66 (1972).
3. CARNAHAN, Brice H. A.; Luther, J. O. W., *Applied Numerical Methods*, Jon Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque 1964.
4. DOUGLAS, J. M.; *Conceptual Design of Chemical Processes*. Nova Iorque: McGraw Hill, 1988.
5. Eduljee, H. E., *Hydrocarb. Proc.* 54(9), 120, 1975.
6. FAIR, J. R. *Distillation*, em ROUSSEAU, R. W. *Handbook of Separation Process Technology*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1987.
7. FENSKE, M. R., *Ind. Eng. Chem.* 24, 1967, 1973.
8. FOUST, A.S. *et al.*, *Principles of Unit Operations*, 2nd Edition, John Wiley, 1980, pp. 13-14.
9. GILLILAND, E. R. *Multicomponent Rectification Estimation of the Number of Theoretical Plates as a Function of the Reflux Ratio*. *Ind. Eng. Chem.* 32(9), p. 1220-1223. 1940.
10. GUTHRIE, K. M. *Capital Cost Estimating*, *Chem. Eng.*, 76(6): 114, 24 de Março de 1969.
11. HINES, A. L.; MADDOX, R. N. *Mass Transfer*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1985
12. HOLLAND, C. D., *Fundamentals of Multicomponent Distillation*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1981.
13. HOU, Weifeng *et al.* *Modeling, simulation and optimization of a whole industrial catalytic naphtha reforming process on Aspen Plus platform*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 14, n. 5, p. 584-591. 2006.
14. KING, C. J., *Separation Processes*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1980.
15. KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3 ed., New York: John Wiley & Sons, vol. 17, 1982.
16. KIRKBRIDE, C. G. *Process design procedure for multi-component fractionators*. *Petroleum Refiner*, 23(9), 321. 1944.
17. KISTER, H. Z., *Distillation Design*, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1992.
18. LITTLE, D. M. *Catalytic Reforming*. Oklahoma: Rennwell Publishing Company, 1985.
19. MADDOX, R. N., *Chem. Eng.* 11, p.127, 1961.

20. MATAR, Sami; HATCH, Lewis F. *Chemistry of Petrochemical Processes*. 2 ed., Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 2000.
21. MCCABE, W.L., J.C. Smith, P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5th Edition, McGraw-Hill, 1993.
22. MOLOKANOV, Y. K. T. P.; KORABLINA, N. I. Mazurina; NIKIFOROV, G. A., *Int. Chem. Eng.* 12(2), 209, 1972.
23. PERLINGEIRO, Carlos Augusto G. *Engenharia de processos: análise, simulação, otimização é síntese de processos químicos*. São Paulo: Editora Edgard Blüncher, 2005.
24. PERRY, R.H.; Chilton, C. H, *Chemical Engineers' Handbook*, 7a ed., McGraw-Hill, Nova Iorque, 1999, p.2-345.
25. RAHIMPOUR, Mohammad Reza; JAFARI, Mitra; IRANSHAHI, Davood. *Progress in catalytic naphtha reforming process: a review*. *Applied Energy*, n. 109, p. 79-93. 2013.
26. RIBEIRO, Otávia Montini dos Santos. *Desenvolvimento de um modelo cinético para reforma catalítica do n-octano sobre o catalisador Pt/L*. Monografia apresentada ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo para o Setor de Petróleo e Gás, pelo Departamento de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2005.
27. *Steam Delivery*, disponível em <http://www.ceere.org/iac/assessment%20tool/ARC2213.html> (acesso em 13/08/2014).
28. Thiele, E. W; Geddes, R. L.; *Computation of Distillation Apparatus for Hydrocarbon Mixtures* *Ind. Eng. Chem.*, 25:289 (1933).
29. TREYBAL, R. E., *Mass Transfer Operation*, 3a ed., McGraw-Hill, Nova Iorque, 1980.
30. ULRICH, G. D.; VASUDEVAN, P. T. *How to Estimate Utility Costs*, University of New Hampshire, Chem. 2006.
31. UNDERWOOD, A. J. V. *Chem. Eng. Progr.* 44, 603, 1948.
32. VAN WINKLE, M. *Distillation*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1967.
33. WANG, J. C.; HENKE, G. E., *Hydrocarb. Proc.* 45(8), p.155, 1966.
34. YAWS, C. L., *Chemical Properties Handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety and health related properties for organic and inorganic chemicals*, ed. McGraw-Hill, 1999.
35. *Yorkshire Water's Cookie Usage*, disponível em <http://www.yorkshirewater.com/yourbusiness/charges.html> (acesso em 13/08/2014).