Este exemplar
da tese defendida por Telmo Machado
Ghiorzi e aprovada
pela comissão julgadora em 03/07/1997

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Dissertação Apresentada à
Faculdade de Engenharia Mecânica
Como Requisito Parcial à Obtenção do
Título de Mestre em Engenharia de Petróleo

Análise Exergética Em Plantas de Separação Primária de Petróleo

Autor: **Telmo Machado Ghiorzi**
Orientador: **Waldyr Luiz Ribeiro Gallo**

G344a
31938/BC

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE BC
N.º CHAMADA:
T/Unicamp
G344a
V Ex
TOMBO BC/31938
PROC 281/97
C D X
PREÇO R$ 11,00
DATA 22/10/97
N.º CPD

CM-00101468-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Ghiorzi, Telmo Machado

G344a Análise exergética em plantas de separação primária de petróleo / Telmo Machado Ghiorzi.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Waldyr Luiz Ribeiro Gallo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Termodinâmica. 2. Engenharia térmica. 3. Entropia. 4. Engenharia do petróleo. I. Gallo, Waldyr Luiz Ribeiro. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

A dissertação **"Análise Exergética em Plantas de Separação Primária de Petróleo"**, elaborada por Telmo Machado Ghiorzi e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora foi aceita pela subcomissão de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Petróleo

Campinas, 3 de Julho de 1997

Banca Examinadora

Waldyr Luiz Ribeiro Gallo, Prof. Dr.
Unicamp, FEM

Sérgio Nascimento Bordalo, Ph.D.
Unicamp, FEM-DEP

Silvio de Oliveira Júnior, Prof. Dr.
USP, IPT-AET

Índice

Índice ii

Lista de Figuras vi

Lista de Tabelas viii

Nomenclatura ix

I - Lista de Símbolos ix

II - Lista de Subscritos xi

Resumo xii

Abstract xiii

1 - Introdução 1

1.1 - Petróleo no Brasil 1

1.2 - Exergia 2

1.3 - Off-Shore e Exergia 4

2 - Definição do Problema 5

2.1 - Plantas de Separação Primária de Petróleo 5

2.2 - Método de Análise 6

3 - Conceito de Exergia 7

3.1 - Definição de Exergia 7

3.2 - O Ambiente de Referência 8

3.3 - Exergia na Termodinâmica Clássica 11

3.3.1 - Equilíbrio Restrito e Estado Inativo 14

3.4 - O Método Exergético de Análise 15

3.5 - Eficiência no Método Exergético 16

3.5.1 - Grau de Perfeição Termodinâmica 18

3.5.2 - Eficiência Racional 19

3.6 - Conclusão 21

4- Cálculo da Exergia 24

4.1 - Relação da Exergia com o Ambiente 24

4.2 - O Método de Szargut para Cálculo da Exergia 24

4.3 - A Equação Generalizada da Exergia 26

4.4 - Cálculo da Exergia Física 27

4.4.1 - Equações de Estado 28

4.4.2 - A Equação de Peng-Robinson 31

4.5 - Cálculo da Exergia Química 36

5 - Rendimento Exergético em Plantas de Separação Primária 38

5.1 - Descrição de Plantas de Separação Primária 38

5.2 - Rendimento Exergético em Plantas Off-Shore 39

5.3 - Valor Exergético de Produtos: um caminho para o cálculo de custos de produção 46

5.4 - Conclusão 49

6 - Análise de Casos 50

6.1 - Descrição dos Casos Rodados no Hysim 52

6.1.1 - Descrição do Caso C1 53

6.1.2 - Descrição do Caso C2 56

6.1.3 - Descrição do Caso C3 60

6.2 - Análise dos Casos do Hysim 63

6.3 - O Enfoque de 1ª Lei da Termodinâmica 65

6.4 - O Enfoque de 2ª Lei da Termodinâmica 70

6.5 - Análise Exergética e Recomendações para os Casos Apresentados 72

6.5.1 - Caso 1 72

6.5.2 - Caso 2 73

6.5.3 - Caso 3 75

6.6 - Custo Operacional dos Produtos dos Casos Analisados 78

7 - Conclusão Final e Recomendações 82

7.1 - Enfoque Exergético 82

7.2 - Recomendações 83

Apêndice A - Dedução da Equação Generalizada da Exergia 85

Apêndice B - Exergias Químicas de Algumas Substâncias 91

Apêndice C - Resultados do Hysim 94

C.1 - Caso 1 94

C.2 - Caso 2 95

C.3 - Caso 3 96

Apêndice D - Exergias Químicas do Processo 97

Bibliografia 98

Lista de Figuras

Fig. 3.1 - Fluxos de exergia, calor e trabalho em sistema aberto. 17

Fig. 4.1 - Esquema para cálculo de exergia em ELV. 34

Fig. 5.1 - Fluxos exergéticos completos em planta off-shore 40

Fig. 5.2 - Fluxos exergéticos em plantas off-shore. 41

Fig. 5.3 - Esquema dos sistemas abertos para plantas off-shore. 44

Fig. 5.4 - Planta com vários produtos 47

Fig. 6.1 - Fluxograma do Caso 1 54

Fig. 6.2 - Esquema para o Caso 1 55

Fig. 6.3 - Fluxograma do Caso C2 58

Fig. 6.4 - Esquema para o caso C2 59

Fig. 6.5 - Fluxograma do Caso C3 61

Fig. 6.6 - Esquema para caso C3. 62

Fig. A1 - Esquema para sistema aberto 85

Fig. A2 - Esquema para sistema aberto trocando massa..... 87

Lista de Tabelas

Tabela 6.1 - Resultados finais dos casos C1, C2 e C3 65

Tabela 6.2 - Análise do Caso 1 73

Tabela 6.3 - Análise do Caso 2 74

Tabela 6.4 - Análise do Caso 3 75

Tabela 6.5 - Custos individuais dos produtos (US$/h) 78

Tabela 6.6 - Custo individual dos produtos (US$/t) 79

Tabela B1 - Exergias Químicas de Algumas Substâncias 91

Tabela C1 - Dados do Caso 1 94

Tabela C2 - Dados do Caso 2 95

Tabela C3 - Dados do Caso 3 96

Tabela D1 - Composição e Exergia Química de Entrada e Saída dos Casos 97

Nomenclatura

I - Lista de Símbolos

Símbolo	Significado	Unidade
a	atividade	
c	calor específico molar	J/mol.K
E, e	exergia, exergia específica molar	J, J/mol
f	fugacidade	Pa
g	aceleração da gravidade	m/s^2
G,g	energia livre de Gibbs, energia livre de Gibbs específica molar	J, J/mol
H, h	entalpia, entalpia específica molar	J, J/mol
I, i	irreversibilidade, irreversibilidade específica molar	J, J/mol
m	massa	kg
N	quantidade de matéria	mol
P	pressão	Pa
Q	quantidade de calor	J

Símbolo	Significado	Unidade
R	constante dos gases	J/mol.K
S, s	entropia, entropia específica molar	J/K, J/mol K
T	temperatura	K
U,u	energia interna, energia interna específica molar	J, J/mol
V,v	volume, volume específico molar	m^3, m^3/mol
W, w	trabalho de eixo, trabalho de eixo específico	J, J/mol
x	título molar	
x_i	fração molar do componente i em líquido	
y_i	fração molar do componente i em vapor	
z_i	fração molar do componente i em mistura	
γ	coeficiente de atividade	
δ	deficiência termodinâmica local	
η	grau de perfeição termodinâmica	
ψ	eficiência racional	
κ_{ij}	coeficiente de interação entre i e j	
μ_i	potencial químico de i	J/mol
ρ	densidade	mol/m^3, kg/m^3
ω	fator acêntrico de Pitzer	

II - Lista de Subscritos

Símbolo	Significado
b	petróleo bruto
ch	químico, química
e	entra
f	fornecido
g	gás
i	i-ésimo elemento ou parte
l	líquido
m	mecânica
o	ambiente
p	produzido
ph	físico, física
q	calor
s	sai
t	total
th	térmico
v	vapor
z	fração molar

Resumo

Esta dissertação apresenta um método de avaliar a eficiência de plantas de separação primária de petróleo marítimas (*off-shore*), utilizando o conceito de exergia. Este conceito é apresentado como propriedade termodinâmica e se apresentam maneiras de determinar seu valor.

É feita uma revisão bibliográfica abrangendo textos de especialistas no assunto e são feitas as adaptações e considerações necessárias à aplicação da exergia em plantas *off-shore*.

É apresentada uma maneira de medir eficiência nas plantas em que parte do produto serve como energia motora do processo e o cálculo da exergia para misturas complexas através de funções de partida (que merecem atenção especial devido ao comportamento das misturas "trazidas" ao estado ambiental).

São analisados casos hipotéticos pelo Simulador de Processos HYSIM . As conclusões e recomendações enfocam projeto e operação de plantas *off-shore* e caminhos a se seguir no tema exergia e a indústria do petróleo.

PALAVRAS CHAVE:

Exergia

Petróleo

Off-Shore

Abstract

This dissertation presents a method for evaluate the efficiency of primary petroleum separation plants off-shore, using the concept of exergy. This concept is presented as a thermodynamic property and one shows how to calculate its value.

A bibliographic revision is done, as well as the necessary adaptations and considerations for exergy application on off-shore plants.

It is presented a way to evaluate efficiency on plants which part of the products is used as the drive-force of the process and it is presented the exergy calculation for mixtures. through departure functions. This calculation deserves special attention due to Equilibrium-Liquid-Vapour behavior of the mixtures when brought to ambient conditions.

Some hypothetical cases, carried out using the Process Simulator HYSIM, are analyzed. The conclusions and recommendations are related to design and operation of off-shore plants and perspectives to follow on the subject exergy and the petroleum industry.

KEYWORDS:

Exergy

Petroleum

Off-Shore

1 - Introdução

1.1 - Petróleo no Brasil

A indústria do petróleo figura hoje como uma das bases da economia mundial. Na história cronológica da humanidade, todavia, representa uma pequena parcela —é utilizado há apenas 100 anos e estima-se que vá ser utilizado por cerca de mais 100, contra cerca de 12.000 anos de evolução humana, levando em conta os primeiros indícios da utilização racional da agricultura. Apesar disso, sua importância no atual estágio é tal que a continuidade de um país como nação independente está fortemente ligada à capacidade de sua indústria de petróleo, seja na produção, seja no refino.

O Brasil possui hoje uma capacidade de refino que o torna auto-suficiente na produção de combustíveis e outros produtos cujo petróleo é matéria-prima.

Todavia, a capacidade de produção de petróleo bruto do país é ainda de cerca de 70% de suas necessidades. Desta produção, cerca de 74% é produzido via **off-shore**. O Brasil não importa gás, sendo que cerca de 65% de sua produção vem de off-shore[1].

A atual tendência de globalização da economia mundial abre a perspectiva de que não venha a faltar petróleo bruto para refino no Brasil. Mas, por conta dessa globalização e porque o petróleo permanece como base da economia mundial, o aumento da produção brasileira deve permanecer um objetivo nacional.

---

[1] Fonte: revista Brasil Energia, n° 188, maio/96.

Recentes descobertas de reservas significativas de petróleo na Bacia de Campos, aliadas ao fato de que as reservas de outras regiões são de difícil recuperação, ao potencial tecnológico e pioneirismo do Brasil em produção sob grandes lâminas de água (mais de 1.000 metros), permitem concluir que a produção **off-shore** de petróleo é um caminho seguro, econômica e tecnicamente, para aumento da produção interna de óleo e gás.

Assim sendo, estudos que visem tornar possível não só o melhor entendimento dos processos off-shore, mas também maneiras de aumentar sua eficiência, podem tornar-se ferramentas úteis na evolução e no desenvolvimento deste ramo da indústria do petróleo.

1.2 - Exergia

O que hoje se denomina 2ª. Lei da Termodinâmica foi apresentado antes do que hoje se denomina 1ª. Lei da Termodinâmica. Apesar disso, a utilização da 1ª. Lei tem sempre sido mais freqüente que a utilização da 2ª. Lei. Eventualmente, devido a ter sido designada "1ª.", mesmo tendo sido a segunda a ser apresentada. Ou, mais provavelmente, devido a 1ª. Lei ser de mais fácil compreensão, pois apenas afirma a conservação, enquanto a 2ª.determina um sentido não-evidente para a ocorrência de processos, sendo muito mais restritiva e, por isso mesmo, mais informativa.

A utilização prática da 2a. Lei não é significativa em um mundo em que não há preocupação com a eficiência de seus processos termodinâmicos. Pensava-se que as reservas de combustível eram inesgotáveis e que a Terra sempre absorveria os *waste-stream* recebidos dia-a-dia por conta da operação de inúmeras fábricas.

Hoje, sabemos que nenhuma dessas afirmações é correta.

A energia sempre se conserva, ainda que em formas que tornem sua parcela útil (ou exergia) cada vez menos utilizável em termos práticos. A transformação de parte da energia de um combustível em aumento da concentração de CO_2 na atmosfera é irreversível. Não é

possível realizar a mesma quantidade de trabalho realizada pela queima do combustível mediante a inversão dos processos que geraram o efeito de aumento de concentração de CO_2.

Não é coincidência que se dê cada vez mais importância à eficiência de processos. Há uma forte tendência mundial de se direcionar o conhecimento científico e tecnológico para economia de recursos naturais, uma vez que se sabe de sua não-perenidade. Processos eficientes significam economia de recursos, seja por mais produção com os mesmos recursos, seja por mesma produção com menos recursos. Em outras —e usuais— palavras, maior eficiência significa preservação ambiental. Que, de fato, é recomendável para a preservação da civilização como a conhecemos, e correto, do ponto de vista da política internacional, uma vez que há ONGs e OGs pressionando para atividades nesta direção.

O uso da termodinâmica para abordar atividades humanas do ponto de vista da preservação, através de suas características científica e tecnológica, pode ser de extrema utilidade no estabelecimento de critérios racionais para julgamento e priorização de parcela razoável dos tipos de atividade humana.

Tendo em conta que a 1a. Lei para volumes de controle refere-se apenas ao balanço de fluxos de energia e não faz nenhuma consideração sobre degradação ou qualidade da energia, não podendo portanto ser usada como base para medida de eficiência, a 2a Lei passa a ter importância fundamental, exatamente por lidar com esses fatores e permitir avaliação real da eficiência de processos.

Nesse ponto aparece o conceito de exergia. Como propriedade termodinâmica, mais abrangente que a propriedade "Disponibilidade" e mais significante que a energia por representar matematicamente um conceito importante como a produção de trabalho. Como aplicação prática, vem sendo cada vez mais utilizada como medida da performance de processos.

A palavra é originária do latim (ex = "a partir de") ou grego (εξ ou εξο) mais εργον = ergon = trabalho em grego. Ou seja, "trabalho a partir de..." um dado sistema.

1.3 - Off-Shore e Exergia

A relação entre plataformas de produção off-shore e exergia tem importância evidente pelo apresentado acima.

A produção de petróleo por este tipo de planta, no Brasil, tende a apresentar cada vez maior peso na matriz econômica nacional.

A medida de eficiência e diretrizes para projeto e operação destas plantas a partir de análises termodinâmicas que incorporem a 2a. Lei ainda é um assunto não estudado extensamente.

A presente dissertação vem para introduzir os temas e sua relação na prática do projeto, operação, levantamento de custo relativo de produtos, comparação entre unidades etc. na produção de petróleo off-shore.

Para realizar este objetivo, passaremos pela conceituação de exergia, pelo método de seu cálculo para misturas de hidrocarbonetos, pelo enfoque exergético em plantas off-shore, guardando-se as suas peculiaridades, pela determinação de quanto cada produto carrega da exergia fornecida à planta, indicando caminhos para determinação de custos de produção, pelo estudo de casos e pelas recomendações de projeto, operação e futuros enfoques de estudos.

2 - Definição do Problema

2.1 - Plantas de Separação Primária de Petróleo

A necessidade de se projetar e operar processos termodinâmicos com cada vez maior eficiência tem aprimorado metodologias de análise destes processos.

Processos já clássicos como termo-geração de energia, destilação, resfriamento e outros, tem sido tema freqüente de textos que tratam de análise exergética.

O processo de separação primária de petróleo consiste em (Campbell, 1981, Skinner, 1982, Uren, 1953), dada uma mistura vinda do poço, separá-la previamente em fases líquida e vapor, separando-a também da água, areia e outros eventuais indesejáveis (e.g., compostos de enxofre) e então facilitar a separação sofisticada que ocorre nas refinarias de petróleo, onde são produzidos os vários subprodutos de petróleo, ou seja, os combustíveis comerciais e produtos petroquímicos.

Esse processo de separação primária pode ocorrer em plantas continentais, mais freqüentemente para poços continentais, e em plantas marítimas, exclusivamente para poços submarinos, de modo a facilitar o envio dos fluidos para as refinarias no continente. Essas plantas marítimas são conhecidas como **Plantas Off-Shore** e serão melhor descritas oportunamente.

A necessidade de se diminuir o custo de fabricação e de operação destas plantas torna importante um método para analisar seu projeto e operação.

2.2 - Método de Análise

Um método eficiente de análise de processos deve ser capaz de guiar o arranjo dos equipamentos, seus pontos e limites de operação e determinar a relação entre os custos dos produtos de Plantas de Separação Primária de Petróleo

O problema a ser resolvido tem, então, relação com a aplicação da exergia no estudo de plantas off-shore. Para tentar resumir em uma sentença, podemos descrevê-lo com a seguinte frase:

Elaborar um método de análise de plantas de separação primária de petróleo.

Este método deve apresentar como resultados, os que seguem:

Avaliação da eficiência de plantas off-shore por um enfoque de 2a. Lei da Termodinâmica

Assim será possível comparar diferentes plantas mediante uma base rigorosa, qual seja , a geração de irreversibilidades. Quanto menor esta geração, maior a eficiência do processo.

b) Indicação de diretrizes para projeto e operação das plantas off-shore

Mediante a avalição interna e no contorno da planta, pode-se determinar a configuração de fluxos e arranjo de equipamentos, bem como os parâmetros de operação que proporcionam a máxima eficiência do processo. Esta categoria de resultado é um dos objetivos principais em análises exergéticas.

c)Determinação do custo individual dos produtos destas plantas

A avaliação da viabilidade econômica de um processo depende de se saber o custo de seus produtos. A análise exergética estabelece bases para a determinação da razão entre estes custos, relacionando a capacidade de realizar trabalho do produto com o custo de produção, o qual pode levar em contas despesas operacionais e de instalação.

3 - Conceito de Exergia

3.1 - Definição de Exergia

Quando uma quantidade de matéria está com propriedades termodinâmicas diferentes daquelas do meio que a cerca, diz-se que há desequilíbrio entre o sistema e o meio. Este desequilíbrio pode ser medido por vários parâmetros: temperatura, pressão, composição, concentração, velocidade, altura, magnetismo etc.

Quanto maior esta diferença de propriedades, isto é, quanto maior este desequilíbrio, maior é a capacidade de realizar trabalho desta quantidade de matéria, se esta for trazida ao estado de equilíbrio com o meio.

Assim, o desequilíbrio está relacionado com a capacidade de conversão em qualquer forma de energia conservativa (cinética, potencial, eletromagnética etc.) da energia desta determinada quantidade de matéria, ou seja, mede quanto trabalho pode-se efetuar dada uma quantidade de matéria e seu estado termodinâmico.

Se esta quantidade de matéria for trazida ao estado de equilíbrio com o meio através de processos reversíveis, a quantidade de trabalho gerada neste processo denomina-se **exergia**.

Uma vez que as interações que ocorrem na obtenção desta exergia são reversíveis, não há dependência do caminho percorrido, sendo a exergia portanto uma propriedade termodinâmica desta quantidade de matéria, ou seja, do sistema que a representa.

Note-se que a exergia depende também das propriedades do ambiente que cerca a quantidade de matéria, o que representa uma peculiaridade em relação a propriedades como temperatura, pressão, entalpia etc., as quais independem do ambiente.

Em última análise, se se considera que o ambiente não sofre variações termodinâmicas, a exergia torna-se uma propriedade com as mesmas características que as outras.

Fazendo uso de uma definição clássica (Szargut et al, 1988) :

Exergia é a quantidade de trabalho que pode ser obtida quando uma quantidade de matéria é trazida a um estado de equilíbrio termodinâmico com os componentes comuns do ambiente, por meio de processos reversíveis, envolvendo interações apenas com estes componentes.

No capítulo seguinte, a formulação matemática da exergia será apresentada, bem como a maneira de calcular esta propriedade para diversas situações que esta dissertação exigir.

A exergia recebe ainda outros nomes: *disponibilidade, energia disponível* e *essergia*. Os dois primeiros têm o inconveniente de sua grafia em outras línguas (em inglês, por exemplo, "availability", ou "available energy") ser muito diferenciada; o outro termo, que tem seu uso defendido por Evans (1969), é ainda alvo de controvérsias no nível semântico, não sendo de fato diferente de exergia. Neste trabalho, será usada sempre e apenas a palavra exergia, seguindo recomendação do *Fourth International Symposium on the Second Law Analysis of Thermal Systems*, realizado em a Roma, de 25 a 29 de maio de 1987.

3.2 - O Ambiente de Referência

Uma vez que a exergia de determinada quantidade de matéria, ou sistema, depende das condições do ambiente em que este sistema está imerso e tendo em conta que as condições termodinâmicas do ambiente não são constantes ao longo do espaço, nem tampouco ao longo do tempo, evidencia-se a necessidade de estudar com detalhes o alcance do conceito de ambiente e sua importância no cálculo da exergia.

Uma definição clara e concisa, ainda que um tanto simplista, de ambiente é: **ambiente é tudo o que não faz parte do sistema em estudo**. Em outras palavras, é o sistema que engloba a matéria que não pertence ao sistema objeto de análise. Tanto quanto qualquer outro sistema, o ambiente pode ser caracterizado por suas propriedades termodinâmicas.

Dado que este estudo tem preocupação basicamente com interações térmicas, mecânicas e químicas, apenas as propriedades associadas a estas interações serão enfocadas. Os desequilíbrios entre o sistema e o ambiente, com relação a estas variáveis, geram as exergias térmica, mecânica e química, respectivamente.

Ou seja, a temperatura, associada a interações térmicas; a pressão, associada a interações mecânicas e o potencial químico associado a interações químicas, serão as propriedades de interesse.

Há essencialmente duas correntes de pensamento associadas à questão da determinação do ambiente de referência. Uma delas, defendida por Wepfer and Gaggioli, Tribus et al., Evans, Moran e Reistad, conforme Gallo e Milanez (1990), e Kestin, J. (1980), sustenta que o ambiente deve ser escolhido para cada situação específica, levando em conta o potencial químico das substâncias presentes na redondeza do sistema em análise e a temperatura e a pressão ambiental nos contornos do sistema.

Esta metodologia, assim com qualquer outra, tem vantagens e limitações. Se o sistema em questão apresenta variação operacional significativa face a mudanças ambientais (por exemplo, aparelhos de ar-condicionado), esse método deve necessariamente ser usado, sob pena de se computar dados super ou subestimados à medida que as variações do ambiente ocorram.

Este método deve ser usado também em ambientes cujas características difiram significativamente da média mundial (por exemplo, Antártida), evitando comparações imprecisas: evidentemente uma planta criogênica será mais eficiente operando na Antártida do que operando no Saara, se não se considerar a influência do ambiente. Deve-se então considerar o ambiente a que cada planta está sujeita, para obter-se uma comparação na mesma base.

Esta metodologia exige que todas as substâncias que fazem parte do sistema possam ser obtidas através de reações entre as que compõem o ambiente; configura-se então uma limitação óbvia, pois nem sempre isto é cômodo, sendo difícil o cálculo da exergia das substâncias que não se encontram em razoável concentração no ambiente, ou que não possam ser obtidas a partir de reações entre as substâncias presentes.

A outra corrente, defendida por Ahrendts (1980), Sussman (1980) e Szargut et al (1988), sustenta um modelo em que o ambiente tem uma condição normal e fixa de temperatura, pressão e composição química, ainda que esta condição não coincida com a real em cada situação.

A metodologia proposta por Szargut et al(1988), a qual será utilizada neste trabalho, sugere Tn=298,15K e Pn=101,325kPa e considera espécies químicas comuns na atmosfera, no mar e na crosta terrestre como referência para cálculo da exergia química (detalhes do cálculo de exergia são mostrados no capítulo 4).

Desta forma, as substâncias mais comuns têm exergia próxima de zero, pois estão quase no equilíbrio com o ambiente, sendo que algumas substâncias têm exergia negativa, como certos nitratos (Szargut et al, 1988), num aparente paradoxo: substâncias em desequilíbrio com o ambiente, porém sem capacidade de realizar trabalho quando trazidas ao equilíbrio. De fato, os nitratos ainda não formados apenas não se formaram devido a bloqueios cinéticos (i.e., a baixa concentração das substâncias que originam os nitratos), que se forem eliminados, permitirão a formação dos nitratos sem dispêndio nem obtenção de exergia.

Este método tem a vantagem de permitir o cálculo de uma exergia química única, não importando a composição do ambiente real de trabalho, sendo que existem tabelas de exergias químicas para uma grande quantidade de substâncias, incluindo os hidrocarbonetos que estão associados ao objeto desta dissertação.

Este ponto é fundamental, e no capítulo que discorre sobre cálculo de exergia, a vantagem do uso deste método nesta dissertação ficará ainda mais evidente, principalmente levando em conta que os sistemas a serem analisados estão realmente em condições muito próximas de 298K e 101,325kPa e que o alcance das tabelas de exergia química é realmente grande, cobrindo cerca de 200 substâncias, podendo ser acrescida mediante o uso do Método

das Contribuições de Grupo (Shieh & Fan, 1983) e (Kotas, 1985) ou a partir de reações químicas de que façam parte as substâncias para as quais se quer determinar a exergia química. Ambas as maneiras são apresentadas também em Szargut et al(1988).

3.3 - Exergia na Termodinâmica Clássica

A Termodinâmica Clássica, baseada em seus 4 postulados (Modell and Reid, 1983), determina que tanto a entropia quanto a energia interna são propriedades termodinâmicas que caracterizam um estado termodinâmico, sendo entretanto desprovidas de um significado físico preciso, ainda que seja possível associá-las a alguma grandeza ou fenômeno compreensível.

A energia interna, por exemplo, pode ser associada a temperatura, no caso de gás ideal, ou mesmo para comportamento não-ideais, como uma aproximação. A entropia, por sua vez, exige mais reflexão para sua compreensão, sendo popularmente associada ao grau de desordem de determinado sistema, numa referência ao conceito de entropia apresentado pela termodinâmica estatística, ou microscópica.

Resumidamente, a termodinâmica estatística define a entropia associando-a ao número de maneiras que as moléculas de um sistema, em determinado estado macroscópico pré-definido, podem arranjar-se. Este número é chamado de probabilidade termodinâmica do sistema, sendo grande (proporcional ao número de moléculas que compõem o sistema e ao volume deste), porém finito, face ao conceito dos *quanta* de energia.

Na medida em que o sistema sofre transformações espontâneas, aumentam as maneiras de arranjo das moléculas e, por conseguinte, aumenta a sua entropia e aumentam as dificuldades para determinar os arranjos, dadas as inúmeras possibilidades. Esta falta de informações sobre o sistema sugere uma situação de aleatoriedade. Daí a associação popular com desordem. Recomenda-se Sushkov (1971) para uma explicação concisa e simples, porém rigorosa, do conceito.

A freqüência com que se usa o termo **energia** tornou-o mais familiar, permitindo analogias com diversos fatos cotidianos. Não ocorrendo o mesmo com a entropia, que além de ser desprovida de significado físico claro como a energia, não é de uso freqüente nem tampouco familiar, muitas vezes "aterrorizando" os estudantes de termodinâmica.

Isso é visto como mera coincidência por Bejan (1988), que descreve uma civilização hipotética em que a grandeza entropia tivesse sido primeiramente difundida, em vez da grandeza energia, de modo que as pessoas teriam familiaridade com entropia no lugar de energia, mesmo sem dominar seu significado intrínseco (note-se que o conceito de entropia surgiu em 1854, antes do estabelecimento claro da Lei da Conservação da Energia, que surgiu em 1908, porém a difusão dos termos não correspondeu a esta ordem).

Quando se usa o termo energia coloquialmente, pretende-se na verdade exprimir o significado "capacidade de realizar trabalho de uma pessoa ou objeto". Por exemplo, a afirmação: "tal pessoa tem muita energia..." significa "tal pessoa tem muita capacidade de realizar trabalho...". Outros exemplos do uso cotidiano da palavra energia forçam, tendo em conta a definição de exergia dada acima, a seguinte conclusão: o termo exergia representa melhor o conceito que se quer exprimir no uso coloquial da palavra energia.

Enquanto a entropia é um conceito de difícil compreensão, o conceito de exergia, que deriva daquele, é mais palpável e compreensível (Towsend,1980), sendo usado, conforme já dito, com muita freqüência e familiaridade, porém com o nome de "energia".

Tanto a entropia quanto a energia, em sua acepção de termodinâmica clássica, estão relacionadas com a exergia, uma vez que estas podem exprimir o grau de desequilíbrio entre o ambiente e o sistema em estudo. E, de resto, estas propriedades estão sujeitas ao postulado da termodinâmica clássica que afirma que uma propriedade pode ser determinada sabendo-se duas outras propriedades mais as massas das espécies químicas presentes no sistema.

A relação exata entre estas propriedades, dentro da termodinâmica clássica, será apresentada em itens posteriores.

Se um sistema sofre uma transformação tal que suas propriedades termodinâmicas aproximam-se das do meio, este sistema tem sua exergia diminuída, uma vez que diminuiu o

grau de desequilíbrio entre o sistema e o ambiente. Em outras palavras, quanto maior a distância entre a entropia do sistema e a entropia do ambiente, maior é a exergia do sistema, o mesmo valendo para qualquer outra propriedade termodinâmica.

Em um sistema que sofra interação exclusivamente com o meio, certa quantidade de matéria é aproximada do estado de equilíbrio com o meio, se certa quantidade de trabalho for gerada. Em todos os processos e interações reais não é possível reverter a mesma quantidade de matéria ao desequilíbrio anterior, usando apenas a mesma quantidade de trabalho gerada na interação. Este fenômeno é provocado pelas irreversibilidades ligadas ao processo e às interações que o sistema sofre, sendo associado à produção de entropia. Esta é a afirmação da 2ª Lei da Termodinâmica, que prevê a reversibilidade apenas como caso limite e hipotético.

Uma vez ocorrida uma interação real entre um sistema e o meio que o cerca, torna-se impossível trazer o sistema ao estado em que se encontrava antes da interação. Esta impossibilidade significa que houve destruição pelo menos de parte da exergia presente no sistema antes do processo. A geração de irreversibilidades destruiu uma certa parcela da exergia. Ou, em outras palavras, a produção de entropia destruiu parte da exergia.

Fica clara uma diferença fundamental entre energia e exergia: a energia está sujeita a lei da conservação, a exergia não. A energia de um sistema isolado não se altera, apenas muda de forma, mediante transformações no sistema. A exergia de um sistema isolado sempre diminui, a menos que as transformações a que o sistema for sujeito sejam todas reversíveis.

Uma primeira diferença já foi apresentada —a dependência das condições do ambiente— e há outras também importantes: a exergia sempre depende da pressão, a energia nem sempre (gás ideal, por exemplo); em temperaturas menores que a ambiental, a exergia cresce com a queda da temperatura, a energia, pelo contrário, decresce com a queda de temperatura.

Apesar de ser a melhor representação de ausência de matéria e, portanto, da falta de energia, o vácuo tem exergia, uma vez que se pode obter trabalho através da interação entre o vácuo e o ambiente.

As relações matemáticas entre exergia e propriedades de medição direta, como pressão, temperatura, composição e concentração, serão apresentadas no capítulo de cálculo de exergia.

3.3.1 - Equilíbrio Restrito e Estado Inativo

A Exergia Total (E_t) de um sistema divide-se em duas grandes partes: Exergia Física (E_{ph}) e Exergia Química (E_{ch}), de sorte que:

$$E_t = E_{ph} + E_{ch} \tag{3.1}$$

A exergia física equivale ao trabalho obtido quando se leva um sistema numa condição inicial de pressão P e temperatura T, por um processo reversível, às condições P_o e T_o do meio. Vale notar que, mesmo que a temperatura ou a pressão estejam abaixo do nível ambiental, continua havendo exergia —positiva— pois o desequilíbrio continua existindo.

Ou seja, a exergia física pode ser decomposta em exergia térmica (E_{th}) e exergia mecânica (E_m), devidas, respectivamente à diferença de temperatura e de pressão com o ambiente.

A exergia química equivale ao trabalho que pode ser obtido quando se leva um sistema já em equilíbrio físico com o meio, isto é, a To e Po , ao estado de equilíbrio químico com o meio. Evidentemente a propriedade termodinâmica potencial químico (μ) exerce papel fundamental na determinação da exergia química, uma vez que esta vai exprimir o desequilíbrio químico entre o sistema e o meio que o cerca.

O equilíbrio termodinâmico entre sistema e ambiente admite duas classificações (Szargut, 1988, Gallo e Milanez, 1990, Kotas, 1985 e Haywood, 1974): equilíbrio restrito, que ocorre quando há igualdade de temperatura e pressão do sistema com o ambiente, porém não

há igualdade de potencial químico, isto é, não há equilíbrio químico; equilíbrio irrestrito, que ocorre quando, além da temperatura e pressão, o potencial químico também é igual entre sistema e ambiente, isto é, o equilíbrio químico também foi atingido. Neste último caso, diz-se que o sistema está no estado inativo (do inglês "dead state").

3.4 - O Método Exergético de Análise

Na análise do desempenho de processos térmicos, pode-se partir de duas leis básicas: a 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica.

A 1ª Lei, que estabelece o balanço de energia, permite avaliar o quanto foi recuperado, em alguma forma, da energia que foi introduzida no processo, sem se preocupar com a qualidade desta energia, ou seja, se esta quantidade recuperada pode ser convertida em alguma forma de energia conservativa.

A 2ª Lei, por sua vez, permite avaliar quanto gerou-se de entropia neste processo e, antes disso, postula a possibilidade ou impossibilidade da ocorrência deste processo, uma vez que a entropia total (sistema + ambiente, supondo ambiente também isolado) jamais pode diminuir, ou seja, a geração de entropia é sempre positiva, para qualquer processo.

Se a 2ª Lei avalia a geração de entropia, avalia também a diminuição de exergia e, portanto, uma análise de eficiência baseada na 2ª Lei permite avaliar a capacidade de realizar trabalho dos efluentes do processo, possibilitando a comparação com a capacidade de realizar trabalho dos afluentes do processo, sem limitar-se apenas a quantidade de energia que foi recuperada em alguma forma.

Ou seja, a exergia final pode ser comparada a exergia inicial em um processo. Este é o princípio básico do método exergético de análise de processos.

Uma comparação entre eficiências é o caso do chuveiro elétrico: pela 1ª Lei, sua eficiência é alta, uma vez que quase toda a energia elétrica transformou-se em energia térmica, o que pode ser observado pelo aumento de temperatura da água; porém, esta água quente não

é capaz de realizar o mesmo trabalho que a energia elétrica que a aqueceu. A energia conservou-se, mas a qualidade degradou-se, isto é, a exergia diminuiu muito mais que a energia. Não é possível, usando a água quente, gerar a mesma potência elétrica que a aqueceu. É desta impossibilidade que trata a 2ª Lei.

Em uma planta composta de vários processos, o método exergético permite avaliar não só o rendimento total da planta, como também a contribuição de cada parte para a degradação, ao longo de todo o processo, da exergia inicial.

Assim, pode-se determinar qual processo de determinada planta é mais prejudicial à eficiência da planta globalmente, ou a influência da variação da performance de um processo na performance da planta.

No item abaixo é apresentada uma introdução aos conceitos básicos sobre eficiência e sua terminologia.

3.5 - Eficiência no Método Exergético

O balanço exergético em um processo ocorrendo num sistema aberto, em regime permanente, obedece à seguinte equação, referenciada à figura abaixo:

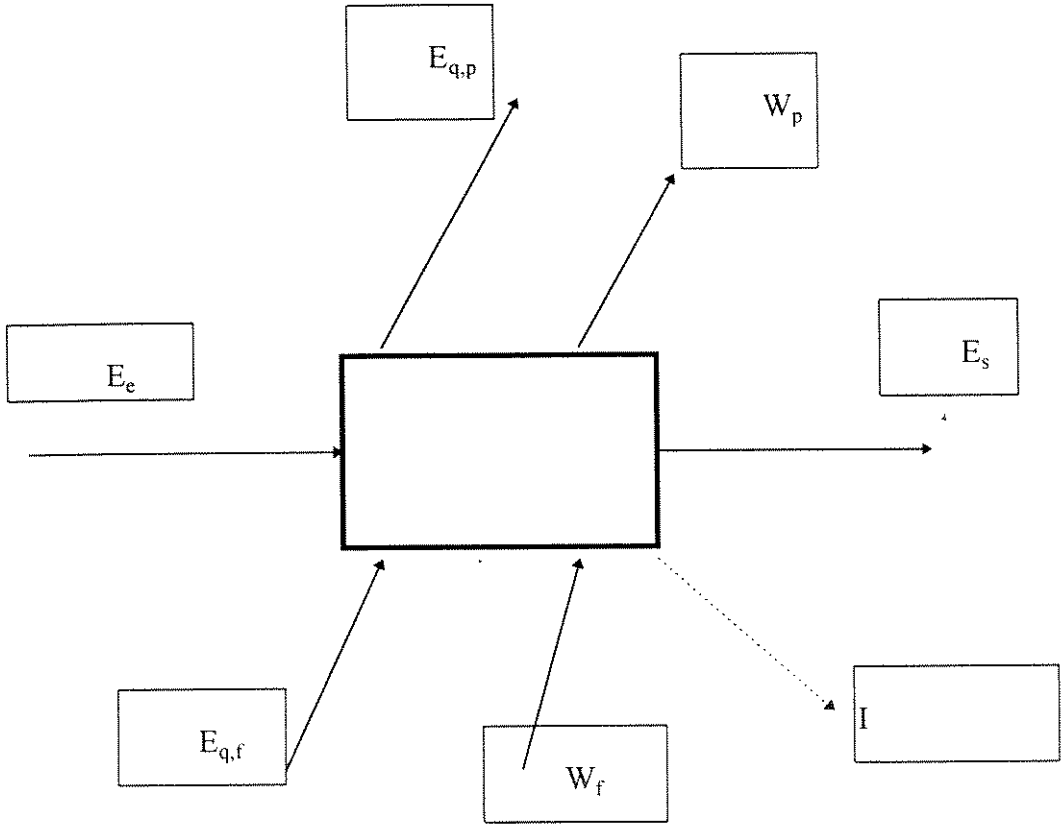

Fig. 3.1 - Fluxos de exergia, calor e trabalho em sistema aberto.

$$\dot{E}_{q,f} - \dot{E}_{q,p} - \dot{W}_p + \dot{W}_f = \dot{E}_s - \dot{E}_e + \dot{I} \qquad (3.2)$$

Em cima desta equação, há basicamente duas maneiras de se medir a eficiência em termos exergéticos de um processo (Szargut ,1988).

O Grau de Perfeição Termodinâmica, simbolizado por η, e a Eficiência Exergética ou Eficiência Racional, simbolizada por ψ . As duas têm vantagens e inconvenientes que serão detalhados a seguir.

3.5.1 - Grau de Perfeição Termodinâmica

O Grau de Perfeição Termodinâmica é definido por Szargut (1988) como a razão entre a exergia dos produtos utilizáveis do processo e a exergia que alimenta o processo ("feeding exergy"). Ou seja:

$$\eta = \frac{\text{Exergia Produzida}}{\text{Exergia que Alimenta o Processo}} \tag{3.3}$$

Essa maneira de medir a eficiência é conveniente em processos em que a exergia dos produtos é compatível com a exergia motora. Por exemplo, em plantas criogênicas de separação do ar, que é um processo de caráter dissipativo, onde a exergia dos produtos é sempre menor que a exergia motora do processo.

Em plantas onde, por exemplo, a diferença entre a exergia que sai e a que entra é pequena, mas a exergia que sai é muito grande, pode ocorrer que o valor de η seja muito próximo de 1, o que o torna de pouca utilidade prática. Isto ocorre em plantas de separação primária de petróleo. O peso da exergia química nos produtos é de tal maneira grande, que as variações na exergia física (temperatura e pressão) proporcionadas pela planta são insignificantes e fazem o grau de perfeição tender a 1.

Aplicando a equação (3.2) na definição de η, tem-se:

$$\eta = \frac{\dot{E}_{q,p} + \dot{W}_p + \dot{E}_s}{\dot{E}_{q,f} + \dot{W}_f + \dot{E}_e} \tag{3.4}$$

ou:

$$\eta = 1 - \frac{\dot{I}}{\dot{E}_{q,f} + \dot{W}_f + \dot{E}_e} \tag{3.5}$$

Se se toma a irreversibilidade $\dot{\mathbf{I}}$ como sendo a somatória das irreversibilidades geradas em cada ponto do processo e se define a "Deficiência Termodinâmica Local", δ_i, como a razão entre a irreversibilidade local e a somatória das exergias fornecidas, tem-se:

$$1 = \eta + \frac{\dot{I}_1 + \ldots + \dot{I}_i + \ldots + \dot{I}_n}{\dot{E}_{q,f} + \dot{W}_f + \dot{E}_e} = \eta + \delta_1 + \ldots + \delta_i + \ldots + \delta_n \tag{3.6}$$

Esta forma de equacionamento torna visível a influência de cada trecho do processo no cômputo da eficiência, permitindo inclusive a representação pictórica (Kotas, 1985) do rendimento da planta e de seus pontos específicos

3.5.2 - Eficiência Racional

A Eficiência Racional, simbolizada por ψ, é definida pela razão entre o efeito útil, ou líquido, da exergia e a exergia usada para realizá-la. Em processos onde não ocorrem reações químicas, ψ vai representar o ganho de exergia física no processo, frente à entrada de exergia para movê-lo.

Tem-se então a seguinte equação:

$$\psi = \frac{\textbf{Efeito Exergético Útil}}{\textbf{Exergia Motora}} = \frac{\mathbf{E_{sai} - E_{entra}}}{\mathbf{E_{motora}}} \tag{3.7}$$

Todavia, essa forma de se medir eficiência apresenta o inconveniente de limitar o sinal dos termos do numerador da equação. Não é impossível de se ter um processo onde a exergia das correntes que saem seja menor que a exergia das correntes que entram (a diferença sendo compensada pelas irreversibilidades). Ou seja, um processo em que se pretenda diminuir a exergia das correntes que entram, transformando-as em correntes de maior valor financeiro, por exemplo.

Neste caso a eficiência seria negativa, o que a tornaria "desprovida de significado físico", segundo Szargut (1988), e de pouca utilidade prática, como será visto no capítulo 5.

Em outro caso peculiar, um determinado fluxo que move o processo pode, ao mesmo tempo, fazer parte dos produtos úteis. Assim, esta exergia haveria de entrar no numerador e no denominador da equação. Nesta situação, Szargut (1988) afirma ser "impossível determinar a eficiência racional". Esta formulação também tem pouco significado prático, como veremos no capítulo 5.

Utilizando-se a equação (2), tem-se ψ da seguinte maneira:

$$\psi = \frac{\dot{E}_s - \dot{E}_e + \dot{W}_p + \dot{E}_{q,p}}{\sum \dot{E}_f} \tag{3.8}$$

ou:

$$\psi = 1 - \frac{\dot{I}}{\sum \dot{E}_f} \tag{3.9}$$

E, definindo γ como a "Deficiência Termodinâmica Local" semelhantemente ao caso η, tem-se:

$$1 = \psi + \frac{\dot{I}_1 + \ldots + \dot{I}_i + \ldots + \dot{I}_n}{\sum \dot{E}_f} = \psi + \gamma_1 + \ldots + \gamma_i + \ldots + \gamma_n \qquad \textbf{(3.10)}$$

Mais uma vez permitindo a visualização da importância de cada ponto no cômputo geral da eficiência.

Em capítulo posterior, a melhor combinação para se medir eficiência em plantas de processamento primário de petróleo, se ψ ou η, será analisada levando-se em conta as peculiaridades dessas plantas.

3.6 - Conclusão

A definição e conceituação de exergia, como ocorre para outras propriedades termodinâmicas, não é auto-explicativa e de compreensão evidente.

Não basta um conjunto de palavras ou símbolos matemáticos bem arranjados para garantir que o leitor entenda o conceito. Mesmo conceitos claros e de fácil definição podem estar sujeitos a dúvidas e diferentes interpretações.

O próprio conceito de energia interna, tão freqüentemente (mal) usado, é qualificada por Modell and Reid (1983) como a $\sqrt{-1}$ da termodinâmica.

Todavia, dada a freqüente utilização do conceito de exergia pela palavra energia, sua conceituação quase prescinde de definição, bastando ficar clara a troca de palavras. O conceito

é evidente: exergia é o trabalho possível de se executar (o que popularmente se entende como energia) como conseqüência de interações reversíveis com o ambiente.

Ressaltando-se algumas diferenças fundamentais entre exergia e energia, especialmente com relação à conservação (a exergia não é conservada em processos irreversíveis), à dependência com o ambiente (exergia depende do ambiente; energia, não), à não necessidade de massa no sistema (o vácuo, por estar em desequilíbrio com o ambiente, apresenta exergia, não apresentando energia por não ter massa) e ao fato de que sistemas com temperaturas menores que o ambiente apresentam exergia sempre positiva enquanto que a energia diminui com a temperatura, não importando sua distância da temperatura ambiente.

Fica a questão de se definir ambiente, o qual, sendo um sistema, tem suas propriedades variando no tempo e no espaço, principalmente se levarmos em conta as propriedades médias de todo o ambiente, ou seja o sistema fora do sistema em estudo, que pode englobar desde apenas a região imediatamente fora do sistema em estudo, até todo o universo.

Com as considerações práticas colocadas acima, isto é, semelhança das condições do ambiente padrão internacional com o ambiente dos casos presentemente estudados e a pouca influência do ambiente nos valores encontrados, a escolha de uma ambiente padrão, a 298K e 1atm, fica justificada para a maior parte dos problemas, porém há casos especiais em que o ambiente é muito diferente do padrão (Saara ou Ártico), ou em que pequenas variações ambientais influenciam muito os resultados (condicionamento de ar), onde o ambiente específico deve ser considerado.

Um sistema pode equilibrar-se de duas maneiras com o ambiente: apenas com a relação à pressão e temperatura, quando tem-se o equilíbrio restrito, e também com relação à composição e concentração de seus constituintes (sistema e ambiente), quando se tem o equilíbrio irrestrito ou *dead state*. O equilíbrio restrito determina a exergia física de um sistema; o equilíbrio irrestrito determina sua exergia total.

A análise exergética, ou método exergético, lida com dois conceitos fundamentais: o rendimento exergético (seja a Eficiência Racional ou Grau de Perfeição Termodinâmica) e a determinação da importância de cada parte do sistema no cômputo de seu rendimento.

As duas definições clássicas de eficiência exergética nem sempre satisfazem a necessidade de se ter um número representativo para avaliação de desempenho de processos. A deficiência termodinâmica local, por sua vez, sempre permite determinar a influência de cada parte do processo no cálculo geral, sendo útil mesmo que o valor de rendimento seja um número pouco representativo do desempenho do processo.

4- Cálculo da Exergia

4.1 - Relação da Exergia com o Ambiente

Conforme visto no capítulo anterior, a exergia é uma propriedade do sistema relacionada com o ambiente que o cerca, uma vez que depende do desequilíbrio entre o sistema e o ambiente.

O processo que será analisado (plantas off-shore) não é significativamente sensível às variações locais de propriedades; além disso, a pressão e temperatura do ambiente convencionado (Tn=298,15 K e Pn=101,325 kPa) são muito semelhantes àquelas do ambiente real médio do Brasil.

Assim, a metodologia que será utilizada, e por conseguinte seu ambiente de referência, aparece como solução bastante razoável para o cálculo da exergia nas situações que esta dissertação exige.

4.2 - O Método de Szargut para Cálculo da Exergia

Szargut delimitou seu método pelo uso e aplicação de 5 regras básicas, sendo 2 para sistemas fechados e 3 para sistemas abertos. As regras estão reproduzidas abaixo, juntamente com comentários e exemplos que esclarecem sua utilização no cálculo de exergias físicas e químicas. Para **sistemas fechados**, as duas regras são:

1. Se os processos em consideração apenas são apenas físicos, o nível de referência pode ser assumido separadamente para cada constituinte envolvido no processo. Por exemplo, se um processo cíclico fechado envolvendo ar úmido está sendo analisado, é suficiente adotar separadamente o nível de referência para H_2O e para ar seco, uma vez que a composição do ar seco permanece constante.

2. Se os processos em consideração são químicos, o nível de referência deve ser adotado separadamente para cada elemento químico tomando parte em reações químicas. Se um componente que faz parte do processo tem sua constituição química inalterada, o nível de referência pode ser adotado separadamente para este componente.

Esta 2ª regra exige que, para cada um dos elementos componentes do processo, haja um composto que contenha este elemento e exerça o papel de referência em reações químicas associadas ao elemento, ou seja, em reações onde apareça o elemento em análise. Assim, qualquer elemento ou substância que puder ser obtido através de alguma reação química com espécies de referência, terá sua exergia determinada.

No caso de **sistemas abertos**, estas substâncias de referência não podem ser escolhidas arbitrariamente, sendo convencionalmente adotadas como as substâncias mais comuns na atmosfera, no mar e no leito externo da crosta terrestre, na tentativa de contemplar todas as substâncias de interesse em processo termodinâmicos.

Assim, as três seguintes regras normatizam a escolha de um ambiente de referência para **sistemas abertos** são:

3. Como espécies de referência para o cálculo da exergia, os componentes comuns do ambiente devem ser adotados.

4. Os parâmetros médios dos componentes comuns adotados convencionalmente no ambiente, no local em consideração (isto é, a temperatura ambiental, a pressão parcial no ar, ou a concentração no mar ou no leito externo da crosta terrestre), devem ser tomados como o nível zero para cálculo da exergia.

5. Se o cálculo exato da exergia química de um componente é impossível devido a insuficiência de dados termodinâmicos exatos, o cálculo deve ser feito com os dados disponíveis e o resultado aceito como valor convencional normalizado da exergia química do elemento em consideração.

Szargut aponta as seguintes vantagens no uso deste método:

a) a consideração de que a exergia dos componentes comuns do ambiente tende a zero é lógica, uma vez que estes componentes não são capazes de interagir com o próprio ambiente de modo a produzir trabalho.

b) a medição da concentração dos componentes comuns no ambiente pode ser obtida com boa precisão.

c) o cálculo das perdas externas de exergia pode ser realizado facilmente, uma vez que a exergia dos efluentes não utilizados de um processo equivale à perda de exergia causada pela sua rejeição ao ambiente.

d) o método de avaliação das perdas externas de exergia é suficientemente exato para a análise termodinâmica de um processo.

4.3 - A Equação Generalizada da Exergia

A utilização das regras colocadas acima permite a obtenção de uma equação que contempla as parcelas física e química da exergia, que será chamada de Equação Generalizada da Exergia para um Volume de Controle em regime permanente. Sua dedução é apresentada no apêndice A, sendo assim representada:

$$e_f = h_1 - h_0 - T_0(s_1 - s_0) + \sum_{i=1}^{N}(\mu_i - \mu_{i,0})z_i \qquad \textbf{(4.1)}$$

A somatória representa a exergia química e os termos restantes representam a exergia física do sistema aberto em análise. Cada uma destas parcelas (química e física) tem sua maneira específica de ser calculada, que é detalhada a seguir.

4.4 - Cálculo da Exergia Física

O cálculo da exergia física depende da determinação da variação de entalpia e de entropia entre o estado original da mistura e o estado de equilíbrio restrito.

Uma vez que não é possível medir diretamente entalpia e entropia, faz-se necessário o uso de tabelas ou de equações que relacionem estas propriedades à temperatura e pressão, que são propriedades de medição direta.

O uso de tabelas é limitado àquelas substâncias cujos dados estão estabelecidos, geralmente substâncias puras, e àquelas faixas de pressão e temperatura de uso comum, acarretando dois problemas básicos: impossibilidade de determinação de dados para substâncias ou misturas não tabuladas e necessidade de interpolação para valores de pressão e temperatura não indicados nas tabelas.

As equações que relacionam pressão e temperatura com entalpia e entropia são as funções de partida, as quais são derivadas de equações de estado, que por sua vez relacionam propriedades termodinâmicas.

A aplicação de equações de estado e funções de partida para cálculo da exergia permitem determinar esta propriedade para quaisquer misturas que se apresentem, na faixa de temperaturas e pressões que se desejar, com acuidade relacionada a propriedades básicas dos componentes da mistura e ao conhecimento do comportamento interativo dos componentes.

Desenvolve-se a seguir algumas relações entre equações de estado e exergia.

4.4.1 - Equações de Estado

Qualquer relação entre propriedades termodinâmicas de um sistema em equilíbrio pode ser chamada de Equação de Estado (Edmister-Lee, 1984). Entretanto, quase todas são explícitas em pressão e representadas na forma P=f(T,V,N).

Uma vez que o Postulado I da Termodinâmica (Modell & Reid, 1983) afirma que bastam duas propriedades termodinâmicas e as massas das espécies químicas presentes no sistema para caracterizá-lo, as Equações de Estado têm sempre uma propriedade dependente de outras duas, mais as massas envolvidas.

Certamente a equação mais conhecida dessas é a que representa a Lei do Gás Ideal:

$$\mathbf{P.V = N.R.T} \qquad \textbf{(4.2)}$$

Para as variações de entalpia e entropia de um gás ideal, supondo c_p constante, tem-se:

$$h-h_0 = c_p.\Delta T \qquad \textbf{(4.3)}$$

e

$$s - s_0 = c_p.\ln(T/To) - R.\ln(P/Po) \quad \textbf{(4.4)}$$

Para a exergia química, teríamos:

$$e_{ch} = \mu - \mu_0 = RT \ln (p_o/p) \quad \textbf{(4.5)}$$

Essas equações têm sua validade restrita a gases em pressões baixas e temperaturas altas, isto é, para o modelo de gases ideais. A evolução científica e tecnológica tem feito progressos na formulação de Equações de Estado que caracterizam cada vez melhor os fluidos em condições reais de trabalho. Ou seja, equações que valem não apenas na fase gasosa, mas também na fase líquida e para uma faixa cada vez maior de temperaturas e pressões.

No caso de hidrocarbonetos e suas misturas, tem havido três caminhos distintos de evolução das Equações de Estado (Edmister-Lee, 1984):

1 - Van der Waals → Redlich-Kwong → Wilson → Soave → Peng-Robinson

2 - Beattie-Bridgeman → Benedict-Webb-Rubin → Starling → Starling-Han

3 - Thiele → Carnahan-Starling → Beret-Prausnitz → Donahue-Prausnitz

Os dois primeiros caminhos são basicamente empíricos (à exceção de Van der Waals, que tem base teórica na Lei dos Estados Correspondentes e na Teoria Cinética dos Gases) e tiveram aplicação imediata em problemas industriais. Particularmente no caso de hidrocarbonetos, o enfoque empírico tem trazido resultados substancialmente melhores que o enfoque teórico, representado pelo terceiro caminho, ainda que este apresente potencial para aplicações futuras em sistemas não-convencionais (Edmister-Lee, 1984).

Equações de Estado são geralmente desenvolvidas para substâncias puras e então estendidas para misturas mediante o uso de regras de combinação entre os parâmetros das substâncias puras que compõem as misturas.

As equações desenvolvidas até o momento são freqüentemente complexas, configurando um dilema em relação a acuidade que se quer obter, uma vez que a simplicidade é característica desejável nestas equações, a despeito da rapidez e capacidade dos computadores disponíveis. Todavia, ainda não foi desenvolvida uma equação simples que represente fluidos reais nas fases líquida e gasosa com precisão sempre crescente —onde equação simples significa aquela que depende de apenas dois ou três parâmetros de ajuste (Edmister-Lee, 1984).

Uma equação relativamente simples, que tem mostrado resultados satisfatórios em cálculos de equilíbrio de fase é a equação de Peng-Robinson, que, juntamente com Soave, é uma modificação da Equação de Redlich-Kwong, sendo que Peng-Robinson apresenta ainda melhores resultados na predição de volumes molares na fase líquida.

A indústria de tecnologia de petróleo, tanto em nível internacional (Katz-Firoozabadi, 1978),(Yarborough, 1978), (Heidemann-Khalil, 1980), quanto em nacional (Silva, 1991) tem freqüentemente feito uso de Peng-Robinson ou Soave em problemas que necessitem de Equações de Estado, sendo que Heidemann-Khalil (1980), em trabalho de cálculo de ponto crítico usando Soave, reconhecem a melhor acurácia de Peng-Robinson, indicando que esta equação, mesmo sendo simples, apresenta resultados satisfatórios no tratamento de hidrocarbonetos, misturas de hidrocarbonetos e misturas de hidrocarbonetos e outros componentes.

Como Peng-Robinson apresenta resultados de qualidade aceitável e é de operação simples, esta será a equação usada onde for necessária a determinação de estado termodinâmicos não tabelados, como ocorre com a maior parte das misturas de substâncias.

4.4.2 - A Equação de Peng-Robinson

Uma vez feita a escolha por esta equação dentre disponíveis, torna-se necessário detalhá-la e mostrar as relações de entalpia e entropia (propriedades de medição indireta) com temperatura e pressão (propriedades de medição direta) através das respectivas funções de partida.

A Equação de Peng-Robinson para uma mistura de fluidos é assim definida:

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m}{v(v + b_m) + b_m(v - b_m)} \tag{4.6}$$

com:

$$\begin{aligned}
a_m &= \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - \kappa_{ij}) \\
b_m &= \sum_i^N x_i b_i \\
a_i &= 0{,}457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \alpha_i \\
\alpha_i &= [1 + m_i (1 - T_{ri}^{0,5})]^2 \\
m_i &= 0{,}37646 + 1{,}54226\omega_i - 0{,}26992\omega_i^2 \\
b_i &= 0{,}077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Os únicos termos que dependem de experimentos para cada mistura em particular são os coeficientes de interação binária, κ_{ij}. Os outros termos são parâmetros extensamente tabulados na literatura termodinâmica para praticamente todas as substâncias, particularmente para os hidrocarbonetos e para as substâncias que costumam aparecer na natureza em conjunto com aqueles.

A partir desta equação pode-se determinar a variação da entalpia e da entropia entre os estados em que se analisa a exergia e o estado ambiental, dadas as diferenças de temperatura e pressão entre estes estados, a partir das denominadas **funções de partida**.

Em Edmister-Lee (1984), Modell-Reid (1983) e Reid-Prausnitz-Poling (1987) as funções de partida estão apresentadas sempre com referência a um estado hipotético onde a substância em questão comporta-se como gás ideal, situação em que a variação de entalpia e entropia é obtida usando a formulação de gás ideal. As propriedades deste estado estarão representadas com o sobrescrito * (asterisco). As propriedades do estado ambiental estarão referenciadas pelo índice 0. Assim, tem-se para variação de entalpia e entropia entre o estado em análise e o estado ambiental:

$$h_1 - h_0 = (h_1 - h_1^*) - (h_0 - h_0^*) + \int_{T_0}^{T_1} c_p^* dT \qquad \textbf{(4.8)}$$

$$s_1 - s_0 = (s_1 - s_1^*) - (s_0 - s_0^*) + \int_{T_0}^{T_1} \frac{c_p^*}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_0} \qquad \textbf{(4.9)}$$

E as funções de partida para entalpia e entropia —i.e., os termos entre parêntesis nas equações acima—estão desenvolvidas, por exemplo, em Modell and Reid (1983).

Para a função de partida da entalpia, utilizando a equação de Peng-Robinson, tem-se:

$$h - h^* = \frac{1}{\sqrt{8}b_m} \ln \frac{v + b_m(1-\sqrt{2})}{v + b_m(1+\sqrt{2})} \left\{ a_m - T\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_v \right\} + Pv - RT \qquad \textbf{(4.10)}$$

Para a entropia, tem-se:

$$s - s^* = -R \ln\left(\frac{v^*}{v - b_m}\right) - \frac{1}{\sqrt{8}b_m} \ln \frac{v + b_m(1-\sqrt{2})}{v + b_m(1+\sqrt{2})} \left\{ a_m - T\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_v \right\} \qquad \textbf{(4.11)}$$

É importante descrever a maneira com que se deve calcular a exergia física de uma mistura. Em seu estado inicial, a mistura pode estar em ELV (Equilíbrio-Líquido-Vapor) e deve-se calcular a exergia para cada uma das fases. Cada uma das fases deve também ser "transportada" ao estado ambiente e então "transportada" ao estado de gás ideal. No estado ambiental, entretanto, cada uma das fases iniciais pode transformar-se em outras duas fases (pode haver ELV novamente), devido às mudanças de propriedades termodinâmicas.

Assim, dado um sistema e sua condição termodinâmica, deve-se determinar suas frações vapor e líquido e respectivas composições e calcular as respectivas funções de partida. Então determinar a situação no estado ambiental para cada uma das fases iniciais. As fases encontradas no estado ambiental sofrerão o mesmo processo, tendo suas funções de partida calculadas para cada uma das "sub-fases".

O esquema da figura abaixo, onde foi considerada apenas a variação de entalpia entre o estado inicial (i), o estado ambiental (0) e o estado de gás ideal (*), "traduz" o raciocínio:

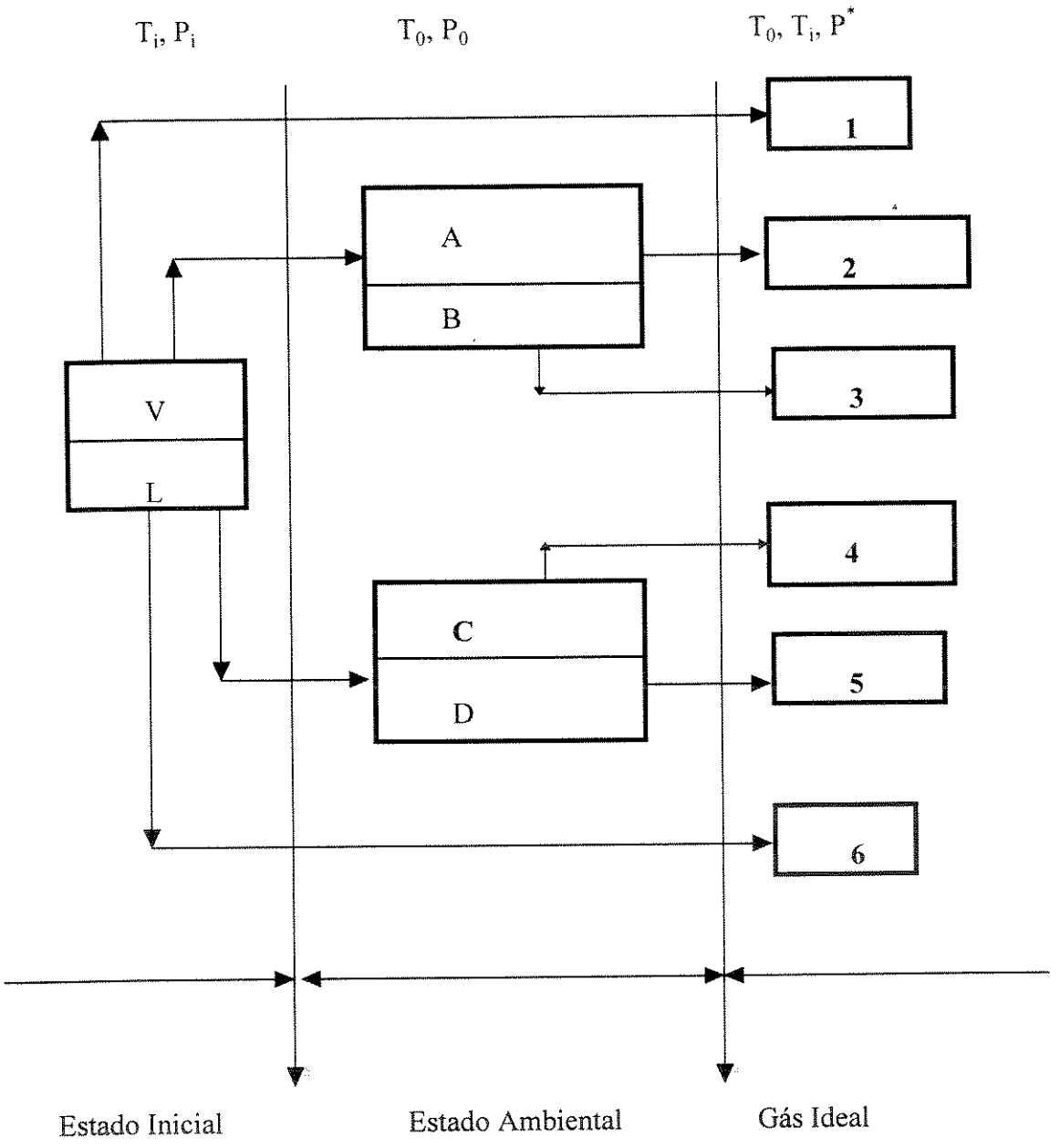

Fig. 4.1 - Esquema para cálculo de exergia em ELV.

Pode-se ver da figura que a diferença de entalpia entre o estado inicial "L-V" e o estado ambiental "A-B-C-D", vale:

$$H_{LV} - H_{ABCD} = H_L + H_V - (H_A + H_B + H_C + H_D) = H_L - (H_A + H_B) + H_V - (H_C + H_D) \quad \textbf{(4.12)}$$

Para a fração líquida (L), vem:

$$H_L - \{H_A + H_B\} = (H_L - H_1) - (H_A - H_2) - (H_B - H_3) + [H_1 - (H_2 + H_3)] \quad \textbf{(4.13)}$$

Onde, nesta última equação, os termos entre parêntesis são as Funções de Partida e o termo entre colchetes representa variações de entalpia para gás ideal.

Para a fração vapor (V), a equação fica:

$$H_V - \{H_C + H_D\} = (H_V - H_6) - (H_D - H_5) - (H_C - H_4) + [H_6 - (H_5 + H_4)] \quad \textbf{(4.14)}$$

O raciocínio é análogo para a entropia, resultando em:

$$S_L - \{S_A + S_B\} = (S_L - S_1) - (S_A - S_2) - (S_B - S_3) + [S_1 - (S_2 + S_3)] \quad \textbf{(4.15)}$$

$$S_L - \{S_A + S_B\} = (S_L - S_1) - (S_A - S_2) - (S_B - S_3) + [S_1 - (S_2 + S_3)] \quad \textbf{(4.16)}$$

Para calcular variações de entalpia e entropia para gás ideal podem ser observadas as equações 4.3 e 4.4 acima.

Como se pôde verificar, o cálculo da exergia para misturas de muitos componentes é complexo mesmo que se considere que a equação de estado a ser utilizada modele perfeitamente o comportamento do fluido. A própria compreensão de como encaminhar os cálculos demanda um conhecimento não-elementar de termodinâmica.

A utilização de simuladores torna esse trabalho bastante mais simples, porém nem sempre simuladores rápidos e confiáveis estão disponíveis para esse tipo de estudo. Por outro lado, a construção de simuladores "caseiros" pode também revelar-se improdutiva, na medida em que misturas multicomponentes exigem um estudo direcionado e dedicado, compatível com uma dissertação de mestrado por si só, dado seu tamanho e complexidade.

4.5 - Cálculo da Exergia Química

O cálculo da exergia química conforme a Equação Generalizada da Exergia, apresentada acima, é complexo devido à dificuldade de se determinar o potencial químico de todas as substâncias presentes no ambiente.

As regras apresentadas por (Szargut, 1988) e transcritas no Capítulo 4 permitiram a construção de tabelas de exergia química para muitas substâncias, conforme já comentado. Substâncias que sejam do interesse da dissertação e que não constem das tabelas terão sua exergia determinada pela Teoria da Contribuição de Grupos (Shieh & Fan, 1983 e Szargut, 1988) ou correlação com propriedades moleculares. O Apêndice B apresenta uma tabela das exergias químicas das substâncias de interesse, mostrando a maneira pela qual aquelas fora das tabelas foram determinadas.

A exergia química de misturas pode ser calculada como outra propriedade qualquer de uma mistura de substâncias.

Para fase líquida:

$$e_{ch} = \sum_{i=1}^{N} x_i e_{ch,i} + RT_0 \sum_{i=1}^{N} x_i \ln a_i \qquad \textbf{(4.17)}$$

E para fase vapor:

$$e_{ch} = \sum_{i=1}^{N} y_i e_{ch,i} + RT_0 \sum_{i=1}^{N} y_i \ln a_i \qquad \textbf{(4.18)}$$

Os termos $\mathbf{a_i}$ indicam a atividade dos componentes na mistura.

A precisão dos resultados é função da acuidade com se determinam os $\mathbf{a_i}$, os quais são as próprias frações molares para soluções ideais.

Deve-se notar que, para o caso de separação de misturas, como ocorre em plantas de separação primária de petróleo, mesmo que não haja reação química, a exergia química dos efluentes é diferente da exergia química dos influentes, ainda que esta diferença seja pequena.

Com efeito, se a mistura for trazida para a condição ambiental em três estágios de pressão (situação mais freqüente), ou apenas um estágio, a diferença nas composições finais das frações líquidas e gasosas será muito pequena entre um ou outro método de separação.

5 - Rendimento Exergético em Plantas de Separação Primária

5.1 - Descrição de Plantas de Separação Primária

Um planta off-shore pode ser descrita como um sistema aberto cuja entrada é uma mistura de petróleo bruto, água do mar, areia etc., cuja saída (produtos) são correntes de gás natural e de petróleo puro e cuja força motriz é gerada pela queima de parte do gás produzido.

A mistura que chega dos poços é geralmente bifásica (líquido + vapor), de modo que seu transporte para o continente não pode ser feito com equipamentos comuns. É preciso que se separe o gás do líquido, e se pressurize ambos —o gás por compressores e o líquido por bombas, para então transportá-los por tubulações específicas. As distâncias entre planta e continente atingem centenas de quilômetros, implicando em grandes perdas de carga e exigindo bombas e compressores de grande porte.

Há também uma parcela do gás produzido que é utilizado para injeção em poços, de modo a aumentar a pressão no reservatório e proporcionar maior produção de petróleo. Essa parcela de gás vai para o(s) reservatório(s) e pode ou não retornar para a plataforma misturada à produção.

Para que se efetue a separação dos componentes indesejáveis, é necessário o uso de decantadores, vasos de separação (flasheamento), filtros, torres de lavagem e mais uma série de equipamentos, instrumentos, válvulas e acessórios para controle de todo o processo, incluindo mão-de-obra para monitoração de todas as operações. Isso implica, naturalmente, na necessidade de energia, ou melhor, exergia, para sustentar o funcionamento da planta.

Essa exergia tem como fonte básica uma parcela do gás separado, que é queimado em turbinas a gás na própria planta, sendo o trabalho produzido utilizado para mover geradores elétricos que vão sustentar a operação da unidade.

5.2 - Rendimento Exergético em Plantas Off-Shore

A análise exergética de um sistema leva em conta a exergia dos efluentes, a exergia dos influentes, a exergia motriz do processo e as irreversibilidades. A correta utilização dos valores encontrados como termos das equações envolvidas exigem definições precisas.

Para plantas off-shore, o que se objetiva é a produção de óleo e gás, na maior quantidade possível, com a mínima entrega possível de exergia ao sistema, ou seja, com a menor geração de irreversibilidades.

O rendimento de uma planta off-shore deve ser um número que atenda aos seguintes requisitos:

A) deve estar entre zero e um (ou zero e 100%), de modo que seja possível comparar seu valor com o de outras plantas off-shore ou com processos de outro tipo e natureza;

B) deve crescer monotonicamente com a diminuição da geração de entropia (ou seja, com a diminuição do termo de irreversibilidades), de modo que ao se diminuir as irreversibilidades se aumente o rendimento e vice-versa;

Para um observador externo à planta, que só enxerga as correntes de entrada e saída, uma planta off-shore pode ser assim representada, em termos de fluxos exergéticos:

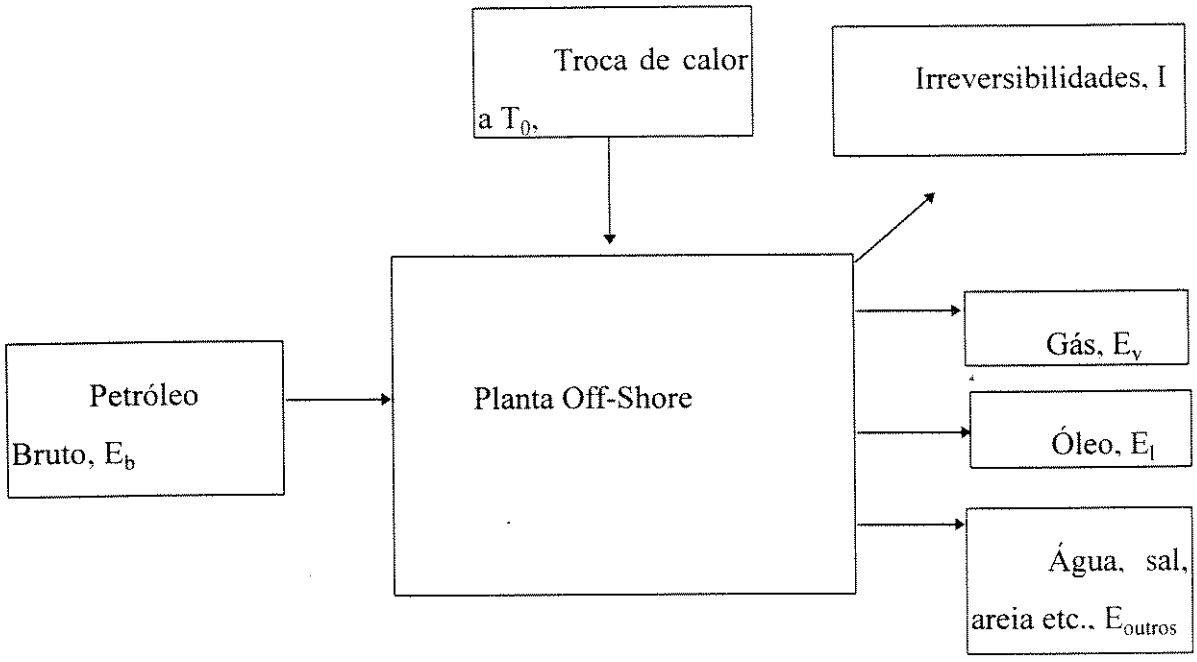

Fig. 5.1 - Fluxos exergéticos completos em planta off-shore

A parcela de gás de injeção não está sendo mostrada, uma vez que pode ser considerada parte do gás produzido. O mesmo valendo para o gás injetado que retorna juntamente com o petróleo bruto. Essas duas parcelas não interferem na avaliação da eficiência da planta, do ponto de vista de um observador externo ao sistema.

Algumas considerações podem simplificar a figura acima.

Em plantas off-shore, a troca de calor que ocorre na fronteira do sistema, dá-se com o ambiente, seja com o mar, seja com o ar. Essas trocas ocorrem com o propósito de resfriar máquinas e equipamentos internos, não trazendo nenhum benefício direto à exergia dos produtos. A exergia relativa à troca de calor, na realidade, perde-se para o ambiente e pode ser agregada ao termo de irreversibilidades.

Os efluentes do processo, como areia, sal e outros contaminantes do petróleo, que são retirados dos fluxos de produtos, como de resto é a função da planta, também em nada colaboram com os produtos e podem ser agregados ao termo de irreversibilidades. A figura torna-se então:

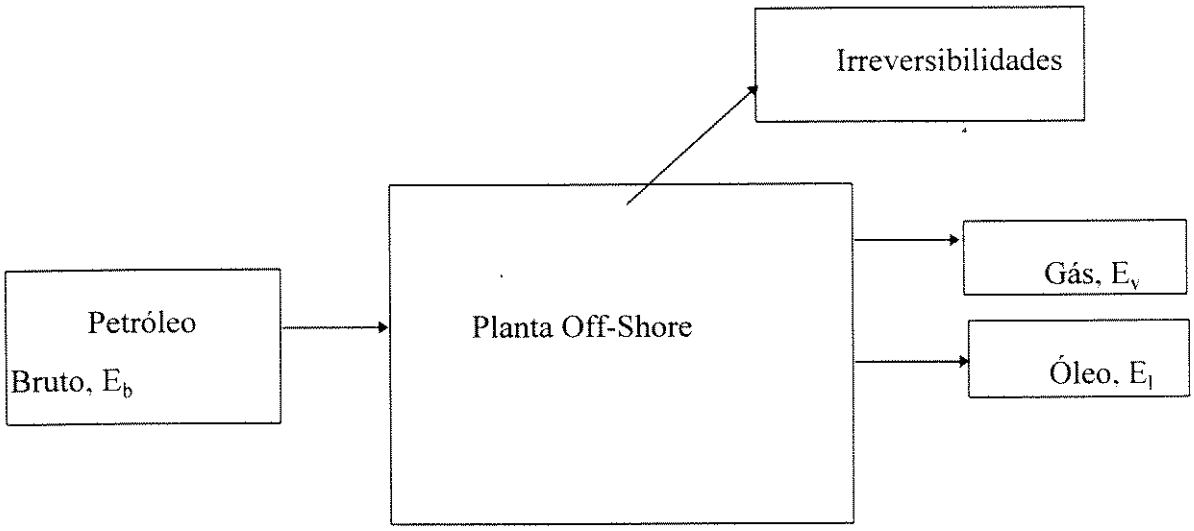

Fig. 5.2 - Fluxos exergéticos em plantas off-shore.

Tendo em conta que os sinais são coerentes com os sentidos mostrados na figura (exergia que sai é positiva, exergia que entra é negativa), o balanço de exergia fica:

$$E_b = E_v + E_l + I \qquad \textbf{(5.1)}$$

Utilizando o Grau de Perfeição Termodinâmica, tem-se:

$$\eta = (E_v + E_l) / E_b \qquad (5.2)$$

Este número, representado por η, varia de 0, quando o termo **I** for máximo (isto é, $I=E_b$), até 1, ou 100%, quando **I** for zero (isto é, $E_v+E_l=E_b$).

A eficiência racional, representada por ψ, varia de -1, ou -100%, quando **I** for máximo (isto é, $I=E_b$), até 0, quando **I** for zero. Ou seja, ψ cresce monotonicamente com o decréscimo de **I**, atendendo ao requisito "B" acima, porém apresenta valores sempre negativos, sendo equivalente à diferença $[\eta-1]$, não cumprindo o requisito "A".

Assim, o uso da eficiência racional não é recomendável nem interessante para análises e comparações.

Para a utilização do Grau de Perfeição Termodinâmica restam ainda alguns problemas.

Os compostos de petróleo, tanto brutos quanto separados, apresentam alta exergia química (cujos valores são razoavelmente próximos do poder calorífico inferior da substância). Uma vez que em processos de separação primária não ocorrem reações químicas, a exergia química não sofre modificações significativas, permanecendo esta com alto valor tanto no petróleo bruto como nos produtos separados. Se se considerar a parcela de exergia química na equação acima, os valores para η obtidos serão sempre muito próximos de 1, impedindo que se possa avaliar corretamente a eficiência das plantas.

Como as exergias químicas tendem a anular-se, poder-se-ia considerar apenas os termos de exergias físicas na equação de balanço de exergias ou de rendimento.

Nesse caso aparece um outro problema. Pode ocorrer que a exergia física dos efluentes seja maior que aquela dos influentes. Ou seja, mesmo que a exergia dos influentes seja suficiente para proporcionar a separação, uma vez que esta se dá pela expansão dos fluidos através de válvulas operando isoentalpicamente, os fluidos após separados serão processados para transporte até o continente. Esse processamento pode implicar em um tal aumento de exergia, que esta fique maior nos produtos do que na corrente de petróleo bruto.

O que ocorre é que uma parte do produto na fase gasosa é enviado para a turbina a gás da planta de modo a mover o processo. Essa parte do produto possui pouca exergia física pois a vazão é pequena, porém possui alta exergia total, pois a exergia química, somada a sua exergia física, é grande. Grande o suficiente para mover todo o processo da planta, através da turbina.

Com efeito, este processamento é um dos objetivos principais das plantas de separação. Como a exergia dos produtos pode ficar maior que daquela da corrente de entrada, pode ocorrer que $\eta>1$, considerando apenas as interações físicas. Assim, não se atende ao requisito "A", apresentado acima.

Assim, deve-se considerar a exergias químicas no processo para se avaliar o rendimento tendo em conta a exergia do gás utilizado para mover a planta. Porém, não se deve considerar a exergia química para que não se mascare o rendimento da planta com valores de η próximos de 1.

Para resolver este dilema, propõe-se a separação da planta em dois sistemas abertos diferentes.

O primeiro representado pela planta de separação. Esse sistema teria como entrada o petróleo bruto e como saída as correntes de gás e líquido separadas.

Além destas correntes, haveria também a entrada de exergia através do eixo da turbina, que por sua vez, faz parte do segundo sistema.

O segundo sistema teria como entrada a parcela de gás (e sua respectiva exergia total) que vem do primeiro sistema e como saída a exergia fornecida pelo eixo da turbina motora do processo.

Esse segundo sistema não precisa ter sua eficiência avaliada, posto que este não é o propósito deste trabalho e que análises deste tipo de equipamento podem ser encontradas em textos de termodinâmica (Kotas, 1985).

Um esquema dos sistemas ficaria então assim:

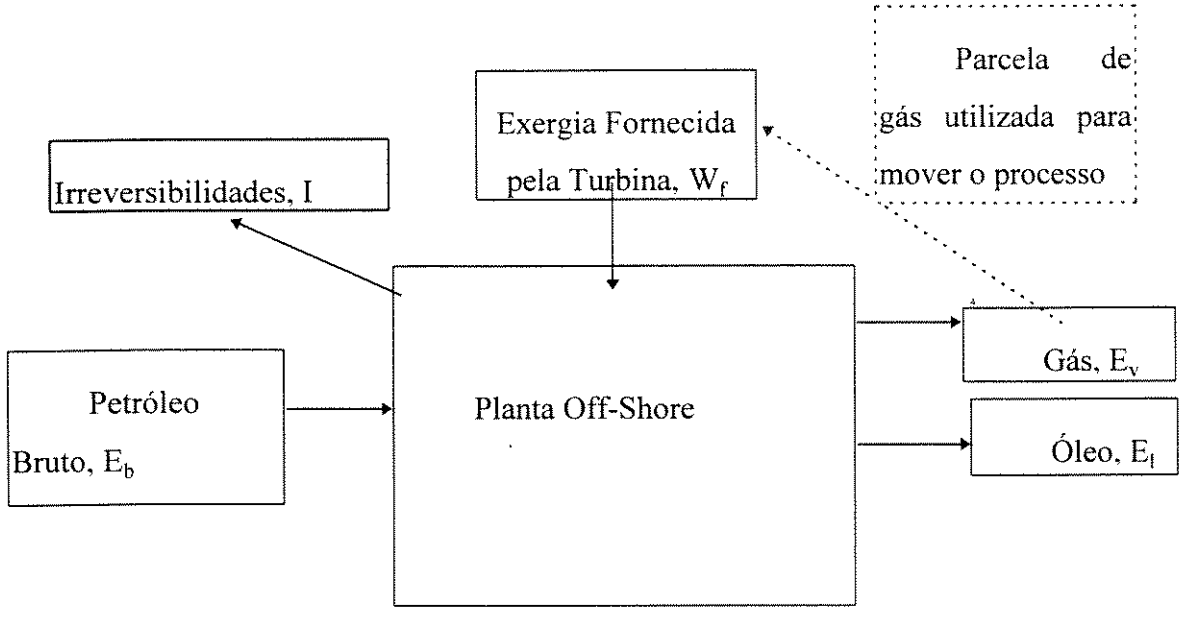

Fig. 5.3 - Esquema dos sistemas abertos para plantas off-shore.

Conforme mostrado, a parcela do gás que será utilizada para mover a turbina vem do gás já produzido, ainda que isto não corresponda à realidade operacional —essa parcela é, de fato, retirada antes que o produto saia da planta. Porém, para efeito de nossos cálculos, vamos considerar que a transferência ocorre da maneira mostrada, pois isso não afeta a comparação de plantas off-shore com aquelas on-shore, caso em que a exergia motriz poderia vir, por exemplo, da rede elétrica.

Na análise de um caso real, ocorreria que o gás produzido teria sua vazão diminuída da quantidade necessária para mover a turbina —i.e., o processo.

O balanço exergético do sistema apresentado fica:

$$E_{b,ph} + W = E_{v,ph} + E_{l,ph} + I \qquad (5.3)$$

A utilização da eficiência racional não atende aos requisitos acima, pois sua formulação matemática fica assim:

$$\psi = [(E_v+E_l) - E_b] / W = 1 - I/W \qquad \textbf{(5.4)}$$

O valor de ψ irá variar de $[-E_b/W]$, quando **I** for o maior valor possível, isto é, $[E_b+W]$, até 100% quando **I** for o mínimo possível, isto é, 0. A eficiência racional, ψ, vai valer zero quando **I=W**.

A equação 3.6 aplica-se de modo que tem-se:

$$1 = \eta + \delta_1 + ... + \delta_i + ... + \delta_n \qquad \textbf{(3.6)}$$

Onde cada δ_i vale, já considerando que o termo das irreversibilidades agrupa a exergia devida à transferência de calor e que nenhum processo da planta off-shore entrega trabalho de eixo para fora do sistema:

$$\delta_i = \frac{W_{f,i} + E_{e,i} - E_{s,i}}{E_b + W} \qquad \textbf{(5.6)}$$

Estas três últimas equações formam a base da análise exergética em plantas off-shore. Através delas pode-se determinar a eficiência das plantas e a influência de cada parte no cômputo da eficiência.

No capítulo seguinte, estas equações serão utilizadas para análise de alguns casos.

5.3 - Valor Exergético de Produtos: um caminho para o cálculo de custos de produção

Uma das possibilidades que a exergia traz é calcular o custo individual dos diversos produtos de uma planta que produz mais de um deles.

Com efeito, quando se tem uma planta que produz mais de um produto, porém com a mesma fonte de exergia para a produção de todos, a divisão do custo da exergia movedora do processo entre os produtos não é evidente. No caso da produção de óleo e gás off-shore, a exergia vem unicamente das turbinas, sendo que os produtos carregam cada um uma determinada parcela de exergia, que somada a exergia perdida pelas irreversibilidades, resulta no total de exergia entregue ao processo.

Se se considerar a propriedade energia interna, ou entapia no caso de sistemas abertos, para se ponderar quanto cada produto carrega do custo admitido na planta, incorre-se no erro de comparar valores de diferentes categorias. Enquanto a "energia" entregue ao processo pode ser transformada em trabalho mecânico numa relação de 1 para 1, a entalpia dos produtos não tem a mesma capacidade, devendo ser verificado quanto desta entalpia pode ser de fato transformada em trabalho mecânico. Então pode-se comparar valores com a mesma característica: capacidade de realização de trabalho mecânico. Ou seja, comparar exergias com exergias.

Um exemplo bastante elucidativo é o que ocorre em plantas de separação de ar. A matéria-prima é o ar, cuja exergia vale zero, e cuja entalpia pode valer também zero se se considerar o ambiente como sendo a referência. Supondo que os produtos sejam nitrogênio e oxigênio, em condição de gás ideal, à pressão atmosférica e numa temperatura tal que cada uma das entalpias seja igual a zero, tira-se duas conclusões importantes e equivocadas: a) pode-se separar ar a custo zero, tanto em termos termodinâmicos quanto em termos econômicos, já que os produtos não carregam entalpia; b) se as temperaturas fossem menores, poder-se-ia concluir que é possível separar ar e ainda conseguir um ganho de energia, pois as entalpias de saída seriam menores que as de entrada.

O erro do raciocínio está em comparar o trabalho mecânico necessário para mover o processo com a entalpia que os produtos carregam. Estes dois conceitos se enquadram em categorias diferentes: a entalpia carregada não significa o trabalho possível de ser produzido a partir da corrente, nem tampouco significa o trabalho necessário para que a corrente atinja o estado em que se encontra.

Utilizando-se a propriedade exergia, todavia, a comparação será feita entre conceitos da mesma categoria. A figura abaixo servirá de exemplo para o estudo.

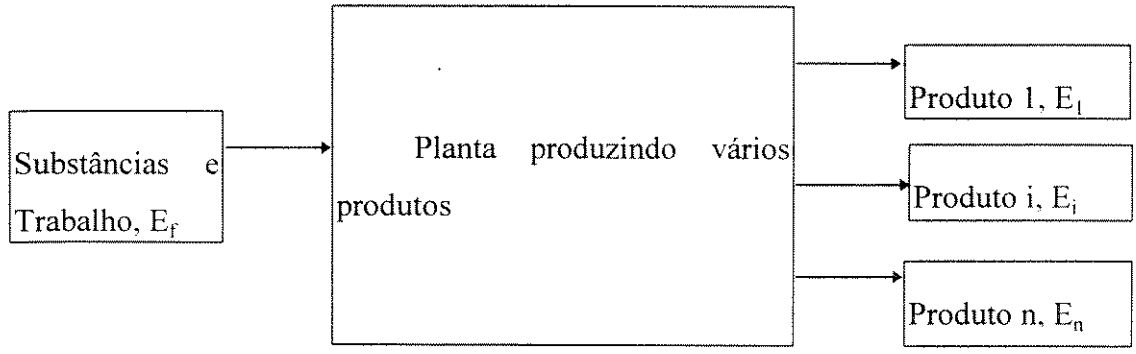

Fig. 5.4 - Planta com vários produtos

Para saber qual o custo de cada produto, assume-se que o total dos produtos deve custar tanto quanto custa a exergia movedora do processo. Ou seja, a soma dos custos dos produtos deve ser igual ao custo das exergias que entram, quer sejam trabalho mecânico simplesmente, quer sejam exergias devidas a correntes que entram no sistema.

$$\Sigma C_i = C_M \qquad (5.7)$$

O custo dos produtos é proporcional ao peso de sua exergia na soma da exergia total produzida, assim, definimos um "fator de custo", fc_i:

$$fc_i = E_i / E_P \quad (5.8)$$

Onde E_p é a somatória da exergia de todos os produtos. O custo de cada produto será então o produto de fc_i pelo custo total:

$$C_i = fc_i \cdot C_M \quad (5.9)$$

Como a soma dos fc_i é igual a 1, a soma dos C_i será igual ao custo total da exergia que move o processo. Ou seja:

$$\Sigma fc_i = (E_1 + ...+ E_i + ...+ E_n) / E_P = 1 \quad (5.10)$$

$$\Sigma C_i = C_M \cdot \Sigma fc_i = C_M \quad (5.11)$$

E assim, todos os produtos têm seu custo determinado, utilizando-se um critério que compara valores de mesma categoria. Estes valores têm uso limitado no campo puramente termodinâmico, porém são extremamente úteis no campo da engenharia e da economia, pois podem determinar a que preços os produtos devem ser comercializados para obter-se as margens de lucros requeridas, ou, no caminho inverso, qual o lucro proporcionado por um produto, tendo-se em conta que se sabe o seu custo de produção de uma maneira baseada em conceitos exatos, que permite a atualização dos custos em função dos diferentes pontos de operação de cada momento.

O custo para produzir não é devido exclusivamente à exergia. Existem também os custos de mão-de-obra, manutenção, impostos etc., o valor C_M pode ser adicionado destes sem maiores problemas, podendo ter-se o custo dos produtos de maneira ainda mais extensa (El-Sayed et al, 1983; Gaggioli et al, 1980; Spakovski et al, 1990).

5.4 - Conclusão

Dada uma planta de separação primária, pode-se obter com as equações acima o seu rendimento exergético, desde que se tenha acesso aos dados relativos a vazões e composições de entrada de óleo bruto e saída de produtos separados (óleo e gás), bem como acesso ao trabalho de eixo fornecido pela turbina que move o processo e a vazão de gás que a alimenta.

A partir de seu rendimento exergético, pode-se comparar o resultado com a mesma planta em períodos diferentes ou com outras plantas semelhantes.

Desta comparação, pode-se avaliar se a planta deve ou não ser sujeita a uma análise mais complexa e profunda, onde através da verificação das irreversibilidades locais, pode-se saber onde agir para melhorar a eficiência do processo.

Através do rendimento pode-se avaliar também se um determinado projeto é mais ou menos eficiente que outro, a partir de dados de simuladores de processo e então proceder a modificações de fluxograma norteadas por um critério rigoroso e exato como a geração de entropia. Futuros simuladores poderão estar sujeitos à exergia de modo a procurar, por si mesmos, o melhor processo, dado um óleo bruto e o resultado pretendido.

Além disso, a exergia permite determinar o custo dos produtos individualmente, de modo a se proceder uma análise de caráter econômico sobre as plantas, podendo-se priorizar manutenções, determinar e/ou reavaliar preço de produtos e realizar a "reengenharia" de todos os processos da planta, inclusive aqueles não exclusivamente termodinâmicos, como custos de investimentos, operacionais, de manutenção etc.

6 - Análise de Casos

A palavra método vem do grego *méthodos*, que significa 'caminho para se chegar a um fim', ainda que esse caminho não tenha sido fixado previamente de modo deliberado ou refletido. Essa dissertação propõe uma maneira de se avaliar um processo e apresenta algumas ferramentas que permitem enfoque mais preciso sobre as partes da planta com mais potencial de colaborar para melhorar sua eficiência (e.g., deficiências termodinâmicas locais).

O método proposto nesta dissertação, assim como qualquer outro, tem de atender a duas características básicas para ser funcional.

Uma, de caráter *a priori*, é a não-violação de nenhum princípio já estabelecido e aceito como válido, tais como leis da termodinâmica, regras de matemática e/ou afirmações de outras ciências.

A outra, de caráter *a posteriori*, é que a utilização prática de seus resultados traga de fato melhorias à eficiência do processo em estudo.

Observando-se o desenvolvimento teórico que gerou o método apresentado, pode ser verificado se houve ou não alguma afirmação que viole a termodinâmica, a matemática ou algum outro conjunto de afirmações tidas como válidas. Em outras palavras, a leitura do texto pode determinar se há ou não alguma falha conceitual no método. O valor conceitual e teórico do método pode ser julgado *a priori*.

No caso *a posteriori*, torna-se necessário aplicar os resultados em casos práticos um número suficiente de vezes. Esse número é desconhecido até que seja atingido, quando então os usuários do método poderão utilizá-lo com segurança de que os resultados e a aplicação prática produzem efeitos positivos sobre o caso em estudo.

A aplicação prática em um número suficiente de casos está além da proposta desta dissertação —todavia, uma vez demonstrada a condição *a priori*, esse seria o passo seguinte para a completa validação do método.

O que podemos pretender limita-se a simular casos, avaliar sua eficiência, compará-los e analisar seu potencial de aumento de performance, sempre à luz do método apresentado.

Os resultados obtidos a partir deste estudo servirão para verificar a validade teórica do método, posto que não poderão gerar eficiências maiores do que 1 ou menores do que zero, nem tampouco poderão gerar eficiências que não cresçam monotonicamente com a diminuição do trabalho fornecido ao sistema sem variação de produção ou vice-versa.

Os resultados também servirão como início da comprovação de sua validade prática, demonstrando-se que o método apresenta vantagens sobre outras maneiras de análise, trazendo, de fato, informações úteis para se aumentar a eficiência de plantas.

São apresentados três casos simulados no HYSIM[2], todos mostrados e explicados em itens posteriores.

Aqui cabe um comentário importante. Para se analisar casos é preciso conhecer dados operacionais completos e sobre toda a extensão da planta e, além disso, é preciso calcular a exergia em todos os pontos do processo. Pode-se analisar um caso real ou um caso teórico — i.e., apenas simulado em computadores.

A análise de um caso real apresenta alguns problemas. O primeiro é a dificuldade de se obter dados reais e confiáveis, por conta de deficiências de medidas, de entraves legais ou políticos sobre dados de produção, bem como por conta de eventuais regimes transientes que podem ocorrer em plantas de separação, tornando os dados obtidos não-representativos da operação em regime permanente da planta.

Além disso, como a mistura de petróleo bruto traz sempre água, areia e outros indesejáveis, o cálculo de exergias (ou seja, entalpias e entropias) fica ainda mais complexo

---

[2] Hyprotech's Process Simulator HYSIM, Version C1.51.

do que para misturas de óleo+gás. A baixa precisão dos resultados obtidos por equações de estado para misturas contendo sólidos (por exemplo, areia) ou imiscíveis como água+óleo pode limitar a precisão da análise.

A utilização de dados obtidos a partir de simuladores também apresenta inconvenientes, sendo os mais importantes a dificuldade de acesso ao uso de simuladores de alta precisão e confiabilidade e a sua limitação em descrever as reais propriedades termodinâmicas de misturas.

Por outro lado, uma vez tendo-se acesso a seu uso e estando-se atento para suas limitações de precisão, o uso de simuladores acaba sendo vantajoso frente ao caso real em um momento de análises de caráter essencialmente conceitual.

Por isso, escolhemos este caminho de trabalho, estudando os três casos descritos a seguir, não pretendendo muito mais do que demonstrar a validade do método no nível teórico, conforme já comentado.

6.1 - Descrição dos Casos Rodados no Hysim

Os casos rodados no HYSIM serão identificados por C1, C2 e C3.

Os dados relativos a estas simulações estão no Apêndice C.

Todos os casos representam processos com a mesma entrada: a mesma mistura de substâncias, nas mesmas condições de temperatura e pressão, em uma mesma vazão.

Todos os casos apresentam dois produtos: um gás e um líquido, com propriedades diferentes em cada caso devido às diferenças dos processos de separação causados por diferenças nos equipamentos.

Considera-se que o trabalho de eixo necessário para mover o processo provém de uma turbina a gás externa à planta.

O simulador HYSIM não calcula exergias, porém calcula entalpias e entropias. Assim, para cada ponto do processo considerado, foram também determinadas quais seriam as entalpias e entropias se a substância estivesse na condição ambiental, P_0 = 1,01325 bar e T_0 = 298K e, com esses valores, calculou-se a exergia física em cada ponto, como se pode ver no Apêndice C.

As exergias químicas foram calculadas com base nas equações (4.17) e (4.18). Sendo que apenas os valores relativos à corrente de entrada (idêntica para todos os casos) e às correntes de saída foram considerados e estão mostrados no Apêndice D.

Todos os valores foram calculados com base na equação de Peng-Robinson.

6.1.1 - Descrição do Caso C1

A configuração do C1 compõe-se de uma válvula de expansão, um separador de óleo, um compressor e um trocador de calor, resultando em uma corrente de óleo e uma de gás como produtos. A figura abaixo representa o caso:

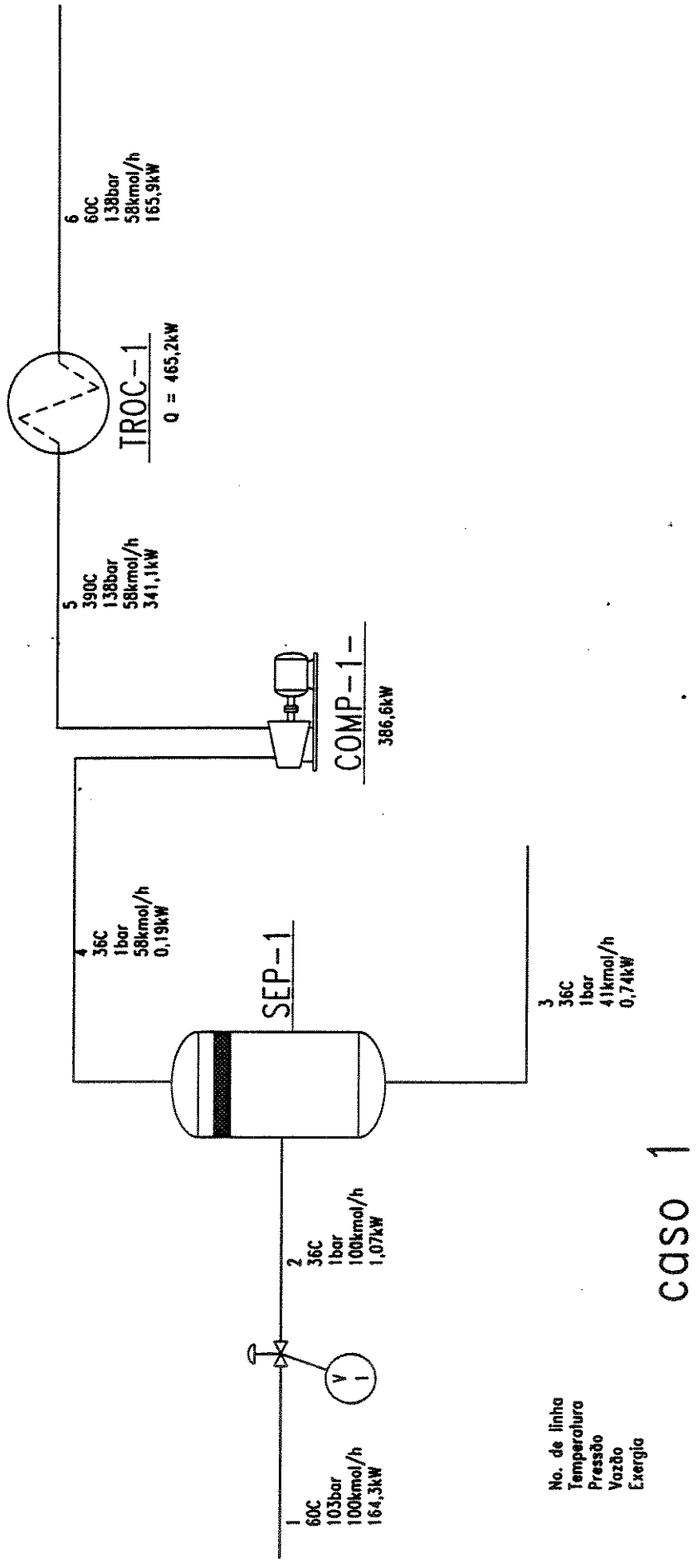

Fig. 6.1 - Fluxograma do Caso 1

Aplicando o esquema proposto no capítulo 5, com dois sistemas atuando separadamente, pode-se montar a figura abaixo, onde se vê as entradas e saídas de exergia:

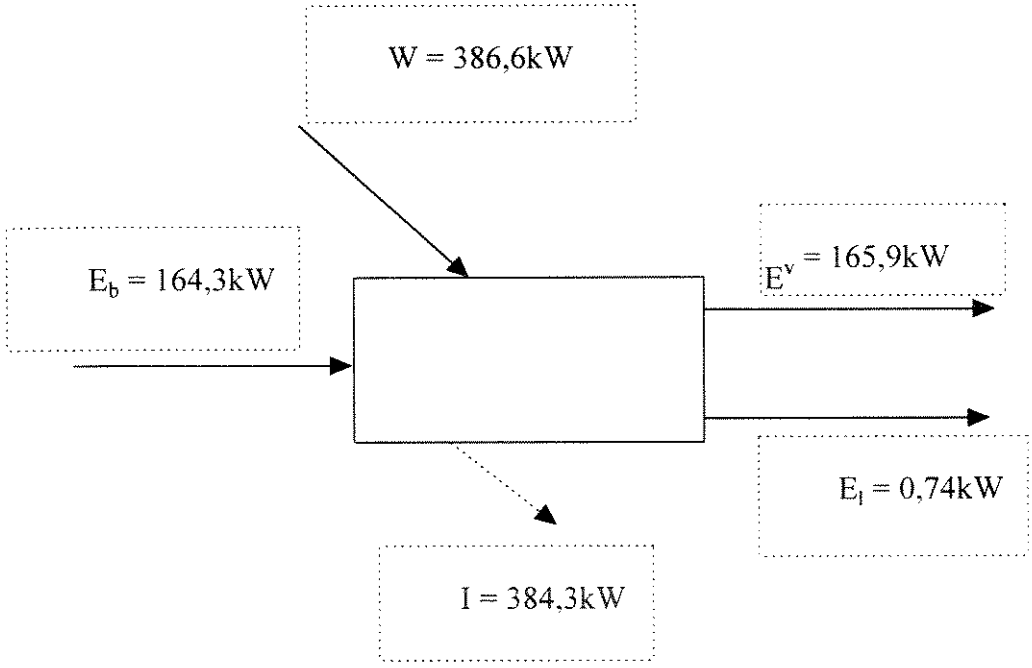

Fig. 6.2 - Esquema para o Caso 1

Para cálculo do rendimento, a partir da tabela C1 do Apêndice C, tem-se determinado o valor de W = 386,6 kW , de E_p= 164,3 kW, de E_l = 0,7 kW e de E_v = 165,9 kW.

Pode-se então calcular o Grau de Perfeição Termodinâmica:

$$\eta = (E_v + E_l) / (E_p + W)$$

$$\eta = (165,9 + 0,7) / (164,3 + 386,6)$$

$$\eta = 0,303$$

O caso C1 representa a maneira mais simples de separar o petróleo bruto, porém apresenta a menor eficiência, como veremos mais a frente.

6.1.2 - Descrição do Caso C2

O caso C2 representa a configuração mais comum em plantas off-shore, apresentando 3 estágios de separação. Esta parece ser a configuração que melhor integra eficiência e facilidade operacional e custos de investimento e manutenção.

A mistura, 103,4 bar e 60°C, é "flasheada" na válvula 1, para 69,96 bar e 58°C, e enviada ao separador 1 onde as frações gás e líquido seguem caminhos diferentes. O líquido segue para o separador 2, passando antes pela válvula 2.

O gás segue para o nó onde se junta com as correntes de gás vindas das descargas de dois compressores.

A partir do separador 2, a fração gás será comprimida até a pressão de descarga do separador 1, juntando-se a parcela gás do separador 1 no nó já citado. O líquido segue para o separador 3, sendo o novo líquido gerado enviado para fora do sistema e o gás comprimido até a pressão do nó (69,96 bar).

A partir do nó, o gás é comprimido até 138,91 bar e enviado ao continente.

Nesta configuração, praticamente a mesma vazão (neste caso 56,4 mol/h, contra 58,6 mol/h do caso anterior) é comprimida até a mesma pressão final. Porém essa compressão ocorre em três compressores.

O caso 2 é mostrado na figura 6.3 abaixo.

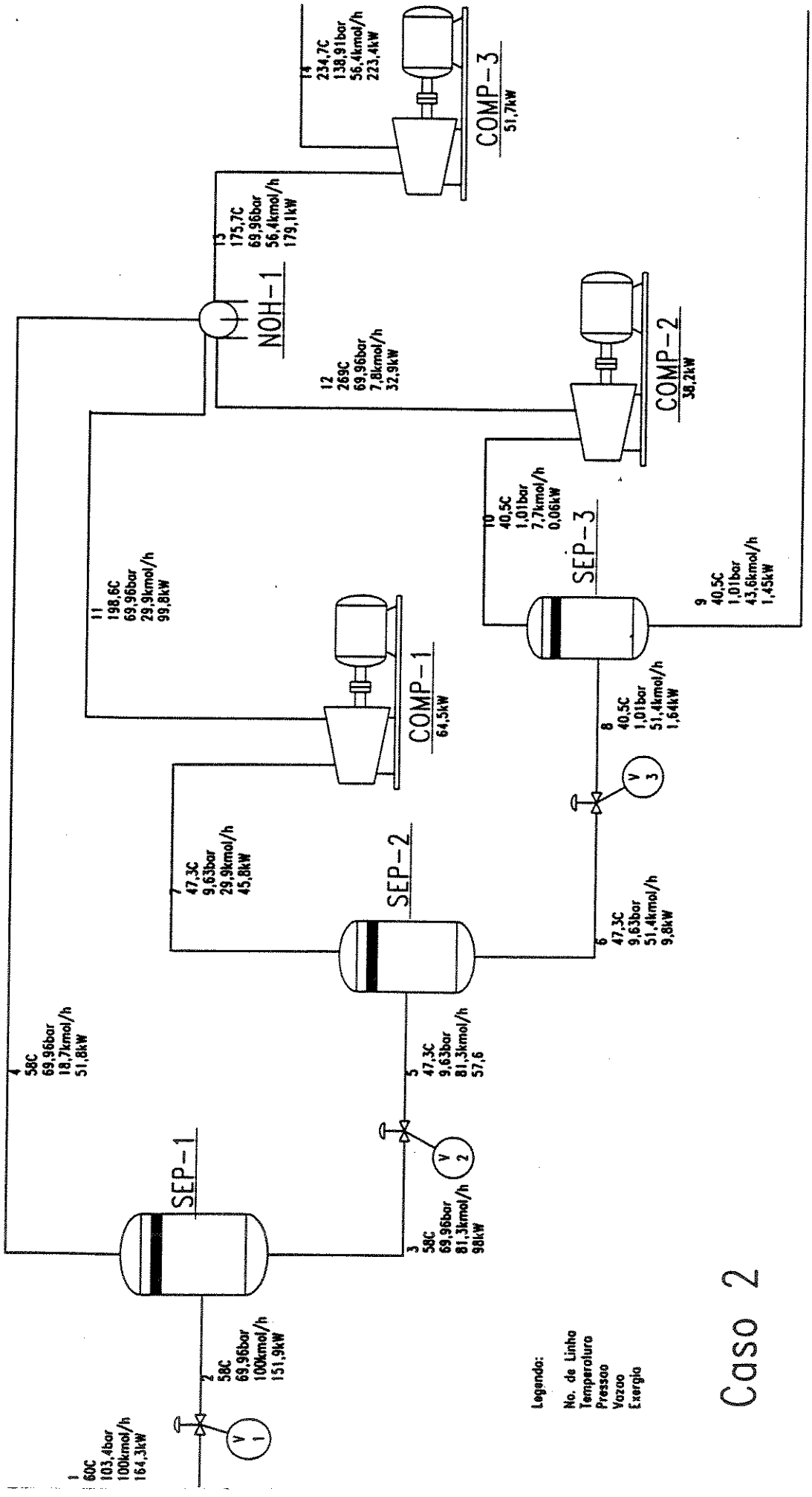

Fig. 6.3 - Fluxograma do Caso C2

Montando-se o mesmo esquema apresentado para o caso C1, vem a seguinte figura:

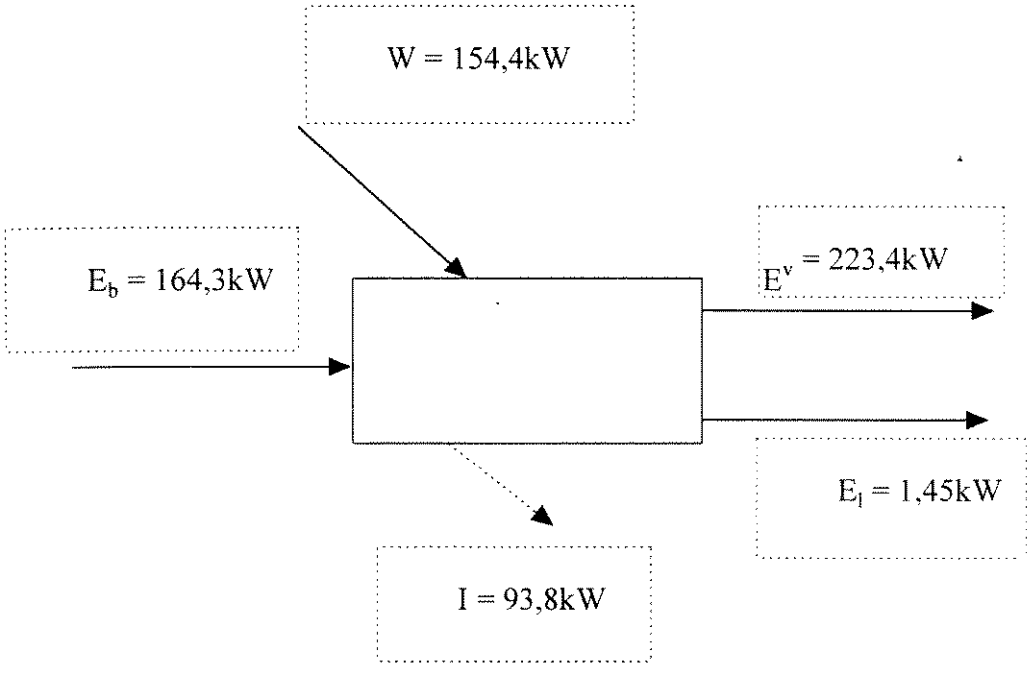

Fig. 6.4 - Esquema para o caso C2

Pode-se calcular o rendimento conforme o modelo apresentado para o caso 1.

Então:

$$\eta = (E_v + E_l) / (E_p + W)0$$

$$\eta = (223,4 + 1,45) / (164,3 + 154,5) = 224,9 / 318,8$$

$$\eta = 0,705$$

6.1.3 - Descrição do Caso C3

O caso C3 também apresenta 3 estágios de separação, ocorrendo compressão também por intermédio de três compressores.

A diferença é que neste caso há dois nós: um que junta a fração de gás do separador 2 com a fração comprimida no compressor 1 e outro que junta a fração gás do separador 1 com a descarga do compressor 2.

A partir do nó 2, os gases são comprimidos pelo compressor 3 até os mesmos 138.91 bar.

Enquanto no caso 1, a taxa e compressão era de 138 em apenas um compressor, neste caso 3, há três taxas de compressão: 9,63 no compressor 1; 7,26 no compressor 2 e 1,97 no último compressor. Ou seja, no compressor de maior vazão —i.e., o último— a taxa de compressão é pequena frente aos outros compressores, principalmente aquele do caso C1, cuja taxa de compressão é de 138.

Apresenta-se o caso C3 na figura abaixo:

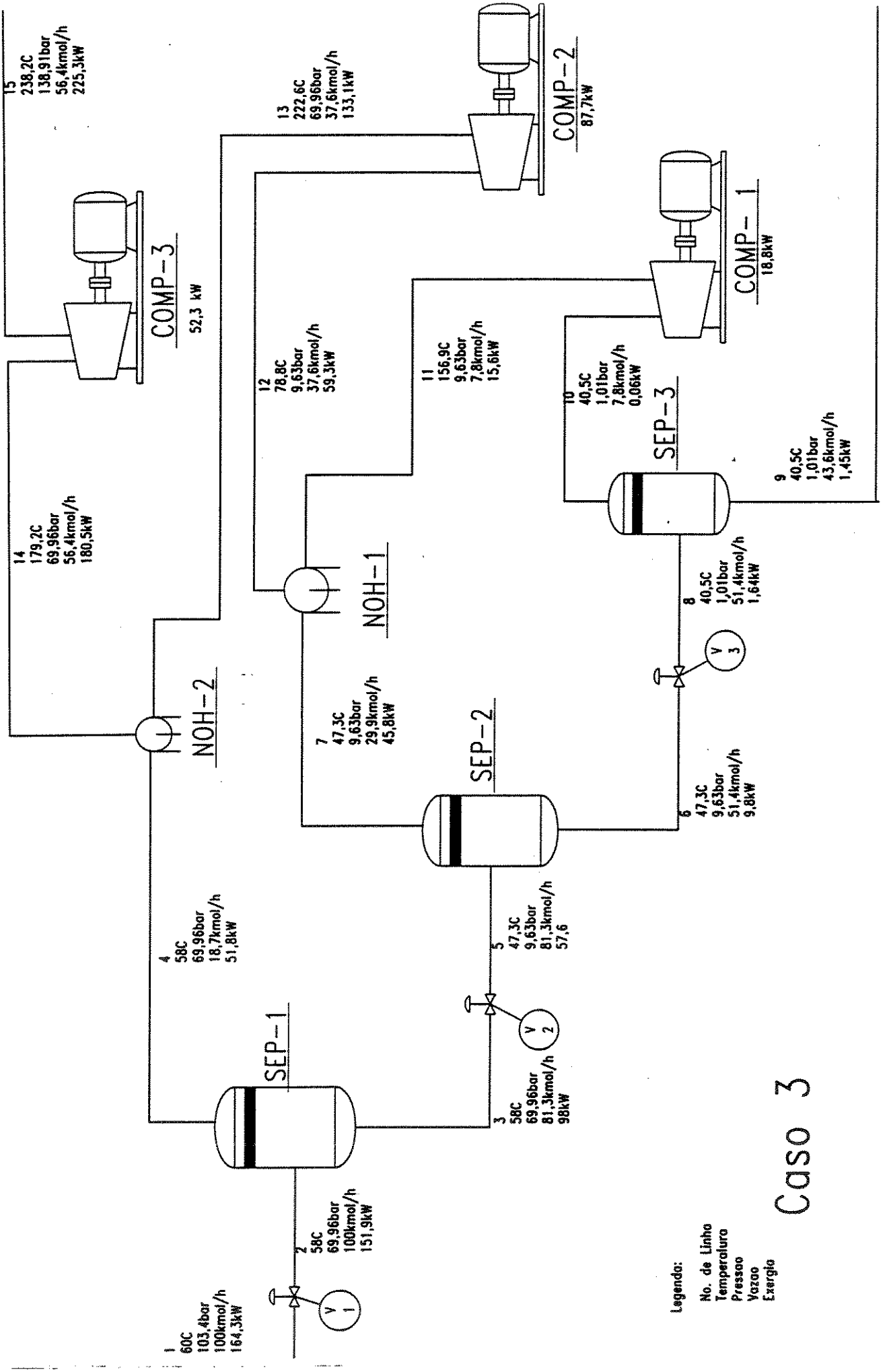

Fig. 6.5 - Fluxograma do Caso C3

E o esquema para dois sistemas:

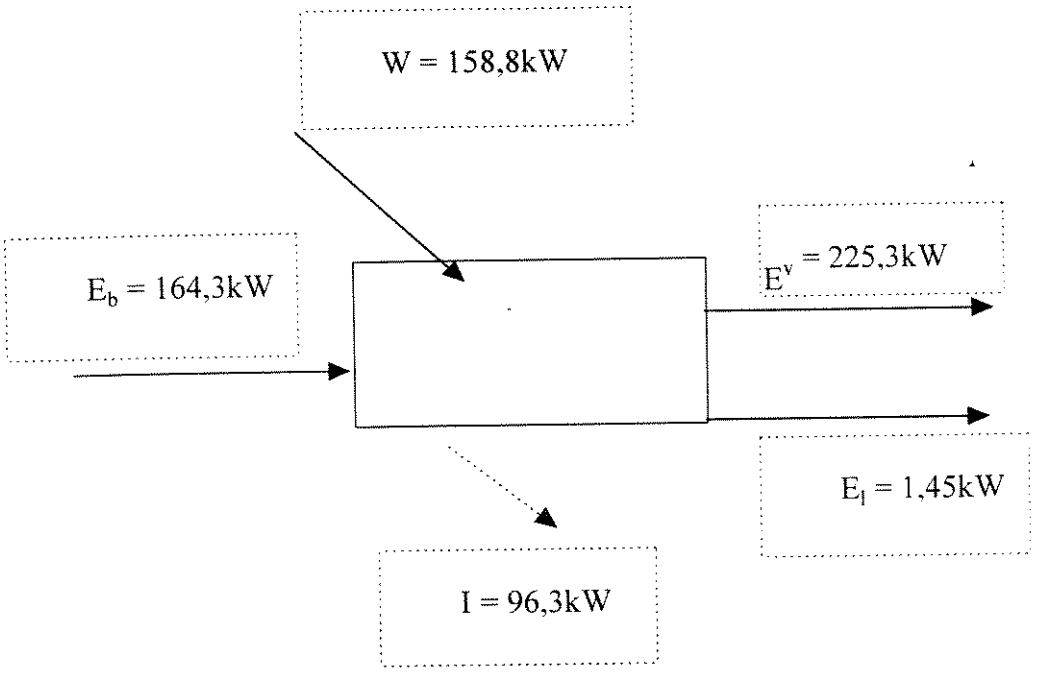

Fig. 6.6 - Esquema para caso C3.

Os valores para cálculo do rendimento são E_v = 225,3 kW; E_l = 1,5 kW; E_p = 164,8 kW e W = 158,8 kW. E o rendimento fica então:

$$\eta = (E_v + E_l) / (E_p + W)$$

$$\eta = (225,3 + 1,5) / (164,3 + 158,8) = 226,8 / 323,1$$

$$\eta = 0,702$$

6.2 - Análise dos Casos do Hysim

O rendimento do caso C1 é cerca de 2,5 vezes pior que o dos casos C2 e C3. Comparando as três equações de rendimento, vê-se que o rendimento de C1 é inferior aos outros devido à baixa exergia da fração gás produzida e ao alto valor de trabalho de eixo deste caso.

A baixa exergia do gás produzido deve-se ao fato de que sua temperatura é muito menor que nos outros dois casos, posto que as três pressões são idênticas e que as composições são semelhantes.

Ou seja, a maior exergia dos casos C2 e C3 deve-se à parcela térmica da exergia física das respectivas correntes de gás.

Essa alta exergia física, devida basicamente à alta temperatura do gás, é muito interessante do ponto de vista exergético. Mas caminha em sentido contrário do ponto de vista operacional.

Ao longo do caminho entre a plataforma e o continente, certamente a temperatura do gás será equalizada com aquela do mar, num processo completamente irreversível: troca de calor com diferença finita de temperatura e sem geração de trabalho. Além disso, a maior temperatura do gás significará menor densidade e, por conseguinte, maior velocidade e maior perda de carga para uma mesma tubulação, isto é, maior consumo de exergia no compressor.

Não é possível, portanto, aproveitar a exergia térmica do gás. Em contrapartida, os compressores que irão transportar o gás para o continente, usualmente do tipo centrífugo, consomem menos exergia quanto menor for a temperatura de sucção. A diminuição da temperatura do gás representa, à primeira vista, perda de exergia sem nenhum ganho, porém logo a frente se percebe o ganho que será obtido com a economia de exergia nos compressores, seja na compressão por si, seja na menor perda de carga proporcionada por um

gás mais frio e, portanto, mais denso. Exceção óbvia ao gás que será queimado nas turbinas: quanto mais quente, mais exergia entregue à turbina e maior a potência fornecida ao sistema 'planta de separação'.

O caso C1 apresenta um trabalho de eixo maior que os outros dois casos devido a comprimir todo o gás de uma só vez, sustentando ao mesmo tempo uma alta taxa de compressão e a totalidade da vazão.

Tendo-se em conta que não há interesse em que as correntes de saída de gás sejam tão quentes, uma vez que isso sobrecarregaria os compressores que transportam o gás para o continente, deve-se recalcular a exergia dos gases considerando-se que a sua temperatura é a mesma do ambiente, já que a troca de calor pode ser feita com água do mar.

Para fazer isso, vamos fazer a seguinte aproximação: as propriedades intensivas dos gases produzidos nos casos C2 e C3 serão consideradas idênticas aquelas do caso C1, de modo que as propriedades extensivas sejam o resultado do produto 'propriedade intensiva' por vazão.

Tabulando os valores encontrados, vem:

Tabela 6.1 - Resultados finais dos casos C1, C2 e C3.

	Caso 1			Caso 2			Caso 3		
	Entra	Gás	Óleo	Entra	Gás	Óleo	Entra	Gás	Óleo
N (kmol/h)	100	58,6	41,4	100	56,4	43,6	100	56,4	43,6
h (J/mol)	3440,8	7804,3	-9571	3440,8	7804,3	-7793	3440,8	7804,3	-7793
H (kW)	95,57	127,03	-110,1	95,57	127,03	-94,37	95,57	127,03	-94,37
s (J/molK)	189,8	143,7	231,3	189,8	143,7	229,7	189,8	143,7	229,7
S (kW/K)	5,272	2,3349	2,660	5,272	2,251	2,778	5,272	2,251	2,778
e (J/mol)	5914,9	10192	149,0	5914,9	10192	119,7	5914,9	10192	120,5
E (kW)	164,3	165,9	0,74	164,3	159,7	1,45	164,3	159,7	1,46
W_{eixo} (kW)	386,6	-	-	154,5	-	-	158,8	-	-
E_T (kW)	550,9	166,64		318,8	161,15		323,1	161,16	

Utilizando os valores da tabela acima, pode-se analisar os casos enfocando apenas entalpias e trabalhos de eixo, ou seja, do ponto de vista da 1ª Lei da Termodinâmica e, então, do ponto de vista da 2ª Lei, enfocando a geração de entropia e destruição da exergia.

Por meio da comparação dos resultados, será então possível dizer qual dos enfoques é mais eficaz no propósito de avaliar processos termodinâmicos. E eventualmente abrir a perspectiva de credibilizar o método desta dissertação do ponto de vista prático.

6.3 - O Enfoque de 1ª Lei da Termodinâmica

A 1ª Lei da Termodinâmica estabelece o fechamento do balanço de energia, trabalho e calor em sistemas abertos ou fechados, não indicando limites com respeito a possibilidade de

realização do processo em questão, nem tampouco objetivando servir de ferramenta para análise de eficiência.

Todavia, é freqüentemente utilizada com esse fim no meio industrial. Como veremos a seguir, seus resultados podem ser pouco úteis, por conta de sua incapacidade de medir eficiência.

Há essencialmente duas maneiras que tem sido utilizadas para se medir o "rendimento entálpico", ou seja, eficiência em termos de fluxos de entalpia, calor e trabalho.

O primeiro, que simbolizaremos por R, é dado pela divisão da entalpia de saída pela entalpia de entrada, mais o trabalho e o calor líquidos que entram na planta para mover o processo.

O segundo, que simbolizaremos por S, é dado pela divisão da entalpia líquida produzida (isto é, a diferença entre entalpia que sai e entalpia que entra, ou efeito útil) pelo trabalho e calor líquidos que entram na planta para mover o processo.

A consideração dos termos referentes ao calor traz algumas dificuldades. Se o calor gerado no processo pudesse ser considerado efeito útil, análogo a entalpias de saída do processo, o termo haveria de ser colocado no numerador em ambas as equações acima. E assim, a planta teria uma capacidade extra: produzir calor. Como em nosso caso, não temos interesse em transferência de calor para fora do sistema, o calor líquido trocado deve ser considerado como útil ao processo de produção de gás e óleo e, portanto, colocado no denominador, pois serve como motor do processo.

Nos três casos, todavia, o calor é transferido para fora do sistema (efetivamente no caso C1 e virtualmente nos casos C2 e C3). E assim, estaremos transferindo energia (calor) para fora do sistema, com o paradoxal propósito de aumentar o "rendimento entálpico", ou seja, aproveitar ao máximo a energia disponível.

Além disso, quando se utiliza o rendimento S, onde aparece o 'efeito útil', o resultado seria uma eficiência negativa, uma vez que a soma das entalpias que saem é menor que a entalpia que entra, devido a troca de calor ocorrida no fim do processo.

Para contornar esse problema, vamos considerar apenas a parte dos Casos em que não há troca de calor (seja real, seja virtual). Assim, "R" e "S" são definidos de acordo com as equações abaixo:

$$R = (H_l + H_g) / (H_b + W_{eixo}) \quad \textbf{(6.1)}$$

$$S = (H_l + H_g - H_b) / W_{eixo} \quad \textbf{(6.2)}$$

A Tabela 6.1 acima apresenta valores da entalpia do gás já corrigidas (i.e., supondo troca de calor), com exceção do Caso 1 que foi a referência da correção.

Caso esta correção não seja aplicada, os valores das entalpias de saída são H_1 = 592,25kW, H_2 = 344,81kW e H_3 = 349,08kW. Os rendimentos seriam então:

$$R_1 = (H_l + H_g)/(H_b + W_{eixo}) = (-110,1 + 592,25)/(95,57 + 386,6) = 1,00 = 100\%$$

e

$$S_1 = (H_l + H_g - H_b) / W_{eixo} = (-110,1 + 592,25 - 95,57) / 386,6 = 1,00 = 100\%$$

Para o Caso 2:

$$R_2 = (H_l + H_g)/(H_b + W_{eixo}) = (-94,37 + 344,8)/(95,57 + 154,5) = 1,00 = 100\%$$

e

$$S_2 = (H_l + H_g - H_b) / W_{eixo} = (-94,37 + 344,8 - 95,57) / 154,5 = 1,00 = 100\%$$

E o Caso 3:

$$R_3 = (H_l + H_g)/(H_b + W_{eixo}) = (-94,37 + 349,08)/(95,57 + 158,8) = 1,00 = 100\%$$

e

$$S_3 = (H_l + H_g - H_b) / W_{eixo} = (-94,37 + 349,08 - 95,57) / 158,8 = 1,00 = 100\%$$

Apesar das evidentes diferenças entre os casos apresentados, todos os rendimentos são idênticos e de 100%. Como os casos são adiabáticos, e todas as correntes são computadas, não poderia ser outro o resultado. O valor de 100% apenas confirma o fechamento da 1ª Lei da Termodinâmica.

Para considerar as entalpias apresentadas na tabela 6.1 acima, temos também de considerar o fluxo de calor ocorrido no TROC-1 do Caso 1, bem como aquelas ocorridas nos Casos C2 e C3 para se resfriar o gás e se atingir, ainda que estimativamente, propriedades específicas do gás de saída iguais ao Caso 1, conforme já comentado acima.

Os valores obtidos para o rendimento R serão mais uma vez iguais a 100%, já que a 1ª Lei não pode ser violada.

Assim sendo, utilizar a 1ª Lei para análise de processos só tem sentido quando, paradoxalmente, não se dispões de dados suficientes para se determinar o fechamento do balanço entálpico. Neste caso, a aplicação da 1ª Lei serviria para se avaliar o quanto se desconhece a respeito do balanço entálpico.

Para escolher o melhor processo dentre os apresentados, usar o que chamamos aqui de "rendimento entálpico" não seria suficiente, pois as três plantas são idênticas deste ponto de vista. Seria necessário levar em conta que o Caso 1 apresenta um consumo de trabalho de eixo muito maior que os outros dois casos para se determinar sua escolha como o de maior eficiência, já que os produtos são aproximadamente iguais em quantidade e qualidade. O que implica em uso de "bom senso". Uma virtude que nem todas as pessoas possuem na mesma quantidade e qualidade e que, portanto, não deve servir de critério técnico.

Em casos onde não há irreversibilidades externas, não existe maneira de se utilizar a 1ª Lei para cálculo de eficiências e se obter resultados consistentes do ponto de vista da utilidade prática. O resultado será diferente de 100% somente se houver erro —em cálculos ou em dados— ou desconhecimento do processo.

Nos casos em que existem irreversibilidades externas, ou seja, existem fluxos não-aproveitados carregando exergia para fora do sistema em estudo, a 1ª. Lei irá mostrar quanto da energia entregue ao sistema está sendo recuperado, mas nada poderá dizer a respeito da qualidade do processo. A análise exergética por sua vez, com ou sem irreversibilidades externas, sempre apresenta o desempenho do processo.

A utilização da 1ª Lei implica também em outros tipos de erro bastante comuns entre profissionais que lidam com energia, trabalho, calor etc.

Freqüentemente, afirma-se que se um trocador de calor ou o isolamento térmico de uma linha for tornado mais eficiente, vai economizar x kW, que transformados em trabalho resultam em x kW e que, portanto, aumentariam a produção proporcionalmente aos x kW de "trabalho" encontrados. Na verdade, o trabalho realmente entregue ao processo, x' kW, depende da temperatura ambiente, da temperatura em que ocorre a troca em questão ou seja, da exergia economizada. Este valor é que pode estar relacionado com um eventual ganho de

produção (eventual, pois há outros fatores que tem de ser contabilizados para se determinar aumento de produção).

Há outros exemplos, mas cremos que o principal já está mostrado: a utilização da 1ª Lei é capaz de contabilizar um processo, mas não é o melhor método para avaliar seu desempenho, principalmente onde não existir irreversibilidades externas.

6.4 - O Enfoque de 2ª Lei da Termodinâmica

Para avaliar o rendimento exergético, ou seja, sob enfoque da 2ª Lei da Termodinâmica, vamos utilizar os valores da tabela 6.1 acima, sem considerar a exergia perdida com a troca de calor no TROC-1 no Caso 1, nem tampouco a exergia perdida nos outros casos para obter-se o resfriamento do gás. Com efeito, essa exergia está agrupada ao termo das irreversibilidades para cada um dos casos.

Para o Caso 1, tem-se:

$$\eta_{C1} = (E_v + E_l) / (E_p + W)$$

$$\eta_{C1} = (165,9 + 0,74)/(164,3 + 386,6) = 166,64/550,9$$

$$\eta_{C1} = 0,303 = 30,3\%$$

Para o Caso 2:

$$\eta_{C2} = (E_v + E_L) / (E_p + W)$$

$$\eta_{C2} = (159,7 + 1,45) / (164,3 + 154,5) = 161,17 / 318,8$$

$$\eta_{C2} = 0,506 = 50,6\%$$

E para o Caso 3:

$$\eta_{C3} = (E_v + E_L) / (E_p + W)$$

$$\eta_{C3} = (159,67 + 1,46) / (164,3 + 158,8) = 161,17 / 323,1$$

$$\eta_{C3} = 0,499 = 49,9\%$$

Nos casos C2 e C3, o processo de compressão está dividido por mais de um compressor, de modo que as compressões parciais apresentam menores temperaturas de sucção, devido às expansões isoentálpicas prévias. Isto equivale a aproximar a compressão total de uma compressão isotérmica, cuja eficiência é maior, proporcionando menor consumo de exergia.

Esta maior proximidade da compressão isotérmica nos casos C2 e C3 foi obtida às custas de mais vasos de separação e de mais válvulas de expansão.

Olhando o sistema todo, pode-se notar que a existência de expansões isoentálpicas mais suaves e com menor vazão influenciam positivamente a eficiência global dos casos C2 e C3. Ou seja, é possível obter menor gasto exergético total se se executam as expansões necessárias ao processo em mais de uma etapa, de modo que cada expansão seja de menor grau e com menor vazão, ambos fatores que diminuem a geração de entropia total no sistema.

Mais importante do que isso, é que se pode comparar os processos através de números menores do que 100% e maiores do que 0%. Ou seja, há uma diferença significativa de eficiência entre processos diferentes.

6.5 - Análise Exergética e Recomendações para os Casos Apresentados

A disponibilidade de simuladores de processo com capacidade para lidar com misturas complexas ainda é pequena, em função de seu alto custo. Eventualmente seu uso será mais disseminado quando for possível via Internet, por exemplo, sem haver necessidade de comprar todo o pacote de software, mas apenas uma utilização temporária.

É certo que analisar mais casos, em vez dos apenas três apresentados, e ainda analisar mais variações em cima de cada um, poderia enriquecer bastante o presente estudo.

Isso, entretanto, não foi possível, fazendo com que nos limitemos a analisar apenas os casos simulados, nas situações simuladas.

Já sabendo qual a eficiência do processo, o próximo passo a seguir é determinar, entre as partes da planta, quais as que mais interferem negativamente na eficiência. Para isso, com base na equação 3.6, na modificação introduzida no item 6.2 acima e no balanço de exergias da planta, monta-se as seguintes tabelas para os casos.

6.5.1 - Caso 1

O caso 1 apresenta a seguinte tabela de resultados:

Tabela 6.2 - Análise do Caso 1

Parte do Processo	E_e (kW)	E_s (kW)	I_i (kW)	δ_i (%)
Válvula 1	164,3	1,07	163,23	29,6
Separador 1	1,07	0,93	0,14	0,02
Compressor 1	386,79	341,1	45,69	8,3
Trocador 1	341,1	165,9	175,2	31,8
Total			**384,26**	**69,72**

A causa de maior impacto no rendimento é a troca de calor sem geração de trabalho no trocador 1. Uma sugestão evidente seria a de utilizar a alta temperatura do gás produzido para aquecer o gás que será utilizado na turbina, se isto for viável, pois a troca de calor gás-gás exige áreas muito grandes e, por conseguinte, grandes volumes de equipamento, o que nem sempre é prático em plataformas marítimas.

A válvula V1 também contribui fortemente para a queda no rendimento, devido à sua alta taxa de expansão. Ou seja, uma queda de pressão sem aproveitamento em forma de trabalho de eixo. A limitação é de ordem tecnológica, pois ainda não existe uma máquina capaz de aproveitar em forma de trabalho de eixo a expansão de um fluido bifásico.

6.5.2 - Caso 2

O caso 2 difere basicamente do anterior por conta da existência de três estágios de separação em vez de apenas um. Esta configuração (3 estágios) é a mais comum em plataformas off-shore, representando a melhor combinação 'custo de operação' x 'investimento inicial'. Sua eficiência exergética também é melhor que a anterior.

Melhoras significativas em sua performance necessitariam de mais estágios de separação, implicando em dificuldades de ordem prática (peso, volume etc.). Para melhorar o desempenho dentro da atual configuração, a análise exergética pode trazer informações úteis. O caso 2 apresenta a tabela seguinte.

Tabela 6.3 - Análise do Caso 2

Parte do Processo	E_e **(kW)**	E_s **(kW)**	I_i **(kW)**	δ_i **(%)**
Válvula 1	164,3	151,9	12,4	3,9
Separador 1	151,9	149,8	2,1	0,7
Válvula 2	98,0	57,6	40,4	12,6
Separador 2	57,6	55,6	2,0	0,6
Válvula 3	9,8	1,64	8,2	2,6
Separador 3	1,64	1,51	0,1	0,03
Compressor 1	110,3	99,8	10,5	3,3
Compressor 2	38,3	32,9	5,4	1,7
Nó 1	184,5	179,1	5,4	1,7
Compressor 3	230,8	159,67[3]	71,13	22,3
Total			**162,0**	**49,43**

O compressor 3 é a maior fonte de irreversibilidades desta configuração. Para melhorar sua eficiência, uma recomendação imediata seria a instalação de um trocador de calor na sua sucção, de modo que a temperatura do fluido chegasse, por exemplo, aos mesmos 40,5°C da

[3] Valor obtido considerando-se pós-resfriamento do gás (item 6.2).

sucção do compressor 2. Assim, considerando uma compressão isotérmica, a potência consumida no compressor 3 seria proporcional à relação entre as temperaturas de sucção antes e depois da instalação de um trocador:

$$W' = (51,7kW) \times (40,5+273) / (234,7+273) = 32kW$$

A eficiência passaria então para

$$\eta'_{C2} = (159,7 + 1,45) / (164,3 + 154,5 - 51,7 + 32) = 161,17 / 299,1$$

$$\eta'_{C2} = 0,54 = 54\%$$

Para calcular o δ_i seria necessário simular o compressor para a nova condição, sendo possível estimar seu novo valor:

$$\delta_i = (230,8 - 51,7 + 32 - 159,67) / (299,1) = 0,17 = 17\%$$

Ainda assim, este compressor permaneceria o equipamento mais prejudicial ao rendimento global da planta.

6.5.3 - Caso 3

O Caso 3 apresenta a seguinte tabela:

Tabela 6.4 - Análise do Caso 3

Parte do Processo	E_e (kW)	E_s (kW)	I_i (kW)	δ_i (%)
Válvula 1	164,3	151,9	12,4	3,8
Separador 1	151,9	149,8	2,1	0,6
Válvula 2	98,0	57,6	40,4	12,5
Separador 2	57,6	55,6	2,0	0,6
Válvula 3	9,8	1,3	8,5	2,6
Separador 3	1,65	1,51	0,14	0,04
Compressor 1	18,8	15,6	3,2	1,0
Nó 1	61,4	59,3	2,1	0,6
Compressor 2	147,0	133,1	13,9	4,3
Nó 2	184,9	180,5	4,4	1,4
Compressor 3	232,8	159,7	73,1	22,6
Total			**162,0**	**50,04**

Como pode ser visto, os grandes geradores de entropia do processo são o compressor 3 e a válvula 2. O compressor teve sua eficiência diminuída pelo efeito de diminuir a temperatura de saída sem o uso da exergia térmica respectiva, como foi visto no item 6.2, acima. Eliminando-se este efeito, a deficiência exergética deste compressor seria de apenas 2,3%. Além disso, poder-se-ia pré-resfriar os fluxos que entram nos compressores 2 e 3, como no caso acima, aumentando ainda mais a eficiência da planta e diminuindo o consumo de exergia.

A válvula 2 passa a ser o principal problema. A destruição de exergia nesta válvula de expansão está ligada a razão de queda de pressão (69,96/9,63 = 7,26) e a vazão que passa por ela. A válvula 1 apresenta uma razão de apenas 1,47. A válvula 3 apresenta uma razão de 9,53, porém a vazão que passa por esta última é de 63% da vazão pela válvula 2 e, além disso,

a exergia de entrada na válvula 3 é 10 vezes menor que a exergia de entrada na válvula 2, fazendo com que, mesmo pequenas, as perdas na válvula 2 tenham maior peso nos valores globais da planta.

Analisando a eficiência exergética exclusivamente sobre cada uma das válvulas, vê-se que a eficiência da válvula 2 é de $E_5/E_3 = 57{,}6/98{,}0 = 58{,}8\%$, contra $E_8/E_6 = 1{,}6/9{,}8 = 16{,}3\%$ na válvula 3, indicando que a válvula 3 é menos eficiente. Todavia, como já comentado, sua baixa vazão diminui seu peso sobre a eficiência do processo.

Como a deficiência da válvula 2 é de 12,5%, uma diminuição de 10% pode significar um aumento de eficiência na planta de 1,25%, ou seja, mais que a deficiência do compressor 1. Isso poderia ser feito de várias maneiras.

Por exemplo, acrescentando um estágio de separação, de modo a reduzir a taxa de expansão nas válvulas. Isso implicaria em aumento no número de equipamentos. Mais um separador e mais um compressor, ou um compressor de maior potência. Como o rendimento de compressores aumenta com o seu porte, esse caminho poderia ser viável, dependendo da disponibilidade de espaço e peso na plataforma.

De todo modo, qualquer sugestão apresentada apresenta limitações e sua análise dependeria de, antes de tudo, simular essa(s) condição(ões) e verificar o possível ganho. Infelizmente, esse estudo dependeria de muito maior disponibilidade para utilização do HYSIM na Petrobrás, o que nem sempre é possível, em face da prioridade de sua utilização para estudos de caráter interno à empresa.

É importante lembrar que, mesmo que determinada parte do processo apresente a maior deficiência termodinâmica, nem sempre esta é a parte com maior potencial de ganho. Assim, uma análise mais detalhada poderia levar à conclusão de que atuar sobre um compressor fosse mais interessante, por conta da facilidade de se alterar, por exemplo, a eficiência de seus intercoolers e, portanto, sua eficiência final.

Em resumo, há várias frentes de ataque para se definir qual a maneira mais economicamente viável de se aumentar a eficiência de um processo. A análise exergética

personifica uma ferramenta para se descobrir pontos de interesse e para se avaliar a viabilidade de uma proposta, estando sempre sujeita a restrições de ordem prática.

6.6 - Custo Operacional dos Produtos dos Casos Analisados

Conforme já visto no item 5.3, pode-se avaliar o custo de produção individual dos produtos de uma planta, a partir da comparação entre as respectivas exergias dos produtos e a exergia total que move o processo.

Novamente ressaltamos que os valores encontrados referem-se unicamente ao custo operacional da planta, isto é, sem levar em conta os investimentos necessários para construir a planta, nem tampouco o custo da mão-de-obra, de manutenções, impostos etc.. Os índices encontrados, entretanto, podem ser utilizados para determinar quanto cada produto "carrega" destes outros custos.

Fazendo uso das equações apresentadas no item 5.3 e dos dados de exergia apresentados acima, pode-se construir a tabela abaixo, onde se assumiu dois pontos importantes:

Em termos práticos operacionais, o custo do petróleo bruto que vem dos poços é nulo, pois pode-se considerar que após o investimento feito para disponibilizar o produto na plataforma, este não mais representa um custo operacional. Assim, apenas o custo da energia mecânica necessária para mover o processo será considerada;

O custo da energia mecânica necessária para mover o processo equivale ao custo do gás natural que move a turbina. Assim, considerando que o gás custa US$4,2/GJ (valor estimado para o gás natural no futuro gasoduto boliviano) e que o rendimento da turbina é de 25%, o custo do GJ seria 1/0,25 = 4 vezes maior, isto é, US$16,8/GJ. Em outras palavras, são necessários 4 vezes mais GJ que o Poder Calorífico Inferior do gás para mover o processo, por causa da eficiência da turbina.

Tabela 6.5 - Custos individuais dos produtos (US$/h)

	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Custo da Exergia Motora, C_M, US$/h	23,38	9,35	9,61
Exergia Produzida, kW	166,6	161,2	161,2
Exergia do Gás, kW	165,9	159,7	159,7
fc_g	0,9958	0,9907	0,9907
Custo do Gás, US$/h	23,28	9,26	9,52
Exergia do Líquido, kW	0,7	1,5	1,5
fc_l	0,0042	0,0093	0,0093
Custo do Óleo, US$/h	0,098	0,087	0,089

Para efeito de cálculos econômicos, interessa o custo não em unidades de US$/h, mas em unidades de US$/t, de modo que se possa determinar o preço por tonelada para se atingir uma determinada lucratividade, custear manutenções, operação, amortização etc.

O custo nessa unidade é dado pela equação: (US$/h) / (kmol/h) / (kg/kmol). Assim, como dispomos da vazão molar e do peso molecular de cada corrente produzida, podemos construir a tabela abaixo.

Tabela 6.6 - Custo individual dos produtos (US$/t)

	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Custo do gás, US$/h	23,28	9,26	9,52
Custo do líquido, US$/h	0,098	0,087	0,089

	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Vazão de gás, kmol/h	58,6	56,4	56,4
Vazão de líquido, kmol/h	41,4	43,6	43,6
Peso molecular do gás, kg/kmol	28,1	26,5	26,5
Peso molecular do líquido, kg/kmol	145,6	141,5	141,5
Custo do gás, US$/t	14,14	6,19	6,37
Custo do líquido, US$/t	0,016	0,014	0,014

Há duas observações importantes.

O custo do líquido não se altera significativamente conforme se altera a eficiência do processo, sendo cerca de 500 vezes menor que o custo do gás, neste exemplo. Assim, pelo menos aparentemente, o custo do líquido é negligenciável frente ao do gás.

O custo do gás altera-se conforme altera-se a eficiência do processo, de modo que uma melhoria de 30% para 50% de eficiência, isto é, 66% de melhoria na eficiência, ocasiona uma redução de custo de 14 para 6, isto é, cerca de 57%. Assim, pode-se estabelecer uma relação quase direta entre o custo do gás e a eficiência da planta.

Com os valores apresentados no Apêndice D e os respectivos valores de Poder Calorífico Inferior do metano (49700 kJ/kg), etano (47100 kJ/kg) e propano (46000 kJ/kg), que representam 90% da composição dos gases produzidos, pode-se calcular o custo por GJ de energia em cada um dos casos. Assim:

Caso 1: 0,50x49700 + 0,24x47100 + 0,15x46000 = 43054 kJ/kg. Logo, o custo será de (US$14,14/t) / (43054 kJ/kg) = **US$0,328/GJ**.

Caso 2: 0,53x49700 + 0,25x47100 + 0,14x46000 = 44556 kJ/kg. Logo, o custo será de (US$6,19/t) / (44556 kJ/kg) = **US$0,138/GJ**.

Caso 3: 0,53x49700 + 0,25x47100 + 0,14x46000 = 44556 kJ/kg. Logo, o custo será de (US$6,37/t) / (44556 Kj/kg) = **US$0,143/GJ**.

Assim, o custo do gás produzido neste processo é cerca de 30 vezes menor que o custo do gás utilizado para mover o processo, indicando a viabilidade econômica do processo. Desta forma, a análise exergética, por vias indiretas, traz a informação de que os equipamentos de processo relacionados ao tratamento do gás merecem ainda mais atenção do que aqueles relacionados ao tratamento do líquido, visto que quaisquer perdas na produção de gás indicam aumento imediato no custo de sua produção.

Num momento em que a produção e consumo de gás natural centralizam atenções, como ocorre agora no Brasil, essa informação pressiona ainda mais para cuidados com esse processo industrial.

Deve-se ressaltar que os dados utilizados provém de um caso hipotético, não necessariamente representando a realidade em termos quantitativos. Porém, dada a grande diferença entre custos, podemos concluir que o custo de produção de gás é de fato bastante superior ao do líquido.

Há alguns anos, quando a produção de gás ainda não despertava o interesse que hoje desperta, certamente o custo de operações off-shore era bastante mais suave. Hoje, todavia, levando em conta os fatores acima e o fato de que a produção, o transporte e o armazenamento de gás tende a utilizar mais esforço do que o de líquido, a preocupação com a eficiência de processos off-shore deve demandar cada vez mais estudos com o fim de otimização.

A começar pela compreensão e definição de eficiência em plantas off-shore, tópico que este trabalho pretendeu enfocar.

7 - Conclusão Final e Recomendações

7.1 - Enfoque Exergético

A utilização da exergia para avaliação da performance de processos vem sendo utilizada com cada vez maior freqüência nos últimos anos, em parte devido à evolução dos computadores, em parte devido à compreensão do maior alcance do conceito de exergia frente ao conceito de energia, quando se trata de capacidade de medir desempenho.

A fácil determinação da capacidade de realizar trabalho de um fluxo qualquer, proporcionada pelo cálculo de sua exergia —fácil, porque depende apenas de temperatura, pressão e composição— faz com que esta propriedade mereça cada vez mais destaque em um mundo que cada vez mais se preocupa com seu próprio destino e em como preservar seus desequilíbrios naturais que, de resto, são as fontes de sua sobrevivência.

O próprio senso comum, ajudado pelas campanhas freqüentes sobre poluição e seu controle, já percebeu a importância de se controlar a velocidade com que se gera entropia. Se esta velocidade for maior que a velocidade com que a exergia entra no planeta, obviamente não haverá exergia disponível para a preservação da espécie humana.

A medição da eficiência dos processos através da exergia é o primeiro passo para se determinar, ou se priorizar, o que fazer para evitar um eventual colapso exergético.

A produção de petróleo via off-shore tem importância grande no mundo e maior ainda no Brasil, justificando-se uma análise mais detalhada sobre as peculiaridades de sua operação. O objetivo final e filosófico seria diminuir os efeitos nocivos sobre o ambiente, na forma de

geração de entropia. O objetivo prático e imediato é de caráter puramente econômico, pretendendo produzir mais, fazendo uso de menos exergia.

Assim, o uso da exergia como propriedade, da eficiência exergética como critério e das deficiências termodinâmicas locais como ferramentas de análise vai permitir um enfoque racional sobre este tipo de plantas e sobre como atuar para melhorar seu rendimento.

O método desenvolvido e apresentado aqui não se configura exatamente uma novidade no assunto exergia, uma vez que vários autores já exemplificaram como se proceder. Se há algum mérito, ele reside na aplicação sobre off-shore, não encontrado na bibliografia pesquisada, e no artifício criado para calcular rendimento em um processo que usa efluentes como fonte movedora do processo, qualificado como impossível por Szargut.

O tópico que enfoca o custo dos produtos apresenta de maneira ao menos qualitativa, a importância de se estudar a eficiência de plantas off-shore e mostra que a exergia cumpre papel importante nesta tarefa, uma vez que usa critérios racionais para analisar a performance dos processos.

Obviamente a aplicação da exergia em plantas off-shore não se esgota aqui, muito pelo contrário, e o item abaixo comenta as possibilidades e caminhos a se estudar no tema.

7.2 - Recomendações

A aplicação do método proposto em casos reais parece ser o primeiro passo para testar sua validade. Isso credenciaria o método para ser usado como critério de projeto em plantas futuras, proporcionando economia de tempo e dinheiro. Para uso em casos reais, todavia, algumas dificuldades aparecem, sendo necessário estudá-las e resolvê-las antes de se partir para um trabalho definitivo.

A primeira dificuldade merecedora de um trabalho extenso seria o **cálculo da exergia para misturas complexas como óleo, gás, água, sal, areia, enxofre e demais componentes que podem vir dos poços, bem como os componentes adicionados para tratar os**

produtos, tais como glicóis, MEA (mono etanol amina) etc. Ou seja, verificar a capacidade de os simuladores acertarem na determinação das propriedades entalpia e entropia das respectivas misturas. Em outras palavras, qual seria a equação de estado que melhor representa uma determinada mistura, quais são seus limites e sua acurácia.

Uma segunda dificuldade seria adaptar os resultados que a análise exergética poderia proporcionar aos resultados desejáveis do ponto de vista operacional. A análise tem de ser norteada por um enfoque tal que não se produzam resultados inúteis em termos práticos. A questão é: **maior eficiência exergética significa necessariamente maior eficiência operacional ?** Com certeza, maior eficiência exergética é resultado de maior produção com o mesmo consumo de insumos (energia elétrica, combustíveis, matéria-prima etc.), ou de menor consumo de insumos com a mesma produção, o que torna evidente a relação biunívoca entre maior eficiência operacional e maior eficiência exergética. Porém, uma recomendação extraída de análise exergética pode ser impossível, inútil ou "proibida" em termos práticos.

Por exemplo, recomendar abaixar a temperatura de saída dos fluidos de um poço de petróleo. Esta variável é determinada por condições externas e incontroláveis.

Recomendar aumentar a temperatura de saída de um processo, sendo que a corrente em questão não poderá ter sua exergia térmica utilizada, pois o processo seguinte precisa de menores temperaturas.

Ou ainda, recomendar aumentar emissões que são proibidas pela legislação.

Estes são alguns exemplos de casos em que a análise exergética sozinha, sem o uso de critérios operacionais e/ou externos, pode redundar em resultados de pouca aplicação prática.

Outras questões que podem ser de interesse são relacionadas a custo de produção e medida racional da poluição —ou seja, de geração de entropia— utilizando-se a exergia como critério, em processos ligados à produção off-shore. As normas internacionais ISO 14000 e ISO 18000, que tratam, respectivamente, de 'Preservação Ambiental' e 'Saúde e Segurança', serão de uso cada vez mais freqüente e o uso da exergia pode passar a ser ainda mais importante nas questões ambientais.

Apêndice A - Dedução da Equação Generalizada da Exergia

Partindo da definição de exergia, ou seja, a máxima quantidade de trabalho que um sistema aberto pode realizar quando sai da condição original, de desequilíbrio com o ambiente, e vai até a condição do ambiente por um caminho reversível, pode-se imaginar a seguinte situação:

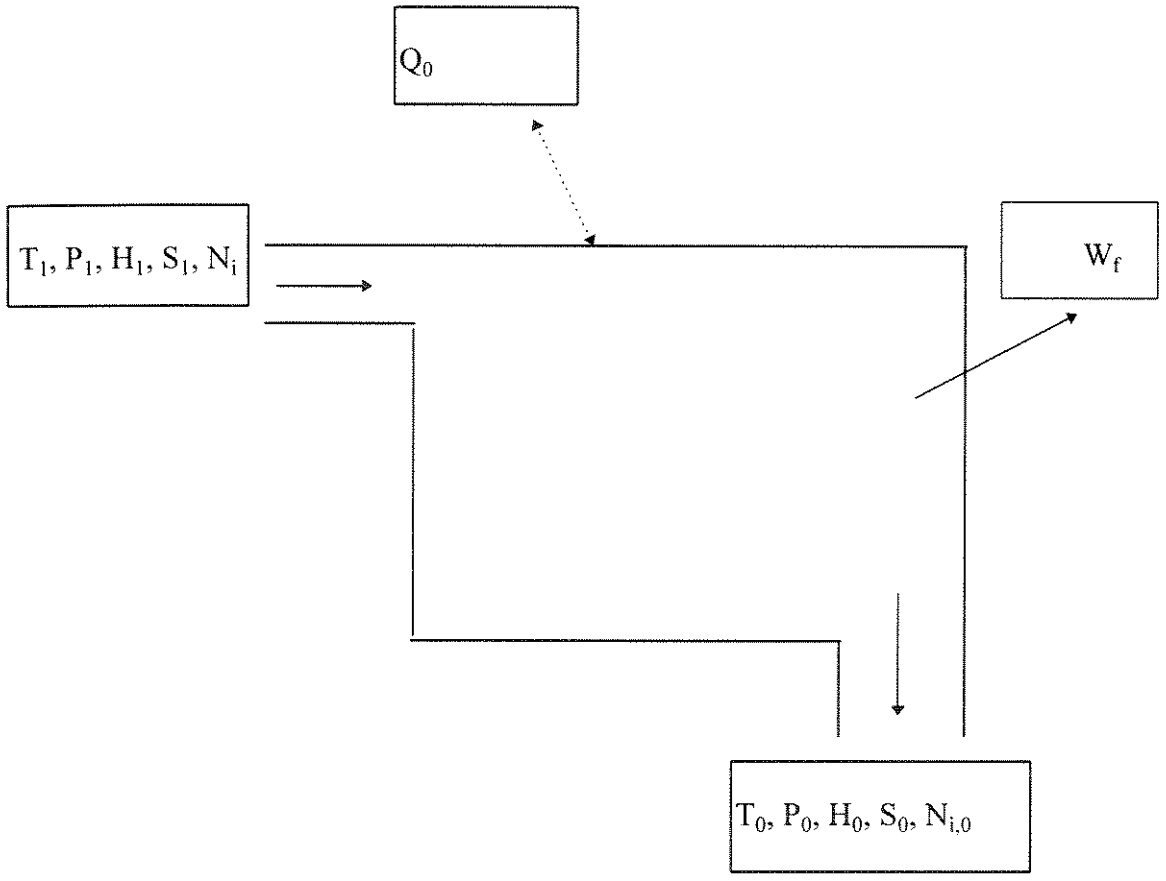

Fig. A1 - Esquema para sistema aberto.

Onde as propriedades de índice 1 indicam a corrente ou fluxo que terá sua exergia calculada, fazendo-a passar através de um volume de controle que opera de modo reversível.

Pela 1ª. Lei da Termodinâmica (para regime permanente, e sem variações de energia potencial, cinética, elétrica, magnética etc.):

$$Q_0 - \dot{W} = \dot{m}(h_0 - h_1) \qquad \textbf{A.1}$$

2ª. Lei da Termodinâmica (com as mesmas considerações):

$$\dot{Q}_0 \leq T_0 \dot{m}(s_0 - s_1) \qquad \textbf{A.2}$$

Como o caminho em estudo é reversível por hipótese, o sinal de $\leq$ passa para $=$. Substituindo A2 em A1, vem:

$$\dot{W} = \dot{m}[h_1 - h_0 - T_0(s_1 - s_0)] \qquad \textbf{A.3}$$

Substituindo $\dot{W}$ por exergia e tomando as propriedades em termos molares específicos vem:

$$\overline{e}_{ph} = \overline{h}_1 - T_0\ \overline{s}_1 - (\overline{h}_0 - T_0\ \overline{s}_0) \qquad \textbf{A.4}$$

As barras sobre os símbolos indicam propriedade molar. Até o momento, apenas interações físicas foram consideradas, isto é, não houve troca de massa e portanto não foi realizada a exergia química. Para considerar a exergia química, supõe-se a existência de membranas na fronteiras do sistema aberto, permeáveis apenas aos elementos em questão, de modo que ao liberar-se sua operação haverá troca de massa com o ambiente de referência até que o sistema aberto esteja em completo equilíbrio com o meio. Aplicando novamente a 1a. e 2a. Leis, agora para um sistema trocando massa com o ambiente, conforme a figura A.2 abaixo, vem:

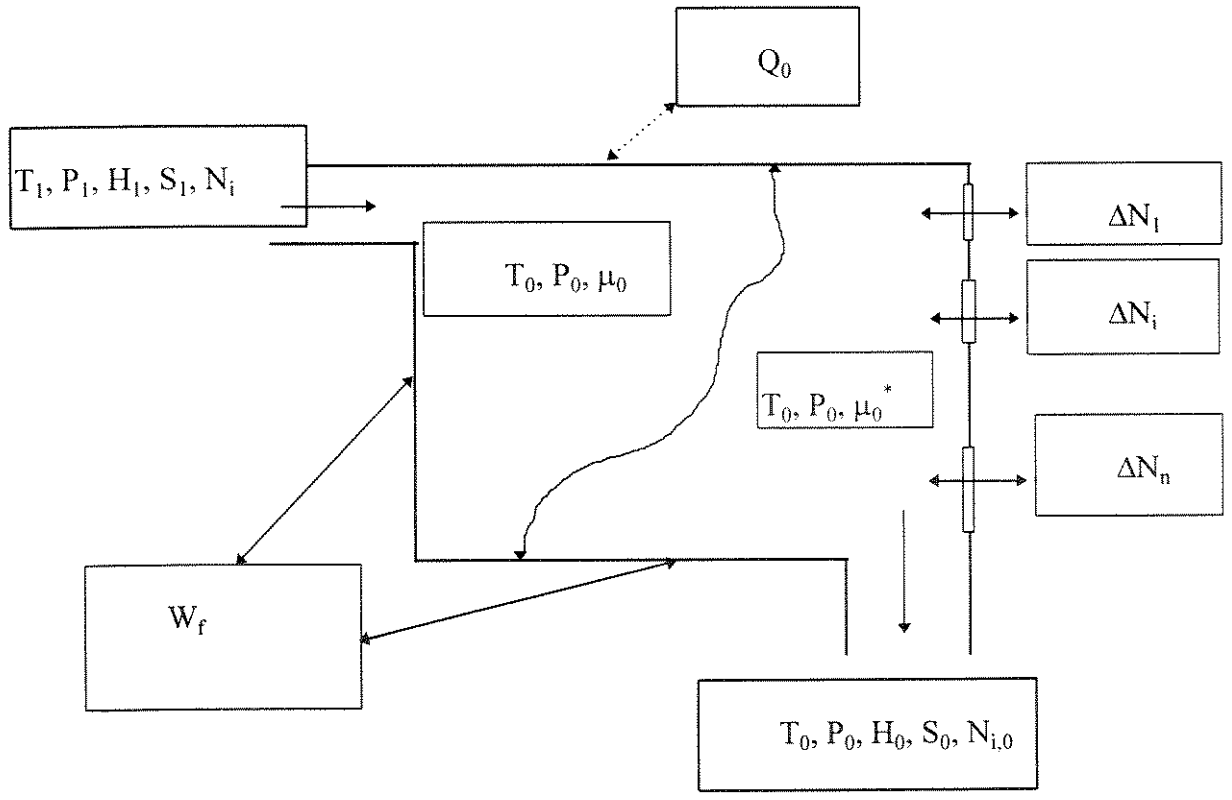

Fig. A2 - Esquema para sistema aberto trocando massa.

$$\dot{Q}_0 - \dot{W} = \sum_1^n \bar{h}_{i,0}\dot{N}_{i,0} - \sum_1^n \bar{h}_{i,1}\dot{N}_{i,1} + \sum_1^n \bar{h}_{i,0}(\dot{N}_{i,1} - \dot{N}_{i,0}) \qquad \textbf{A.5}$$

$$\dot{Q}_0 = T_0\sum_1^n \bar{s}_{i,0}\dot{N}_{i,0} - T_0\sum_1^n \bar{s}_{i,1}\dot{N}_{i,1} + T_0\sum_1^n \bar{s}_{i,0}(\dot{N}_{i,1} - \dot{N}_{i,0}) \qquad \textbf{A.6}$$

Substituindo uma em outra, transformando $\dot{W}$ em $\dot{E}_t$, onde o índice t significa total, e rearranjando termos:

$$\dot{E}_t = \sum_1^n (\bar{h}_{i,1} - \bar{h}_{i,0} - T_0\bar{s}_{i,1} + T_0\bar{s}_{i,0})\dot{N}_{i,1} + \sum_1^n (\bar{h}_{i,0} - \bar{h}_{i,0} - T_0\bar{s}_{i,0} + T_0\bar{s}_{i,0})\dot{N}_{i,0} \qquad \textbf{A.7}$$

A segunda somatória desaparece, portanto:

$$\dot{E}_t = \sum_1^n (\bar{h}_{i,1} - \bar{h}_{i,0} - T_0\bar{s}_{i,1} + T_0\bar{s}_{i,0})\dot{N}_{i,1} \qquad \textbf{A.8}$$

A propriedade potencial químico tem a seguinte formulação:

$$\mu_i^* = (\bar{h}_{i,0} - T_0\bar{s}_{i,0})\dot{N}_{i,1} \qquad \textbf{A.9}$$

Onde o super-escrito * indica que há equilíbrio irrestrito com o ambiente. Substituindo A.9 em A.8, vem:

$$\dot{E}_f = \sum_1^n (\overline{h}_{i,1} - T_0 \overline{s}_{i,1} + \mu_i^*) \dot{N}_{i,1} \qquad \textbf{A.10}$$

Dividindo por $\dot{N} = \sum_1^n \dot{N}_{i,1}$ obtém-se propriedades específicas molares:

$$\dot{e}_f = \overline{h}_1 - T_0 \overline{s}_1 - \sum_1^n \mu_i^* z_{i,1} \qquad \textbf{A.11}$$

Onde $z_{i,1} = \frac{\dot{N}_{i,1}}{\dot{N}}$ representa a fração molar do componente "i" na mistura entrando no sistema.

Aplicando agora o teorema de Euler para a entalpia ($\overline{h}_0 = T_0 \overline{s}_0 + \sum_1^n \mu_{i,0} z_{i,1}$) na equação A.4 e rescrevendo-a, tem-se:

$$\overline{e}_{ph} = \overline{h}_1 - T_0 \overline{s}_1 - \sum_1^n \mu_{i,0} z_{i,1} \qquad \textbf{A.12}$$

Substituindo A.12 em A.11:

$$\dot{e}_f = \overline{e}_{ph} + \sum_1^n \mu_{i,0} z_{i,1} - \sum_1^n \mu_i^* z_{i,1} \qquad \textbf{A.13}$$

Substituindo $\bar{e}_{ph}$ e rearranjando a equação, vem:

$$\dot{e}_t = \bar{h}_1 - \bar{h}_0 + T_0(\bar{s}_1 - \bar{s}_0) + \sum_1^n (\mu_{i,0} - \mu_i^*) z_{i,1} \qquad \textbf{A.14}$$

Que denominamos **Equação Generalizada da Exergia**.

Apêndice B - Exergias Químicas de Algumas Substâncias

Todos os valores tabulados abaixo, bem como os valores utilizados para as substâncias que tiveram sua exergia química obtida pela Teoria da Contribuição de Grupos, tiveram como fonte Szargut, J. et al, 1988.

Tabela B1 - Exergias Químicas de Algumas Substâncias

Substância		Exergia
Nome	**Fórmula**	**(kJ/mol)**
Ácido Sulfídrico	H_2S	812,0
Dióxido de Carbono	CO_2	19,87
Nitrogênio	N_2	0,72
Metano	CH_4	831,65
Etano	C_2H_6	1495,84
Propano	C_3H_8	2154,0
i-Butano	$C_3H_7CH_3$	2801,31*
n-Butano	C_4H_{10}	2805,8
i-Pentano	$C_4H_9CH_3$	3455,82*
n-Pentano	C_5H_{12}	3463,3
n-Hexano	C_6H_{14}	4118,5

Substância		Exergia
Nome	**Fórmula**	**(kJ/mol)**
n-Heptano	C_7H_{16}	4761,7
n-Octano	C_8H_{18}	5413,1
n-Nonano	C_9H_{20}	6064,9
n-Decano	$C_{10}H_{22}$	6716,8
n-Undecano	$C_{11}H_{24}$	7376,9
TEG - Trietileno Glicol	$C_6H_{14}O_4$	3633,04*
MEA - Mono Etanol Amina	C_2H_7NO	1529,1*

*** Valores calculados pela Teoria da Contribuição de Grupos:**

1) i-butano

3 x CH_3 + CH = 3x747,97 + 557,40 = 2801,31 kJ/mol

2) i-pentano

3 x CH_3 + CH_2 + CH = 3 x 747,97 + 654,51 + 557,40 = 3455,82 kJ/mol

3) TEG - Tri-Etileno-Glycol

6 x CH_2 + 2 x HO + 2 xO = 6 x 651,46 + 2 x (-51,34) + 2 x (-86,52) = 3633,04 kJ/mol

4) MEA - Mono-Etanol-Amina

$CH_3 + CH + NH_2 + OH = 752,03 + 545,27 + 284,39 - 52,59 = 1529,1$ kJ/mol

Apêndice C - Resultados do Hysim

C.1 - Caso 1

Tabela C1 - Dados do Caso 1[4]

	Fração Vapor	P (bar)	T (^oC)	Vazão (kmol/h)	h_1 (J/mol)	h_o (J/mol)	s_1 (J/molK)	s_o (J/molK)	Exergia (kW)
1	0,0225	103,42	60,0	100,0	3440,8	1489,3	189,8	203,1	164,3
2	0,5860	1,01	36,2	100,0	3440,8	1489,3	209,5	203,1	1,07
3	0,0	1,01	36,2	41,4	-9571,2	-12991,6	231,3	220,1	0,74
4	1,0	1,01	36,2	58,6	12635,3	12003,0	194,0	192,0	0.19
5	1,0	138,91	390,2	58,6	36384,4	12003,0	203,5	192,0	341.1
6	1,0	138,91	60	58,6	7804,3	12003,0	143,7	192,0	165,9

Exergia de Trabalho Fornecido: $W_{F,1} = 386,6$ kW

[4] Para efeito de cálculos, foram utilizadas mais decimais do que as mostradas.

C.2 - Caso 2

Tabela C2 - Dados do Caso 2[5]

	Fração Vapor	P (bar)	T (^oC)	Vazão (kmol/h)	h_1 (J/mol)	h_o (J/mol)	s_1 (J/molK)	s_o (J/molK)	Exergia (kW)
1	0,0225	103,4	60,0	100,0	3440,8	1489,3	189,8	203,1	164,3
2	0,1871	69,96	58,0	100,0	3440,8	1489,3	191,3	203,1	151,9
3	0,0	69,96	58,0	81,3	1823,4	-815,9	199,3	205,0	98,0
4	1,0	69,96	58,0	18,7	10466,2	10774,3	156,5	191,0	51,8
5	0,3675	9,63	47,3	81,3	1823,4	-815,9	205,3	205,0	57,6
6	0,0	9,63	47,3	51,4	-4313,5	-8787,8	221,8	209,1	9,8
7	1,0	9,63	47,3	29,9	12383,7	11604,3	176,9	192,8	45,8
8	0,1511	1,01	40,5	51,4	-4313,5	-8787,8	223,8	209,1	1,64
9	0,0	1,01	40,5	43,6	-7792,6	-12448,6	229,7	214,5	1,45
10	1,0	1,01	40,5	7,7	15237,7	14087,3	190,5	186,7	0,06
11	1,0	69,96	198,6	29,9	20160,2	11604,3	181,2	192,8	99,8
12	1,0	69,96	269,0	7,8	32950,0	14087,3	199,0	186,7	32,9
13	1,0	69,96	175,7	56,4	18703,6	11683,9	177,3	192,1	179,1
14	1,0	138,91	234,7	56,4	22009,2	11683,9	178,9	192,1	223,4

Exergia Fornecida: $W_{F,2} = 154,5$ kW

[5] Para efeito de cálculos, foram utilizadas mais casas decimais do que as mostradas.

C.3 - Caso 3

Tabela C3 - Dados do Caso 3

	Fração Vapor	P (bar)	T (^oC)	Vazão (kmol/h)	h_1 (J/mol)	h_o (J/mol)	s_1 (J/molK)	s_o (J/molK)	Exergia (kW)
1	0,0225	103,4	60,0	100,0	3440,8	1489,3	189,8	203,1	164,3
2	0,1871	69,96	58,0	100,0	3440,8	1489,3	191,3	203,1	151,9
3	0,0	69,96	58,0	81,3	1823,4	-815,9	199,3	205,0	98,0
4	1,0	69,96	58,0	18,7	10466,2	10774,3	156,5	191,0	51,8
5	0,3675	9,63	47,3	81,3	1823,4	-815,9	205,3	205,0	57,6
6	0,0	9,63	47,3	51,4	-4313,5	-8787,8	221,8	209,1	9,8
7	1,0	9,63	47,3	29,9	12383,7	11604,3	176,9	192,8	45,8
8	0,1511	1,01	40,5	51,4	-4313,5	-8787,8	223,8	209,1	1,65
9	0,0	1,01	40,5	43,6	-7792,6	-12448,6	229,7	214,5	1,46
10	1,0	1,01	40,5	7,8	15237,7	14087,3	190,5	186,7	0,06
11	1,0	69,96	156,9	7,8	23952,3	14087,3	195,7	186,7	15,6
12	1,0	69,96	78,8	37,6	14770,5	12135,2	181,9	192,1	59,3
13	1,0	69,96	222,6	37,6	23156,0	12135,2	186,3	192,1	133,1
14	1,0	69,961	179,2	56,4	18942,2	11683,9	177,8	192,1	180,5
15	1,0	138,91	238,2	56,4	22281,8	11683,9	179,4	192,1	225,3

Exergia Fornecida: $W_{F,3}$= 158,8 kW

Apêndice D - Exergias Químicas do Processo

Tabela D1 - Composição e Exergia Química de Entrada e Saída dos Casos

Local	Entrada		Saída Caso 1		Saída Caso 2		Saída Caso 3	
Comp.	L	V	L	V	L	V	L	V
H_2S	0,0	0,0005	0,0	0,0005	0,0	0,0005	0,0	0,0005
CO_2	0,0004	0,0312	0,0004	0,0312	0,0003	0,0325	0,0003	0,0325
Nitrogênio	0,0	0,0003	0,0	0,0003	0,0	0,0003	0,0	0,0003
Metano	0,0024	0,5083	0,0024	0,5083	0,0007	0,5298	0,0007	0,5298
Etano	0,0059	0,2459	0,0059	0,2459	0,0073	0,2544	0,0073	0,2544
Propano	0,0126	0,1519	0,00126	0,1519	0,0287	0,1450	0,0287	0,1450
i-Butano	0,0026	0,0127	0,0026	0,0127	0,0065	0,0101	0,0065	0,0101
n-Butano	0,0054	0,0190	0,0054	0,0190	0,0128	0,0138	0,0128	0,0138
i-Pentano	0,0069	0,0098	0,0069	0,0098	0,0130	0,0052	0,0130	0,0052
n-Pentano	0,0071	0,0077	0,0071	0,0077	0,0123	0,0038	0,0123	0,0038
n-Hexano	0,0158	0,0054	0,0158	0,0054	0,0197	0,0020	0,0197	0,0020
n-Heptano	0,0335	0,0038	0,0335	0,0038	0,0352	0,0013	0,0352	0,0013
n-Octano	0,0446	0,0017	0,0446	0,0017	0,0438	0,0006	0,0438	0,0006
n-Nonano	0,0290	0,0004	0,0290	0,0004	0,0278	0,0001	0,0278	0,0001
n-Decano	0,0396	0,0002	0,0396	0,0002	0,0377	0,0001	0,0377	0,0001
$n\text{-}C_{11}$	0,7940	0,0012	0,7940	0,0012	0,7541	0,0006	0,7541	0,0006
Exergia (MW)	79,03	15,26	79,03	15,26	81,01	19,61	81,01	19,61

Bibliografia

AHRENDTS,J., Reference States, Energy, Vol. 5 (667-677), 1980.

BEJAN, A., Advanced Engineering Thermodinamics, New York, John Wiley & Sons, 1988.

CAMPBELL, J.M., Gas Conditioning and Processing, Vols. 1 & 2, Norman, Oklahoma, Campbell Petroleum Series, 1981.

EDMISTER, W.C., LEE, B.I., Applies Hydrocarbon Thermodynamics Vol. 1, 2nd. Edition, Houston, Gulf Publishing Company, 1984.

EL-SAYED, Y., TRIBUS, M., Strategic Use of Thermoeconomics for System Improvement, American Chemical Society, 1983.

EVANS, R.B., A Proof that Exergy is the Only Consistent Measure of Potential Work, Ph.D. Thesis, Dartmouth College, Ann Arbor, Michigan, 1969

GAGGIOLI,R.A., WEPFER, W.J., Exergy Economics, Energy, Vol. 5 (823-837), 1980.

GALLO, W.L.R., MILANEZ, L.F., Choice of a Reference State for Exergetic Analysis, Energy 15, no.2, pp. 113-121, 1990.

HAYWOOD, R.W., A Critical Review of the Theorems of Thermodynamic Availability, with Concise Formulations, Journal Mechanical Engineering Science, Vol. 16, No. 3, 1974.

HEIDEMANN, R.A., KHALIL, A.M., The Calculation of Critical Points, AIChE, Vol. 26, No. 5, September, 1980.

KATZ, D.L., FIROOZABADI, A., Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients, Journal of Petroleum Technology, November, 1978.

KESTIN, J., Availability: The Concept and Associated Terminology, Energy, vol. 5 (679-692), 1980.

KOTAS, T.J., The Exergy Method of Thermal Plant Analysis, London, Butterworths, 1985.

MODELL, M., REID, R.C., Thermodinamics and its Applications, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1983.

REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E., The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.

SHIEH, J.H., FAN, L.T., Energy and Exergy Estimation Using the Group Contribution Method, American Chemical Society, July, 1983.

SILVA, M. B., Desenvolvimento de um Simulador PVT para Caracterizar Misturas de Hidrocarbonetos, Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas-SP, 1991.

SKINNER, D.R., Introduction to Petroleum Production, Vol. 2, Gulf Publishing, 1982.

SPAKOVSKY, M. R. von, EVANS, R. B., The Design and Performance Optimization of Thermal Systems, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, January, 1990, Volume 112 (86-93).

SUSHKOV, V., Termodinámica Técnica, Moscu, Editorial MIR, 1971 (Espanhol).

SUSSMAN, M.V., Steady-Flow Availability and the Standard Chemical Availability, Energy, Vol. 5 (793-802), 1980.

SZARGUT, J., MORRIS, D.R., STEWARD, F.R., Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes. New York, Hemisphere, 1988.

TOWSEND, D.W., Second Law Analysis in Practice, The Chemical Engineer, October, 1980.

UREN, L.C., Petroleum Production Engineering, 3rd. Edition, New York, McGraw-Hill, 1953.

YARBOROUGH, L., Application of a Generalized Equation of State to Petroleum Reservoir Fluids, 1978.