UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

ANÁLISE TERMODINÂMICA DE UMA COLUNA DE FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO

Autor: Orientador: Elaine Isa Santos de Santana Prof. Dr. Roger Josef Zemp

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

> Março / 2004 Campinas - SP

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

Sa59a	Santana, Elaine Isa Santos de Análise termodinâmica de uma coluna de fracionamento de petróleo / Elaine Isa Santos de SantanaCampinas, SP: [s.n.], 2004.
	Orientador: Roger Josef Zemp Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Termodinâmica. 2. Conservação de energia. 3. Destilação fracionada. I. Zemp, Roger Josef. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Thermodynamic analysis of a petroleum fractionation column. Palavras-chave em Inglês: Thermodynamics, Energy conservation, Distillation Área de concentração: Sistemas de processos químicos e informática Titulação: Dissertação (mestrado) Banca examinadora: Valdir Apolinário de Freitas, Teresa M. K. Ravagnani Data da defesa: 19/03/2004 Dissertação de Mestrado defendida por Elaine Isa Santos de Santana e aprovada em 19 de março de 2004 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

M Prof. Dr. Roger Josef Zemp

Q. . / Dr. Valdir Apolinário de Freitas

Profa. Dra. Teresa M. K. Ravagnani I.

iii

IV

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em

Engenharia Química, defendida por Elaine Isa Santos de Santana

em 19 de março de 2004.

1

Prof. Dr. Roger Josef Zemp Orientador

VI

"AS DIFICULDADES DOMADAS SÃO OPORTUNIDADES CONQUISTADAS"

Winston Churchil

AGRADECIMENTOS

Todas as minhas conquistas eu agradeço a Deus por me dar forças e determinação para superar as dificuldades. Neste caso não poderia ser diferente.

Agradeço aos meus pais e irmãos por estarem comigo nos momentos mais difíceis e recompensadores. Amo vocês.

A Braskem, pelo apoio financeiro, mas principalmente pelo apoio estrutural para que eu pudesse estar na Unicamp desenvolvendo meu trabalho. Algumas pessoas foram especiais nesta etapa da minha vida: Francisco Dominguez, meu pai na Braskem, obrigada pelo suporte e preocupação com meu bem-estar quando eu estava longe; Ivan Bessa e Fernando Lira que sempre demonstraram interesse na minha formação; Victor Pires, meu irmão de mestrado, pelo incentivo sempre; Bartira Bastos e as meninas da Documentação por me ajudarem nas pesquisas e carregar vários artigos para me entregar.

Agradecimentos especiais a Unicamp, nas pessoas dos Prof.s Roger Zemp e Ana Frattini, que me ajudaram a estudar, pesquisar, apreender e escolher bem meu tema de mestrado. Adorei o trabalho.

Aos eternos amigos de Campinas: Juliana, Rafael, Ligia, Julio, André Hirose, Luciana, Maria de Lurdes, Carin, Vivian, Candice, Rogério e Jones. Formamos uma turma animada e sempre lembrarei com carinho de todos eles.

Х

RESUMO DA TESE

Nos dias atuais, um grande desafio das indústrias é conciliar a produção com os padrões de qualidade exigidos pelo mercado e o mínimo consumo energético. Em uma unidade industrial, a coluna de destilação é uma das operações unitárias que mais consome energia e freqüentemente aparece em maior número. Conseguir otimizar a utilização das fontes de energia é primordial para reduzir significativamente os custos da produção.

A proposta desta tese é estudar o projeto de um sistema de separação complexo (coluna de para fracionamento de petróleo), aplicando abordagem termodinâmica: o estudo foi realizado através dos perfis termodinâmicos construídos com os resultados de simulação. A análise conjunta da GCCC (Dhole e Linnhoff, 1992) e do perfil de perdas exergéticas (Zemp, 1994) sugere modificações atrativas, do ponto de vista energético, tanto para o projeto de colunas quanto para a ampliação de capacidade de colunas em operação. Os ganhos alcançados propiciam um menor consumo de energia e custo operacional e reduz a poluição ambiental.

A utilização de abordagem termodinâmica na otimização de uma coluna de destilação precisa de um tratamento inicial nos resultados para obter os perfis termodinâmicos (composição da alimentação e produtos, temperatura e composição de cada estágio, entalpia e entropia para cada fase nos estágios). Entretanto a metodologia termodinâmica é de fácil aplicação, uma vez que os perfis gerados descrevem as oportunidades de ganhos que são revertidos em redução de custos. Durante o trabalho foi desenvolvido um programa específico para a construção dos perfis termodinâmicos (**ProAt.exe**) que auxiliou na avaliação dos vários casos de melhoria sugeridos. O grande diferencial entre o uso das metodologias de Análise *Pinch* e Análise Exergética e os métodos convencionais de otimização é a redução do esforço computacional e matemático. A utilização de dados de uma simulação convergida, que já consideram irreversibilidades do sistema, e as 1^a e 2^a Leis da Termodinâmica tornam as metodologias propostas para otimização eficientes e menos complexas.

ABSTRACT

Nowadays an industry's challenge is to combine production with high quality ordered by the clients and minimum energetic comsuption. Fractionation column is one of the operations that uses energy and often appears in large number in industry's units. Optimize the energy source consumptions is primordial to reduce the production costs.

The thesis proposal is study a design of a complex fractionation system (petroleum fractionation column) applying thermodynamic approach: the study was realized using thermodymanic profiles built with simulation results. The combined analysis of Grand Composite Curve of the Column (Dhole and Linnhoff, 1992) and Exergy Losses Profile (Zemp, 1994) suggests interesting modifications in energetic concern to column designs and retrofit. The obtained gains result in low energy consumption and production costs and reduce the environmental pollution.

The application of thermodynamic approach in otimization of a fractionation column needs a inicial treatment of the results to obtain the thermodynamic profiles (feed and products composition, stage temperatures and composition, enthalpy and entropy for each stage phases). However the thermodynamic approach is applicable because the generated profiles shows the opportunities of gains that are compared of cost reduction. During this thesis a specific program was developed to generate the thermodynamic profiles (**ProAt.exe**) that helped in the evaluation of many improvement cases. The most important difference between the use of Pinch and Exergetic Analysis and the conventional approachs of otimization is the reduction of computacional and mathematical effort. The use of converged simulation that considers some irreversibilities of the system and the application of 1st and 2nd Thermodymanic Laws become the proposal approaches eficient and less complex.

ÍNDICE

CAPÍTUL	O 1: INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA1
1.1 Op	roblema da otimização do uso de energia2
1.2 Rev	visão Bibliográfica
1.2.1	Métodos de Otimização3
1.2.2	Métodos Heurísticos4
1.2.3	Redução de Refluxo5
1.2.4	Métodos "Short Cut" e Otimização Matemática6
1.2.5	Abordagem Termodinâmica6
1.3 Con	nentários e Proposta do trabalho13

CAPÍTULO 2: ANÁLISE TERMODINÂMICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO15

2.1	Análise Pinch	. 16
2.	1.1 Construção da GCCC	. 21
2.2	Análise Exergética	. 24
2.	2.1 Construção do perfil exergético	. 28
2.3	Comentários e abrangência do trabalho	33

3.1	Rel	atório de simulação a partir de resultados do HYSYS.Process	36
3.2	Pro	grama para geração dos perfis termodinâmicos	39
3.3	Apre	esentação dos resultados e perfis termodinâmicos da coluna	41
3.	3.1	Demonstração	41
3.	3.2	Análise	41
3.4	Coi	mentários	46

MULTIC	OMPONENTE
4.1 Sis	stema binário
4.1.1	Perfis termodinâmicos – situação inicial49
4.1.2	Análise
4.1.3	Avaliação econômica54
4.1.4	Perfis termodinâmicos – resultado final56
4.2 Sis	stema multicomponente
4.2.1	Perfis termodinâmicos – situação inicial58
4.2.2	Análise
4.2.3	Avaliação econômica63
4.2.4	Perfis termodinâmicos – resultado final65
4.3 Di	scussão sobre a otimização66
CAPÍTUI	LO 5: ANÁLISE TERMODINÂMICA – COLUNA DE REFINO

5.1	Uni	dade de refino: coluna atmosférica	69
5.	1.1	Especificações da coluna de estudo	70
5.	1.2	Influência de trocadores e colunas laterais	74
5.2	Perf	is termodinâmicos iniciais	76
5.3	Perf	is termodinâmicos após otimização	79
5.	3.1	Análise econômica	89
5.4	Res	ultado da otimização	91

CAPÍ	FULO 6:	DISCUSSÃO	D E CONC	LUSÃO DO	TRABALI	łO	
6.1	Sugestões	s para trabalho	s futuros				

REFERÊNCIAS BIBLIOGR	ÁFICAS
----------------------	--------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1– Curvas compostas quente e fria
Figura 1.2– A Grande Curva Composta do processo
Figura 1.3 – Perfil de perdas exergéticas10
Figura 1.1.4 – Esquema da proposta de trabalho14
Figura 2.1 – Representação da obtenção do perfil temperatura x entalpia utilizando o conceito de MCT
Figura 2.2 – GCCC e as possibilidades de redução no consumo de energia
Figura 2.3 – GCCC para alimentação multicomponente
Figura 2.4 – Distribuição dos componentes em um estágio – modelo de agrupamento 21
Figura 2.5 – Construção da GCCC
Figura 3.1 – Janela de entrada do HYSYS.Process 2.2
Figura 3.2 – Planilha de resultados do HYSYS.Process 2.2
Figura 3.3 – Resultado da simulação em forma de listagem
Figura 3.4 – Resultados do sistema n-Octano – n-Nonano: caso inicial
Figura 3.5 – Grande Curva Composta do sistema n-octano – n-nonano – caso inicial43
Figura 3.6 – Perfil de perdas exergéticas para o sistema n-octano – n-nonano – caso inicial
Figura 3.7 – Nova condição da coluna após o pré-aquecimento da carga – mudança na condição de alimentação44
Figura 3.8 – Nova GCCC após o pré-aquecimento da alimentação45
Figura 3.9 – Novo perfil de perdas exergéticas após o pré-aquecimento da carga45
Figura 4.1 – Sistema 1: Mistura equimolar benzeno - tolueno
Figura 4.2 – Sistema binário: Grande Curva Composta da Coluna (GCCC)
Figura 4.3 – Sistema binário: Perfil de perdas exergéticas

Figura 4.5 – Sistema binário: Pré-aquecimento da alimentação (fração vaporizada = 0,25)53
Figura 4.6 – Sistema binário: resultado final após modificações
Figura 4.7 – Sistema multicomponente: Mistura equimolar n-Hexano, n-Heptano, Benzeno, Tolueno e Etil-Benzeno
Figura 4.8 – Sistema multicomponente: Grande Curva Composta da Coluna (GCCC) 59
Figura 4.9 – Sistema multicomponente: Perfil de Perdas de Exergia
Figura 4.10 – Sistema multicomponente: Perfis após mudança do prato de carga61
Figura 4.11 – Sistema multicomponente: Perfis após a mudança da condição térmica da alimentação
Figura 4.12 – Sistema multicomponente: Resultado final após modificações
Figura 5.1 – Coluna de destilação atmosférica71
Figura 5.2 – GCCC da coluna de refino: perfil inicial
Figura 5.3 – Perfil de perdas exergéticas para a coluna de refino: perfil inicial
Figura 5.4 – GCCC após aumento da carga térmica do trocador lateral 2
Figura 5.5 – Perfil de perdas exergéticas após a elevação de carga térmica do trocador lateral 2
Figura 5.6 – GCCC após a redução do consumo de vapor de estripagem da coluna lateral de diesel
Figura 5.7 – Perfil de perdas exergéticas após a redução do consumo de vapor de estripagem da coluna lateral de diesel
Figura 5.8 – GCCC após a redução do vapor de estripagem da coluna lateral de querosene
Figura 5.9 – Perfil de perdas exergéticas após redução do vapor de estripagem da coluna lateral de querosene
Figura 5.10 – GCCC após modificação do prato de retorno do trocador lateral 285
Figura 5.11 – Perfil de perdas exergéticas após modificação do prato de retorno do trocador lateral 2
Figura 5.12 – Perfis termodinâmicos após a alteração do prato de retorno da coluna lateral de diesel

Figura 5.13 – Perfis termodinâmicos	após alteração	dos pratos o	le retorno do	o trocador lateral
2 e coluna lateral de diesel				

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Informações necessárias para a construção dos perfis termodinâmicos
Tabela 4.1 – Sistema binário: Custo de utilidades
Tabela 4.2 – Sistema binário: Comparação entre o caso inicial e o caso otimizado55
Tabela 4.3 – Exergia perdida total para os dois casos do sistema binário
Tabela 4.4 – Sistema multicomponente: Custo de utilidades
Tabela 4.5 – Sistema multicomponente: Comparação entre o caso inicial e o caso otimizado
Tabela 4.6 – Exergia perdida total para os dois casos do sistema multicomponente
Tabela 5.1 – Condições de operação das colunas: vazão de vapor de 16 kgf/cm ² , carga térmica e razão de refluxo
Tabela 5.2 – Condição da alimentação72
Tabela 5.3 – Condições dos produtos
Tabela 5.4 – Coluna de refino: Custo de utilidades
Tabela 5.5 – Elenco de propostas de otimização para a coluna de refino
Tabela 5.6 – Tabela comparativa entre as curvas de destilação ASTM D-86 dos produtos diesel e querosene após a redução de vapor de 16kgf/cm ² das colunas laterais e o caso base
Tabela 5.7 – Exergia perdida total para os casos otimizados da coluna de refino
Tabela 5.8 – Comparação econômica entre o caso inicial e o caso otimizado90

NOMENCLATURA

UNIDADES

CC	Curva Composta	
CCC	Curva Composta da Coluna	
cond	Condensador	
D	Vazão de Destilado	kgmole/h
Ex	Exergia	MJ/h
GCC	Grande Curva Composta	
GCCC	Grande Curva Composta da Coluna	
Η	Entalpia	MJ/h
L	Vazão de Líquido na Coluna	
LM	Media logaritmica	
MCT	Mínima Condição Termodinâmica	
MCTR	Mínima Condição Termodinâmica Real	
Ν	Número de Estágio	
Р	Ponto pinch	
PFD	Ponto final de destilação	
PID	Ponto inicial de destilação	
Q	Carga Térmica	MJ/h
ref	Refervedor	
S	Entropia	MJ/h.ºC
Т	Temperatura	°C
TVPH	Temperatura, Vapor, Pressão, Entalpia	
U	Energia Interna	MJ/h
UM\$	Unidade Monetária Fictícia	
V	Vazão de Vapor na Coluna	kgmole/h
W	Trabalho	MJ/h
Х	Composição do Líquido	
Y	Composição do Vapor	

SIMBOLOS

Δ	Variação	
η	Eficiência	

SUBSCRITOS

0	Condição na Temperatura Ambiente
ali	Alimentação
col	Coluna
cond	Condensador
def	Déficit
F	Carga
Ι	Estágio
L	Componente Chave Leve
min	Mínimo(a)
Р	Componente Chave Pesado
ref	Refervedor
S	Separação

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As crises energéticas sempre levam à reflexão sobre o futuro das plantas químicas e petroquímicas (crise do petróleo no início dos anos 70 e crise da energia elétrica no início do ano de 2001, por exemplo). A necessidade de obtenção de produtos com padrões de qualidade cada vez mais rigorosos, utilização eficiente das correntes de utilidades e de processo e redução dos impactos ambientais evidenciam um potencial para melhorias no modo de operação ou projetos de novas unidades de produção.

A otimização de processos surge como ferramenta fundamental para manter a operação das unidades produtoras. Tanto para projeto bem como para melhoria de processos existentes, a utilização eficiente de energia torna os produtos mais competitivos no mercado e as margens de lucro maiores.

Os sistemas das indústrias de processo podem ser divididos em três sub-sistemas: planta química, rede de trocadores e planta de utilidades (Freitas,1993). Estes componentes devem ser integrados simultaneamente, pois as interações entre os mesmos afetam significativamente a eficiência energética global e, conseqüentemente, os custos fixos e operacionais da planta. Quem domina as técnicas de racionalização de energia está mais próximo de alcançar vantagem estratégica e competitiva no mercado.

Dentre as operações unitárias, as colunas de destilação consumiam em torno de 3% da energia disponível nos Estados Unidos, no final da década de 70 (Shinskey, 1984); Smith e Linnhoff (1988) citam que cerca de 13% de toda energia consumida pela indústria química no Reino Unido é destinada à destilação. As unidades de fracionamento de petróleo normalmente são formadas por duas colunas de destilação (coluna de destilação atmosférica e coluna de destilação a vácuo). Como estas unidades consomem quantidades elevadas de energia, elas se tornam alvos para otimização energética (Rivero, 2002, Liebmann e Dhole, 1995, Dhole, 1998 e Bagajewicz, 1998).

1.1 O problema da otimização do uso de energia

Para maximizar a recuperação ou a produção, sem efetuar modificações no projeto original da unidade, faz-se necessário elevar a quantidade de energia utilizada. Quando o produto tem pureza rígida não é possível alterar as condições operacionais para reduzir o consumo energético, pois se corre o sério risco de não alcançar a pureza mínima estabelecida. Ou seja, a única alternativa para que a energia gasta na unidade seja minimizada é através da operação mais eficiente; para destilação, isto requer elevar as dimensões da coluna com inclusão de pratos, aumentar a eficiência dos mesmos ou alterar a volatilidade relativa dos componentes (Shinkey, 1984). Nos três casos citados, há redução na carga térmica do refervedor, mantendo-se a pureza dos produtos.

É imprescindível observar que as alternativas apresentadas para a redução da energia utilizada no sistema envolvem custos adicionais à produção:

- Adição de pratos na coluna impacta diretamente nos custos fixos da unidade (exemplo, manutenção da coluna) além do custo de instalação.
- Aumento da eficiência dos pratos é possível quando a vazão de vapor está fora da faixa de maior eficiência do prato. Variando muito esta vazão outras dificuldades poderão ocorrer como gotejamento nos pratos.
- 3. Adição de componente extrator para reduzir a volatilidade relativa é a alternativa mais fácil de ser implantada, porém um componente adicional pode se caracterizar como impureza e infringir a especificação para comercialização. Portanto a escolha deste componente deve ser muito rigorosa.

Quando se trata de colunas e/ou sistemas complexos, as soluções simples podem não ser suficientes ou economicamente viáveis. Em busca de melhores soluções, a Análise *Pinch* e a Análise Exergética apresentam metodologias sustentadas pelas 1^a e 2^a Leis da Termodinâmica que permitem identificar alternativas mais aplicáveis na maioria dos casos.

1.2 Revisão Bibliográfica

A otimização de processos da indústria química é uma das ferramentas mais utilizadas nos últimos anos com a intenção de conciliar produtos com qualidade e boa aceitação à tecnologia limpa. À medida que se consegue reduzir o uso de correntes de utilidades (água de refrigeração, fluidos refrigerantes, vapor, óleo combustível, entre outros), os impactos ambientais e os custos de produção são minimizados.

Quando se trata de colunas de refino de petróleo, os métodos de otimização apresentam algumas limitações. Estas colunas, além de uma alimentação com mistura multicomponente, exibem configurações complexas que incluem colunas laterais para retirada de produtos ("*sidestrippers*") e trocadores laterais para integração energética ("*pumparounds*") (Gary e Handwerk, 1994). A motivação deste trabalho é estabelecer uma metodologia de otimização mais simples e eficiente de modo que seja possível reduzir o consumo de energia nas colunas de refino e integrá-las às correntes de processo e utilidades.

A busca bibliográfica teve como foco as metodologias de otimização de colunas de destilação apresentadas na literatura científica. Os artigos e trabalhos encontrados nos últimos quinze anos serão referidos ao longo da dissertação.

1.2.1 Métodos de Otimização

O objetivo desta tese é propor uma sistemática de análise para redução de energia em colunas de destilação com configurações complexas e alimentação multicomponentes. As metas para a otimização da integração energética são:

- 1. Maior eficiência energética;
- 2. Melhorar a utilização de colunas e trocadores laterais;
- Efetuar integração energética em três aspectos: trocadores laterais, coluna com utilidades e coluna com o processo.

O problema da Integração Energética é definido por uma série de correntes de processo que requerem tanto o resfriamento das correntes quentes quanto o aquecimento das correntes frias. Uma das medidas mais importantes consiste na recuperação de energia das correntes do processo, visando o custo mínimo. A integração faz uso de ferramentas ou métodos para realizar a otimização de operações unitárias.

Neste capítulo alguns métodos de otimização para colunas de destilação serão apresentados e suas limitações serão discutidas.

1.2.2 Métodos Heurísticos

Uma das alternativas utilizadas para melhorar a eficiência energética de plantas era o método de "tentativa e erro" : os engenheiros que tinham mais experiência propunham modificações que atingiam o objetivo desejado sem utilizar uma sistemática estruturada. A redução de refluxo é uma das variáveis comumente estabelecidas por regras heurísticas: a razão de refluxo ótima é estabelecida como sendo entre 5% e 20% do valor de razão de refluxo mínima (Liu, McGee e Epperly, 1987).

As estratégias para otimizar as unidades baseavam-se exclusivamente no conhecimento dos engenheiros. Até hoje este método de otimização ainda é utilizado como complemento aos estudos de processo. Para sistemas complexos esta metodologia não consegue atingir o objetivo esperado pois as diversas interações entre as correntes e processos impossibilitam a análise conclusiva dos resultados.

1.2.3 Redução de Refluxo

Uma das alternativas mais utilizadas quando se deseja reduzir a carga térmica de colunas de destilação é a redução de refluxo. A diminuição da razão de refluxo provoca a redução das vazões internas da coluna, reduzindo as cargas térmicas do condensador e do refervedor.

Porém para manter a recuperação desejada é necessário aumentar o número de estágios de separação. Para tanto há duas alternativas possíveis:

- 1. Aumento do número de pratos e, conseqüentemente, aumento da coluna;
- 2. Substituição dos pratos por recheio.

Em ambos os casos a área de contato entre as correntes líquida e vapor aumenta, melhorando a separação. A substituição dos internos da coluna requer investimento. É uma análise econômica dos dois casos que decide a melhor opção (Kister, 1992).

Alguns trabalhos foram publicados estudando redução de refluxo através de maneira mais sistemática. Offers, Dussel e Stichlmair (1995) desenvolveram um método de cálculo do mínimo refluxo com os dados do equilíbrio de fases na concentração de alimentação, aplicado à destilação continua e em batelada. Tanskanen e Pohjola (2000) apresentam um novo método rigoroso para determinação do mínimo refluxo para destilação homogênea não ideal. A seqüência de equações e as informações necessárias para os cálculos tornam os métodos citados inadequados para colunas de refino.

1.2.4 Métodos "Short Cut" e Otimização Matemática

Os métodos "*short cut*" oferecem aos engenheiros de processo o passo inicial para a otimização de colunas através de métodos rigorosos. A estimativa inicial segue uma rotina onde a função objetivo é minimizar o consumo de utilidades, mantendo a recuperação dos produtos de topo e fundo. Para a otimização matemática são necessários os dados de balanço de massa, especificação dos produtos, propriedades físicas, carga térmica, produtos laterais e adição ou remoção de calor.

Kister (1992) descreve os métodos "*short cut*" para cálculo de número mínimo de estágios e mínimo refluxo para alguns casos especiais bem como os cálculos rigorosos para destilação. Muitos destes cálculos são direcionados para colunas binárias ou sistemas multicomponentes simples. O esforço matemático para o cálculo, que envolve variáveis contínuas e binárias, torna a otimização matemática complexa e demorada para as colunas de refino.

1.2.5 Abordagem Termodinâmica

A otimização de colunas de destilação utilizando os princípios termodinâmicos tem como premissa comparar a coluna real com uma coluna ideal: desta forma, os resultados de carga térmica e consumo de utilidades estarão relacionados a um sistema reversível com refluxo mínimo e, conseqüentemente carga térmica mínima, conseguindo-se estabelecer a máxima eficiência que o sistema pode alcançar, isto é, o *quanto* o sistema pode se aproximar da condição ideal. Depois de estabelecido este limite, o critério de otimização adotado é o de minimização das perdas termodinâmicas do processo. Processos mais eficientes termodinamicamente desperdiçam menos energia, podendo custar menos e poluir menos.

Nesta linha, muitos trabalhos foram desenvolvidos. Na década de 70, a crise energética resultou no aumento do preço da energia e fez com que a indústria adotasse medidas para

aumentar a eficiência no uso de fontes de energia tanto em processos em operação como nos processos em fase de projeto. Alguns procedimentos foram desenvolvidos com esta finalidade e a Tecnologia *Pinch* surgiu como uma ferramenta para projetar redes de trocadores de calor (década de 80). Esta ferramenta se opunha aos programas computacionais da época em que o engenheiro tinha pouca ou nenhuma possibilidade de intervenção (conhecidos como métodos "*Black Box*"); usando os princípios da Tecnologia *Pinch*, o engenheiro tinha sob seu controle as decisões quanto ao projeto das novas redes de trocadores.

O objetivo principal da Tecnologia *Pinch* era promover a troca térmica entre as correntes frias e quentes do processo, efetuando o aquecimento e resfriamento das mesmas, minimizando o uso das correntes de utilidades. Desde então a Tecnologia *Pinch* foi revisada: o seu princípio continua o mesmo, baseado nas 1^a e 2^a Leis da Termodinâmica, e sua estratégia ainda é estabelecer metas de energia para projetos. Contudo, a metodologia tem se estendido e hoje abrange outros sistemas como destilação, bombas de calor, turbinas de co-geração, fornos e outras operações. O escopo foi de tal forma ampliado que a expressão "Análise *Pinch*" representa melhor a evolução desta técnica: em outras palavras, a análise é usada como uma metodologia geral para projetos conceituais e ampliação de processos (Linnhoff, 1993).

As figuras a seguir representam os conceitos mais conhecidos na Análise *Pinch*: as Curvas Compostas (*"Composite Curves"*, figura 1.1) e a Grande Curva Composta (*"Grand Composite Curve"*, figura 1.2) (Morgan, 1992):



Figura 1.1 – Curvas compostas quente e fria. Representam o perfil de calor do processo a ser rejeitado e a demanda global de calor, respectivamente.



Figura 1.2 – A Grande Curva Composta do processo é a diferença de entalpia entre as curvas compostas quente e fria das correntes.

As Curvas Compostas (CC) são construídas a partir de informações das correntes do processo permitindo visualizar as possibilidades de integração energética entre estas correntes bem como as forças motrizes envolvidas na transferência de calor, a partir do ΔT mínimo desejado. A Grande Curva Composta (GCC) é baseada nos mesmos dados das correntes que são utilizados para a construção das Curvas Compostas, porém a GCC indica a interface processo/utilidade e auxilia na seleção entre as diferentes fontes de utilidade disponíveis. Com as metas mínimas de energia através das CC's e as melhores fontes de utilidades estabelecidas (GCC) é possível projetar a rede de trocadores de calor e operar no ponto ótimo de consumo de energia. Uma analogia pode ser feita para colunas de destilação: as Curvas Compostas da Coluna (CCC) realizam a integração entre as vazões internas de líquido e vapor, permitindo estabelecer as forças motrizes em cada estágio e a Grande Curva Composta da Coluna (GCCC) utiliza os dados das correntes internas para propor as modificações necessárias e reduzir o consumo energético. Portanto, o objetivo da Análise Pinch para colunas de destilação é reduzir as forças motrizes e utilizar racionalmente as fontes de energia através de arranjos sugeridos pela análise das curvas construídas. Seguindo a Análise Pinch, Dhole e Linnhoff (1993) apresentaram a sistemática para a construção dos perfis entalpia x temperatura.

Outro método que tem sido apontado como uma ferramenta para o estudo da eficiência energética de processos químicos é a Análise Exergética (Fitzmorris e Mah, 1980). O conteúdo exergético de uma corrente de processo é definido como a capacidade que esta corrente tem em produzir trabalho mecânico, sendo que a pressão e temperatura ambientes determinam o estado de referência. Exergia é calculada usando a seguinte equação:

$$EX = (H - H_0) - T_0 * (S - S_0)$$
 Eq. 1.1

onde a subscrito 0 indica a condição na temperatura ambiente.

A equação para o balanço de exergia em um sistema de separação é representada pela equação:

 $\Delta Ex_{Correntes} = \Delta Ex_{total fornecida} - Ex_{Consumida} \quad Eq. 1.2$

onde o termo da esquerda representa as perdas de exergia pelas correntes que entrada e saída nos estados inicial e final, a exergia total fornecida corresponde à exergia fornecida pelo ambiente ao sistema e a exergia consumida diz respeito a todas as irreversibilidades inerentes ao processo (irreversibilidades por forças motrizes de transferência de calor e massa e queda de pressão).

Alguns autores (King, 1980 e Henley e Seader, 1981) definiram a eficiência termodinâmica como a razão entre a variação de exergia entre as correntes e a exergia total fornecida para realizar o trabalho de separação. Desta forma, um processo reversível apresenta a maior eficiência termodinâmica possível, pois não há irreversibilidades, ao contrário dos processos irreversíveis que sempre apresentam perdas de exergia e, conseqüentemente, necessitam de maior energia para realizar a separação desejada.

Ao longo da coluna é possível estabelecer o quanto de exergia foi consumida e construir as curvas de perdas exergéticas. A figura 1.3 é um exemplo de como o perfil pode ser representado (Ognisty, 1995):



Figura 1.3 – Perfil de perdas exergéticas

Para ambas as metodologias, as metas de energia são alcançadas pois é possível verificar as alternativas de alteração na configuração das colunas. Para se atingir o mínimo consumo energético pode-se mudar a condição da alimentação, alterar a localização do prato de alimentação, reduzir a razão de refluxo ou utilizar trocadores laterais favorecendo o aumento da eficiência termodinâmica do sistema.

Muitas publicações fazem referência ao uso dos perfis temperatura x entalpia (princípio da Análise *Pinch*) e os perfis de perdas exergéticas, para diferentes aplicações:

- Kaiser e Gourlia (1985) apresentam casos de misturas binária e multicomponente aplicando o princípio da análise exergética e as fórmulas para os casos de colunas ideais e adiabáticas. Não é realizado levantamento para colunas reais, demonstrando as possibilidades de redução de consumo de energia;
- Dhole (1991) elabora um estudo profundo para os sistemas com temperaturas subambientes utilizando os conceitos da Análise *Pinch*. Este trabalho contém toda a fundamentação teórica da obtenção da GCCC e ratifica os ganhos energéticos com cada modificação proposta;
- Zemp (1994) identifica possibilidades de redução de consumo de utilidades utilizando os perfis de perdas de exergia efetuando o balanço estágio a estágio, para colunas reais, e demonstra que o perfil temperatura x entalpia não é suficiente para as alterações nas condições operacionais das colunas. O perfil temperatura x entalpia aproxima a coluna real para as condições de uma coluna ideal com as mesmas vazões internas e o perfil de perdas exergéticas utiliza os dados da coluna real, sem considerações adicionais. Desta forma, o autor consegue explicitar a diferença entre os dois perfis;
- Ognisty (1995) explana todos os conceitos relacionados a exergia fazendo citações dos diferentes modos de perda de energia nas colunas (perda por queda de pressão, perda por transferência de massa e por transferência de energia, isto é, forças motrizes). O

artigo apresenta alguns resultados de melhorias aplicadas a sistemas de separação como condensador e refervedor lateral;

- Bandyopadhyay, Malik e Shenoy (1998) propõem uma correção na construção dos perfis temperatura x entalpia de tal modo que seja possível realizar a identificação rigorosa da localização do prato de alimentação; estes mesmos autores em 1999 discutem a obtenção de curvas invariantes de retificação e esgotamento para atingir o mínimo consumo de energia com aplicação para colunas binárias e multicomponentes. Em ambos os trabalhos publicados, a consideração do sistema pseudo-binário é aplicada. Cálculos adicionais são necessários para obter os resultados de interesse, tornando a construção do perfil temperatura x entalpia mais rigorosa;
- Rivero (2001) faz uma análise exergética detalhada para a destilação binária. São considerados sistemas adiabáticos e não-adiabáticos mas a construção do perfil de perdas exergéticas não é o objetivo do autor. E proposto um algoritmo de simulação para avaliação de cada caso;
- Moussa (2001) desenvolveu uma ferramenta de análise conjunta de exergia e *Pinch* para colunas binárias e multicomponentes. O principio considerado é que as GCCC's não são suficientes para definir as possibilidades de otimização haja visto que sistemas multicomponentes apresentam diferentes curvas, que dependem do agrupamento utilizado para determinar o pseudo-binário.

Todos estes trabalhos identificam que quanto maiores as irreversibilidades no processo de destilação, maior a quantidade de exergia/energia consumida pela coluna e que a minimização deste consumo exergético é o caminho para o aumento da sua eficiência termodinâmica da coluna.

Dentre estes trabalhos, as colunas de refino foram mais amplamente estudadas por Dhole e Buckingham (1993) e Rivero (2002). Eles apresentam as metodologias aplicadas para análise termodinâmica porém não apresentam a sistemática de obtenção dos perfis de exergia e temperatura x entalpia e posterior avaliação dos resultados obtidos. Com os perfis construídos eles indicam a necessidade de alteração na condição de alimentação, redução de vazões nos trocadores laterais e no vapor de estripagem.

- Dhole e Buckingham discutem a GCCC para uma coluna de destilação à vácuo com trocadores laterais. O modelo pseudo-binário utilizado é apresentado para se obter a melhor configuração para o sistema de refino. Os benefícios econômicos são demonstrados com a redução do consumo de óleo combustível no forno, que serve de refervedor da coluna, ou com o aumento de vazão de alimentação.
- Rivero discute a Análise *Pinch* para refinaria e indústrias petroquímicas. Cada sistema é estudado isoladamente para determinar o melhor ponto operacional e depois de implementadas as mudanças, as melhorias são analisadas em conjunto. Desta forma, é verificada a efetividade das alterações para o sistema global.

1.3 Comentários e Proposta do trabalho

Neste capítulo foram citados os métodos de otimização para colunas de destilação e as limitações para o caso de colunas de refino. A complexidade deste sistema impossibilita a utilização de alguns destes métodos devido ao grande esforço matemático envolvido.

A análise termodinâmica através de Análise *Pinch* e Análise Exergética está amplamente difundida na literatura científica e apresenta resultados satisfatórios até mesmo para sistemas multicomponentes.

A proposta deste trabalho de mestrado é desenvolver uma ferramenta de otimização energética para colunas de destilação utilizando os princípios de exergia e balanço de energia estágio a estágio para a construção dos perfis e assim possibilitar a efetiva alteração

das configurações operacionais de modo a obter consumo mínimo de utilidades. A figura 1.4 sintetiza a seqüência lógica do estudo a ser analisado (Bagajeeicz, 1998):



Figura 1.4 – Esquema da proposta de trabalho

Nos próximos capítulos serão detalhados os conceitos utilizados na Análise *Pinch* e na Análise Exergética, as ferramentas desenvolvidas para a construção dos perfis e a aplicação para três casos.
CAPÍTULO 2: ANÁLISE TERMODINÂMICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO

No capítulo anterior foram apresentadas diversas metodologias para otimização de colunas de destilação que foram encontradas nas referências bibliográficas. Entretanto, para misturas multicomponentes e configurações complexas, a abordagem termodinâmica mostra-se mais aplicável do que as metodologias convencionais em virtude da quantidade de variáveis deste tipo de sistema e a dificuldade de representá-lo.

A abordagem termodinâmica tem sido estudada largamente nos últimos 20 anos. Durante este período, os trabalhos publicados sempre apresentam melhorias ao método original de obtenção da GCCC e do perfil de perdas de exergia. Sistemas binários e multicomponentes têm sido abordados porém as alternativas de otimização não se esgotam.

Neste capítulo serão discutidas as duas vertentes para a análise termodinâmica: a Análise *Pinch* e a Análise Exergética. É imprescindível salientar que estas metodologias não são concorrentes e sim complementares. A análise termodinâmica utilizando simultaneamente a GCCC e o perfil de perdas exergéticas torna a avaliação de alternativas para redução do consumo de energia mais completa.

Após a apresentação da fundamentação teórica que cerca a otimização termodinâmica será apresentada a metodologia a ser utilizada para a análise dos sistemas binário, multicomponente e a coluna de refino deste trabalho.

2.1 Análise Pinch

A Análise *Pinch* para colunas de destilação teve sua origem na aplicação da tecnologia *pinch* para redes de trocadores de calor. A fundamentação para os dois casos é a mesma: reduzir o consumo de utilidades quente e fria com o objetivo de otimizar energeticamente o sistema, utilizando racionalmente os recursos disponíveis. No caso da rede de trocadores de calor, as Curvas Compostas (CC) demonstram a possibilidade de troca de energia entre as correntes do processo e o quanto de energia será necessário trocar com as utilidades e a Grande Curva Composta (GCC) sinaliza qual a qualidade das utilidades que poderão ser usadas. Fazendo uma analogia às colunas de destilação, as Curvas Compostas da Coluna (CCC) referem-se às correntes de liquido e vapor que trocam energia internamente à coluna e explicitam o quanto de energia será necessário trocar no refervedor e no condensador e a Grande Curva Composta da Coluna (GCCC) é a síntese do processo com possibilidades de redução de energia através da análise do perfil obtido.

Um conceito é importante para a otimização utilizando a GCCC: o ponto de partida para a construção do perfil é a consideração de que a coluna se encontra na sua Mínima Condição Termodinâmica (MCT). A MCT equivale a uma coluna operando reversivelmente, sem perdas termodinâmicas, ou seja, sem perdas por forças motrizes de transferência de massa e energia. O conceito de MCT pode ser utilizado para o sistema binário resultando em um perfil como mostra a figura 2.1:



Figura 2.1 – Representação da obtenção do perfil temperatura x entalpia utilizando o conceito de MCT

Na figura 2.1, a coluna real opera com refluxo acima do refluxo mínimo e com apenas um condensador e um refervedor. A representação tipo caixa é utilizada para caracterizar a coluna. Na condição de refluxo mínimo, há uma redução nas quantidades de utilidades quente e fria. A linha de operação toca a linha de equilíbrio e forma o primeiro *pinch*. Na MCT são alocados infinitos refervedores e condensadores laterais e a carga térmica total do refervedor pode ser fornecida por uma utilidade com "qualidade energética" inferior à utilidade quente que foi originalmente usada na coluna e, da mesma forma, o condensador utilizará uma utilidade fria de "qualidade energética" inferior. Uma vez que a GCCC é construída pode-se avaliar quais as alterações que podem ser feitas à coluna para reduzir o consumo de energia:



Figura 2.2 – GCCC e as possibilidades de redução no consumo de energia

A GCCC apresentada acima sinaliza a possibilidade de reduzir o refluxo da coluna que é representada pela distância entre o ponto *pinch* e o eixo de temperatura. Para que seja mantida a separação é necessário investir em pratos adicionais ou mais eficientes. A descontinuidade no perfil sinalizada com a linha cheia indica a necessidade de pré-aquecer a alimentação; se esta descontinuidade estivesse localizada abaixo do ponto pinch, na seção de retificação, haveria oportunidade para sub-resfriar a alimentação. Ao longo da coluna podem ser alocados trocadores laterais que utilizam utilidades de "qualidade" inferior e reduzem o consumo de utilidades mais "nobres" no processo. Esta afirmativa é justificada

pelo fato de que quanto maior for a temperatura da utilidade quente maior será o investimento para gerá-la e desta mesma forma pode-se raciocinar para a utilidade fria, quanto menor for a temperatura maior será o investimento para atingir as condições desejadas. Neste caso específico, o prato de carga foi escolhido incorretamente; pode-se verificar que há a formação de um patamar próximo à alimentação. Como este patamar esta na seção de retificação o prato de carga deveria ser deslocado para mais próximo do fundo da coluna. O mesmo conceito pode ser aplicado para o patamar formado na seção de esgotamento.

Vários métodos para obtenção do perfil temperatura x entalpia são citados na literatura. Para um sistema binário, a GCCC é mais simples devido à pequena dimensão do problema (Dhole, 1993). Porém, para sistemas multicomponentes, a separação não é tão clara: apenas o componente mais leve na mistura sai completamente no destilado enquanto que o componente mais pesado na mistura sai no fundo. A distribuição de componentes intermediários entre as correntes de topo e fundo é uma exigência para completa reversibilidade da coluna. Esta é uma das restrições para aplicar este método em colunas reais: ou seja, ao longo da coluna separa-se os componentes mais leves e os componentes mais pesados e os componentes intermediários podem não estar presentes em ambas as correntes. Alguns procedimentos foram sugeridos para os sistemas multicomponentes porém eles não são facilmente aplicáveis.

A proposta de Dhole e Linnhoff (1993) apresenta uma vantagem técnica em relação aos estudos citados anteriormente pois eles utilizaram o conceito de MCTR: mínima condição termodinâmica real. Esta consideração contabiliza as ineficiências da coluna (alimentação, queda de pressão, configuração - múltiplas alimentações, colunas laterais, trocadores laterais - e separação com componentes distribuídos). A construção da GCCC é feita através dos resultados de uma simulação convergida. Normalmente, os resultados de simuladores já consideram as não idealidades do sistema. Outra consideração para a construção da GCCC é a utilização de um sistema pseudo-binário quando a alimentação é multicomponente. Para os sistemas multicomponentes, o efeito de mistura no prato de carga

é um ponto de grande irreversibilidade e não se consegue obter o ponto *pinch* correspondente à alimentação e sim dois pontos *pinch* para cada seção da coluna; para os sistemas binários é possível utilizar as propriedades termodinâmicas da própria simulação já que elas não mudam da coluna real para a coluna reversível e obtém-se o ponto *pinch* da alimentação. Por esta razão o sistema multicomponente é representado por um sistema pseudo-binário. A figura 2.3 representa os perfis obtidos para os sistemas multicomponentes.



Figura 2.3 – GCCC para alimentação multicomponente: (a) representa o sistema multicomponente real e (b) representa o sistema multicomponente utilizando o modelo pseudo-binário

2.1.1 Construção da GCCC

A construção da GCCC depende dos resultados da simulação convertida. Os simuladores comerciais fornecem os dados de temperatura, composição, vazões de líquido e vapor e entalpias de líquido e vapor em cada estágio alem das cargas térmicas do refervedor e condensador. Em um sistema binário, os chaves leve e pesado já são determinados pela separação; no caso do sistema multicomponente será necessário utilizar um modelo para agrupar os componentes. Na maioria dos casos pode-se admitir que os componentes mais leves que o chave-leve e os componentes mais pesados que o chave-pesado podem ser agrupados e geram o sistema pseudo-binário. Entretanto, para os casos de múltiplas alimentações e produtos e arranjos complexos, pode-se dividir a coluna em seções e definir os componentes chaves leve e pesado em cada seção. Outra alternativa é agrupar os componentes em cada estágio da coluna; é possível verificar quais os componentes representam melhor os componentes leves e pesados. A figura 4.3 é um exemplo deste modelo:



Figura 2.4 – Distribuição dos componentes em um estágio – modelo de agrupamento

O componente leve em um estágio é aquele que aumenta de concentração na fase vapor que emerge do prato (no caso da figura 2.3, os componentes são A e B) enquanto que o componente pesado aumenta de concentração no líquido que desce na coluna em direção ao refervedor (componentes C, D e E). O componente chave leve será então representado pelo somatório dos componentes identificados como leves em cada estágio e o componente chave pesado será o somatório de todos os componentes pesados. Este modelo de agrupamento é o mais recomendado para os sistemas de refino em que certos componentes tem concentrações aproximadamente nulas em alguns pratos da coluna.

Uma vez determinados os componentes chaves leve e pesado, as linhas de equilíbrio e operação devem ser resolvidas simultaneamente; as composições de equilíbrio utilizadas estágio a estágio são fornecidas pelo simulador e correspondem às composições de saída do líquido e do vapor em cada estágio. As equações a serem resolvidas estão demonstradas abaixo (equações 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4). O asterisco representa a condição de equilíbrio:

$$\begin{cases} V_{MIN} \cdot Y_{L}^{*} - L_{MIN} \cdot X_{L}^{*} = D_{L} & \text{Eq. 2.1} \\ V_{MIN} \cdot Y_{P}^{*} - L_{MIN} \cdot X_{P}^{*} = D_{P} & \text{Eq. 2.2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} V_{MIN} \cdot Y_{P}^{*} - L_{MIN} \cdot X_{P}^{*} = D_{P} - F_{P} & \text{Eq. 2.3} \\ V_{MIN} \cdot Y_{L}^{*} - L_{MIN} \cdot X_{L}^{*} = D_{L} - F_{L} & \text{Eq. 2.4} \end{cases}$$

As equações 2.3 e 2.4 são utilizadas a partir do prato de carga. As vazões mínimas de vapor e líquido encontradas estão relacionadas com a situação de mínimo refluxo em que as vazões internas também são reduzidas.

Com as vazões mínimas determinadas deve-se estabelecer as entalpias mínimas do líquido e do vapor. As equações 2.5 e 2.6 são os cálculos para a entalpia mínima do líquido e do vapor para cada estágio:

$$\begin{cases} H_{L\min} = H_{L}^{*} \left(\frac{L_{MIN}}{L^{*}} \right) & \text{Eq. 2.5} \\ H_{V\min} = H_{V}^{*} \left(\frac{V_{MIN}}{V^{*}} \right) & \text{Eq. 2.6} \end{cases}$$

Com os valores de entalpias mínimas calculadas tanto para a fase líquida quanto para a fase vapor é possível fazer o balanço de entalpia em cada estágio e determinar a deficiência de entalpia. As equações 2.7 e 2.8 referem-se aos valores de deficiência de entalpia na seção de retificação e na seção de esgotamento:

$$\begin{cases} H_{def} = H_{L \min} - H_{V \min} + H_D & \text{Eq. 2.7} \\ H_{def} = H_{L \min} - H_{V \min} + H_D - H_F & \text{Eq. 2.8} \end{cases}$$

A figura 2.5 demonstra como as deficiências de entalpia são escalonadas para a obtenção da GCCC (Dhole e Linnhoff, 1993):



Figura 2.5 – Construção da GCCC

A obtenção da GCCC permite a análise de alternativas para a redução do consumo de energia com já havia sido mencionado. A seqüência de análise é:

- 1. Prato de carga;
- 2. Condição térmica da alimentação;
- 3. Redução de refluxo e pressão;
- 4. Alocação de trocadores laterais.

Neste procedimento é considerado que tanto a coluna real quanto à coluna na MCTR têm as mesmas especificações de alimentação e produtos e a mesma pressão de operação. A consideração mais importante utilizada é que as composições de equilíbrio dos componentes chaves na coluna real são as mesmas composições para a coluna na MCT. Dhole (1991) afirma que esta aproximação é razoável para muitas situações já que as composições de equilíbrio a uma dada temperatura e pressão para colunas diferentes com a mesma alimentação e especificações de produtos tendem a ser similares.

2.2 Análise Exergética

A análise exergética baseia-se na fundamentação da 2^ª Lei da Termodinâmica que difere a "qualidade" entre calor e trabalho. Esta diferença não está explícita no conceito da 1^ª Lei da Termodinâmica.



Figura 2.6 – Comparação entre uma máquina térmica e uma coluna de destilação

A figura acima representa a transformação de energia térmica em trabalho. Considerando o funcionamento de uma máquina térmica idêntica à operação de uma coluna de destilação, fica claro o enunciado da 2ª Lei:

- 1. Fontes de energia com temperaturas T1 e T util. quente (temperatura do refervedor) fornecem calor para os sistemas;
- Parte desta energia é transformada em trabalho (W trabalho para girar o eixo de uma turbina e W_S – trabalho de separação);
- O excedente de energia que não se transforma em trabalho é absorvida pelas fontes de calor a T2 e T util. fria (temperatura do condensador). Vale salientar que T1>T2 e T util. quente>T util. fria.

Portanto há uma quantidade máxima de energia na forma de calor que pode ser transformada em energia na forma de trabalho. Uma vez que a variação de energia do sistema deve ser nula para o ciclo todo e utilizando a 1ª Lei da Termodinâmica, obtém-se os resultados da equação 2.9:

$$\Delta U = 0 = Q_1 - Q_2 - W$$
 ou $Q_1 - Q_2 = W$ Eq. 2.9

Analisando uma bomba de calor, o fundamento é contrário ao funcionamento de uma máquina térmica: a bomba de calor retira energia calorífica de uma fonte fria, rejeitando-a para uma fonte mais quente com utilização de trabalho. Um balanço de energia aplicado a este sistema mostra que a quantidade de energia da fonte mais quente corresponde à soma da quantidade de energia da fonte mais fria e do trabalho fornecido ao sistema. Portanto, todo trabalho é transformado em calor.

Com estas duas definições é possível apresentar o enunciado da 2^a Lei da Termodinâmica (Smith e Van Ness, 1980):

- Nenhuma máquina pode operar de modo que o seu único efeito (sobre o sistema e sobre as vizinhanças) seja o de converter completamente em trabalho o calor recebido pelo sistema;
- É impossível qualquer processo cujo único efeito seja o da transferência de calor de uma temperatura para uma outra mais elevada;
- Todo trabalho pode ser convertido em calor porém nem todo calor pode ser totalmente convertido em trabalho, ou seja, trabalho tem mais "qualidade" que calor.

O termo exergia pode ser definido como o mínimo trabalho útil que pode ser extraído de um sistema para que ele saia do estado inicial e atinja o estado final de equilíbrio com o ambiente. Utilizando a 1^a e a 2^a Leis da Termodinâmica é possível concluir que o mínimo trabalho consumido para sistemas abertos e de regime permanente é:

$-W_{Min} = \Delta E = \Delta H - T_0^* \Delta S$ Eq. 2.10

Para a destilação, a diferença de exergia dos produtos e da alimentação representa a quantidade de trabalho mínimo necessário para a separação. Porém, a quantidade de energia que é fornecida para a coluna deve, alem de produzir o trabalho de separação, superar as ineficiências do processo. Portanto a quantidade de energia fornecida à coluna será sempre superior ao trabalho mínimo exigido para separação. Desta forma, pode-se expressar a quantidade de exergia perdida no processo de separação como:

$$Ex_{perdida} = Ex_{initidades} - Ex_{correntes}$$
 Eq. 2.11

Alguns autores referem-se ao trabalho perdido com a quantidade total de trabalho necessário para a separação mas nem todo trabalho é perdido pois parte dele é convertido no trabalho de separação.

Para que seja possível aumentar a eficiência energética do sistema, a exergia perdida deve ser minimizada (equação 2.11). Mantendo-se a separação, um dos modos de reduzir o consumo de energia é através da utilização racional das correntes de utilidades. Esta é a meta da Análise Exergética.

Calculando-se a perda de exergia com a equação 2.11 e utilizando a equação 2.12 é possível verificar o quanto o sistema está afastado da idealidade.

$$\eta = \frac{\Delta E x_{correntes}}{\Delta E x_{utilidades}} \qquad Eq. 2.12$$

Porém, no caso de uma coluna de destilação, este cálculo não permite sinalizar quais as seções de menor eficiência termodinâmica. Zemp (1994) propôs a construção dos perfis exergéticos realizando o balanço de exergia ao longo da coluna (balanço de exergia estágio a estágio). Os perfis de perdas exergéticas identificam quais as modificações possíveis que reduzam as ineficiências do sistema devido às forças motrizes de transferência de calor e massa. Esta maneira de cálculo de eficiência é aplicável entretanto apresenta restrições (exemplo, se a alimentação for vapor superaquecido, pode acontecer de Δ Ex das correntes ser um termo negativo e o valor da eficiência também seria negativo).

2.2.1 Construção do perfil exergético

Já foi apresentado como é efetuado o calculo da exergia total perdida na coluna. Para determinar o quanto de exergia é perdido em cada estágio e construir o perfil de perdas exergéticas, a coluna será separada em três seções:

- 1. Exergia perdida no condensador;
- 2. Exergia perdida em cada estágio e
- 3. Exergia perdida no refervedor.
 - Exergia perdida no condensador

A quantidade de exergia perdida é determinada pela figura 2.7 e equação 2.13:



Figura 2.7 – Correntes de entrada e saída do condensador

$$\Delta Ex \text{ perdida, cond} = \left(\Delta Ex_{vapor, entra}\right) - \left(\Delta Ex_{destilado} + \Delta Ex_{refluxo} + Q_{cond} \left(1 - \frac{T_0}{T_{cond}}\right)\right)$$



O vapor de topo e a utilidade fria têm diferentes temperaturas e quanto maior esta diferença maiores serão as forças motrizes de transferência de calor e maior a perda de exergia. Quanto menor for a diferença de temperatura entre as correntes, menores serão as ineficiências no condensador.

• Exergia perdida em cada estágio

Efetuando o balanço de exergia nos estágios acima da alimentação, as perdas de exergia serão calculadas pela equação a seguir. A figura 2.8 esquematiza as perdas exergéticas em um estágio (Zemp, 1994):



Figura 2.8 – Balanço de exergia em cada estágio

$$\Delta Ex_{perdida,N} = (\Delta Ex_{vapor,entra} + \Delta Ex_{liquido,entra}) - (\Delta Ex_{vapor,sai} + \Delta Ex_{liquido,sai})$$

Eq. 2.14

A partir do estágio de alimentação, as perdas de exergia são calculadas pela equação 2.15:

$$\Delta Ex_{perdida,N} = \left(\Delta Ex_{vapor,entra} + \Delta Ex_{liquido,entra} + \Delta Ex_{ali,liquidoentra}\right) - \left(\Delta Ex_{vapor,sai} + \Delta Ex_{liquido,sai}\right)$$

Eq. 2.15

As equações 2.14 e 2.15 podem ser modificadas se em um estágio houver uma alimentação ou retirada lateral; no caso de uma alimentação lateral é necessário somar ao primeiro termo da equação a exergia correspondente a esta corrente e se houver uma retirada lateral deve-se somar ao segundo termo da equação a exergia da corrente. Estas modificações devem ser contabilizadas no balanço de exergia deste estágio em diante. Outra condição

que modifica as equações 2.14 e 2.15 é a presença de trocadores laterais no estágio: em se tratando de um condensador lateral a exergia referente à utilidade fria, que retira calor do sistema, deve ser contabilizada no segundo termo da equação e o raciocínio análogo pode ser feito para o caso de haver um refervedor lateral.

• Exergia perdida no refervedor

O desenvolvimento realizado para o balanço de exergia no condensador pode ser replicado para o refervedor. A figura 2.9 e a equação 2.16 representam o balanço de exergia no refervedor:



Figura 2.9 – Correntes de entrada e saída do refervedor

$$\Delta Ex_{perdida,ref} = \left(\Delta Ex_{liq,entra} + Q_{ref} \left(1 - \frac{T_o}{T_{LM}}\right)\right) - \left(\Delta Ex_{produtodefundo} + \Delta Ex_{vapor,sai}\right)$$

Eq. 2.16

É considerado o cálculo da média logarítmica entre as temperaturas do fundo da coluna e a do estágio acima. As forças motrizes de transferência de calor e, conseqüentemente as

ineficiências termodinâmicas, são minimizadas quanto menor for a diferença entre a temperatura do líquido que entra no refervedor e a temperatura da utilidade quente.

A figura 2.10 sintetiza um perfil de perdas exergéticas obtido através das equações apresentadas:



Perfil de Perdas de Exergia

Figura 2.10 – Perfil de perdas exergéticas para um sistema binário

Com foi citado, as perdas de exergia estão relacionadas com as irreversibilidades termodinâmicas. Estas irreversibilidades são geradas por :

- Queda de pressão: causa perdas de trabalho insignificantes em relação às outras contribuições, porém quanto maior a queda de pressão na coluna maior será o consumo de utilidades com níveis energéticos mais altos;
- Transferência de massa: causa perdas mais próximas à alimentação devido ao efeito de mistura com correntes de composição diferente;

 Transferência de calor: são as perdas mais predominantes pois a coluna usa calor para efetuar a separação.

A análise do perfil pode conduzir a alterações na coluna similares às sugestões obtidas com a GCCC. A formação de um patamar na região da alimentação é um indicio de que o prato selecionado não é o adequado. A condição térmica da alimentação deve ser modificada quando a distribuição das perdas de exergia nas seções de retificação e esgotamento não forem uniformes, como está sinalizado na figura 2.10; nesta condição é necessário aumentar a vazão na seção de retificação pois as perdas de exergia são menores em relação à seção de esgotamento. Para elevar a vazão na seção de retificação, a alimentação deve ser vaporizada e no caso de ser necessário aumentar a vazão na seção de esgotamento, a alimentação deve ser resfriada. Quando a distribuição de exergia continua desproporcional após as modificações sugeridas, pode-se instalar trocadores laterais sabendo-se que um condensador intermediário diminui as vazões nos estágios abaixo dele e um refervedor lateral aumenta as vazões nos estágios acima. Outra alternativa já conhecida para reduzir as ineficiências termodinâmicas na coluna é aumentar o número de estágios: a redução da vazão de refluxo provoca redução nas forças motrizes de transferência de massa e calor devido às vazões de vapor e líquido serem menores.

Diferentemente da Análise *Pinch*, o perfil de perdas exergéticas é calculado rigorosamente para sistemas multicomponentes através dos resultados de uma simulação convergida. O algoritmo não usa simplificações de pseudo-binário e MCT (Ognisty, 1995).

2.3 Comentários e abrangência do trabalho

A análise termodinâmica quantifica a eficiência da separação, as regiões onde a energia pode ser mais bem utilizada e define as metas para consumo de energia. A Análise *Pinch* considera a quantidade de energia que pode ser economizada e a Análise Exergética

considera a qualidade e os pontos de ineficiência. Esta conceituação está diretamente ligada aos enunciados das 1^ª e 2^ª Leis da Termodinâmica:

- 1^a Lei: a energia total de um sistema é constante e pode ser transformada de uma forma para outra (exemplo: de calor para trabalho). Este é o principio da conservação de energia. Portanto, se há redução da energia total do sistema é possível reduzir a quantidade de calor necessária para gerar o trabalho de separação.
- 2^a Lei: nem todo calor pode ser transformado em trabalho; parte do calor fornecido por uma fonte quente gera trabalho e a outra parte é absorvida por uma fonte mais fria. Pode-se determinar onde ocorrem as maiores perdas em um sistema através do cálculo da eficiência termodinâmica e reduzir a perda de calor para a fonte mais fria, maximizando o trabalho gerado.

Um dos problemas citados para a construção da GCCC para sistemas multicomponente é a escolha dos componentes chaves leve e pesado. Para cada escolha obtém-se um perfil diferente (Moussa, 2001). A proposta é utilizar o modelo de agrupamento de componentes estágio a estágio tratado por Dhole e Linnhoff (1993) que evita problemas com análises conflitantes devido às diferentes escolhas do pseudo-binário. No caso do perfil de perdas exergéticas não ocorre este efeito pois o cálculo é rigoroso e considera as propriedades de todos os componentes em cada estágio.

Neste trabalho serão utilizadas as duas metodologias para, conjuntamente, resolver um problema de otimização em colunas de destilação, especialmente em uma coluna de refino.

CAPÍTULO 3: FERRAMENTAS PARA A CONSTRUÇÃO DOS PERFIS TERMODINÂMICOS

Conforme apresentado no capítulo anterior, para se realizar a otimização de colunas de destilação utilizando abordagem termodinâmica, é necessário o resultado de uma simulação convergida; as propriedades termodinâmicas (entalpia e entropia), as vazões e composições das correntes de líquido e vapor, alimentação e produtos e as temperaturas em cada estágio formam o banco de dados para a construção dos perfis termodinâmicos.

Os *softwares* comerciais de simulação têm como uma de suas ferramentas relatórios em que se encontram os resultados fundamentais para a otimização termodinâmica. A princípio, qualquer um deles poderia ser utilizado para fornecer os dados para a Grande Curva Composta da Coluna e para o perfil de perdas exergéticas. Contudo os valores de entropia, necessários para o balanço de exergia, não são dados utilizados freqüentemente quando se procede a análise de resultados de simulação. Normalmente os *softwares* disponibilizam as planilhas TVPH (temperatura, vazão, pressão e entalpia), os resultados de hidráulica (vazões de líquido e vapor) e as composições de equilíbrio para cada componente ao longo da coluna. O **HYSYS.Process versão 2.2**, *software* de simulação da **AEA Technology**, foi o programa base para a modelagem e simulação das colunas em estudo: ele fornece em um único relatório de resultados todos os dados imprescindíveis para a construção do perfil termodinâmico reversível e o perfil de perdas de exergia.

Neste capítulo será explicado como os perfis termodinâmicos foram gerados a partir do relatório de simulação fornecido pelo **HYSYS.Process 2.2**. O programa desenvolvido tem a finalidade de criar uma rotina para a otimização em que seja possível obter novos perfis termodinâmicos mais facilmente, após as modificações necessárias na coluna.

3.1 Relatório de simulação a partir de resultados do HYSYS.Process

O programa **HYSYS.Process 2.2** apresenta interface **Windows**, de fácil utilização. A janela inicial corresponde à figura 3.1.



Figura 3.1 – Janela de entrada do HYSYS.Process 2.2

As operações unitárias usuais encontram-se listadas na janela secundária, à direita da janela principal. Ao passar o cursor sob cada ícone, o nome da respectiva operação unitária é mostrado. Para a modelagem de colunas de destilação, o ícone utilizado está selecionado.

Após fornecer todos os dados necessários para a coluna (número de pratos, prato de alimentação, composição da alimentação, especificações, entre outros) e executar a simulação, os resultados são disponibilizados em planilhas (figura 3.2).

NoName - HYSYS.Process - [PFD - Case (Main)] Image: Book of the second seco												
D 🖻	🛎 🖬 🕂 🏧 🛤 🚞 📯 🜮 🐵 🦾 Environment: Case (Main) Mode: Steady State											
H Column: T-100 / COL1 Fluid Pkg: Basis-1 / Peng Robinson												
												1 🗐
	Performance Summary	Flow Basis Molar	ОМ	lass	C ⊻olun	ne]			Reflux Ratio	1.356	
	Results	Besults Profile						In and Out Flows				
	Pinch		Temp. [C]	Press [kPa]	Liquid [kgmole/h]	Vapour [kgmole/h]	VF	Stream	Туре	Flow [kgmole/h]	Duty_Temp _ [kJ/h]	
		Condenser	81.18	101.3	677.953		L	cond destilado	Q D	499.9	3.625e+007 kJ 81.18 (
		1Main TS	82.49	101.3	670.834	1177.82						
		2Main 15 3_Main TS	84.U5 95.74	101.3	663.225	11/0./0						
		4 Main TS	87.39	101.3	649 959	1155.05						
		5 Main TS	88.82	101.3	645 419	1149.83						
		6Main TS	89.97	101.3	642.215	1145.29						
		7Main TS	90.82	101.3	640.014	1142.09						
		8Main TS	91.41	101.3	638,559	1139.88						
		9Main TS	91.82	101.3	637.608	1138.43						
		10Main TS	92.08	101.3	1636.97	1137.48	L	alimenta	F	1000	92.05 (
		11_Main TS	92.29	101.3	1635.90	1136.85						
		12Main TS	92.62	101.3	1634.11	1135.77						
	<u> </u>					_						
	Design / Parameters / Side Ops / Rating / Worksheet / Performance / Flowsheet / Reactions / Dynamics /											
	E DeleteColu <u>m</u> n Environment R <u>u</u> n <u>R</u> esetConverged Vpdate OutletsIgnored											
PFD												
Optional Info : feed Unknown Compositions Column Flowsheet T-100 Converged												
▲]▼												

Figura 3.2 – Planilha de resultados do HYSYS.Process 2.2

O relatório de resultados é criado através do caminho "*Tools/Reports*" do menu principal. Nesta opção é preciso selecionar todos os parâmetros de interesse da coluna:

CORRENTES									
Alimentação ou retorno de trocadores ou colunas laterais	Composição, vazão, condição térmica, entalpia e entropia								
Produtos, retiradas laterais ou retirada de trocadores laterais	Composição, vazão, entalpia e entropia								
Correntes internas da coluna (líquido e vapor) a cada estágio	Composição, vazão, entalpia e entropia								
EQUIPAMENTOS									
Refervedor, condensador ou trocadores laterais	Carga térmica								
Coluna	Perfil de temperatura								



Ao selecionar a opção para imprimir em arquivo, o relatório é convertido em uma listagem. Desta forma, o arquivo de entrada para a geração dos perfis termodinâmicos está completo.

Um arquivo de resultados do **HYSYS.Process 2.2** encontra-se na figura 3.3. Em uma análise preliminar deste arquivo verifica-se que elementos alfa-numéricos estão misturados. Além disto, colunas de destilação têm variáveis binárias e contínuas. Portanto, o programa para fazer a leitura do arquivo de resultados deve permitir a identificação das variáveis de interesse para o balanço de exergia e de energia.



Figura 3.3 – Resultado da simulação em forma de listagem

3.2 Programa para geração dos perfis termodinâmicos

O programa **ProAT.exe** (Programa para Análise Termodinâmica, Zemp 2001) foi desenvolvido em linguagem **Fortran 90**. Este programa utiliza o relatório de resultados como entrada para a criação dos perfis termodinâmicos.

O programa lê todas as informações da coluna e prepara os dados para os cálculos que foram descritos no capítulo anterior:

- 1. **Perfil temperatura x entalpia**: determinação das entalpias mínimas das fases líquida e vapor e cálculo do déficit de energia em cada estágio; agrupamento dos componentes para o modelo pseudo-binário; construção do perfil.
- Perfil de perdas exergéticas: determinação das entalpias e entropias de cada componente nas fases líquida e vapor para o cálculo do balanço de exergia a cada estágio; construção do perfil.

Para ambos os casos, algumas outras informações influenciam nos cálculos:

- 1. Quantidade de correntes de alimentação e retiradas laterais;
- 2. Equipamentos auxiliares: colunas e trocadores laterais, bombas de calor.

Dependendo do número de componentes e a complexidade da coluna, a matriz dos dados de entrada torna-se muito trabalhosa para realizar os cálculos de balanço de energia e exergia em cada estágio. Portanto, o **ProAT.exe** auxilia na redução de esforço matemático e tempo para a construção dos perfis termodinâmicos.

As premissas do programa são:

- 1. Leitura do arquivo de entrada;
- Seleção dos dados de interesse (número de pratos, número de alimentações e retiradas e suas localizações, cargas térmicas do condensador, refervedor e trocadores laterais, propriedades termodinâmicas, vazões, composições e temperaturas em cada estágio);
- 3. Execução dos cálculos dos métodos de obtenção dos perfis termodinâmicos;
- 4. Apresentação dos resultados e
- 5. Construção dos perfis termodinâmicos.

3.3 Apresentação dos resultados e perfis termodinâmicos da coluna

Ao finalizar os cálculos para a construção dos perfis termodinâmicos, o programa **ProAT.exe** apresenta também uma tabela com o balanço de exergia das correntes da coluna e das correntes de utilidades (condensador e refervedor). A diferença entre estes valores corresponde ao quanto de exergia é perdida no processo de separação. A seguir será demonstrado o funcionamento do programa em um exemplo.

3.3.1 Demonstração

O sistema selecionado é uma mistura equimolar de n-octano – n-nonano, operando à pressão atmosférica. A coluna tem 20 pratos com alimentação líquido saturado no prato 15. A simulação convergida fornece o relatório de resultados que é a entrada para o **ProAT.exe**.

3.3.2 Análise

A figura 3.4 apresenta os resultados da simulação da coluna:



Figura 3.4 – Resultados do sistema n-Octano – n-Nonano: caso inicial

As figuras 3.5 e 3.6 são os perfis termodinâmicos. A partir destes dados é possível iniciar a análise do sistema para a redução do consumo de energia.



Figura 3.5 – Grande Curva Composta do sistema n-octano – n-nonano – caso inicial



Figura 3.6 – Perfil de perdas exergéticas para o sistema n-octano – n-nonano – caso inicial

Realizando uma breve análise dos perfis obtidos, pode-se observar que há uma grande descontinuidade na seção de retificação em ambos os perfis, sugerindo a necessidade de pré-aquecer a carga. A alimentação que era líquido saturado foi aquecida e a fração vaporizada passou para 50%.

As novas condições da coluna são apresentadas na figura 3.7:



Figura 3.7 – Nova condição da coluna após o pré-aquecimento da carga – mudança na condição de alimentação

As informações em negrito e itálico sinalizam a redução nas cargas térmicas do condensador e do refervedor que foram na ordem de 23,0% e 32,5%, respectivamente. A razão de refluxo foi reduzida de 10,36 para 7,746 em virtude do menor consumo de energia no refervedor.

Os perfis termodinâmicos gerados depois da modificação estão dispostos abaixo:



Figura 3.8 – Nova GCCC após o pré-aquecimento da alimentação



Figura 3.9 – Novo perfil de perdas exergéticas após o pré-aquecimento da carga

O pré-aquecimento da alimentação foi apenas uma das modificações possíveis na intenção de reduzir o consumo de utilidades. Entretanto, o objetivo deste capítulo é apresentar os perfis gerados a partir do **ProAT.exe**.

3.4 Comentários

Uma das dificuldades da otimização de processos é testar a eficácia das alterações propostas. No caso da otimização de colunas de destilação, cada alteração modifica o perfil termodinâmico inicial. Sendo assim, pode ser necessário construir vários perfis até a obtenção da configuração mais satisfatória e eficiente energeticamente.

O programa **ProAT.exe** reduz o esforço matemático da otimização. A partir dos resultados e dos perfis termodinâmicos gerados, as possíveis alterações podem ser implantadas e facilmente analisadas através do programa.

A partir dos próximos capítulos, esta ferramenta será utilizada exaustivamente para as análises dos sistemas selecionados para estudo.

CAPÍTULO 4: ANÁLISE TERMODINÂMICA – SISTEMA BINÁRIO E SISTEMA MULTICOMPONENTE

Após a apresentação das possibilidades de recuperação de energia em colunas de destilação através da abordagem termodinâmica, a metodologia será aplicada para dois sistemas: mistura equimolar benzeno – tolueno e uma mistura equimolar de 5 componentes (n-hexano, n-heptano, benzeno, tolueno e etil-benzeno).

A seqüência de avaliação adotada no capítulo anterior será utilizada para o estudo das colunas; os perfis obtidos serão comparados entre si para observar se a mudança provocou uma efetiva redução no consumo de utilidades. Também será aplicada uma avaliação econômica com u ma unidade monetária fictícia (UM\$) para valorar cada corrente de utilidade. Serão considerados quatro tipos de utilidades: vapor d'água de 4,5 kgf/cm², 16 kgf/cm² e 43 kgf/cm² e água de resfriamento. Os valores considerados para cada corrente de utilidade estão baseados nas proporções entre os valores praticados na moeda nacional. Desta forma, as alterações nos sistemas serão ratificadas. As avaliações seguirão as seguintes etapas:

- 1. Verificação do melhor prato de alimentação;
- 2. Alteração da condição térmica da alimentação;
- 3. Redução da razão de refluxo;
- 4. Instalação de trocadores laterais (condensador ou refervedor);
- 5. Análise econômica.

A expectativa é que as mudanças sugeridas pelos perfis termodinâmicos conduzam a resultados eficientes e seja possível determinar a melhor configuração operacional do ponto de vista energético.

4.1 Sistema binário

O sistema para estudo está representado na figura 4.1: a mistura é equimolar de benzeno – tolueno. A coluna tem 16 pratos, a alimentação é liquido saturado, no prato de carga 8. A pressão é atmosférica com recuperação de benzeno no topo de 99%. A utilidade quente selecionada é vapor d'água de 16 kgf/cm².



Figura 4.1 – Sistema 1: Mistura equimolar benzeno - tolueno

4.1.1 Perfis termodinâmicos – situação inicial

A partir da simulação convergida da coluna é possível construir os perfis termodinâmicos utilizando o programa **ProAT.exe**. As figuras 4.2 e 4.3 representam os perfis termodinâmicos da coluna e a partir deles será possível iniciar as avaliações para melhoria:



Figura 4.2 – Sistema binário: Grande Curva Composta da Coluna (GCCC)



Figura 4.3 – Sistema binário: Perfil de perdas exergéticas

Avaliando os perfis apresentados consegue-se pontuar algumas possibilidades de alterações na coluna, que estão sinalizadas na figura 4.2:

- A GCCC apresenta um patamar em torno do prato de alimentação sugerindo que a localização do prato de carga não está correta;
- 2. A distância entre o eixo de temperatura e o ponto *pinch* na GCCC confirma que a razão de refluxo do sistema esta superior à mínima e, se o investimento for comprovadamente viável, pode-se aumentar o número de pratos da coluna para que ela opere com vazão de refluxo menor e, conseqüentemente, seja possível reduzir a carga térmica tanto do refervedor quanto do condensador;
- 3. A distribuição das perdas de exergia está uniforme entre as duas secções e possivelmente a condição térmica da alimentação esta adequada para a separação;
4. A instalação de condensador ou refervedor lateral dependerá dos perfis termodinâmicos obtidos após as primeiras modificações.

Com esta avaliação preliminar pode-se iniciar as alterações, seguindo a seqüência estabelecida.

4.1.2 Análise

A primeira modificação é a mudança do prato de carga. Inicialmente, para verificar qual o melhor prato de carga, serão testados os pratos 6 e 10:



(a)

(b)



Figura 4.4 – Sistema binário: perfis termodinâmicos após alteração do prato de carga. As figuras (a) e (b) correspondem aos perfis quando o prato de carga é o 6 e as figuras (c) e (d) correspondem aos perfis quando o prato de carga é o 10.

Os resultados acima comprovam que o prato 6 é o recomendado para receber a carga da coluna: houve uma redução na carga térmica do condensador e do refervedor (39,55 GJ/h e 40,14 GJ/h, respectivamente). Esta redução está clara nos perfis (a) e (b): houve redução no pico das perdas exergéticas que inicialmente estava em torno de 40 MJ/h e passou para 35 MJ/h.

Para os perfis (c) e (d), as perdas foram maiores confirmando que o prato 10 não favorece a redução energética da coluna e reafirmando que quando a GCCC apresenta um patamar abaixo do ponto *pinch* a alimentação está muito deslocada para a seção de esgotamento, devendo ser redirecionada para mais próximo do topo. Raciocínio análogo pode ser feito para a situação em que o patamar se encontra acima do ponto *pinch*.

Seguindo a seqüência de avaliação, os perfis (a) e (b) passam a ser os alvos para melhorias. Pela configuração da GCCC há uma descontinuidade na secção de esgotamento sinalizando uma possibilidade de alterar a condição térmica da alimentação. A figura 4.5 é o resultado da alteração da condição térmica através do pré-aquecimento da carga:



Figura 4.5 – Sistema binário: Pré-aquecimento da alimentação (fração vaporizada = 0,25)

O resultado do condicionamento da alimentação permite reduzir a carga térmica do refervedor porém, a carga térmica do condensador é acrescida e as perdas de exergia deixaram de ser uniformes para concentrar-se na seção de retificação. O conhecimento do engenheiro de processo pode possibilitar definir se esta é a melhor configuração pois a redução na vazão de corrente quente no refervedor pode trazer benefícios econômicos mesmo com o aumento na vazão da corrente fria no condensador porque, normalmente, a corrente quente é mais cara do que a corrente fria.

Os perfis termodinâmicos das figuras 4.4 e 4.5 não sugerem a instalação de trocadores laterais pois a descontinuidade na GCCC não é acentuada. A redução de refluxo resultaria em ganhos econômicos pelo decréscimo do consumo da utilidade quente porém seria necessário investir em pratos para manter a separação desejada.

4.1.3 Avaliação econômica

Para efetuar a análise econômica é preciso levantar as vazões de utilidades fria e quente necessárias para o condensador e o refervedor. Para esta coluna, considera-se que a utilidade fria é água de resfriamento a 30°C e a utilidade quente é vapor d'água de 16 kgf/cm². Os custos das utilidades se encontram na tabela abaixo:

	Vapor de 16,0 kgf/cm ²	Água de resfriamento
Custo	75 UM\$/ton	0,5 UM\$/m ³

Tabela 4.1 – Sistema binário: Custo de utilidades

Originalmente a coluna operava com vapor de 16 kgf/cm² e sem pré-aquecimento da carga. Com a análise termodinâmica, a condição térmica da alimentação deveria ser vaporizada ao invés de líquido saturado. A corrente de fundo da coluna pode ser utilizada como utilidade quente para pré-aquecer a carga pois ela tem temperatura de 109°C enquanto que a alimentação está a 92°C e passa para 93°C. Portanto, não há gastos adicionais com correntes de utilidades no pré-aquecimento da carga.

As três etapas da otimização estão avaliadas na tabela a seguir:

	Situação inicial	Situação intermediaria – mudança do prato de carga	Situação final
Carga térmica no condensador, GJ/h	41,87	39,55	43,66
Carga térmica no refervedor, GJ/h	42,46	40,14	36,18
Carga térmica no pré-aquecimento, GJ/h	-	-	-
Consumo de vapor de 16 kgf/cm2, ton/dia	519	490	444
Consumo de água de resfriamento, m ³ /dia	9.334	8.815	9.732
Custo com utilidade quente, UM\$/dia	38.925	36.792	33.300
Custo com a utilidade fria, UM\$/dia	4.667	4.408	4.866
Custo total, UM\$/dia	43.592	41.200	38.166

Tabela 4.2 – Sistema binário: Comparação entre o caso inicial e o caso otimizado

Se apenas o prato de alimentação houvesse sido alterado (o prato de carga original era o 8 e foi mudado para o prato 6), a redução nos custos de utilidades seria de UM\$ 2.392,00, o que corresponde a uma economia de 5,5%. O ganho total com as modificações sugeridas fica em torno de 5.426UM\$/dia o que corresponde a uma redução de 12,0% no custo original de utilidades.

4.1.4 Perfis termodinâmicos – resultado final

Com os resultados dos perfis termodinâmicos demonstra-se que a situação mais favorável para a otimização energética é considerar a mudança do prato de carga e préaquecimento da alimentação que reduz a quantidade de utilidade quente necessária no refervedor. Outro fator importante é a escolha das utilidades: com o perfil termodinâmico, os níveis de temperaturas da coluna possibilitam indicar que corrente é mais adequada para resfriar a corrente de topo, aquecer a corrente de fundo ou ser utilizada em trocadores laterais.

A nova configuração da coluna se encontra representada na figura 4.6. A tabela 4.1 sintetiza os ganhos após a avaliação:

	Situação inicial	Situação após modificações
Exergia perdida total, GJ/h	30,8	17,6

Tabela 4.3 – Exergia perdida total para os dois casos do sistema binário



Figura 4.6 – Sistema binário: resultado final após modificações

4.2 Sistema multicomponente

A mistura equimolar selecionada contém n-hexano, n-heptano, benzeno, tolueno e etilbenzeno. A coluna tem 50 pratos, alimentação na condição de líquido saturado no prato de carga 30. A pressão do topo corresponde a 2,0 kgf/cm² e a queda de pressão na coluna é de 0,5 kgf/cm². A recuperação de tolueno no fundo é de 95%. A figura 4.7 representa o sistema descrito:



Figura 4.7 – Sistema multicomponente: Mistura equimolar n-Hexano, n-Heptano, Benzeno, Tolueno e Etil-Benzeno

As correntes de utilidades do sistema são a água de resfriamento e vapor d'água de 43 kgf/cm².

4.2.1 Perfis termodinâmicos – situação inicial

A GCCC e o perfil de perdas de exergia serão representados a seguir.



Figura 4.8 – Sistema multicomponente: Grande Curva Composta da Coluna (GCCC)



Figura 4.9 – Sistema multicomponente: Perfil de Perdas de Exergia

Analisando os perfis obtidos pode-se recomendar algumas alterações para atingir a redução no consumo de utilidades:

- A formação de um patamar próximo ao estágio de alimentação na GCCC sugere que o prato de carga não foi escolhido adequadamente. Como o patamar está na seção de retificação, o prato de carga deve ficar mais próximo da seção de esgotamento;
- No prato de alimentação há uma grande perda de exergia. A condição térmica da corrente de alimentação precisa ser alterada;
- 3. A distribuição das perdas na coluna está muito uniforme. Portanto, não convém adicionar trocadores laterais.
- 4. Há grandes perdas de exergia próximo ao condensador e ao refervedor devido ao efeito de remistura uma vez que a separação é do tipo ABC/DE.

Com esta análise preliminar definem-se quais as primeiras alterações a serem feitas: mudança do prato de carga, adequação da carga térmica da alimentação e redução de refluxo, se for viável economicamente.

4.2.2 Análise

A alteração do prato de carga deve aproximar a alimentação da seção de esgotamento. O novo prato de carga sugerido é o 40. A figura 4.10 representa os perfis termodinâmicos obtidos após a mudança do prato de carga:



Figura 4.10 – Sistema multicomponente: Perfis após mudança do prato de carga

Comparando os perfis termodinâmicos do sistema, o patamar que está explícito na figura 4.8 não aparece na GCCC da figura 4.10 (a): comprova-se que o prato de carga foi determinado incorretamente. O perfil de perdas exergéticas não apresentou modificações significativas.

O próximo passo é alterar a condição térmica da alimentação: analisando os perfis da figura 4.10 não é possível designar se a alimentação deve ser pré-aquecida ou sub-resfriada pois não há uma descontinuidade na GCCC ou distribuição desigual das perdas de exergia. Os perfis termodinâmicos da figura 4.11 são os resultados para o caso de pré-aquecimento e sub-resfriamento da alimentação:



Figura 4.11 – Sistema multicomponente: Perfis após a mudança da condição térmica da alimentação. (a) e (b) representam os perfis quando a alimentação é pré-aquecida e (c) e (d) são os perfis após o sub-resfriamento da alimentação (temperatura inicial de 103° C e temperatura final de 92° C)

A redução da exergia perdida no estágio de alimentação reforça a necessidade no préaquecimento da alimentação. A exergia perdida no estágio de alimentação inicialmente era de 271,20 MJ/h: com o pré-aquecimento a perda foi reduzida para 63,5 MJ/h enquanto que o sub-resfriamento favoreceu o aumento das perdas que ficaram em torno de 313 MJ/h. Ainda é possível aumentar os ganhos com a redução das cargas térmicas do condensador e refervedor com a redução do refluxo e conseqüente aumento do número de estágios de separação. O engenheiro de processo deve analisar esta alteração à luz dos custos envolvidos para aumentar a quantidade de pratos.

4.2.3 Avaliação econômica

O procedimento aplicado para o sistema benzeno-tolueno será replicado no sistema multicomponente. Para esta coluna, considera-se que a utilidade fria é água de resfriamento a 30° C e a utilidade quente é vapor d'água de 43 kgf/cm². Os custos das utilidades se encontram na tabela a seguir:

	Vapor de	Vapor de	Água de
	4,5 kgf/cm ²	43,0 kgf/cm ²	resfriamento
Custo	21,0 UM\$/ton	100 UM\$/ton	0,5 UM\$/m ³

Tabela 4.4 – Sistema multicomponente: Custo de utilidades

Os cenários obtidos com a otimização termodinâmica estão representados na tabela abaixo, explicitando o ganho com cada uma das configurações:

	Situação inicial	Situação intermediária – mudança do prato de carga	Situação final
Carga térmica no condensador, GJ/h	76,28	72,81	74,25
Carga térmica no refervedor, GJ/h	80,31	76,97	61,91
Carga térmica no pré-aquecimento, GJ/h	_	-	16,44
Consumo de vapor de 43 kgf/cm ² , ton/dia	1.113	1.067	858
Consumo de vapor de 4,5 kgf/cm ² , ton/dia - pré-aquecimento da carga	-	-	526
Consumo de água de resfriamento, m ³ /dia	17.004	16.231	16.550
Custo com utilidade quente, UM\$/dia	111.300	106.700	96.840
Custo com a utilidade fria, UM\$/dia	8.502	8.116	8.275
Custo total, UM\$/dia	119.802	114.816	105.115

Tabela 4.5 – Sistema multicomponente: Comparação entre o caso inicial e o caso otimizado

No nível de temperatura de pré-aquecimento (a alimentação se encontrava a 103° C e após o aquecimento a temperatura é de 110° C) é conveniente fazer uso de vapor de temperatura mais baixa. Portanto, o melhor arranjo para esta coluna é utilizar vapor de 4,5 kgf/cm² no pré-aquecimento da carga, se houver disponibilidade desta utilidade. A redução nos custos originais é de 12%.

4.2.4 Perfis termodinâmicos – resultado final

A configuração final da coluna com alimentação multicomponente acrescenta préaquecimento à alimentação que também tem novo prato de carga (o prato original era o 30 e passou a ser o 40). O refervedor continua utilizando o vapor de 43 kgf/cm² porém o préaquecimento utilizará vapor de 4,5kgf/cm².

A tabela 4.6 mostra a redução da exergia perdida após as modificações na coluna original:

	Situação inicial	Situação após as modificações
Exergia perdida total, GJ/h	63,7	31,9

Tabela 4.6 – Exergia perdida total para os dois casos do sistema multicomponente

Os resultados finais estão demonstrados na figura 4.12.



Figura 4.12 – Sistema multicomponente: Resultado final após modificações

4.3 Discussão sobre a otimização

Neste capítulo a utilização da abordagem termodinâmica demonstrou as possibilidades de otimização dos sistemas de separação. Nos dois casos ocorreu redução da carga térmica do refervedor e do condensador e conseqüente redução das utilidades quente e fria. No caso do sistema binário, a GCCC identificou a alternativa de uso de utilidade quente de "qualidade" inferior ao caso original reduzindo mais significativamente os custos de operação. Os perfis do sistema multicomponente apresentaram distribuição uniforme das perdas exergéticas nas seções de retificação e esgotamento mas a condição térmica da alimentação não era a adequada; foi necessário verificar qual a modificação mais eficiente termodinamicamente e, desta forma, o pré-aquecimento da alimentação foi a mudança selecionada.

Outra alternativa a ser considerada é o aumento da vazão de alimentação. Se os níveis de energia antes da otimização forem aceitáveis pode-se, ao invés de reduzir as vazões das correntes quente e fria, aumentar a produção. Neste caso, o aumento da vazão de alimentação foi de 50 kgmoles/h para o sistema multicomponente, o que corresponde a 5% de aumento na vazão de tolueno na corrente de fundo.

Com posse destes resultados, o engenheiro de processo pode optar por duas soluções:

- Aumentar a vazão de alimentação e manter as vazões de utilidades do caso inicial. Esta é uma solução para os casos de atendimento ao mercado quando os preços dos produtos são mais atrativos e compensa os custos com utilidades.
- Aproveitar a carga térmica da corrente de fundo da coluna para pré-aquecer a alimentação e reduzir a vazão de utilidade quente. Neste caso deverá ser levado em conta o custo com mais um trocador de calor.

Neste trabalho o intuito é demonstrar a capacidade de obtenção de resultados satisfatórios para a otimização energética; as opções de integração energética com correntes da coluna ou outras correntes do processo não faz parte do escopo desta tese de mestrado.

CAPÍTULO 5: ANÁLISE TERMODINÂMICA – COLUNA DE REFINO

No capítulo anterior foram demonstrados os resultados obtidos pela otimização termodinâmica para colunas com 2 e 5 componentes na alimentação: os perfis termodinâmicos serviram de importante instrumento para a identificação das melhorias no consumo de utilidades. Este mesmo conceito será aplicado para a coluna atmosférica de uma unidade de refino. Esta coluna foi escolhida para otimização por se tratar de um sistema com várias possibilidades de ajustes (colunas e trocadores laterais).

Neste capítulo a coluna de estudo será detalhada e os perfis termodinâmicos para o caso inicial serão determinados, com o auxílio do programa **ProAT.exe**. Após a obtenção dos perfis, determinar-se-ão as modificações necessárias para reduzir o consumo de energia da coluna, mantendo a especificação dos produtos. Os resultados serão por fim mencionados e discutidos.

5.1 Unidade de refino: coluna atmosférica

As unidades de refino têm por finalidade obter do petróleo cru as frações de gás combustível, GLP, nafta, gasóleo (em alguns casos diesel e querosene) e resíduo (Gary, 1994). A produção é resultado da operação de duas colunas: a coluna de destilação atmosférica e a coluna de destilação à vácuo. A operação eficiente e energeticamente viável deste sistema ocorre quando se obtém a melhor combinação de operação das colunas e a integração energética entre as correntes. A operação das refinarias é muito semelhante: a única particularidade entre elas é a composição do petróleo a ser processado e, conseqüentemente, as quantidades produzidas de cada fração.

A coluna atmosférica processa o petróleo cru proveniente da unidade desalgadora que retira os sais da sua composição original pois a presença destes provoca depósitos e corrosão nos trocadores de calor.

A alimentação é então bombeada através de uma série de trocadores de calor até ser vaporizada com o auxílio de um forno. O refluxo é promovido pelo retorno de líquido obtido através da condensação dos vapores de topo e pela corrente que circula pelos trocadores laterais. Alguma quantidade de vapor é alimentada à coluna para auxiliar na estripagem dos gases: o vapor reduz a pressão parcial dos hidrocarbonetos e reduz a temperatura de vaporização requerida. As colunas normalmente contém 30 a 50 pratos. As colunas laterais são utilizadas para estripar os componentes mais leves dos produtos, utilizando vapor: o vapor e os leves retornam à coluna principal. Desta forma, um dos produtos de topo é água condensada do vapor de estripagem.

5.1.1 Especificações da coluna de estudo

O objetivo do projeto da coluna proposta é a possibilidade de processar petróleo com bom rendimento em nafta para reduzir o custo de petroquímicas na obtenção da matéria-prima. No projeto a integração energética já existia porém não havia nenhum estudo para otimizar a coluna de refino. A coluna contempla o processamento de um petróleo leve: o resíduo de fundo já é utilizado como combustível sem a necessidade de processá-lo na coluna de destilação à vácuo. A alimentação é processada previamente em uma coluna de préfracionamento que retira os hidrocarbonetos na faixa de C6 e mais leves. A alimentação é vaporizada em um forno e é utilizado vapor de 16 kgf/cm² para a estripagem dos componentes leves. A coluna possui 17 pratos, dois trocadores laterais e duas colunas laterais, com quatro pratos cada uma, que produzem querosene e diesel. As correntes de topo são nafta, gás combustível e água. Para a operação da coluna são utilizadas como combustível no forno e água na condensação da corrente de topo. As correntes são integradas energeticamente através de intercambiadores. A figura 5.1 sintetiza a configuração da coluna:



Figura 5.1 – Coluna de destilação atmosférica

Para a montagem do arquivo de simulação, a alimentação é representada de duas formas: os componentes leves e a curva de destilação TBP ("*True Boiling Point*"); além destas informações que resultarão na caracterização dos componentes da mistura de alimentação foram fornecidos o peso molecular e densidade ^oAPI. A geração dos pseudo-componentes dependerá dos cortes considerados e a determinação das propriedades seguirá a caracterização fornecida pelo programa de simulação escolhido. As tabelas a seguir sintetizam as condições de alimentação, carga térmica e produtos para o caso base.

Vazão de vapor 16kgf/cm ² na coluna principal (kg/h)	4000
Vazão de vapor 16kgf/cm ² na coluna lateral de querosene (kg/h)	1000
Vazão de vapor 16kgf/cm ² na coluna lateral de diesel (kg/h)	250
Carga térmica do condensador (GJ/h)	63,69
Carga térmica do forno (GJ/h)	134,625
Razão de refluxo	1,375

Tabela 5.1 – Condições de operação das colunas: vazão de vapor de 16 kgf/cm², carga térmica e razão de refluxo

CONDIÇÕES DA ALIMENTAÇÃO PETRÓLEO LEVE			
Temperatura (°C)	360		
Pressão (kPA)	209		
Vazão (ton/h)	197.200		
Condição térmica	0,86		
Peso molecular	143		
Densidade (kg/m ³) 789			
CURVA DE DESTILAÇÃO TBP			
%	°C		
13	37		
30	109		
50	181		
70	289		
90	445		
95	519		
100	594		

Tabela 5.2 – Condição da alimentação

PRODUTOS			
Gás combustível			
Temperatura (°C)	73,8		
Pressão (kPA)	111,1		
Vazão (kg/h)	10,0		
Condição térmica	1,0		
Nafta			
Temperatura (°C)	73,8		
Pressão (kPA)	111,1		
Vazão (ton/h)	44,4		
Condição térmica	0,0		
Curva ASTN	1 D-86		
PID	35,2		
5%	68,9		
25%	126,8		
50%	149,9		
90%	184		
PFD	206,6		
Água			
Temperatura (°C)	73,8		
Pressão (kPA)	111,1		
Vazão (ton/h)	5,2		
Condição térmica	0,0		
Querose	ene		
Temperatura (°C)	176,5		
Pressão (kPA)	140,5		
Vazão (ton/h)	30,0		
Condição térmica 0.0			
Curva ASTN	1 D-86		
PID	179,4		
5%	199,4		
25%	214,3		
50%	223,6		
90%	248,2		
PFD	276,1		

Diesel			
Temperatura (°C)	264,2		
Pressão (kPA)	150,4		
Vazão (ton/h)	61,3		
Condição térmica	0,0		
Curva ASTN	M D-86		
PID	214,7		
5%	255,5		
25%	283,7		
50%	310,0		
90%	368,4		
PFD	394,6		
Óleo Comb	ustível		
Temperatura (°C)	353,2		
Pressão (kPA)	170		
Vazão (ton/h)	61,5		
Condição térmica	0,0		
Curva ASTN	M D-86		
PID	212,5		
5%	307,8		
25%	396,6		
50%	437,5		
90%	533,9		
PFD	558,4		

Tabela 5.3 – Condições dos produtos

5.1.2 Influência de trocadores e colunas laterais

A complexidade da configuração da coluna de refino propicia diferentes possibilidades de melhorias no consumo de utilidades. Em sistemas de separação multicomponentes podem ocorrer grandes oscilações de concentração dentro da coluna, que se traduzem em significativas perdas de trabalho útil. O efeito de remisturação é uma das maiores fontes de ineficiências termodinâmicas em colunas de destilação e duas soluções são muito utilizadas: retirar previamente alguns componentes da alimentação ou adicionar uma retirada lateral à coluna. Para a obtenção de resultados consistentes na otimização, faz-se

necessário compreender as funções dos trocadores e colunas laterais bem como o impacto na análise termodinâmica da coluna.

• Trocadores laterais

Os trocadores laterais, conhecidos na literatura como *pumparounds*, resfriam uma quantidade de líquido da coluna e retornam a vazão para um ponto acima do prato de retirada, com duas funções especificas:

- 1. Auxiliar na integração energética do sistema, aquecendo correntes frias;
- 2. Criar um refluxo interno para melhorar a separação e distribuir vazão de líquido nos pratos em que ocorre a retirada dos produtos laterais.

Os trocadores laterais reduzem a vazão de vapor e aumentam a vazão de líquido. Esta operação afeta a distribuição de vazões internas da coluna: as vazões de líquido e vapor são maiores abaixo do prato onde o líquido frio retorna e a inundação dos pratos ocorre com mais freqüência neste ponto (Shinskey, 1984).

• Colunas laterais

As colunas laterais, também chamadas de *side-strippers*, eliminam a necessidade de aumentar o número de colunas e, conseqüentemente, refervedores e condensadores no sistema. Os produtos laterais são retirados de pratos onde a composição é próxima à composição desejada e a estripagem dos leves é efetuada através da injeção de vapor. Em algumas colunas laterais há refervedores ou condensadores. A presença de uma coluna lateral afeta à distribuição de líquido no interior da coluna principal sendo necessário aumentar o refluxo interno, como descrito anteriormente.

Em ambos os casos, ocorre aumento de ineficiência termodinâmica: a corrente que retorna à coluna não tem a mesma composição que as correntes do prato. Este é o mesmo efeito provocado pela alimentação que introduz um ponto *pinch* na GCCC. Algumas ações podem ser tomadas para reduzir a perda de trabalho útil: redução da vazão de retirada, retorno da corrente em um prato mais apropriado, otimização da vazão de vapor de estripagem. No decorrer deste capítulo, alguns destes aspectos serão citados.

5.2 Perfis termodinâmicos iniciais

A coluna de refino foi simulada no **HYSYS.Process 2.2**. Os pseudo-componentes foram gerados a partir da curva de destilação fornecida e composição do leves: desta forma é possível caracterizar uma mistura que represente o petróleo. Foram considerados 36 componentes na mistura. A coluna apresenta 6 correntes de alimentação (corrente de petróleo, vapor de estripagem, correntes de retorno dos dois trocadores laterais e correntes de retorno das duas colunas laterais) e 10 correntes de produto (nafta, água, gás, diesel, querosene, resíduo de destilação, correntes de retirada para os dois trocadores laterais e correntes de retirada para as duas colunas laterais). Os perfis termodinâmicos obtidos para o projeto da coluna de destilação atmosférica através do programa **ProAT.exe** encontram-se representados nas figuras 5.2 e 5.3:







Figura 5.3 – Perfil de perdas exergéticas para a coluna de refino: perfil inicial

Na GCCC está sinalizada a representação do trocador de calor de temperatura mais alta (carga térmica x temperatura): considerando este trocador lateral é possível determinar o quanto ainda é possível reduzir o consumo de utilidades, distribuindo a energia excedente entre os trocadores laterais que operam com temperaturas mais baixas, o forno ou o condensador. Na figura 5.2 identifica-se que o trocador lateral 2 pode incrementar em 10.000 MJ/h a carga térmica (seta em cinza). Para manter o balanço energético da coluna, o trocador lateral 1 ou o forno deverão sofrer redução de carga térmica na mesma ordem de grandeza do incremento sugerido pois o trocador lateral 2 pré-aquece a alimentação antes de vaporizar no forno. Se o trocador lateral 2 pré-aquecesse outra corrente do sistema, a oportunidade de redução de utilidades seria no condensador.

O perfil de perdas de exergia (figura 5.3) está sinalizado nos pontos de maior perda de trabalho útil. O estágio 2 corresponde ao primeiro prato da coluna e apresenta uma perda de exergia considerável pois o refluxo está isento de água que é retirada na bota do vaso de

topo e não coincide com a composição do primeiro estágio. Desta forma, ocorre uma grande ineficiência neste prato devido à composição das correntes. O estágio 10 corresponde à retirada de líquido para a coluna lateral e para o trocador lateral. As alternativas para reduzir este ponto de ineficiência serão discutidas a seguir.

5.2.1 Premissas e possibilidades de redução de consumo energético

As premissas para a otimização termodinâmica são:

- Conservar as especificações dos produtos em limites aceitáveis;
- Os ΔT's dos trocadores laterais são mantidos constantes. A alteração de carga térmica ocorrerá através do aumento ou redução da vazão. Se a coluna estivesse em operação seria necessário observar as características dos trocadores laterais para não ultrapassar as vazões projetadas;
- A vazão de vapor de estripagem da coluna principal não será alterada.

As correntes de utilidades são vapor de 16 kgf/cm², água de resfriamento e óleo combustível. Na tabela 5.1 estão descritos os custos para cada corrente:

	Vapor de	Óleo	Água de
	16,0 kgf/cm ²	combustível	resfriamento
Custo	75 UM\$/ton	670 UM\$/ton	0,5 UM\$/m ³

Tabela 5.4 – Coluna de refino: Custo de utilidades

De posse dos perfis iniciais é possível propor uma estratégia para a otimização da coluna:

Proposta 1: Aumentar a carga térmica do trocador lateral 2 (figura 5.2).

Resultado esperado 1: Reduzir o consumo de óleo combustível do forno uma vez que o trocador lateral 2 pré-aquece a carga.

Proposta 2: Reduzir o consumo de vapor na coluna lateral de diesel (figura 5.3).

Resultado esperado 2: Reduzir a ineficiência no estágio 2 que é ocasionada pela presença de água na coluna devido ao vapor de estripagem.

Proposta 3: Reduzir o vapor de estripagem da coluna lateral de querosene (figura 5.3).

Resultado esperado 3: similar ao resultado esperado 2.

Proposta 4: Enviar a corrente de retorno do trocador lateral 2 para o mesmo prato de retirada (figura 5.3).

Resultado esperado 4: Reduzir a ineficiência no estágio 10 já que a composição da corrente de retorno é igual á composição do estágio.

Tabela 5.5 – Elenco de propostas de otimização para a coluna de refino

5.3 Perfis termodinâmicos após otimização

Proposta 1: Seguindo a seqüência de otimização proposta, foi aumentada a quantidade de calor retirada no trocador lateral 2 em 10.000 MJ/h: desta forma, a alimentação entra no forno com carga térmica mais elevada e a quantidade de combustível necessária para elevar a temperatura da alimentação até o valor de projeto é menor. Esta melhoria no consumo de óleo combustível pode ser representada pelos perfis termodinâmicos obtidos após esta alteração (figuras 5.4 e 5.5):



Figura 5.4 – GCCC após aumento da carga térmica do trocador lateral 2



Figura 5.5 – Perfil de perdas exergéticas após a elevação de carga térmica do trocador lateral 2

Comparando os perfis iniciais e os perfis após a primeira alteração já é possível identificar que as perdas de exergia estão menores (o estágio 2 tinha uma perda de exergia em torno de 800 MJ/h que foi reduzida para aproximadamente 600 MJ/h). A elevação da carga térmica do trocador 2 só é possível se a área de troca possibilitar o aumento das vazões de circulação requeridas nesta nova configuração. A vazão de circulação foi acrescida em 50% (inicial = 107,2 ton/h; final = 161,2 ton/h).

Proposta 2: A proposta de redução do vapor de estripagem da coluna lateral de diesel foi de 40%; o consumo original era de 250 kg/h e a vazão sugerida é de 150 kg/h. Os perfis obtidos para a coluna após a alteração estão representados nas figuras 5.6 e 5.7.



Figura 5.6 – GCCC após a redução do consumo de vapor de estripagem da coluna lateral de diesel



Figura 5.7 – Perfil de perdas exergéticas após a redução do consumo de vapor de estripagem da coluna lateral de diesel

Pode-se observar que a redução de perdas energéticas é muito sutil; as perdas exergéticas nos estágios 2 e 10 continuam acentuadas. O estágio 2 sofreu uma redução de 20 MJ/h nas perdas de exergia. Esta alteração resultará em uma redução do custo de operação devido ao menor consumo de vapor de 16 kgf/cm².

Proposta 3: Analogamente à proposta 2, o vapor de estripagem da coluna lateral de querosene será reduzido. A vazão de projeto é de 1000 kg/h e o decréscimo sugerido é de 20%. As figuras 5.8 e 5.9 representam a coluna na nova condição de operação:



Figura 5.8 – GCCC após a redução do vapor de estripagem da coluna lateral de querosene



Figura 5.9 – Perfil de perdas exergéticas após redução do vapor de estripagem da coluna lateral de querosene

Esta modificação, assim como a anterior, não representou grande redução na apresentação dos perfis termodinâmicos. Os dois resultados obtidos comprova que as vazões de vapor de estripagem foram super-dimensionadas e a presença de água em alguns pratos pode não provocar perdas termodinâmicas na coluna. A tabela abaixo comprova que as especificações para os produtos sofreram poucas alterações:

DIESEL				
Curva AS	STM D-86	Curva AS	ГМ D-86	
Case	Caso Base		Proposta 2	
PID	217,7	PID	208,2	
5%	255,5	5%	253,7	
10%	266,3	10%	265,2	
25%	283,7	25%	283,3	
50%	310,0	50%	310,0	
90%	368,4	90%	368,3	
PFD	394,6	PFD	394,0	
	QUEROSENE			
Curva AS	Curva ASTM D-86 Curva ASTM D-86			
Case	Caso Base Proposta		sta 2	
PID	217,7	PID	208,2	
5%	255,5	5%	253,7	
10%	266,3	10%	265,2	
25%	283,7	25%	283,3	
50%	310,0	50%	310,0	
90%	368,4	90%	368,3	
PFD	394,6	PFD	394,0	

Tabela 5.6 – Tabela comparativa entre as curvas de destilação ASTM D-86 dos produtos diesel e querosene após a redução de vapor de 16kgf/cm² das colunas laterais e o caso base

Proposta 4: A premissa desta alteração é fazer com que a corrente que sai da coluna para ser resfriada no trocador lateral retorne ao mesmo prato da retirada. Desta forma, as perdas termodinâmicas devido ao efeito de remisturação deverão ser reduzidas. Portanto, o trocador lateral 2 retirará a corrente do estágio 10 e retorna-la-á para o mesmo estágio, com temperatura mais baixa. Os novos perfis termodinâmicos obtidos são apresentados nas figuras 5.10 e 5.11.



Figura 5.10 – GCCC após modificação do prato de retorno do trocador lateral 2



Figura 5.11 – Perfil de perdas exergéticas após modificação do prato de retorno do trocador lateral 2

Observa-se que a perda de exergia no prato 10 foi incrementada em relação aos perfis anteriores.

Os resultados das quatro propostas iniciais propiciaram redução no consumo de óleo combustível e vapor de 16 kgf/cm² todavia a perda de eficiência termodinâmica no estágio 10 ainda é considerável. Outras duas possibilidades podem ser consideradas no intuito de corrigir a perda exergética neste estágio:
5. Manter a retirada do trocador lateral 2 no estágio 9 e alterar o retorno da coluna lateral de diesel para o estágio 6



Figura 5.12 – Perfis termodinâmicos após a alteração do prato de retorno da coluna lateral de diesel

6. Retorno do trocador lateral no estágio 8 e retorno da coluna lateral de diesel no estágio 6



Figura 5.13 – Perfis termodinâmicos após alteração dos pratos de retorno do trocador lateral 2 e coluna lateral de diesel

Em ambos os casos não houveram ganhos com as mudanças propostas. No caso 2, o estágio 8 apresenta uma maior perda de exergia que nos casos anteriormente apresentados.

O efeito de perda de exergia no estágio 10 pode ser influenciado pela composição do estágio 9, que recebe o retorno da coluna lateral de diesel. Como a coluna é pequena, com apenas 17 pratos, há uma concentração de componentes pesados maior no estágio 10; o retorno da coluna lateral de diesel é composto praticamente de vapor d'água que é um dos componentes que sai no topo da coluna, ou seja, é um dos componentes chave leve. O retorno da corrente resfriada no trocador lateral 2 também é no estágio 9 e o contato entre as duas correntes pode ocasionar a condensação de leves que segue para o estágio 10, tornando o efeito de remisturação mais severo. Este mesmo fenômeno poderia acontecer com a coluna lateral de querosene e o trocador lateral 1 mas as composições variam menos nos estágios próximos ao topo e as perdas exergéticas são diminutas. A mudança dos estágios de retorno do trocador lateral 2 e coluna lateral de diesel provoca maiores perdas de exergia devido à condensação de componentes mais leves e alteração da composição destes estágios. Outro fator que efetivamente causa maiores perdas de exergia é o fato das composições de certos componentes variarem muito em alguns estágios. Certamente, estas variações são mais típicas nos estágios mais próximos do fundo do que no estágio de topo: a proposta 6 exemplifica bem este efeito já que a perda de exergia no estágio 10 e maior do que as perdas de exergia nos estágios 4 e 8.

Para avaliar com maior precisão os resultados obtidos em todos os casos propostos é imprescindível efetuar o cálculo da perda de exergia total do sistema para ratificar as evidências apresentadas nos perfis termodinâmicos. Na tabela 5.2 constam todos os valores de exergia perdida em cada um dos casos otimizados em comparação com a situação inicial:

	Situação	Proposta	Proposta	Proposta	Proposta	Proposta	Proposta
	inicial	1	2	3	4	5	6
Exergia perdida total, GJ/h	104,2	96,1	96,5	96,4	96,3	96,5	96,6

Tabela 5.7 – Exergia perdida total para os casos otimizados da coluna de refino

A tabela acima confirma que todas as alterações baseadas nas análises dos perfis termodinâmicos resultaram em redução de ineficiência da coluna e conseqüente redução do consumo de correntes de utilidades. A análise econômica que será feita a seguir mostrará os ganhos entre o caso inicial e os casos propostos 3 e 4.

5.3.1 Análise econômica

A tabela 5.3 sintetiza os ganhos entre o caso inicial e os casos otimizados 3 e 4 em que a carga térmica do trocador lateral 3 foi incrementada em 1000 MJ/h resultando em redução da carga térmica do forno. Além desta alteração, as vazões de vapor para as colunas laterais foram minimizadas em 40% para a coluna lateral de diesel e 20% para a coluna lateral de querosene e no caso 4 a vazão de retorno do trocador lateral 2 foi no mesmo estágio de retirada.

	Situação inicial	Proposta 3	Proposta 4
Carga térmica no condensador, GJ/h	63,68	63,44	64,33
Carga térmica no forno, GJ/h	134,62	126,5	126,5
Consumo de vapor de 16 kgf/cm ² , ton/dia	126	119	119
Consumo de óleo combustível, ton/dia	120	113	113
Consumo de água de resfriamento, m ³ /dia	14.201	14.148	14.345
Custo com vapor de 16 kgf/cm ² , UM\$/dia	9.450	8.925	8.925
Custo com óleo combustível, UM\$/dia	80.400	75.710	75.710
Custo com água de resfriamento, UM\$/dia	7.100	7.074	7.172
Custo total, UM\$/dia	96.950	91.709	91.807

Tabela 5.8 – Comparação econômica entre o caso inicial e o caso otimizado

A redução no custo operacional da coluna de refino foi da ordem de 5%: no caso 3 é esperado um ganho anual de aproximadamente UM\$ 1.913.000,00 enquanto que no caso 4 o ganho anual é de UM\$ 1.877.195,00. A diferença entre os dois casos é a vazão de água de resfriamento utilizada. Pelos resultados obtidos, a decisão de operar em uma das situações apresentadas será definido pelo grupo técnico responsável pelo projeto da coluna.

5.4 Resultado da otimização

A otimização termodinâmica aplicada à coluna de fracionamento de petróleo apresentou resultados interessantes. Foi possível reduzir o consumo de óleo combustível com o incremento de carga térmica no trocador lateral 2 mas o estágio 10, em que ocorre a retirada para a coluna lateral de diesel e para o trocador lateral 2, continuou apresentando altos valores de perdas exergéticas desde o caso inicial.

Uma das razões para a alternativa de redução das perdas exergéticas do estágio 10 não atingir o efeito esperado é a variação de composição na coluna. Dhole (1993) explica que a coluna multicomponente pode apresentar estágios em que certos componentes não estão mais presentes; desta forma as perdas exergéticas por composição são mais acentuadas. No caso da coluna de refino, as retiradas laterais provocam maiores perdas exergéticas pelo efeito de remisturação. Os resultados dos perfis mostram que estas perdas são maiores quanto mais próximo o estágio de retirada e/ou retorno estiver do último estágio.

Tanto o perfil temperatura x entalpia quanto o perfil de perdas exergéticas demonstraram a melhoria alcançada com as alterações: as figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 são os resultados finais para a otimização da coluna de refino.

CAPÍTULO 6: DISCUSSÃO E CONCLUSÃO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho foi aplicar a otimização termodinâmica para uma coluna complexa. A coluna de fracionamento de petróleo tem alimentação multicomponente e colunas e trocadores laterais. O efeito de remisturação e retiradas laterais são fatores de significativa contribuição para a elevação de ineficiências termodinâmicas no sistema. A construção dos perfis termodinâmicos utilizou o programa **ProAT.exe** desenvolvido durante o trabalho de mestrado. A elaboração do programa possibilitou a avaliação de vários casos de otimização.

A abordagem termodinâmica possibilita realizar estudos de otimização com menor esforço matemático e computacional. No caso de colunas complexas como a coluna de refino, a otimização matemática seria muito complicada de ser aplicada e inviabilizaria o estudo. O uso das 1^a e 2^a Leis da Termodinâmica associadas ao conhecimento do engenheiro de processo favorece resultados consistentes. Mesmo utilizando algumas considerações para a obtenção dos perfis termodinâmicos (Análise *Pinch*), a resposta do sistema às modificações sugeridas permite reduções de custos operacionais como foi exemplificado nos capítulos 4 e 5.

A seqüência de alterações propostas no capítulo anterior envolve diferentes metodologias de otimização:

Proposta 1: O aumento da carga térmica do trocador lateral 2 foi baseado no perfil temperatura x entalpia que indicava um ganho energético com esta alteração.

Proposta 2 e 3: A redução da vazão de vapor de 16 kgf/cm² das colunas laterais de querosene e diesel foi através de método heurístico: mantendo-se a especificação dos produtos finais comprovadamente as vazões de vapor sugeridas no projeto da coluna estavam super-dimensionadas.

Proposta 4: O retorno do trocador lateral 2 no mesmo estágio de retirada evitaria a perda exergética devido ao efeito de composição; porém, as colunas de refino tem a peculiaridade de apresentarem grandes mudanças de composição ao longo dos estágios e esta alternativa de redução de consumo de utilidades apresentou uma sutil melhoria nos resultados.

Propostas 5 e 6: As mudanças de estágios de retorno do trocador lateral 2 e coluna lateral de diesel comprovaram o forte efeito das composições nos perfis termodinâmicos.

Todas as possibilidades de melhoria energética discutidas foram fundamentadas no cálculo da exergia perdida total da coluna que indicou os cenários que efetivamente apresentavam redução de perda de trabalho útil de separação. Os valores de perdas exergéticas calculados (tabela 5.3) demonstram a importância de realizar a otimização neste tipo de coluna: o caso otimizado apresenta perda de exergia total de 96,3 GJ/h que corresponde a 7,6% de ganho em relação à situação inicial. Além dos resultados energéticos também se estabelecem novas condições operacionais para o forno mediante a redução das emissões atmosféricas em virtude do menor consumo de combustível.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho apresentou a otimização da coluna de refino, desconsiderando as colunas laterais. Uma das oportunidades para redução de ineficiências é efetuar a otimização através dos perfis termodinâmicos nas colunas laterais.

As unidades de fracionamento de petróleo são integradas energeticamente para reduzir o consumo de utilidades. A otimização da coluna deve ser avaliada no processo global pois a integração entre as correntes pode causar distúrbios na operação da unidade. A seqüência de otimização completa poderia ser:

- 1. Análise termodinâmica da coluna principal e colunas laterais;
- 2. Obtenção dos patamares de energia disponíveis nas correntes de processo para integração;
- 3. Montagem da malha de integração energética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bagajewicz, M.J., 1998, "Energy Savings Horizons for the Retrofit of Chemical Processes. Application to Crude Fractionation Units", Computers and Chemical Engineering 23, pags 1-9
- Cerci, Y., 2002, "The minimum Work Requirement for Distillation Processes", Exergy, an International Journal 2, pags 15-23
- Dhole, V. R. e Linnhoff, B., 1993, "Distillation Column Targets", Computers Chem. Engng, vol.17, nº 5/6, pags 549-560
- Dhole, V.R. e Buckingham, P. R., 1993, "Refinery Column Integration for Debottlenecking and Energy Saving", Escape IV Conference
- Dhole, V.R., 1991, "Distillation Column Integration and Overall Design of Subambient Plants", Tese de Doutorado, UMIST, Inglaterra
- Faria, S.H.B., 1996, "Estudo Energético de Colunas de Destilação através de Analise Exergética", Tese de Mestrado, UNICAMP, São Paulo-Brasil
- Fitzmorris, R. E. e Mah, R. S. H., 1980, "Improving Distillation Column Design Using Thermodynamic Availability Analysis", AIChE Journal, vol. 26, n° 2, pags 265-273
- Freitas, V.A. de, 1993, "Analise Pinch, uma nova Abordagem", Química Industrial-QI-nº 50- A Empresa do Ano, págs 30-42
- Gary, J. H. e Handwerk, G. E., 1994, "Petroleum Refining: Technology and Economics", 3th ediçao, Marcel Dekker, Inc
- Kister, H.Z., 1992, "Distillation Design", McGraw-Hill, Inc, Nova York
- Liebmann, K. e Dhole, V. R., 1995, "Integrated Crude Distillation Design", Computers Chem. Engng., vol. 19, Suplemento, pags S119-S124
- Linnhoff, B. e Smith, R., 1988, "The Pinch Principle", Mechanical Engineering, págs 70-73
- Linnhoff, B., 1993, "Pinch Analysis A State-of-the-art Overview", Institution of Chemical Engineers, vol.71, parte A, pags 503-522

- Liu, Y.A., McGee, H.A. Jr, Epperly, W.R., 1987, "Recent Developments in Chemical Process and Plant Design", John Wiley & Sons, p. 104, p 110-113
- Morgan, S.W., 1992, "Use Process Integration to Improve Process Designs and the Design Process", Chemical Engineering Progress, pags 62-68
- Moussa, L.S., 2001, "Analise Termodinâmica de Colunas de Destilação visando a Otimização Energética", Tese de Mestrado, UNICAMP, São Paulo-Brasil
- Offers, H., Dussel, R. e Stichlmair, J., 1995, "Mimimum Energy Requirement of Distillation Processes", Computers Chem. Engng., vol. 19, Suplemento, pags S247-S252
- Rivero, R., 2002, "Application of the Exergy Concept in the Petroleum Refining and Petrochemical Industry", Energy Conversion and Management, pags 1199-1220
- Shinskey, F.G., 1984, "Distillation Control for Productivity and Energy Conservation", 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, Nova York
- Smith, J.M. e Van Ness, H.C., 1980, "Introduçao 'a Termodinamica da Engenharia Quimica", 3^a ediçao, McGraw-Hill, Inc, Nova York, págs 133-157
- Tanskanen, J. e Pohjola, V. J., 2000, "Mimimum Internal Recycle in Nonideal Homogeneous Multicomponent Distillation", Chemical Engineering Science 55, pags 2713-2726
- Zemp, R.J., 1994, "Thermodynamic Analysis of Separation Systems", Tese de Doutorado, UMIST, Inglaterra
- Zhang, G., Hua, B. e Chen, Q., 2000, "Exergoeconomic Methodology for Analysis and Optimization of Process Systems", Computers and Chemical Engineering, pags 613-618