UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

"Estudo energético de colunas de destilação através de análise exergética"

Autor: Sérgio Henrique Bernardo de Faria

Orientador: Prof. Dr. Roger Josef Zemp-ol-

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

Agosto de 1996 Campinas - SP

	Contraction of the second seco
UNIDADE_	BC
N.º CHAM	ADA: MAR
- Aller Aller	
T.	22
٧.	Ex.
TOMBO E	10/32060
PROC.	284197
c []	DI
PPECO	781100
OATA /	511137
N.º CPD	4 ·

CM-00102069-0

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

Faria, Sérgio Henrique Bernardo de Estudo energético de colunas de destilação através de análise exergética / Sérgio Henrique Bernardo de Faria.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.
Orientador: Roger Josef Zemp. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
1. Destilação. 2. Equilíbrio líquido-vapor. 3. Termodinâmica. I. Zemp, Roger Josef. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Titulo. Dissertação defendida e aprovada em 12 de agosto de 1996, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira

 \sim (V> Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles

Call Ca

Prof. Dr. Roger Josef Zemp

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação apresentada e defendida por Sérgio Henrique Bernardo de Faria e aprovada pela Comissão Julgadora em 12 de agosto de 1996

Prof. Dr. Roger Josef Zemp Orientador

Dedico esta tese à minha família, sem o apoio da qual este trabalho não se concretizaria

Agradecimentos

Agradeço em especial ao meu orientador, Prof. Dr. Roger Josef Zemp, pelo tema de tese que me foi proposto. Inteligente e inovador, na minha opinião, este tema já foi por si só um incentivo ao estudo e à pesquisa. Aliado a isto, os ensinamentos, sugestões, críticas e conselhos vindos do professor Roger, todos estes nos momentos certos, muito engrandeceram o meu trabalho e fizeram dos meus dois anos de estudos na UNICAMP um período único. Agradeço ao professor Roger não somente pela orientação deste trabalho, mas também por ter me dado durante todo este período uma verdadeira "aula" sobre o que significa orientar uma pessoa. Este conhecimento, eu acredito ter adquirido e terei orgulho em passá-lo adiante no futuro.

Agradecimentos aos professores Sérgio Pérsio Ravagnani e Teresa Kakuta Ravagnani, pelo grande apoio quando da minha chegada à Campinas.

Obrigado aos professores da área de concentração "Sistemas de Processos Químicos e Informática", pois todos, de maneira direta ou indireta, me ensinaram muito. Dentre estes, um agradecimento especial à professora Ana Maria Frattini Fileti, pelos conselhos e pela amizade.

Um obrigado à Andreia Pio da Silva, nossa grande amiga pela grande ajuda com os computadores e estações de trabalho.

Com relação aos amigos que entraram no mestrado em março de 94 junto comigo tenho muito a agradecer. Cesar, Daniele, Kelly, Marco, Marta, Paulo, Pitasse, Reinaldo, passamos ótimos momentos juntos, os quais, acredito, não serão esquecidos por nenhum de nós.

Para a Kelly um beijo especial, ela sabe porque...

Eu não conseguiria expressar em palavras a gratidão pela amizade sincera dos *alagoanos*, *pernambucanos*, *baianos*, enfim todos os amigos nordestinos que eu encontrei na FEQ. Reinaldo (o primeiro alagoano que conheci e sem dúvida nenhuma o mais "figura" de todos); Arlan (*Mestre Lucas* e nosso inseparável amigo: O violão); Zé Édison (o qual passa um ar de alegria a todos com quem convive, e que talvez nem saiba o quanto me ajudou); Jurandir, Frede, Rosana, Mariana, Edilson e muitos outros que estiveram junto comigo este tempo todo.

Agradecimentos ao meus amigos Wilson Prodoscimo Filho, Adilson Andrioni da Silva e Alfredo Massayuke Senda, que mesmo distantes sempre me deram a maior "força" nos momentos mais importantes da minha vida. Sem a ajuda deles o meu trabalho em Campinas com certeza teria sido muito mais difícil.

Gostaria de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO DA TESE

Dentre os processos de separação, destilação é um dos maiores consumidores de energia. Justamente por este motivo, muito esforço tem sido feito para a determinação de métodos que permitam avaliar e melhorar a eficiência do processo de destilação, proporcionando economia de energia.

Neste trabalho um novo método de otimização de colunas de destilação é apresentado. O método se baseia na análise termodinâmica de colunas de destilação através da propriedade termodinâmica *exergia*. Balanços de exergia aplicados a colunas de destilação determinam a sua eficiência termodinâmica. Isto fornece parâmetros para a avaliação do quanto a eficiência da coluna se distancia da eficiência termodinâmica máxima (coluna reversível).

Entretanto, o simples balanço total de exergia não identifica as mudanças necessárias na coluna para que a sua eficiência aumente. O estudo de um perfil de perdas de exergia montado a partir de balanços de exergia em cada estágio de uma coluna de destilação permite identificar estas alterações, sejam elas, mudanças na condição térmica da alimentação, estágio de alimentação ou a necessidade da utilização de um refervedor e/ou condensador intermediário.

Os dados necessários são obtidos a partir de um perfil de coluna convergido. Comparado com métodos tradicionais de otimização de colunas, a análise da distribuição das forças motrizes baseada no conceito de exergia é muito simples e pode ser aplicada a colunas independentemente do número de componentes, número de estágios, número de alimentações ou retiradas laterais e do uso de refervedores e/ou condensadores intermediários.

A principal vantagem do novo método é a identificação de seções de colunas termodinamicamente ineficientes. O engenheiro de processos pode combinar os resultados da análise exergética com a sua própria experiência e restrições existentes no processo e escolher dentre as modificações viáveis, aquelas que levam a uma maior eficiência termodinâmica e melhor integração energética da coluna com o processo. Esta prática pode levar a um menor consumo de energia e menor poluição do meio ambiente.

Nomenclatura

W	trabalho mecânico (kJ)
Q	fluxo de energia na forma de calor (kJ/kmol*)
T	temperatura (K)
n	número de mols
h	entalpia molar (kJ/kmol)
S	entropia molar (kJ/kmol K)
Н	entalpia (kJ/)
S	entropia (kJ/ kmolK)
у	fração molar na fase vapor
X	fração molar na fase líquida
R	constante dos gases ideais (J /mol K)
Р	pressão (bar)
Ex	exergia (kJ/kmol)
η	eficiência termodinâmica
q	condição térmica da alimentação

Simbolos

Δ	variação
σ	desvio padrão

Subscritos

fontes	fontes térmicas
0	condição ambiente
irr	irreversível
Util	utilidades
ref	refervedor
cond	condensador
Q	fonte quente
LM	média logarítimica
vapsat	vapor saturado
liqsat	líquido saturado
ref int	refervedor intermediário
cond ind	condensador intermediário

* (kmol de alimentação da coluna de destilação)

Índice

Capítulo 1:	Introdução	
1.1	O problema do projeto e da otimização de processos químicos	1 - 1
1.2	Estudo da otimização de processos químicos	1-6
1.3	Comentários e conclusões	1-7
Capítulo 2:	Revisão Bibliográfica	
2.1	Métodos de otimização de colunas de destilação.	2-1
	2.1.1 Redução na razão de refluxo	2-2
	2.1.2 Métodos Heurísticos	2-3
	2.1.3 Métodos Short-Cut	2-3
	2.1.4 Métodos de otimização matemática	2-4
	2.1.5 Métodos termodinâmicos	2-4
2.2	Conclusão e Proposta deste trabalho	2-6
Capítulo 3:	Conceitos Básicos	
3.1	Relação entre calor e trabalho	3-1
3.2	Calor e trabalho num processo de separação	3-3
	3.2.1 Processo de separação isotérmico ideal	3-3
	3.2.1.1 Mistura de gases ideais	3-6
	3.2.1.2 Modelo para a separação reversível isotérmica	3-8
	3.2.2 Processo não-isotérmico	3-9
3.4	Aplicação do balanço de exergia	3-16
3.5	Comentários e conclusões	3-19
Capítulo 4:	Análise Exergética de Colunas de Destilação	
4.1	Fontes de perdas de exergia numa coluna de destilação	4-1
	4.1.1 Forças motrizes em um estágio da coluna	4-2
	4.1.2 Perdas de exergia num estágio da coluna.	4-3
	4.1.3 Perdas de exergia no refervedor e no condensador.	4-5
4.2	Perfil de perdas exergéticas	4-9
	4.2.1 Relação entre a distribuição de forças motrizes e o perfil de perdas de	
	exergia	4-11
4.3	Comentários e conclusões	4-21

Capítulo 5: Estudo da Distribuição de Forças Motrizes em Colunas de Destilação

5.1	Caso inicial: coluna com 26 estágios	5-2
	5.1.1 Distribuição de perdas de exergia para diferentes condições térmicas	
	da alimentação.	5-3
	5.1.1.1 Ganhos com a otimização da condição térmica	5-5
	5.1.2 Distribuição de perdas de exergia para diferentes estágios de alimentação.	5-7
	5.1.3 Distribuição de perdas de exergia para uma coluna com refervedor e	
	condensador intermediário	5-9
	5.1.3.1 Distribuição de perdas de exergia para uma coluna	
	com refervedor intermediário	5-10
	5.1.3.2 Refervedor intermediário com carga variável num único estágio	5-14
	5.1.3.3 Condensador intermediário	5-16
5.2	Estudo da distribuição de forças motrizes para colunas de refluxo mínimo.	5-21
	5.2.1 Distribuição de perdas de exergia para diferentes condições térmicas	
	da alimentação (coluna operando sob refluxo mínimo)	5-23
	5.2.2 Distribuição de perdas de exergia coluna com refervedor	
	e condensador intermediário. (coluna operando sob refluxo mínimo)	5-24
5.3	Comentários e conclusões	5-25

Capítulo 6:	Perfil de Perdas Exergéticas (Sistema binário equimolar)	
6.1	Sistema binário equimolar (coluna com 26 estágios).	6-2
	6.1.1 Estudo do perfil de perdas exergéticas para diferentes	
	condições térmicas da alimentação.	6-3
	6.1.2 Estudo do perfil de perdas exergéticas para diferentes estágios	
	de alimentação.	6-8
	6.1.3 Estudo do perfil de perdas exergéticas para colunas com	
	refervedores e condensadores intermediários.	6-11
6.2	Comentários e conclusões	6-21
Capítulo 7:	Perfil de Perdas Exergéticas (Sistema binário não-equimolar)	
7.1	Sistema binário não-equimolar.	7-1
	7.1.1 Sistema 0,25/0,75 e coluna de 26 estágios.	7-2
	7.1.1.1 Estudo do condensador intermediário para e coluna	
	de 26 estágios com sistema 0,25/0,75.	7-6

7.1.1.2 Discussão dos resultados obtidos para o sistema

	0,25/0,75 com condensador intermediário.	7-9
	7.1.2 Sistema 0,75/0,25 e coluna de 26 estágios	7-13
	7.1.3 Estudo do refervedor intermediário para colunas com 26 estágios	
	com sistema 0,75/0,25.	7-18
7.2	Comentários e conclusões	7-22
Capítulo 8:	Perfil de Perdas de Exergia para Sistemas Ternários	
8.1	Sistema n-pentano/benzeno/tolueno	8-1
	8.1.1 Separação 1/23	8-2
	8.1.1.1 Refervedor intermediário para sistemas ternários	8-10
	8.1.2 Separação 12/3	8-14
8.2	Comentários e conclusões	8-21
Capítulo 9:	Perfil de Perdas de Exergia para Destilação multicomponente	
9.1	Método do perfil entalpia-temperatura	9-1
	9.1.1 Otimização de uma coluna com sistema multicomponente através	
	do perfil entalpia-temperatura	9-5
9.2	Estudo do sistema de cinco componentes pelo perfil de perdas de exergia	9-9
9.3	Comentários e conclusões	9-13

Capítulo 10: Conclusões

Apêndice A: Exergia térmica e de composição

Apêndice B: Publicações

Abstract

Referências bibliográficas

Capítulo 1 - Introdução

Hoje em dia a crescente preocupação com o meio ambiente tem levado a indústria química mundial à busca de processos mais eficientes sob o ponto de vista de aproveitamento da energia disponível e menos poluentes. Neste contexto, muitas empresas têm buscado métodos de otimização que possam ser aplicados tanto em plantas químicas já existentes como no projeto de plantas novas. Entre os métodos de otimização já existentes estão: Métodos heurísticos, nos quais a otimização é baseada na experiência dos engenheiros de processo; matemáticos, nos quais simuladores tentam mínimizar uma função objetivo específica para cada processo; e métodos termodinâmicos, que baseados numa descrição fenomenológica do processo buscam minimizar as perdas termodinâmicas em processos químicos.

1.1 O problema do projeto e da otimização de processos químicos

Para ilustração do grau de dificuldade na otimização de processos químicos, pode-se considerar um processo arbitrário como o mostrado na figura 1.1.a (Smith e Linnhoff, 1988). O processo mostrado necessita de duas colunas e todo o aquecimento e refrigeração são fornecidos por utilidades externas à planta. Alterando-se somente a rede de trocadores desta planta, muitos outros arranjos podem ser propostos para a obtenção dos mesmos produtos. Dentre os casos possíveis estão os mostrados nas figuras 1.1.b e 1.1.c. O número de diferentes arranjos aumenta ainda mais se forem consideradas outras possibilidades de alteração, como por exemplo aumento da conversão no reator, o que implicaria num projeto diferente para o sistema de separação. O estudo de todos os arranjos possíveis torna-se impraticável quando todas as possibilidades de mudanças no projeto do reator, sistema de separação, rede de trocadores e utilidades externas são consideradas.



Figura 1.1 - Diferentes arranjos possíveis para a obtenção dos mesmos produtos

O exemplo apresentado pela figura 1.1 ilustra o fato de que a otimização de um processo químico através da determinação das suas várias estruturas possíveis e posterior comparação entre elas, não é o melhor caminho a ser seguido.

Neste contexto é que metodologias para a obtenção do melhor arranjo possível de um processo químico vêm sendo propostas. Um exemplo é a Tecnologia *Pinch* (Linnhoff et al., 1982, e Linnhoff, 1993). Esta tecnologia é um método de otimização de rede de trocadores de calor de plantas químicas. A rede de trocadores de calor é projetada de maneira que o processo tenha a máxima recuperação de calor possível, ou seja, correntes frias que num processo convencional seriam aquecidas por utilidades externas são aquecidas por correntes quentes presentes na própria planta química (vapor a média pressão, por exemplo), promovendo o que se chama de integração energética. Numa planta química não integrada energicamente esta utilidade intermediária provavelmente não seria aproveitada para nada. No caso do processo integrado somente as cargas térmicas que *não puderem* ser "satisfeitas" pela recuperação de calor dependerão de utilidades externas à planta.

A comparação entre os diferentes arranjos mostrados na figura 1.1 mostra um exemplo de integração energética. A figura 1.1.a mostra uma planta sem integração energética onde todas as cargas térmicas são satisfeitas por utilidades externas. Os arranjos mostrados nas figuras 1.1.b e 1.1.c mostram duas maneiras possíveis da planta ser integrada energeticamente. Para o caso 1.1.b, por exemplo, o pré-aquecimento da corrente que sai do reator não é feito por nenhuma utilidade externa, e sim pela passagem desta corrente pelo refervedor da primeira coluna. Entretanto não se sabe qual dos dois arranjos, 1.1.b ou 1.1.c é o mais eficiente termodinamicamente. Esta questão é respondida pela Tecnologia *Pinch*, que é capaz de determinar qual o melhor arranjo para a rede de trocadores de qualquer processo químico.

A tecnologia *Pinch* adota a definição hierárquica sugerida por Douglas (1988), na qual o ponto de partida para o projeto de um processo químico é o reator. Após projetado o reator a conversão obtida está fixada e o sistema de separação necessário pode ser definido. Somente após estarem concluídas estas duas etapas é que a rede de trocadores de calor é otimizada com base na tecnologia *Pinch*. Sabese quais as cargas térmicas necessárias para aquecimento e resfriamento das diversas etapas do processo e a rede de trocadores pode ser projetada da maneira mais eficiente termodinamicamente. Posteriormente o sistema de utilidades necessário para a planta química pode ser dimensionado. Esta hierarquia pode ser representada simbolicamente por uma figura com diversas camadas, onde o sistema de reação ocupa a camada central e as próximas etapas a serem projetadas ocupam as camadas mais externas (figura 1.2).



Figura 1.2 - Diagrama de hierarquia para o projeto de um processo químico (Smith e Linnhoff, 1988).

Outro método que tem sido apontado como uma "ferramenta" para o estudo da eficiência energética de processos químicos é a *análise exergética* (Kotas, 1985). O conteúdo exergético de um sistema é definido como a capacidade que este sistema tem em produzir trabalho mecânico, sendo que a pressão e temperatura ambientes determinam o estado de referência. Este fato está ilustrado na figura 1.3. A primeira figura (1.3.a) mostra um gás confinado num recipiente a uma pressão maior do que a atmosférica. Quando a válvula (V) é aberta (figura 1.3.b) o gás que antes estava confinado expande-se através da turbina até que a pressão dentro do recipiente seja igual a atmosférica, produzindo uma certa quantidade de trabalho mecânico (W). Se a expansão ocorrer *reversivelmente* o trabalho produzido é o *maior* possível e diz-se que este trabalho é o *conteúdo exergético* do gás a alta pressão da figura 1.3.a. Se a expansão ocorrer *irreversivelmente* o trabalho produzido pelo processo reversível, o que significa que parte da capacidade de se produzir trabalho útil a partir do gás confinado foi perdida, ou em outras palavras, parte da *exergia disponível* foi perdida. Quando o sistema atinge o equilíbrio com o meio ambiente, (figura 1.3.c) este *não pode mais* produzir trabalho mecânico e o seu conteúdo exergético é nulo.



Figura 1.3 - Conteúdo exergético de um sistema: a) Sistema possui conteúdo exergético devido a alta pressão; b) Válvula aberta e produção de trabalho mecânico; c) Sistema com pressão igual a atmosférica, não existe produção de trabalho útil (conteúdo exergético deste sistema é nulo).

Um processo reversível apresenta a maior eficiência termodinâmica possível, sem perda de capacidade de produzir trabalho útil (e sem perdas de exergia). Ao contrário dos processos irreversíveis que são menos eficientes termodinamicamente e sempre apresentam perdas de exergia. Isto mostra uma relação entre perda de exergia e eficiência termodinâmica.

Em processos reais, quanto maior a eficiência termodinâmica menor é a quantidade de exergia perdida. A análise exergética é de grande utilidade pois fornece dados para a determinação da máxima eficiência termodinâmica de um processo (condição de perda de exergia nula), determinando o *quanto* o processo ainda pode ser melhorado. Entretanto, dois problemas fundamentais têm sido associados à análise exergética (Smith e Linnhoff, 1988):

- Até quanto podem ser reduzidas as perdas de exergia de um processo químico?
- Após determinado o quanto pode ser reduzida esta perda, que modificações devem ser feitas no processo para que as perdas de exergia diminuam?

Alguns autores como Manley, Chan e Crawford (1992), Ognisty (1993), Zemp (1994) e Ognisty (1995) publicaram trabalhos mostrando como a análise exergética pode ser utilizada para a otimização de colunas de destilação, propondo metodologias que visam responder às questões propostas acima. A metodologia proposta por Zemp é o objeto de estudo desta tese e será discutida nos próximos capítulos.

1.2 Estudo da otimização de processos químicos (Otimizando diferentes etapas)

O estudo de um processo como um todo é a maneira ideal de tratar-se do problema da otimização, pois todas as variáveis envolvidas são levadas em conta ao mesmo tempo. Entretanto, isto faz com que a complexidade da otimização aumente muito. Por esta razão, é relevante a idéia de que uma maneira de otimizar-se o processo é primeiro subdividi-lo em partes, como por exemplo, sistema de reação, sistema de separação e rede de trocadores de calor. Em seguida, a parte do processo que é maior consumidora de energia é identificada e um procedimento de otimização é aplicado a esta parte. Desta maneira, o número de variáveis envolvidas no problema diminui, e considera-se que o trecho do processo que foi otimizado pode ser integrado de volta no processo original.

Pesquisas recentes sobre o consumo de energia pela indústria química (Smith and Linnhoff, 1988) mostram que a etapa maior consumidora de energia em um processo químico é o processo de aquecimento. Neste caso estão englobados, por exemplo, as etapas de aquecimento da alimentação até a temperatura de reação, fornecimento de energia para reações endotérmicas e todas as cargas térmicas diretamente associadas a reações químicas. O segundo maior consumidor de energia são os processos de separação, onde estão incluídos: Evaporação, destilação e secagem. Dentre estes, o processo de destilação é o mais importante.

Como exemplo do grande consumo de energia apresentado pelo processo de destilação, alguns autores como Smith e Linnhoff (1988) citam que cerca de 13% de toda energia consumida pela indústria química no Reino Unido é destinada a este processo. Este dado é um exemplo da quantidade de energia consumida por processos de destilação. Esta operação unitária é também o processo de separação mais utilizado no mundo. Por este motivo, muito se tem feito para o desenvolvimento de métodos de otimização de colunas de destilação.

Partindo-se da idéia de que o projeto do sistema reacional de um processo químico está fixado (e portanto também a conversão obtida), a composição da corrente de saída do reator está fixada e atenção pode ser dada somente ao projeto e otimização do processo de separação adequado. Como os estados termodinâmicos de entrada e saída da coluna são conhecidos, esta pode ser otimizada independentemente do restante do processo (Stand Alone Optimisation). Muitos métodos de otimização se aplicam a colunas de destilação nestas condições, alguns deles serão citados no próximo capítulo.

1.3 Comentários e conclusões

Neste capítulo foi mostrado que dois problemas fundamentais fazem com que o projeto e otimização de processos químicos seja uma operação complexa:

- A existência de uma infinidade de estruturas possíveis para um processo químico e a impossibilidade de todas estas serem determinadas.
- A determinação da estrutura mais conveniente.

Consequentemente a conclusão mais importante é que são necessários métodos de otimização através dos quais possa-se identificar a melhor configuração do processo estudado ou da etapa do processo que *está sendo estudada*.

Sendo a destilação, ao mesmo tempo, uma das etapas mais freqüentes na indústria química e grande consumidora de energia, é necessário um procedimento sistemático que possa ser aplicado a este processo, identificando primeiro o quanto a coluna pode ser melhorada e segundo que tipo de modificação pode ser feita para alcançar-se, sob o ponto de vista de consumo de energia, o aumento de eficiência desejado.

No próximo capítulo alguns dos métodos de otimização de colunas já apresentados na literatura serão apresentados e suas limitações discutidas.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

No capítulo anterior uma introdução ao problema da otimização de processos químicos e a apresentação de alguns trabalhos que visam simplificar esta tarefa foi feita. Os métodos de otimização de colunas de destilação apresentados na literatura comumente realizam "stand alone optimisations" e tentam definir as melhores configurações para colunas. Considera-se que após a otimização, a coluna pode ser integrada energeticamente com o processo com muito mais facilidade do que antes da otimização.

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

2.1 Métodos de otimização de colunas de destilação.

Todos os métodos de otimização de colunas de destilação se destinam basicamente a determinar a melhor combinação (que produz o ótimo econômico) entre os seguintes parâmetros: Número de estágios da coluna, condição térmica da alimentação, estágio de alimentação e utilização de refervedores e condensadores intermediários. Diferentes combinações possíveis entre estes parâmetros levam a diferentes consumos de energia e diferentes custos operacionais para a coluna. Isto mostra a necessidade da aplicação de um método de otimização que permita obter-se uma configuração para a coluna que minimize o desperdício da energia utilizada.

Entre os métodos de otimização propostos para processos químicos estão: Métodos heurísticos, nos quais a otimização é baseada na experiência dos engenheiros de processo; matemáticos, nos quais simuladores tentam minimizar uma função objetivo específica para cada processo; e métodos termodinâmicos, que baseados numa descrição fenomenológica do processo buscam minimizar as perdas termodinâmicas nos processos químicos.

2.1.1 Redução na razão de refluxo

A maneira mais imediata de reduzir o consumo de energia de uma coluna de destilação é reduzir-se a sua razão de refluxo. Uma coluna de destilação operando com uma determinada razão de refluxo (R) e com cargas térmicas Q_{ref} e Q_{cond} no refervedor e condensador, respectivamente, é mostrada na figura 2.1.a. A diminuição desta razão de refluxo causa uma redução nas vazões internas da coluna, reduzindo as cargas térmicas do refervedor e condensador e o consumo global da coluna. Entretanto, esta modificação implica numa perda de pureza nas correntes de saída da coluna. Para que os produtos tenham a mesma composição anterior os seguintes recursos são utilizados:

- Aumenta-se o número de estágios da coluna (figura 2.1.b). Com um número de estágios maior, mais separação é obtida e novamente consegue-se a recuperação obtida originalmente.
- Na impossibilidade do aumento do número de estágios é feita a troca dos estágios da coluna por recheio (figura 2.1.c). Um trecho da coluna com recheio realiza uma separação muito maior do que o mesmo trecho com estágios e obtém-se novamente a recuperação desejada.



Figura 2.1 - Consequências da diminuição na razão de refluxo: Mudança do interior da coluna ou aumento no número de estágios

Entretanto, existe um *custo* associado tanto ao aumento do tamanho da coluna, quanto a troca do interior da coluna. É uma análise econômica dos dois casos que decide a melhor opção.

2.1.2 Métodos Heurísticos

Os métodos heurísticos são os baseados no conhecimento prático e experiência da observação de vários casos. A razão de refluxo de colunas de destilação é comumente estabelecida através de regras heurísticas. Razões de refluxo ótimas são estabelecidas como valores 5% e 20% acima da razão de refluxo mínima (Liu, McGee e Epperly, 1987).

Estes métodos não permitem que a coluna de destilação seja estudada de forma sistemática, analisandose as vantagens e desvantagens de cada alteração que pode ser aplicada à coluna. Portanto, as diversas combinações que podem ser feitas entre condição térmica e posição da alimentação e a presença de trocadores de calor intermediários na coluna não podem ser estudadas para a determinação do caso ótimo entre elas.

2.1.3 Métodos Short-Cut

Para o caso de destilação multicomponente comumente utiliza-se os métodos "short-cut" (Rose, 1985). Estes métodos são baseados nos trabalhos de Fenske, Underwood e Gilliland. A combinação destes trabalhos é que fornece as relações entre número de estágios e razão de refluxo, além indicar a proporção dos outros componentes nas correntes de saída quando uma determinada separação é alcançada entre os componentes-chave.

Estes métodos fornecem resultados pouco precisos pois somente são rigoroso em dois casos:

- Quando o sistema é considerado ideal
- Quando não existe nenhum componente com volatilidade relativa entre as volatilidade relativas dos componentes chave.

Quando estas condições não são satisfeitas os métodos short-cut não fornecem resultados precisos. Entretanto ainda assim o resultado fornecido é utilizado como passo inicial no estudo da otimização da coluna.

2.1.4 Métodos de otimização matemática

A aplicação de alguns métodos de otimização matemática tem conseguido, com algum sucesso, obter a otimização de colunas de destilação através de cálculos computacionais (Viswanathan e Grossmann, 1993). Estes métodos simulam de maneira exaustiva as diversas combinações entre todos os parâmetros da coluna, testando a cada momento o valor de uma função objetivo que necessita ser minimizada. Esta função pode ser, por exemplo, o custo ou o consumo de energia. Entretanto, estes métodos apresentam algumas desvantagens:

- Grande complexidade de formulação e descrição matemática do processo.
- Dificuldade de incluir-se no procedimento de otimização todas as restrições inerentes ao processo.
- A experiência do engenheiro de processos não pode ser incluída no procedimento de otimização.
- Basicamente, depois da otimização pronta não se sabe quais foram as decisões tomadas em cada uma das etapas de otimização da coluna.

2.1.5 Métodos termodinâmicos

A termodinâmica é capaz de fornecer parâmetros para a avaliação da eficiência de um processo químico ou de partes deste processo. Um processo que ocorre de maneira reversível possui a maior eficiência termodinâmica possível. Já os processos reais ocorrem de maneira irreversível na presença de forças motrizes, apresentando menor eficiência termodinâmica que os processos reversíveis. A vantagem imediata da análise termodinâmica de processos químicos é que esta é capaz de mostrar até *quanto* a eficiência do processo pode aumentar. Após estabelecido este limite, o critério de otimização adotado é o de minimizarão das perdas termodinâmicas do processo. Processos mais eficientes termodinamicamente desperdiçam menos energia, podendo custar menos e poluir menos.

Nesta linha, alguns autores têm proposto configurações alternativas para colunas de destilação e mostrado as vantagens destas configurações através de análises termodinâmicas. Mah, Nicholas e Wodnik (1977) apresentaram um trabalho comparativo entre colunas utilizando trocadores de calor intermediários e colunas convencionais e concluíram que, para alguns casos, a coluna otimizada termodinamicamente pode apresentar uma economia de vapor e água de refrigeração em torno de 75% em relação à coluna não otimizada.

Dhole e Linnhoff (1993) propuseram que o estudo de colunas de destilação através de um perfil *entalpia-temperatura* consegue determinar fatores como o melhor estágio de alimentação, melhor condição térmica da alimentação e identifica cargas térmicas para refervedores e condensadores intermediários que podem promover um aumento de eficiência termodinâmica na coluna. Entretanto, Zemp (1994) demostrou que a metodologia proposta por Dhole possui erros conceituais, podendo levar a resultados errados.

Fonyo e Mizsey (1994) analisaram colunas com recompressão de vapor, onde o destilado é comprimido por uma turbina e utilizado para fornecer parte do calor necessário no refervedor. Fonyo e Mizsey concluíram que a recompressão de vapor é vantajosa sobre colunas convencionais somente quando a diferença de temperatura entre o topo e o fundo da coluna for pequena. Entretanto, estudos realizados através da Tecnologia "Pinch" tem imposto restrições ao uso da recompressão de vapor (Smith and Linnhoff, 1988).

No capítulo anterior a relevância de métodos baseados em análise exergética foi citada. Esta análise tem sido aplicada com sucesso na otimização de processos térmicos. Na aplicação da análise exergética, os conceitos de *exergia* e de *irrevesibilidade* permitem a identificação das ineficiências termodinâmicas no processo. É nesta "linha" que trabalhos como os de Manley, Chan e Crawford (1992), Ognisty (1993) e Ognisty (1995) tem sido apresentados. Todos estes trabalhos identificam que quanto maiores as irreversibilidades no processo de destilação, maior a quantidade de exergia consumida pela coluna, e que a minimização deste consumo exergético é o caminho para o aumento da sua eficiência termodinâmica da coluna.

Foi mostrado por Zemp (1994) que não somente o balanço global de exergia da coluna, mas também o balanço de exergia em *cada estágio* da coluna é necessário para a sua otimização. O balanço de exergia estágio a estágio permite gerar um perfil de *perdas de exergia* para a coluna e a metodologia

apresentada por Zemp mostra como se pode utilizar este perfil para a otimização de fatores como estágio e condição térmica da alimentação. Também podem ser identificados os benefícios da utilização de trocadores de calor intermediários.

2.2 Conclusão e Proposta deste trabalho

A necessidade de métodos de otimização de colunas de destilação é indiscutível. Esta operação unitária é utilizada em larga escala e consome muita energia. Portanto, a obtenção da melhor configuração de uma coluna não pode ficar sujeita somente a regras heurísticas e à experiência de engenheiros que trabalhem com o processo. A otimização de colunas tem que ser obtida através de procedimentos sistemáticos que indiquem o quanto uma coluna pode ser melhorada e que tipo de modificação deve ser feita para o melhor aproveitamento da energia consumida.

Todos os métodos de otimização de colunas citados neste capítulo sugerem modificações benéficas comprovadas na literatura. Entretanto, estes métodos não apresentam um *procedimento sistemático* de otimização de colunas que indique *quais* as modificações benéficas sob o ponto de vista de eficiência termodinâmica. Mais do que isto, é preciso que o método de otimização permita, através da avaliação de uma modificação já feita na coluna, identificar se novas modificações são necessárias e *quais* são estas modificações.

A metodologia de otimização de colunas proposta por Zemp segue os princípios apresentados acima. A metodologia proposta direciona a otimização, mostrando quais modificações são vantajosas ou não. Esta metodologia está baseada em conceitos de termodinâmica irreversível. Por esta razão, a análise empregada é conceitualmente rigorosa na sua aplicação para casos *reais*. Entretanto, apesar desta metodologia ter sido estendida até sistemas multicomponentes, as conclusões obtidas por Zemp foram baseadas um conjunto restrito de casos.

A proposta deste trabalho é realizar um estudo sistemático da metodologia proposta por Zemp, aplicando o procedimento de otimização a vários casos, estudando-se desde sistemas binários a multicomponentes, verificando o desempenho do método proposto e as suas limitações.

Capítulo 3 - Conceitos Básicos

No capítulo anterior foi discutido o fato de que a grande maioria dos métodos de otimização existentes não apresenta um procedimento sistemático no estudo de colunas de destilação. A metodologia proposta por Zemp satisfaz esta necessidade e por isto será objeto de estudo desta tese. Esta metodologia tem como suas bases teóricas conceitos derivados da segunda lei da termodinâmica, os quais serão apresentados neste capítulo. Para tanto, primeiro serão estudadas as relações básicas entre calor e trabalho em processos de separação ideais e reais, em seguida, o conceito de *exergia* será apresentado e será mostrada a relação entre os diferentes fluxos de exergia num processo de separação.

3.1 Relação entre calor e trabalho

Para provocar-se uma mudança de estado termodinâmico em um sistema é necessário que exista uma transferência de energia entre o referido sistema e as sua vizinhanças. Esta transferência de energia pode ocorrer na forma de calor ou trabalho. A primeira lei da termodinâmica apresenta somente uma relação quantitativa entre calor e trabalho. Do ponto de vista desta lei, calor e trabalho são duas formas equivalentes de transferir-se energia de um sistema para suas vizinhanças e vice-versa. Entretanto, esta afirmativa é rigorosa unicamente quando se refere ao balanço de energia. Uma análise mais detalhada, com base no conceito da segunda lei, mostra que há uma diferença de "qualidade" entre calor e trabalho. Este fato pode ser mostrado através do uso de máquinas térmicas (figuras 3.1 e 3.2)

Uma máquina térmica é um equipamento que opera recebendo calor de uma fonte quente, rejeitando calor para uma fonte fria e produzindo uma certa quantidade de trabalho útil num processo cíclico. Uma máquina térmica operando entre uma fonte quente e o meio ambiente é mostrada na figura 3.1.



A máquina térmica mostrada acima recebe calor de uma fonte quente (Q_Q) a uma temperatura T_Q , rejeita calor para o meio ambiente (Q_0) a uma temperatura T_0 e produz trabalho útil (*W*). Um *ciclo de Carnot* é definido como uma máquina térmica que opera reversivelmente e portanto, sob o ponto de vista da termodinâmica, possui a maior eficiência possível. Este fato implica necessariamente em que o trabalho produzido utilizando-se um ciclo de Carnot entre as fontes a T_Q e a T_0 terá o maior valor possível, sendo calculado pela equação:

$$W_{Ciclo \ de \ Carnot} = Q_{Q} \left(1 - \frac{T_{0}}{T_{Q}} \right)$$
(3.1)

O produto $Q_Q (1-T_0 / T_Q)$ é a parcela do fluxo de calor, Q_Q , que é transformada em trabalho e Q_0 a parcela rejeitada ao ambiente. Em conseqüência, o trabalho produzido (*W*) é sempre menor que Q_Q e o termo $(1-T_0 / T_Q)$ é o "rendimento" da transformação de calor em trabalho. Isto mostra que um fluxo de energia na forma de calor não pode ser totalmente convertido em trabalho útil.

Uma bomba de calor é um equipamento que opera de maneira inversa à máquina térmica, extraindo calor de uma fonte a baixa temperatura e rejeitando calor a uma fonte a alta temperatura. Como o fluxo de calor de uma fonte a uma temperatura mais baixa para uma fonte a uma temperatura mais alta não é um fenômeno natural, trabalho precisa ser consumido pela bomba de calor para que esta transferência de calor ocorra. Uma bomba de calor operando reversivelmente é mostrada na figura 3.2.



Figura 3.2 - Bomba de Calor reversível

A bomba de calor mostrada na figura 3.2 retira Q_0 do meio ambiente a T_0 , fornece Q_Q para uma fonte quente a T_Q e consome uma certa quantidade de trabalho W. Um balanço de energia aplicado a este sistema mostra que Q_Q corresponde à soma entre $W \in Q_0$. Isto mostra que todo trabalho útil gasto para que a transferência de calor seja realizada é convertido em calor e fornecido à fonte quente com um eficiência de 100%.

Os processos mostrados nas figuras 3.1 e 3.2 ilustram o conceito de que energia disponível na forma de trabalho possui alta "qualidade". Energia na forma de trabalho pode ser transferida sem que parte desta energia se torne indisponível. Mesmo que seja necessário converter o trabalho disponível em calor este conceito continua válido. Por outro lado, energia disponível na forma de calor possui baixa "qualidade" pois, na conversão de calor em trabalho, parte da energia se torna indisponível.

3.2 Calor e trabalho num processo de separação

Comumente os processos de separação ocorrem mediante o consumo de energia na forma de calor ou trabalho. A partir de conceitos termodinâmicos pode ser determinada a mínima quantidade de energia na forma de trabalho consumida por um processo genérico de separação. A determinação deste valor mínimo fornece um parâmetro para a avaliação da quantidade de energia que os processos reais consomem além do necessário, energia esta que é desperdiçada em função das irreversibilidades presentes.

3.2.1 Processo de separação isotérmico ideal

Neste item a primeira e segunda lei da termodinâmica serão aplicadas a um processo de separação isotérmico ideal. Como resultado, obtém-se uma expressão que permite o cálculo da mínima quantidade de energia, na forma de trabalho, consumida por este processo. Um processo de separação genérico operando em regime permanente é mostrado na figura 3.3 (Henley e Seader, 1981). O referido processo é reversível e existem *j* correntes de entrada e *k* correntes de saída. Estas últimas possuem composições diferentes umas das outras e das correntes de entrada. Todas as correntes estão a temperatura e pressão ambiente com vazões molares n_1 , n_2 ,..., n_j (para as correntes de entrada) e n_1 , n_2 ,..., n_k (para as correntes de entrada) e h_1 , h_2 , h_3 ..., h_k

(para as correntes de saída). Fluxos de trabalho e calor ocorrem entre o sistema e as vizinhanças. Os estados termodinâmicos de entrada e saída são definidos arbitrariamente como *estados 1 e 2* respectivamente.



Figura 3.3 - Processo de separação isotérmico

A aplicação da expressão matemática da primeira lei para um processo em fluxo estacionário, desprezando-se as parcelas de energia cinética e energia potencial resulta em:

$$\sum_{intrada} n_j h_j + Q_i = \sum_{saida} n_k h_k + W_e$$
(3.2)

onde

- h é a entalpia molar para cada corrente.
- Q_i é o calor total trocado durante o processo.
- W_e é o trabalho útil realizado sobre o sistema ou pelo sistema.

Lembrando-se que o processo é reversível e ocorre a pressão e temperatura ambiente, a troca de calor entre o sistema e o meio ambiente ocorre a T_{0} . Aplicando-se a segunda lei da termodinâmica ao processo, Q_t , será expresso por:

$$Q_{i} = T_{0} \left[\sum_{saida} n_{k} s_{k} - \sum_{entrada} n_{j} s_{j} \right]$$
(3.3)

onde

- s é a entropia molar para cada corrente.
- T_0 é a temperatura das vizinhanças (meio ambiente).

Substituindo-se 3.3 em 3.2 o termo Q_r é eliminado e obtém-se uma expressão para o trabalho útil trocado entre sistema e meio ambiente durante o processo de separação.

$$-W_{isotermico} = \sum_{saida} n_k h_k - \sum_{entrada} n_j h_j - T_0 \left[\sum_{saida} n_k s_k - \sum_{entrada} n_j s_j \right]$$
(3.4)

A equação 3.4 segue a convenção usual da termodinâmica, segundo a qual trabalho realizado pelo meio ambiente sobre o sistema em estudo é negativo; $-W_{isotermico}$ é o trabalho útil fornecido ao sistema pelo meio ambiente. Sendo o processo reversível, o trabalho que o meio ambiente fornece ao sistema para que a separação ocorra é o mínimo valor possível.

A equação 3.4 mostra que, independentemente do processo de separação utilizado ou da dificuldade de separação da mistura, $-W_{isotermico}$ é função somente dos *estados termodinâmicos* das correntes de entrada e saída (estados 1 e 2 da figura 3.3). Portanto, a equação obtida é genérica, podendo ser aplicada a *quaisquer processos de separação*, isotérmicos ou não, calculando o trabalho mínimo fornecido a este processo. Escrevendo-se a equação 3.4 de forma genérica o termo $W_{isotérmico}$ será substituído pelo termo W_{min} (pois a equação fornece o valor do trabalho mínimo para qualquer processo e não somente para o processo isotérmico). Adicionando-se os índices referentes ao estados inicial e final à equação 3.4, obtém-se:

$$-W_{min} = \Delta H_{1-2} - T_0 \Delta S_{1-2} \tag{3.5}$$

Onde:

•
$$\Delta H_{1-2} = \sum_{saida} n_k h_k - \sum_{entrada} n_j h_j$$
.

•
$$\Delta S_{1-2} = \sum_{saida} n_k s_k - \sum_{entrada} n_j s_j$$
.

A função $\Delta H - T_0 \Delta S$ é definida como o trabalho mínimo de separação entre dois estados termodinâmicos quaisquer. Conhecendo-se somente os valores de entalpia e entropia dos estados inicial e final, o trabalho mínimo envolvido num processo de separação pode ser calculado de maneira rigorosa. A aplicação desta equação para processos não isotérmicos será feita posteriormente neste trabalho.

3.2.1.1 Mistura de gases ideais

Como mostrado no item anterior, a variação de estado que ocorre durante a separação isotérmica é uma mudança de composição das correntes. Há uma maneira de expressar-se o trabalho mínimo isotérmico em função das composições de cada componente nas correntes. Esta dedução será mostrada a seguir.

Supondo-se que o processo isotérmico mostrado na figura 3.3 seja utilizado para separar completamente uma mistura de dois gases ideais, A e B, as entalpias das correntes de entrada e saída são dadas pelas equações mostradas na figura 3.4. Para gases ideais a entalpia da mistura "A+B" (corrente de entrada) é igual à soma das entalpias das correntes de saída.



Figura 3.4 - Processo de separação isotérmico para uma mistura de gases ideais "A e B".

Nestas condições o termo ΔH_{1-2} (variação da entalpia entre as correntes de entrada e saída) na equação 2.4 se torna nulo e a equação 3.4 se resume a:

$$-W_{isotermico} = -T_{\theta} \left[\sum_{saida} n_k s_k - \sum_{entrada} n_j s_j \right]$$
(3.6)

Para misturas gasosas que formam soluções ideais, a entropia de cada corrente é dada por (Smith e Van Ness, 1987):

$$S_{corrente} = n \left(\sum_{corrente} y_i s_i - R \sum_{corrente} y_i \ln y_i \right)$$
(3.7)

onde

- $S_{corrente} = n_{corrente} S_{corrente}$
- n é o número de moles total da corrente.
- y_i é a fração molar de cada componente na sua respectiva corrente.
- s_i é a entropia molar de cada componente na sua respectiva corrente.

Combinando-se as equações 3.6 e 3.7, obtém-se:

$$-W_{isotermico} = R T_0 \left[\sum_{saida} n_k \left(\sum y_{i,k} \ln y_{i,k} \right) - \sum_{entrada} n_j \left(\sum y_{i,j} \ln y_{i,j} \right) \right]$$
(3.8)

A equação 3.8 mostra que o trabalho isotérmico é função somente das composições das correntes de entrada e saída. Isto mostra que a mudança de estado à qual a equação 3.4 se refere é uma conseqüência de uma mudança de *composição*.

Para processos em que a temperatura de todas as correntes não são constantes e iguais a T_0 um novo desenvolvimento tem que ser aplicado. Esta dedução será apresentada no item 3.2.2.

3.2.1.2 Modelo para a separação isotérmica

A aplicação das leis da termodinâmica ao processos genérico de separação permite deduzir-se uma expressão para o cálculo do trabalho mínimo isotérmico. Isto pode ser feito independentemente de ser proposto qualquer modelo para o processo. A idealização de um modelo, entretanto, facilita a visualização do significado físico da expressão obtida. Kotas (1985) propôs o modelo de separação isotérmico mostrado na figura 3.5.



Figura 3.5 - Separação de uma mistura de gases ideais

Neste processo, uma mistura de dois gases ideais A e B a pressão total P_0 e temperatura T_0 escoa pela tubulação horizontal no sentido indicado pela seta. No final do tubo os gases são separados por duas membranas. A membrana A é permeável somente ao gás A e a membrana B somente ao gás B. Quando os gases são separados, cada um deles tem a tendência de expandir-se até a sua própria pressão parcial. Para que as correntes de saída estejam a mesma pressão total de entrada, ambos os gases são comprimidos pela adição de trabalho ao processo. Num processo não ideal esta compressão provocaria um aumento na temperatura dos gases. Como o processo é reversível, a compressão dos gases e a retirada de calor destes ocorre de maneira lenta o suficiente para que não haja aumento algum de temperatura. O processo inteiro portanto ocorre a P_0 e T_0 com a adição de trabalho e retirada de calor.

O trabalho necessário, por mol de gás ideal, para a compressão é dado por (Kotas, 1985):

$$W_i = RT_0 \ln \frac{P_i}{P_0} \tag{3.9}$$

A pressão parcial P_i é dada por $P_0 y_i$, então o trabalho para a compressão de cada corrente é dado por:

$$W_i = RT_0 \ln y_i \tag{3.10}$$

O trabalho total fornecido ao sistema é dado por:

$$W_{total} = \sum W_i = RT_0 \sum n_i \ln y_i$$
(3.11)

Expressando-se o trabalho total em função da fração molar de cada gás, a equação 3.11 fica:

$$W_{total} = RT_0 n_T \sum y_i \ln y_i$$
(3.12)

A equação 3.12 é similar à equação 3.8 se as correntes de saída do processo forem consideradas como compostas cada uma por um componente puro. A comparação entre as equações 3.8 e 3.12 mostra que é possível a idealização de um modelo que represente o processo de separação isotérmico reversível.

3.2.2 Processo não-isotérmico

O estudo do processo de separação isotérmico reversível no item anterior mostrou que existe uma certa quantidade de trabalho envolvida na separação. Foi mostrado que, em condições de reversibilidade, este trabalho útil, que é fornecido pelo meio ambiente, apresenta um valor mínimo. Foi mostrado que o valor do trabalho mínimo envolvido em um processo de separação qualquer pode ser calculado pela equação 3.5.

No caso de processos reais, de maneira análoga aos processos reversíveis, o trabalho *mínimo* envolvido na separação pode ser calculado pela função de estado $\Delta H - T_0 \Delta S$. Entretanto, processos reais são irreversíveis, apresentando *perdas termodinâmicas* e a quantidade de trabalho útil *real* que deve ser fornecida ao processo para que a separação ocorra não é mais o valor mínimo dado pela função de estado mostrada acima. Portanto, faz-se necessário a dedução de uma expressão que relacione o *trabalho mínimo* necessário para que uma dada separação ocorra (equação 3.5) com o trabalho consumido pelo processo irreversível que realiza esta separação. Denbigh (1956) e Henley e Seader (1981) deduziram uma expressão rigorosa para esta relação.

Normalmente, em processos de separação reais as correntes de entrada (alimentações) e de saída (produtos) não se encontram a uma mesma temperatura. Neste caso o processo de separação pode ser representado esquematicamente pela figura 3.6 (Zemp e Smith, 1994).



Figura 3.6 - Diagrama de um processo de separação não-isotérmico

Etapa 1:

As correntes de alimentação trocam calor com o meio ambiente até que a temperatura de cada corrente seja T_0 (temperatura ambiente).

Etapa 2:

A separação é realizada num processo isotérmico reversível.

Etapa 3:

Após ocorrida a separação, os produtos trocam calor com o meio ambiente até atingirem as suas temperaturas finais reais.

Para efeito de exemplo será considerado que todas as correntes de alimentação estão a temperatura maior que T_{θ} , e portanto serão resfriadas. As temperaturas finais dos produtos também são maiores que T_{θ} e os produtos serão aquecidos. Entretanto, estas considerações não alteram o rigor da dedução.

A aplicação da primeira e segunda lei da termodinâmica ao processo de separação genérico resulta na expressão obtida por Denbigh (1956). O trabalho necessário para o processo de separação a T_0 é dado pela equação 3.8. Para que o processo de transferência de calor nas etapas 1 e 3 seja realizado de maneira reversível, é necessário que exista um número infinito de fontes de calor, cada uma a uma temperatura ligeiramente acima da outra. Este fato é esquematizado na figura 3.7. Desta maneira, para cada temperatura T_i em que uma determinada corrente estiver, em um dado momento, existe sempre uma fonte térmica a esta mesma temperatura, e a troca de calor entre a fonte térmica e a corrente ocorre reversivelmente a T_i .



Figura 3.7 - Diagrama de um processo de separação não-isotérmico com um número infinito de fontes térmicas para a troca de calor reversível.

A expressão matemática da primeira lei para um processo em fluxo estacionário aplicada ao processo mostrado na figura 3.6, entre os estados 1 e 4, o que resulta em:

$$\Delta H_{1-4} = Q_0 + \sum_{1-2,3-4} Q_i + \sum \left(-W_{mecanico}\right)$$
(3.13)

Onde:

- ΔH_{l-4} é a variação de entalpia entre as correntes de entrada e saída do processo, $\Delta H_{l-4} = \sum_{saida} n_k h_k - \sum_{entrada} n_j k_j$.
- $\sum (-W_{mecanico})$ é o trabalho mecânico envolvido na etapa de separação a T_0 .
- Q_0 é o calor trocado entre o processo e o meio ambiente na etapa de separação a T_0 .
- $\sum_{1-2,3-4} Q_i$ é o calor trocado entre o sistema e o ambiente, tanto para as mudanças de estado 1-
 - 2, como 3-4.

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, a entropia gerada devido às irreversibilidades do processo é igual à soma entre a variação de entropia do processo, entre os estados 1 e 4 e a variação de entropia das vizinhanças entre os mesmos estados (Kotas, 1985). O que resulta em:

$$\Delta S_{processo(1-4)} + \Delta S_{meio\,amb.(2-3)} + \sum_{meio\,amb.(1-2,3-4)} \Delta S_i = \Delta S_{irr}$$
(3.14)

Onde:

- $\Delta S_{processo (1-4)}$ é a variação de entropia das *correntes* entre os estados 1 e 4.
- $\Delta S_{meio\ amb.(2-3)}$ é a variação de entropia das fontes térmicas correspondente à etapa de separação a T_0 .
- $\sum_{meio amb. (1-2,3-4)} \Delta S_i$ é o somatório das variações de entropia sofridas pelas fontes térmicas, tanto para as

mudanças de estado 1-2, como 3-4.

• ΔS_{irr} é a entropia gerada devido às irreversibilidades do processo.

Como todas as etapas do processo representado acima são reversíveis, éra de se esperar que a soma mostrada no lado esquerdo da equação 3.14 fosse igualada a *zero*. Porém optou-se por manter-se ΔS_{irr} no lado direito da equação para manter a sua generalidade. Se o processo for reversível, ΔS_{irr} assume o valor *zero*, se o processo for irreversível, ΔS_{irr} possuirá um valor *positivo*. A equação 3.14 representa tanto o processo não-isotérmico reversível quanto o irreversível.
Combinando estas expressões com as equações 3.13 e 3.14, e eliminando Q_{2-3} , obtém-se:

$$\left(\Delta H_{1-4} - T_0 \Delta S_{1-4}\right)_{correntes} = \sum_{fontes (1-2,3-4)} \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) Q_i + \sum \left(-W_{mecanico}\right) - T_0 \Delta S_{irr}$$
(3.15)

O termo $\Delta H - T_0 \Delta S$ da equação 3.15 é denominado *exergia* (ΔEx), e expressa o trabalho que poderia ser gerado ou consumido para passar o sistema em estudo do estado em que se encontra ao estado padrão (T_0). O termo $T_0 \Delta S$ é usualmente chamado de trabalho perdido e a equação 3.15 pode ser rescrita da seguinte forma:

$$\Delta Ex_{correntes} = \Delta H - T_0 \Delta S = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i + \sum \left(-W_{mecanico} \right) - T_0 \Delta S_{irr}$$
(3.16)

Normalmente os processos de separação são realizados na ausência se trabalho mecânico, então a equação acima fica:

$$\Delta Ex_{correntes} = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i - T_0 \Delta S_{irr}$$
(3.17)

Basicamente, a equação acima relaciona os fluxos de energia entre o ambiente e o processo de separação e a variação de exergia das correntes de entrada e saída com o trabalho perdido.

A variação de exergia das correntes ($\Delta Ex_{correntes}$) é uma função somente dos estados inicial e final do processo e o conteúdo exergético de uma dada corrente pode ser calculado a partir das propriedades termodinâmicas desta corrente (composição, temperatura e pressão).

O primeiro termo da lado direito da equação 3.17 é definido como o fluxo de exergia entre o ambiente e o sistema de utilidades. Este termo corresponde a quantidade de trabalho útil que poderia ser extraída

da utilidade utilizando-se se um Ciclo de Carnot operando entre a temperatura da utilidade e a temperatura do ambiente (figura 3.8).





Portanto, associado ao fluxo de calor trocado entre o ambiente e o processo existe um fluxo de exergia, dado pelo termo $Q_i(1-T_i/T_0)$.

Com base na equação 3.17 o trabalho perdido num processo de separação pode ser definido como:

$$T_0 \Delta S_{irr} = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i - \Delta E x_{correntes}$$
(3.18)

Perda de exergia representa a perda de oportunidade de produzir-se trabalho útil, o que resulta na ineficiência do processo de separação (trabalho perdido). Num processo de separação reversível não há trabalho perdido, o termo $T_0\Delta S_{irr}$ é nulo e o mínimo trabalho que precisa ser fornecido ao processo é igual a variação de exergia das correntes. Para processos reais o termo $T_0\Delta S_{irr}$ não é nulo, como o termo $\Delta Ex_{correntes}$ não muda de valor, o fluxo de exergia entre o processo e utilidades (primeiro termo do lado direito da equação 3.18) tem que aumentar. Portanto, neste caso a coluna apresenta maior consumo de exergia e perdas termodinâmicas.

A equação 3.17 pode então ser rescrita como:

$$\Delta Ex_{correntes} = \Delta Ex_{total fornecida} - \Delta Ex_{perdida}$$
(3.19)

Onde:

- ΔE_{correntes} é a variação de exergia entre os estados inicial e final do processo de separação, corresponde à variação de exergia das correntes de entrada e saída.
- $\Delta E_{total fornecida}$ é a exergia que o ambiente fornece ao processo de separação.
- $\Delta E_{perdida}$ é a exergia perdida devido a irreversibilidades.

O balanço de exergia apresentado pela equação 3.19 mostra que sempre que existirem perdas de exergia em um processo irreversível, o ambiente fornece ao processo mais exergia do que o realmente necessário e uma parte desta exergia é perdida. Quanto mais irreversível o processo, maior a quantidade de exergia perdida. Intuitivamente isto mostra que a eficiência termodinâmica do processo de separação diminui com o aumento da exergia perdida. Alguns autores (King, 1980, e Henley e Seader, 1981) definiram eficiência termodinâmica de um processo de separação baseados no balanço de exergia:

$$\eta = \frac{\Delta E x_{correntes}}{\Delta E x_{total \ fornecida}}$$
(3.20)

O balanço de exergia global e a eficiência termodinâmica apresentados até agora definem o quanto um processo de separação pode ser melhorado, com base na quantidade de exergia perdida. O próximo item mostrará como este conceito é aplicado a processos de separação reais.

3.4 Aplicação do balanço de exergia

Uma coluna de destilação recebe calor do sistema de utilidades, no refervedor e rejeita calor no condensador. Foi definido no item 3.2.2 figura 3.8 que associado a um fluxo de calor sempre existe um fluxo de exergia. Existe então para este caso uma certa quantidade de exergia fornecida à coluna (refervedor) e uma certa quantidade de exergia recuperada da coluna (condensador). Para este caso o somatório mostrado na equação 3.18 só tem duas parcelas, mostradas pela equação 3.21. Os fluxos de exergia numa coluna são mostrados na figura 3.9.

A exergia fornecida pelas utilidades é dada por:

$$Ex_{Util} = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) Q_i = Q_{ref} \left(1 - \frac{T_0}{T_{ref}}\right) - Q_{cond} \left(1 - \frac{T_0}{T_{cond}}\right)$$
(3.21)



Figura 3.9 - Fluxos de exergia numa coluna de destilação

A exergia perdida pela coluna é dada pela diferença:

$$Ex_{perdida} = T_0 \Delta S_{irr} = Ex_{Util} - Ex_{correntes}$$
(3.22)

Com base nas equações 3.20, 3.21 e 3.22 a separação de um sistema binário foi estudada. A aplicação do balanço de exergia a este caso mostra uma comparação entre o trabalho mínimo necessário para a separação (exergia mínima) e o trabalho real fornecido pelo sistema de utilidades (exergia fornecida) em duas colunas. A primeira com 26 estágios e a segunda com 40 estágios. Em ambos os casos a alimentação utilizada foi líquido saturado, com vazão 1kgmol/h, nos estágios 13 e 20 respectivamente. A pressão de operação da duas colunas foi escolhida como 8 bar.

Os dados do sistema escolhido estão na tabela 3.1. O sistema binário é composto por hidrocarbonetos e comportamento ideal foi considerado tanto na fase líquida quanto vapor. Todos os estágios das colunas são estágios ideais. O algoritmo do programa utilizado para a simulação da coluna é baseado no método de Naphtali-Sandholm (Fredenslund et al, 1977) e as propriedades físicas dos componentes foram calculadas pela equação de estado de Peng-Robinson. Os resultados são mostrados na tabela 3.2.

Sistema:		n-butano / i-pentano	
		composição da alimentação	recuperação no destilado
	n-butano	0,5	0,98
	i-pentano	0,5	0,02

Tabela 3.1 -Características da alimentação.

Para as duas colunas estudadas, utilizando-se as equações 3.20, 3.21 e 3.22, tem-se:

	26 estágios	40 estágios	
$\Delta Ex_{correntes}$ (kJ/h)	1659,59	1659,59	
$\Delta E x_{Util}$ (kJ/h)	2992 ,60	2534,39	
$\Delta Ex_{perdida}$ (kJ/h)	1283,06	885,19	
Eficiência (ŋ)	0,551	0,651	

Tabela 3.2 - Balanço de exergia e eficiência termodinâmica colunas com 26 e 40 estágios (sistema0,5/0,5 n-butano/i-pentano).

Como o binário estudado é o mesmo para os dois casos, a variação de exergia das correntes é a mesma para as duas colunas, o que confirma que o trabalho mínimo não depende do processo de separação, e sim somente dos estados de entrada e saída do processo. A análise da duas colunas mostra que o sistema de utilidades fornece sempre mais exergia do que o estritamente necessário (tabela 3.2). No caso da coluna de 26 estágios, as utilidades fornecem mais exergia do que no caso da coluna de 40 estágios e a perda de exergia é maior.

O objetivo principal da aplicação do balanço global de exergia a uma coluna é estabelecer-se o quanto de exergia está sendo desperdiçado, ou seja, o quanto a coluna pode ser mais eficiente. Entretanto, a simples aplicação do balanço global de exergia não identifica que tipo de modificações devem ser feitas na coluna para que a sua eficiência termodinâmica aumente. Exergia é perdida pela existência de irreversibilidades (forças motrizes) no processo. Numa coluna de destilação existe transferência de massa e energia em cada estágio, em conseqüência as forças motrizes de transferência de massa e de energia estão presentes em cada um destes estágios. Portanto, cada estágio possui uma perda de exergia e a perda total é a soma das exergias perdidas em cada estágio da coluna.

Entre os dois casos estudados, a coluna de 40 estágios tem uma perda menor de exergia. Isto ocorre porque um maior número de estágios reduz as forças motrizes e as irreversibilidades, reduzindo o valor do termo $T_0\Delta S_{irr}$ (exergia perdida).

Os valores calculados para a eficiência termodinâmica da coluna mostram que a diminuição das forças motrizes através de um aumento no número de estágios torna a coluna mais eficiente. Isto também pode ser observado pela quantidade de exergia total fornecida, que para a coluna com 40 estágios é menor. Isto significa que a coluna mais eficiente é aquela que realiza a mesma separação gastando menos exergia.

O aumento do número de estágios modificou a maneira como as forças motrizes se distribuem na coluna e isto resultou num aumento de eficiência. Se alteração das forças motrizes em cada estágios modificou a eficiência da coluna, então existe a necessidade das perdas de exergia serem estudadas estágio a estágio, para que se possa concluir sobre *como* a mudança da distribuição das forças motrizes pode ser alterada para aumentar a eficiência termodinâmica da coluna.

3.5 Comentários e conclusões

Neste capítulo foi mostrada a diferença existente entre calor e trabalho do ponto de vista do conceito de "qualidade" de energia. Associado a qualquer processo de separação existe sempre uma quantidade mínima de trabalho útil consumido, quantidade esta que é definida pela função de estado termodinâmico exergia ($\Delta H - T_0 \Delta S$).

O conceito termodinâmico de exergia identifica uma função de estado, que pode ser aplicada a qualquer etapa de um processo de separação, identificando os fluxos de exergia envolvidos nestes processos. O balanço de exergia aplicado a colunas de destilação identifica o quanto de exergia está sendo desperdiçada e o quanto a eficiência termodinâmica da coluna pode ser aumentada.

Entretanto, o estudo realizado até agora permite somente que se aplique um balanço de exergia a colunas de destilação, identificando o quanto a sua eficiência termodinâmica pode aumentar. Apesar de saber-se que são as forças motrizes que causam a ineficiência de processos reais e que uma alteração na distribuição destas forças influencia a eficiência, não se conhece o comportamento destas forças ao longo de uma coluna e tão pouco como uma mudança deste comportamento afeta a eficiência termodinâmica.

No próximo capítulo um estudo detalhado das fontes de irreversibilidades em colunas será feito. A distribuição de forças motrizes ao longo da coluna será estudada, bem como a sua relação com a eficiência da coluna.

Capítulo 4 - Análise Exergética de Colunas de Destilação

No capítulo anterior foram apresentados os fundamentos teóricos de onde derivam os conceitos de *exergia* e da *análise exergética de colunas de destilação*. Foi mostrado que a análise exergética permite estabelecer a eficiência termodinâmica para colunas de destilação através da relação entre a variação de exergia das correntes e a quantidade de exergia consumida pela coluna. Este balanço de exergia total da coluna somente permite que se determine o *quanto* a eficiência termodinâmica pode ser melhorada, entretanto não mostra *como* isto deve ser feito. Para tanto, as causas das perdas termodinâmicas em colunas de destilação têm que ser identificadas e estudadas detalhadamente. Identificadas estas causas, uma metodologia de minimização das perdas pode ser proposta. Neste capítulo estas causas serão identificadas e estudadas de forma rigorosa.

4.1 Fontes de perdas de exergia numa coluna de destilação

No capítulo anterior as equações de balanço global de exergia e de eficiência termodinâmica foram aplicadas a dois casos: Uma coluna com 26 estágios e uma com 40 estágios. A análise dos resultados mostrou que a diminuição da quantidade de exergia perdida leva a um aumento da eficiência termodinâmica da coluna. Relembrando a equação 3.22:

$$Ex_{perdida} = T_0 \Delta S_{irr} = Ex_{Util} - Ex_{correntes}$$
(3.22)

A variação de exergia das correntes, $Ex_{correntes}$, é constante e o único meio de diminuir-se a quantidade de exergia fornecida pelo sistema de utilidades (Ex_{Unt}) é diminuindo-se a exergia perdida. Com o estudo dos dois casos, no capítulo anterior foi mostrado que a coluna de 40 estágios exige menos exergia das utilidades que a coluna de 26 estágios. O aumento do número de estágios diminui as vazões internas da coluna, provocando uma diminuição das forças motrizes de transferência de massa e calor em cada estágio da coluna. A quantidade de exergia perdida diminui e tem-se como conseqüência um aumento de eficiência termodinâmica. A presença de forças motrizes num processo faz com que irreversibilidades sejam geradas, implicando em perdas de exergia. Um estudo detalhado das forças motrizes em colunas de destilação vai mostrar a relação entre estas e a eficiência da coluna. Para isto, as forças motrizes serão estudadas estágio a estágio.

4.1.1 Forças motrizes em um estágio da coluna

Em cada estágio da coluna, correntes de vapor e líquido se encontram. A diferença de temperatura entre os fluidos faz com que existam forças motrizes de transferência de energia. Além da diferença de temperatura, as composições da duas correntes são tais que o vapor e o líquido não estão em equilíbrio de fases. Isto provoca uma transferência de massa entre as fases (figura 4.1). A diferença de pressão existente entre o topo e o fundo da coluna de destilação faz com que o vapor suba a coluna sofrendo expansão irreversível. As forças motrizes que causam esta expansão irreversível também causam perdas de exergia.



Figura 4.1 - Correntes líquida e vapor que se encontram num estágio da coluna de destilação.

As forças motrizes são responsáveis pelas mudanças de composição e temperatura das correntes de um estágio para outro. O mesmo sistema estudado no capítulo anterior (0,5/0,5 n-butano/i-pentano) é usado aqui para exemplificar este fato. A temperatura de cada estágio e a composição da corrente líquida em cada estágio de uma coluna de destilação que separa a mistura binária n-butano/i-pentano são mostrados na figura 4.2. A coluna utilizada é a de 40 estágios estudada no capítulo anterior. Os diagramas obtidos mostram que tanto a temperatura quanto as composições variam pouco nas regiões próximas ao condensador (estágio 1), refervedor (estágio 40) e estágio de alimentação (estágio 20). Isto mostra que as forças motrizes são pequenas nestas regiões. Nas regiões entre o condensador e a alimentação e entre o refervedor e a alimentação as forças motrizes são mais intensas. Nestas regiões tanto composições como temperaturas variam muito. Os perfis da figura 4.2.a e 4.2.b mostram uma maneira de representar a intensidade das forças motrizes em cada estágio.



Figura 4.2 - Perfis de composição e temperatura para a destilação de uma mistura binária.

No capítulo anterior foi mostrado que a existência de forças motrizes causa irreversibilidades e perdas de exergia. Os estágios da coluna onde as forças motrizes são maiores geram maiores irreversibilidades e grandes perdas de exergia. O contrário acontece para os estágios onde as forças motrizes são menos intensas. A determinação das forças motrizes servirá no próximo item para a identificação das perdas de exergia em cada estágio.

4.1.2 Perdas de exergia num estágio da coluna.

As correntes de líquido e vapor que se encontram num estágio possuem exergia térmica e exergia de composição. No contato entre as fases, a corrente vapor é parcialmente condensada (diminuindo portanto de temperatura), diminuindo o seu conteúdo de exergia térmica. A corrente líquida é parcialmente vaporizada (aumentando portanto de temperatura), aumentando o seu conteúdo exergético térmico. Este fato é mostrado esquematicamente pela figura 4.3 (Zemp, 1994).

A corrente vapor que deixa um estágio está mais concentrada no componente (ou componentes) mais volátil (ou mais voláteis) do que a corrente vapor que entra neste estágio. Fato semelhante acontece para a corrente líquida: A corrente que abandona um estágio está mais concentrada no componente menos volátil que a que chega ao estágio. Como esta separação não é um processo espontâneo, trabalho (ou exergia) foi fornecido às correntes. Uma fração da exergia térmica do vapor é utilizada para aumentar a exergia térmica do líquido, outra parte aumenta o conteúdo exergético de composição do líquido e outra parte é perdida (figura 4.3).



Figura 4.3 - Balanço de exergia para um estágio da coluna.

A exergia perdida em um estágio da coluna de destilação é dada por (Zemp, 1994):

$$Ex_{perdida(estagio)} = Ex_{termica} - Ex_{composicao}$$
(4.1)

Zemp (1994) apresentou uma metodologia para o cálculo dos termos de exergia térmica e de composição apresentados na equação 4.1. A perda de exergia em cada estágio pode ser calculada através dos conteúdos exergéticos térmico e de composição de cada corrente. Há porém, uma maneira mais simples de fazer-se este cálculo, que é determinado-se o conteúdo exergético total de cada corrente $(Ex_{termica, corrente} + Ex_{composicao, corrente})$ pela definição de exergia, equação 3.16, e fazendo-se o balanço de exergia mostrado pela figura 4.4. Relembrando-se a definição de exergia:

$$\Delta E x = \Delta H - T_0 \Delta S \tag{3.16}$$

As correntes de líquido e vapor que se encontram num estágio da coluna possuem conteúdos exergéticos totais diferentes e a sua soma é maior que a soma dos conteúdos exergéticos totais das correntes de saída do mesmo estágio (inequação 4.2). A subtração entre as somas dos conteúdos exergéticos de entrada e a soma dos conteúdos exergéticos de saída é a perda de exergia do estágio (equação 4.3).



Figura 4.4 - Balanço de exergia para um estágio da coluna.

$$\Delta Ex_{vapor,entra} + \Delta Ex_{liquido,entra} > \Delta Ex_{vapor,sai} + \Delta Ex_{liquido,sai}$$
(4.2)

$$\Delta Ex_{Perdida} = \left(\Delta Ex_{vapor,entra} + \Delta Ex_{liquido,entra}\right) - \left(\Delta Ex_{vapor,sai} + \Delta Ex_{liquido,sai}\right)$$
(4.3)

Para o estágio de alimentação da coluna o balanço apresentado pela equação 4.3 também é válido, desde que seja adicionado à equação o conteúdo exergético da alimentação. Para o caso de alimentação líquida, por exemplo, a equação 4.3 fica:

$$\Delta Ex_{Perdida} = \left(\Delta Ex_{vapor,entra} + \Delta Ex_{liquido,entra} + \Delta Ex_{a \, limentacao \, liquido, \, entra}\right) - \left(\Delta Ex_{vapor,sai} + \Delta Ex_{liquido,sai}\right) \quad (4.4)$$

Num estágio real de uma coluna de destilação, a exergia térmica que é transferida é sempre maior que os ganhos de exergia das correntes e há perdas de exergia em cada estágio.

4.1.3 Perdas de exergia no refervedor e no condensador.

No processo de troca de térmica entre o refervedor da coluna e utilidades (ou condensador e utilidades), existe uma diferença de temperatura finita entre os fluidos do refervedor (ou condensador) e das utilidades. Isto faz com que exista uma força motriz de transferência de exergia e existam irreversibilidades. Se as temperaturas do condensador (T_{Cond}) e do sistema de utilidades (T_F) tiverem valores próximos (figura 4.5.a) a perda de exergia será pequena. Quanto maior for a diferença entre T_{Cond} e T_F maior será a perda de exergia (figura 4.5.b). Para o caso do refervedor estas perdas também

ocorrem, quanto maior for a diferença de temperatura entre o fluido do sistema de utilidades e refervedor maior a perda de exergia.



Figura 4.5 - Balanço de exergia para um estágio da coluna.

As perdas de exergia causadas por estas forças motrizes são externas à coluna e dependem do sistema de utilidades escolhido, não sendo portanto levadas em conta neste trabalho. Já as perdas de exergia que ocorrem no interior do condensador e refervedor, devido à condensação e vaporização das correntes internas de vapor e líquido da coluna, têm que ser consideradas.

As correntes de entrada e saída de um condensador total, as respectivas temperaturas de cada corrente e o calor recuperado são mostrados na figura 4.6. Nesta figura o vapor que entra no condensador está a temperatura do estágio 2 (T_2), calor é recuperado (Q_{cond}) e tanto o destilado quanto o refluxo são líquidos a uma temperatura T_1 , menor que T_2 . Portanto, Q_{cond} não é recuperado a temperatura constante.



O cálculo do conteúdo exergético térmico de uma fonte térmica a temperatura constante é dado pelo Ciclo de Carnot (figura 4.7).



Figura 4.7 - Conteúdo exergético de uma fonte térmica a temperatura constante.

Para uma fonte térmica com temperatura variável, como é o caso do vapor resfriado no condensador, um número infinito de Ciclos de Carnot deve ser utilizado (figura 4.8).





O conteúdo exergético da fonte quente é dado pelo somatório de todos os Wi produzidos:

$$\Delta Ex_{(vapor. temperatura variavel)} = \sum_{i} W_{i} = \sum_{i} \left(1 - \frac{T_{0}}{T_{i}} \right) Q_{i}$$
(4.5)

Porém, um valor bem próximo do obtido pela equação 4.5 pode ser obtido pela equação abaixo (Linnhoff, 1983).

$$\Delta Ex_{(vapor, temperatura variavel)} = \left(I - \frac{T_0}{T_{LM}}\right)Q_Q \tag{4.6}$$

Onde:

• T_{LM} é a média logarítmica entre as temperaturas T_i e T_i da fonte quente, dada por:

$$T_{LM} = \left(\frac{T_1 - T_i}{\ln(T_1 \ T_i)}\right) \tag{4.7}$$

• Q_Q é o calor extraído da fonte quente a T_{LM} quando esta troca calor com o ambiente através de um Ciclo de Carnot.

Como Q_{cond} (figura 4.6) não é extraído a temperatura constante, o cálculo da perda de exergia no condensador tem que ser dado pela equação 4.8.

$$\Delta Ex_{Perdida,condensador} = \left(\Delta Ex_{vapor,entra}\right) - \left(\Delta Ex_{destilado} + \Delta Ex_{refluxo} + Q_{cond}\left(I - \frac{T_0}{T_{LM}}\right)\right)$$
(4.8)

Onde T_{LM} é a média logarítmica entre as temperaturas T_1 e T_2 (figura 4.6).

Para o refervedor da coluna o balanço é feito da mesma maneira, simplesmente substituindo-se por Q_{ref} e T_{LM} (média logarítmica entre a temperatura do estágio logo acima do refervedor e temperatura do produto de fundo) nos locais adequados, obtendo-se então:

$$\Delta Ex_{Perdida, refervedor} = \left(\Delta Ex_{liquido, entra} + Q_{ref} \left(1 - \frac{T_0}{T_{LM}}\right)\right) - \left(\Delta Ex_{produto de fundo} + \Delta Ex_{vapor}\right)$$
(4.9)

4.2 Perfil de perdas exergéticas

Nos itens 4.1.2 e 4.1.3 foi mostrado como se realiza o cálculo das perdas de exergia para cada estágio de uma coluna de destilação. Zemp (1994) apresentou os perfis de exergia térmica e de composição para o processo de destilação da mistura binária equimolar n-butano/i-pentano estudada no capítulo 3 (figura 4.9).



Figura 4.9 - Perfis de exergia térmica e exergia de composição para o sistema equimolar n-butano/ipentano.

Os perfis acima mostram que as variações de exergia são pequenas nas regiões próximas ao condensador, refervedor e alimentação. Nas seções intermediárias as variações de exergia são grandes. Os diagramas de exergia de composição e exergia térmica, além de muito semelhantes, mostram que a quantidade de exergia térmica "disponível" é maior que a quantidade de exergia de composição que é absorvida pelas correntes. Isto confirma o fato de que uma parte da exergia térmica é perdida durante o processo de separação.

Pela equação 4.1, a subtração entre exergia térmica e exergia de composição em um estágio fornece o valor da exergia perdida naquele estágio.

$$Ex_{perdida(estagio)} = Ex_{termica} - Ex_{composicao}$$
(4.1)

A aplicação desta equação para cada estágio da coluna da figura 4.8 corresponde à subtração entre os dois perfis. Com a subtração obtém-se o perfil mostrado na figura 4.10.a.



Figura 4.10 - Perfil de perdas de exergia e correpondente diagrama de estágio-composição

O perfil de perdas de exergia é muito parecido com os perfis de exergia térmica e de composição. As regiões próximas ao condensador, refervedor e alimentação apresentam perdas pequenas de exergia. As regiões intermediárias apresentam grandes perdas de exergia. Também mostrado acima está o diagrama estágio-composição para o mesmo sistema (figura 4.10.b). O diagrama estágio-composição mostra a distribuição de forças motrizes ao logo da coluna. Comparando-se os dois diagramas, verifica-se que a distribuição das perdas de exergia é similar à distribuição de forças motrizes.

O diagrama estágio-composição mostra um grande número de estágios em regiões próximas ao condensador, à alimentação e ao refervedor. Devido ao grande número de estágios nestas regiões, composições e temperaturas das correntes líquida e vapor da coluna mudam muito pouco de um estágio para outro, mostrando que as forças motrizes são pequenas. Para estas regiões o perfil de perdas de exergia também mostra pequenas perdas de exergia.

Para regiões entre o condensador e a alimentação e entre o refervedor e a alimentação o diagrama estágio-composição mostra poucos estágios. Há grandes mudanças entre as temperaturas e composições de um estágio para o outro. Para estas regiões o perfil de perdas de exergia mostra perdas de exergia maiores.

O perfil de perdas exergéticas é capaz de representar, de maneira clara, a distribuição das forças motrizes ao longo da coluna. Para o exemplo mostrado na figura 4.10, o perfil foi obtido pela subtração entre os perfis de exergia térmica e de exergia de composição. O perfil de perdas exergéticas pode, entretanto, ser obtido pelo cálculo das perdas de exergia em cada estágio, que é dado pelas equações 4.3, 4.4, 4.8 e 4.9, sendo este um método mais fácil de ser aplicado pois os dados necessários para a aplicação destas equações (valores de temperatura, entalpia e de entropia das correntes em cada estágio da coluna) são facilmente obtidos por simples simulação do estado estacionário da coluna.

4.2.1 Relação entre a distribuição de forças motrizes e o perfil de perdas de exergia

A distribuição das forças motrizes de transferência de massa e de calor ao longo de uma coluna de destilação é função das temperaturas e composições em cada estágio, que por sua vez são funções das vazões internas de líquido e vapor da coluna. Parâmetros como número de estágios, posição e condição térmica da alimentação, quando alterados, podem modificar de maneira significativa as vazões internas da coluna. Logo, a modificação de qualquer destes parâmetros pode alterar a distribuição das forças motrizes ao longo de toda a coluna.

Tanto o diagrama estágio-composição quanto o perfil de perdas de exergia permitem a visualização da distribuição das forças motrizes numa coluna de destilação. Se os parâmetros acima citados forem alterados, a conseqüente mudança nas vazões e na distribuição das forças motrizes produz alterações no formato do diagrama estágio-composição e do perfil de perdas de exergia.



Figura 4.11 - Comparação entre colunas diferente número de estágios. 14 estágios (a), 20 estágios (b),
40 estágios (c), 80 estágios (d), 200 estágios (e): Coluna e composição da alimentação e do estágio de alimentação, diagrama estágio-composição, perfil de perdas exergéticas.

Para verificar *como* uma alteração no número de estágios interfere no perfil de perdas de exergia, foram estudadas diferentes configurações de uma coluna de destilação com o sistema equimolar n-butano/i-pentano. Este sistema é o mesmo estudado no item 3.4 do capítulo anterior. As mudanças de "formato" que ocorrem nos perfis de perdas de exergia e McCabe-Thiele em função do aumento no número de estágios são mostradas na figura 4.11. As mudanças de "formato" que ocorrem em função da alteração na posição e condição térmica da alimentação são mostradas nas figuras 4.12 e 4.13 respectivamente.

Para figura 4.11.a, a coluna possui poucos estágios (14 estágios), a razão de refluxo é alta e as linhas de operação e de equilíbrio no diagrama estágio-composição estão afastadas. Existem poucos estágios na região da alimentação. Isto faz com que a temperatura e a composição das correntes de líquido e vapor no estágio de alimentação sejam muito diferentes da temperatura e composição da alimentação da coluna. O contato entre alimentação e correntes internas da coluna, por terem temperatura e composição muito diferentes, provoca grandes forças motrizes e grandes perdas de exergia no estágio de alimentação. O perfil de perdas de exergia apresenta perda elevada neste estágio. Para regiões próximas ao condensador e ao refervedor o diagrama estágio-composição mostra um número grande de estágios. Nestas regiões composições e temperaturas mudam muito pouco de um estágio para outro. Isto faz com que as forças motrizes sejam pequenas e o perfil de perdas de exergia mostre valores pequenos.

Conforme o número de estágios da coluna aumenta, o refluxo da coluna diminui para uma mesma recuperação do componente mais volátil. As linhas de operação e de equilíbrio se aproximam, diminuindo as diferenças de temperatura e composição entre a alimentação e as correntes internas da coluna neste estágio. As forças motrizes e as perdas de exergia no estágio de alimentação diminuem (o perfil de perdas de exergia mostra um "vale" no estágio de alimentação). Este fato é mostrado nas figuras 4.11.b e 4.11.c. Para o caso da figura 4.11.d o grande número de estágios que existe na região de alimentação da coluna faz com que a razão de refluxo se aproxime do seu valor mínimo e as linhas de operação se aproximam muito da linha de equilíbrio. Composições e temperaturas das correntes internas da coluna nesta região sofrem pequenas variações de um estágio para o outro e possuem valores muito próximos da temperatura e composição da alimentação. As forças motrizes e as perdas de exergia possuem valores próximos do *zero* na alimentação e em vários estágios acima e abaixo desta. Claramente o perfil de perdas de exergia acompanha a variação de distribuição de forças motrizes na coluna.

Para as colunas mostradas na figura 4.11, a exergia total fornecida pelo sistema de utilidades, a perda total de exergia da coluna e perda de exergia no estágio de alimentação seguem um mesmo comportamento, diminuindo com o aumento do número de estágios. Para a coluna com 14 estágios estas três grandezas possuem valores elevados (tabela 4.1). Com o aumento do número de estágios há uma diminuição de todas elas, até que a coluna chegue ao refluxo mínimo. Atingido o refluxo mínimo, um aumento no número de estágios da coluna não afeta os valores do refluxo e das perdas totais, perda da alimentação ou exergia total fornecida. Numa coluna com refluxo mínimo (figura 4.11.e) as linhas de operação "tocam" a linha de equilíbrio no estágio de alimentação, não existindo diferenças de temperatura e composição entre a alimentação e as correntes internas da coluna neste estágio. Neste caso as forças motrizes e perdas de exergia são nulas. O perfil de perdas exergéticas mostra perdas de exergia nulas para o estágio de alimentação e para uma vários estágios acima e abaixo desta.

Número de	Razão de	Perda de exergia da	Perda total de exergia	Exergia total fornecida
estágios	refluxo	alimentação (kJ/h)	da coluna (kJ/h)	pelas utilidades (kJ/h)
14	57,26815	5918,1299	39130,30	40779,28
20	4,41289	104,8440	2275,32	3925,27
40	2,42082	0,0	885,19	2534,38
80	2,35455	0,0	838,80	2488,35
200	2,35469	0,0	838,79	2488,59

Tabela 4.1 - Razão de refluxo, perda de exergia no estágio de alimentação, perda total e exergia fornecida pelas utilidades para colunas com diferentes números de estágios (0,50/0,50 n-butano/i-pentano).

Para o estudo da mudança de formato que o diagrama estágio-composição e o perfil de perdas de exergia sofrem quando altera-se o estágio de alimentação uma coluna de 26 estágios foi utilizada. A alimentação foi posicionada em três estágios diferentes. A coluna da figura 4.12.b é a mesma da figura 4.10, na qual a alimentação está localizada no estágio 13, existindo o mesmo número de estágios acima e abaixo da alimentação e a distribuição de forças motrizes (mostrada pelo diagrama McCabe-Thiele) para as seções de exaustão e de retificação é semelhante. Seguindo o mesmo comportamento, o perfil de perdas de exergia mostra perdas semelhantes para as duas seções da coluna.

Na coluna da Figura 4.12.a, a alimentação foi deslocado em direção ao condensador e a seção de exaustão da coluna tem agora mais estágios que a seção de retificação. O grande número de estágios agora presentes na seção de exaustão faz com que temperaturas e composições das correntes internas da coluna variem pouco de um estágio para outro, fazendo com que a linha de operação desta seção se aproxime muito da linha de equilíbrio (ver diagrama estágio-composição) nas regiões próximas ao refervedor e alguns estágios abaixo da alimentação. Em conseqüência, o perfil de perdas de exergia apresenta pequenas perdas para estas regiões. Para a região entre o condensador e a alimentação existe uma número menor de estágios e as perdas de exergia são maiores.

Na seção de retificação existe um *pico* de perdas exergéticas no estágio de alimentação devido a esta estar fora do estágio ótimo. Para colunas com refluxo acima do mínimo, a curva de operação, no diagrama McCabe-Thiele não toca a curva de equilíbrio no estágio de alimentação, existindo sempre diferenças de temperatura e composição entre a alimentação e as correntes internas da coluna neste estágio e estando sempre presentes as perdas de exergia. Estas diferenças de temperatura e composição (e as perdas de exergia) são maiores quanto mais longe estiver a alimentação do seu estágio ótimo. Finalmente, para regiões próximas do condensador as forças motrizes e as perdas de exergia são pequenas.

Na coluna da figura 4.12.c, a alimentação foi deslocado em direção ao refervedor e as distribuições de forças motrizes e de perdas de exergia têm comportamento contrário ao do caso da figura 4.12.a. Não somente a perda de exergia na alimentação, mas também a perda total de exergia da coluna e a exergia total fornecida à coluna pelas utilidades serão maiores quanto mais longe estiver a alimentação do seu estágio ótimo (tabela 4.2).

Estágio de	Perda de exergia da	Perda de exergia da	Exergia total fornecida pelas
alimentação	alimentação (kJ/h)	coluna (kJ/h)	utilidades (kJ/h)
07	279	2534	4183
13	16	1283	2933
19	393	2480	4129

Tabela 4.2 - Perda de exergia no estágio de alimentação, perda total e exergia fornecida pelas utilidades para colunas com alimentação em diferentes estágios (0,50/0,50 n-butano/ipentano).



Figura 4.12 - Diagrama estágio-composição e perfil de perdas de exergia para colunas com alimentação em diferentes estágios. (a) alimentação no estágio 7, (b) alimentação no estágio 13, (c) alimentação no estágio 19.

Para o estudo da mudança de formato que o diagrama estágio-composição e o perfil de perdas de exergia sofrem quando altera-se a condição térmica da alimentação (q) definida por $q = (H_{vapor sat.} - H_{a \, limentacao}) / (H_{vapor sat.} - H_{liquido sat.})$, a coluna de 26 estágios foi novamente utilizada. Foram estudados os casos de alimentação líquido saturado (q=1,0), alimentação 50% vaporizada (q=0,5) e alimentação vapor saturado (q=0,0). Em todos os casos a alimentação se localiza no estágio 13.

Para a região de condição térmica da alimentação entre líquido saturado e vapor saturado a temperatura e composição das correntes internas da colunas no estágio de alimentação se aproximam muito da composição e temperatura da alimentação. Por este motivo, todos os perfis de perdas de exergia da figura 4.13 mostram perdas de exergia pequenas no estágio 13 e os diagramas estágio-composição mostram que as linhas de operação se aproximam muito da linha de equilíbrio para estágios próximos à alimentação.

Para a alimentação líquido saturado (figura 4.13.a) as vazões internas da coluna são maiores na região de exaustão do que na seção de retificação da coluna. Para este caso o diagrama estágio-composição mostra um intervalo grande entre a linha de operação da exaustão e a linha de equilíbrio. Para a seção de retificação o intervalo entre as linhas de operação e de equilíbrio é menor. Isto mostra que, para o sistema em estudo, a alimentação líquido saturado faz com que as forças motrizes sejam maiores na seção de exaustão. Em conseqüência, o perfil de perdas de exergia mostra grandes perdas nesta região.

Vaporizando-se parcialmente a alimentação (figura 4.13.b), as vazões nas seção de retificação aumentam e a linha de operação da retificação se afasta da linha de equilíbrio. Isto mostra que as forças motrizes aumentaram nesta seção. Este aumento de forças motrizes causa um aumento de perdas de exergia (mostrado pelo perfil de perdas de exergia). Com a alimentação completamente vaporizada a seção de retificação tem vazões e forças motrizes muito maiores que as da seção de exaustão, apresentando também perdas de exergia muito maiores (o perfil de perdas de exergia mostra perdas muito grandes na seção de retificação da coluna).

Novamente o perfil de perdas de exergia segue o mesmo comportamento do diagrama estágiocomposição. Para regiões com pequenas forças motrizes as perdas de exergia são pequenas e para regiões como forças motrizes altas as perdas de exergia também são altas.





Figura 4.13 - Diagrama de estágios e composições e perfil de perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação (sistema equimolar n-butano / i-pentano)

Tanto o diagrama estágio-composição quanto o perfil de perdas exergéticas permitem a visualização da distribuição das forças motrizes numa coluna de destilação. Entretanto, o diagrama estágio-composição é limitado a sistemas binários enquanto o perfil de perdas exergéticas pode ser utilizado para qualquer sistema multicomponente real. O perfil de perdas de exergia permite o estudo da distribuição de forças motrizes em função de uma única variável, a perda de exergia. Modificações em parâmetros da coluna tais quais: Pressão da coluna, posição da alimentação e condição térmica da alimentação, alteram a distribuição das forças motrizes ao longo da coluna e o formato do perfil de perdas de exergia. Não importa se apenas um destes parâmetros foi modificado, ou vários ao mesmo tempo, a alteração

ocorrida na distribuição das forças motrizes em conseqüência de todas as modificações será expressa pelo perfil em função somente da perda de exergia.

Os diagramas estágio-composição mostrados nas figuras 4.11 a 4.13 deixam claro que existe uma distribuição específica de forças motrizes para cada caso. Supondo como exemplo os perfis mostrados na figura 4.13, a cada uma das três condições térmicas corresponde uma determinada distribuição de forças motrizes e de perdas de exergia. Possivelmente, uma das três condições térmicas está mais próxima do caso ótimo que as outras, do ponto de vista de eficiência termodinâmica da coluna. A este caso ótimo corresponde uma distribuição ótima de forças motrizes e de perdas de exergia pois as duas estão intimamente ligadas. O problema agora é determinar um método que permita a identificação da distribuição ótima de forças motrizes ao longo da coluna para cada caso.

Tondeur e Kwaalen (1987) provaram que, sob certas simplificações, para que um processo qualquer ocorra gerando o mínimo de entropia, esta geração de entropia tem que ocorrer da maneira mais uniforme possível ao longo de todo o processo. A geração de entropia e a perda de exergia estão intimamente associadas pois uma certa quantidade de entropia gerada (ΔS_{irr}) corresponde a uma certa quantidade de exergia perdida ($\Delta Ex_{perdida}$). Isto pode ser mostrado com base na equação do balanço de exergia global de uma coluna (equação 3.22):

$$Ex_{perdida} = T_0 \Delta S_{irr} = Ex_{Uii} - Ex_{correntes}$$
(3.22)

Para o caso da coluna de destilação, se entropia for gerada de maneira uniforme durante o processo de destilação, exergia será perdida de maneira uniforme. Tanto a entropia total gerada quanto a perda total de exergia terão valores mínimos. A diminuição da exergia perdida ($Ex_{perdida}$) pela coluna implica necessariamente na diminuição da exergia fornecida pelo sistema de utilidades (Ex_{Util}) pois o termo ($Ex_{correntes}$) é constante. A diminuição do termo Ex_{Util} implica no aumento da razão mostrada pela equação 3.20, que é a eficiência termodinâmica da coluna:

$$\eta = \frac{\Delta E x_{correntes}}{\Delta E x_{Util}} \tag{3.20}$$

Este conceito cria uma relação direta entre a distribuição de perdas de exergia e a eficiência termodinâmica da coluna, pois quanto menor a entropia gerada e a exergia perdida maior esta eficiência.

Um método de avaliação da uniformidade da distribuição de perdas de exergia será empregado para a avaliação da eficiência termodinâmica da coluna. Este método é mostrado nas figuras 4.14.a e 4.14.b.



Figura 4.14 - Perdas de exergia em cada estágio e perda total (a); Desvio padrão das perdas de exergia (b).

A coluna de 26 estágios com o sistema n-butano/i-pentano é utilizada para ilustrar o método de avaliação da uniformidade de perdas de exergia. Para a coluna de 26 estágios existem 26 perdas de exergia. O valor da perda total é dada pelo somatório mostrado na figura 4.14.a. Para este universo de

26 valores pode ser calculada a média e o desvio padrão. O desvio padrão pode ser interpretado como uma medida *do quanto* cada valor discreto de perda se afasta da média das 26 perdas (figura 4.14.b). Quanto menor o desvio, mais uniforme a distribuição de perdas e menor o valor da perda total. Quanto maior o desvio padrão, menos uniforme é a distribuição de perdas e maior o valor da perda total. Então, o desvio padrão é um parâmetro de avaliação da uniformidade das perdas.

Esta análise será posta em prática no capítulo seguinte, no qual diversos casos serão estudados e a relação entre as alterações sofridas pela distribuição de perdas de exergia e a eficiência da coluna será mostrada.

4.3 Comentários e conclusões

Neste capítulo, o estudo das forças motrizes presentes no interior de uma coluna de destilação possibilitou a determinação das fontes de perdas de exergia nestas colunas. As forças motrizes de transferência de massa e energia são as causas das irreversibilidades e de perdas de exergia numa coluna de destilação. As forças motrizes possuem uma *distribuição* específica ao longo da coluna e uma distribuição semelhante ocorre para as perdas de exergia. A distribuição de forças motrizes pode ser mostrada pelo diagrama estágio-composição e a correspondente distribuição de perdas de exergia é mostrada por um *perfil de perdas de exergia.* Como as forças motrizes são as causas das perdas de exergia, a distribuição de forças motrizes mostradas pelo diagrama estágio-composição e a correspondente associadas de exergia de exe

Alterações na configuração da coluna modificam a distribuição interna de forças motrizes e de perdas de exergia. A modificação da distribuição das perdas de exergia causa uma mudança de formato do perfil de perdas de exergia. Uma coluna otimizada deve apresentar uma distribuição ótima de perdas de exergia. Esta distribuição ótima será aquela na qual as perdas de exergia forem geradas da maneira mais uniforme possível. O desvio padrão das perdas de exergia será utilizado para a avaliação da sua uniformidade. A conseqüência direta deste estudo é o estabelecimento de uma metodologia que permita obter a distribuição ótima de perdas de exergia e associada a esta distribuição uma coluna otimizada.

No próximo capítulo, a distribuição das perdas de exergia será estudada para várias casos, como por exemplo para diferentes condições térmicas de alimentação e diferentes posições de alimentação.

Também será estudado o caso da utilização de refervedores e condensadores intermediários na coluna. Partindo-se do conceito de que a distribuição mais uniforme de perdas de exergia é a que leva a uma menor perda total, a relação entre a distribuição das perdas e a eficiência da coluna será mostrada para cada caso.

Capítulo 5 - Estudo da Distribuição de Forças motrizes em Colunas de Destilação

No capítulo anterior o estudo das forças motrizes em colunas de destilação possibilitou a determinação das perdas de exergia em cada estágio da coluna. Identificadas estas perdas, um *perfil de perdas de exergia* foi obtido. Este perfil, tal qual o diagrama estágio-composição, representa a *distribuição* das forças motrizes ao longo da coluna. Alterações no número de estágios da coluna, estágio e condição térmica da alimentação produzem mudanças de formato no perfil de perdas de exergia, mostrando que estas alterações modificam a distribuição de forças motrizes (e de perdas de exergia) ao longo da coluna.

Se cada configuração da coluna de destilação tem a ela associada uma distribuição específica de perdas de exergia (e portanto um formato de perfil de perdas de exergia associado somente a esta distribuição), deve haver uma única distribuição de perdas de exergia (ou um único formato do perfil) que está associada à configuração da coluna mais eficiente termodinamicamente (coluna otimizada).

O conceito proposto por Tondeur e Kwaalen (1987) serve de base para a proposta de que a distribuição mais uniforme de perdas de exergia esta associada à mínima geração de entropia e portanto, ao processo mais eficiente termodinamicamente.

Neste capítulo esta proposta será estudada, a distribuição de perdas de exergia será analisada para colunas com diferentes condições térmicas e estágios de alimentação, diferentes valores para cargas e posições de refervedores e condensadores intermediários. Para cada caso a distribuição de perdas será obtida através do cálculo das perdas de exergia em cada estágio e as perdas totais pela soma das perdas de todos os estágios da coluna.

Para avaliar o grau de uniformidade da distribuição das perdas de exergia o desvio padrão das mesmas (σ_{perdas}) será utilizado. O desvio padrão das perdas de exergia estágio a estágio é dado por:

$$\sigma\left(\Delta Ex_{perdida,estagio1}\dots\Delta Ex_{perdida,estagioN}\right) = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{N}} \left(\Delta Ex_{perdida,estagioj} - \overline{\Delta Ex}_{perdida,media}\right)^2 \quad (5.1)$$

onde N é o número de estágios da coluna e $\Delta \overline{Ex}_{perdida,media}$ é a média das perdas de todos os estágios da coluna.

Como exemplo, o cálculo do desvio padrão das perdas de exergia foi feito para dois perfis de perdas de exergia correspondentes à separação do sistema binário equimolar n-butano/i-pentano. Os resultados são mostrados na figura 5.1. O gráfico da figura 5.1.a corresponde à alimentação 20% vaporizada e o da figura 5.1.b à alimentação 100% vapor. A distribuição de perdas de exergia é muito diferente para os dois casos. O cálculo do desvio padrão das perdas para os dois perfis mostra que para o perfil da figura 5.1.a o desvio padrão, σ_A , é menor que para o perfil da figura 5.1.b, σ_B . Isto mostra que as perdas apresentadas no perfil da figura 5.1.a possuem uma distribuição muito mais uniforme em torno da sua média que o perfil mostrado na figura 5.1.b. Quanto menor for o desvio padrão, mais as perdas em cada estágio se aproximam da média entre elas e mais uniforme é a sua distribuição.



Figura 5.1 - Perfis de perdas de exergia com diferentes distribuição de perdas

5.1 Caso inicial: coluna com 26 estágios

Neste capítulo o sistema estudado será o mesmo dos capítulos anteriores (binário equimolar n-butano/ipentano). Em capítulos posteriores serão estudados os casos não equimolares e por fim sistemas multicomponentes. Os sistemas escolhidos são compostos somente por hidrocarbonetos. Todas as simulações serão ajustadas para a obtenção de 98% de recuperação do componente mais volátil no topo. Comumente, colunas de destilação reais operam com razão de refluxo entre 10% e 20% acima da razão de refluxo mínima (Rose, 1985), portanto, esta é a faixa escolhida para a razão de refluxo das colunas a serem estudadas. No item 4.2.1 foi mostrado que, para o sistema em estudo, a coluna de 200 estágios opera sob razão de refluxo mínima. No caso do sistema equimolar n-butano/i-pentano uma coluna de 26 estágios proporciona uma razão de refluxo 20% acima da razão mínima determinada no item 4.2.1.

5.1.1 Distribuição de perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação.

O objetivo do estudo neste item é determinar qual a melhor condição térmica de alimentação para o sistema em estudo numa coluna de 26 estágios, a melhor condição térmica da alimentação corresponde aquela que faz com que a coluna tenha a menor perda de exergia possível, reduzindo portanto a quantidade de exergia fornecida pelo sistema de utilidades. Para isto, diferentes condições térmicas tem que ser estudadas e as perdas de exergia associadas a cada condição térmica comparadas. Entretanto, a fixação de um estágio arbitrário para a alimentação e posterior estudo de diferentes condições térmicas da alimentação neste estágio pode levar a resultados errados, pois não existem garantias de que estes dois parâmetros (estágio e condição térmica da alimentação) sejam independentes. Quando uma mudança na condição térmica da alimentação é feita, pode ser necessário também uma mudança de estágio de alimentação, para que a perda de exergia da coluna seja minimizada.

Portanto, para que as influências entre estes dois parâmetros não alterasse as conclusões, diferentes distribuições de perdas de exergia foram estudadas variando-se *simultaneamente* a condição térmica e o estágio da alimentação. Estudou-se condições térmicas entre líquido saturado e vapor saturado, entre os estágios 8 e 17.

A variação da exergia fornecida pelo sistema de utilidades em função da condição térmica da alimentação (q) é mostrada na figura 5.2. Na mesma figura está o cálculo do desvio padrão das perdas de exergia para cada condição térmica da alimentação.

O gráfico da figura 5.2.a mostra a exergia fornecida à coluna em função da condição térmica da alimentação *para diferentes estágios de alimentação*. Quando a alimentação está posicionada longe do seu estágio ótimo a coluna consome muita exergia para realizar a separação (ver figura 5.2.a curvas

para os estágios 8, 11, 15 e 17). O caso mais favorável ocorre para alimentação no estágio 13 para qualquer condição térmica da alimentação. Para este último caso o desvio padrão das perdas de exergia foi calculado (figura 5.2.b).



Figura 5.2 - Distribuição das perdas de exergia em função da condição térmica da alimentação: a) Diferentes condições térmicas da alimentação para os estágios 8, 11, 13, 15 e 17; b) Diferentes condições térmicas para o melhor estágio de alimentação (13).

A figura 5.2.b mostra que para condições térmicas próximas a vapor saturado (q = 0,0) e líquido saturado (q = 1,0) o consumo de exergia é alto. Para estes casos o desvio padrão das perdas de exergia *também* é alto. Para condições térmicas próximas a q = 0.8 (alimentação 20% vaporizada) o consumo de exergia é pequeno e, para estes casos, o desvio padrão das perdas de exergia *também* é pequeno. As duas curvas mostradas na figura 5.2.b têm comportamentos praticamente idênticos, mostrando a relação íntima entre o consumo de exergia e uniformidade das perdas de exergia. Pelos gráficos fica claro que quanto *maior* a uniformidade da distribuição das perdas de exergia (menor desvio padrão), menor é o consumo de exergia da coluna. Foi mostrado no capítulo anterior que quanto menor o consumo de exergia maior a eficiência termodinâmica da coluna. Portanto, a condição térmica que promove a distribuição mais uniforme de perdas de exergia é a que faz com que a coluna tenha a maior eficiência termodinâmica.

Nos gráficos mostrados anteriormente, a condição térmica que implica no menor consumo de exergia e que faz com que as perdas de exergia tenham a distribuição mais uniforme possível é a correspondente a q = 0.8 (alimentação 20% vaporizada). Este fato prova a validade do conceito proposto no final do capítulo anterior, de que a distribuição mais uniforme de perdas de exergia está associada a maior eficiência termodinâmica. Os resultados obtidos mostram que o estudo da distribuição das perdas de exergia em colunas de destilação *consegue identificar* a melhor região da coluna onde deve se localizar a alimentação. Para o caso estudado esta região se localiza próxima ao estágio 13.

5.1.1.1 Ganhos com a otimização da condição térmica

Três casos da figura 5.2 serão estudados com mais detalhes para a avaliação dos benefícios da otimização da condição térmica da alimentação. As alimentações escolhidas são vapor saturado, alimentação 20% vaporizada e líquido saturado, (figuras 5.3.a, 5.3.b e 5.3.c respectivamente). Os perfis de perdas de exergia são também mostrados para cada caso.

As misturas presentes no refervedor e condensador sofrem mudanças de temperatura durante a troca de calor. Então, como foi mostrado no item 4.1.3, Q_{ref} (calor fornecido ao refervedor) e Q_{cond} (calor recuperado no condensador) não são trocados a temperatura constante. As temperaturas referentes a estas trocas térmicas são mostradas na figura 5.3.

Para o sistema com alimentação líquido saturado todo o calor necessário para a separação é fornecido através do refervedor da coluna (figura 5.3.c). A quantidade total de calor fornecida à coluna é a própria carga do refervedor (Q_{ref}). Como foi mostrado no item anterior, a distribuição de perdas de exergia para este caso não é uniforme, e o desvio padrão das perdas é alto. O formato do perfil de perdas exergéticas para este caso confirma que a distribuição de perdas é irregular. As perdas mais intensas estão concentradas na seção de exaustão da coluna.





Figura 5.3 - Colunas com diferentes distribuições de perdas de exergia

Para a coluna da figura 5.3.a o líquido saturado é pré-aquecido e a alimentação é vapor saturado. Calor é fornecido à coluna no pré-aquecimento da alimentação e no refervedor. A quantidade total de energia fornecida e o desvio padrão das perdas de exergia são maiores que para o caso mostrado na figura 5.3.c (alimentação líquido saturado). Novamente o perfil mostra a distribuição não uniforme das perdas. Existem perdas muito intensas na seção de retificação da coluna e perdas muito pequena na seção de exaustão.

O caso mais favorável é o mostrado em 5.3.b, com alimentação 20% vaporizada. De fato, o perfil de perdas de exergia mostra perdas muito semelhantes nas duas seções da coluna e o desvio padrão tem o menor valor, entre os três casos mostrados. Neste caso também existe a necessidade de um préaquecimento da alimentação e a quantidade de calor total fornecida à coluna é maior que para o caso de alimentação líquido saturado.

Aparentemente está se "gastando mais energia", e portanto sob o ponto de vista de economia de energia, a coluna com alimentação líquido saturado deveria ser a mais indicada. Entretanto, para a coluna com alimentação 20% vaporizada somente parte do calor total é fornecido no refervedor a mesma temperatura que o refervedor das outras colunas. Outra parcela é transferida no préaquecimento da alimentação a uma temperatura mais baixa que a do refervedor. Portanto, uma análise dos resultados sob um ponto de vista puramente quantitativo pode levar a conclusões erradas. Estudando-se os casos sob o ponto de vista de "qualidade" da energia transferida, ou seja, levando-se em conta não só a quantidade de calor trocado, mas também a temperatura na qual o calor é transferido determina-se que o melhor sistema entre os casos estudados é o de alimentação 20% vaporizada, no qual o consumo de *energia* é maior, mas o consumo de *exergia* é menor.

5.1.2 Distribuição de perdas de exergia para diferentes estágios de alimentação.

No item anterior foi mostrado que a melhor combinação entre condição térmica e estágio de alimentação corresponde a q = 0,80, no estágio 13. Esta condição térmica é mostrada na figura 5.4 para vários estágios de alimentação. Novamente, os cálculos das perdas de exergia foram feitos para cada estágio e o desvio padrão das perdas foi calculado. Os resultados são mostrados na figura 5.4.


Figura 5.4 - Distribuição das perdas de exergia em função do estágio de alimentação

Os resultados obtidos mostram que para alimentações posicionadas distantes do estágio 13 a exergia fornecida pelo sistema de utilidades possui valores elevados. Quando a alimentação é posicionada no estágio 13 a coluna apresenta o menor consumo e a exergia fornecida é pequena em relação aos outros casos. Comportamento similar ao apresentado pela curva de exergia fornecida é mostrado pela curva de desvio padrão das perdas de exergia. Isto mostra que quando o consumo de exergia é alto as perdas de exergia têm uma distribuição pouco uniforme (grande desvio padrão) e quando o consumo de exergia é baixo as perdas de exergia têm uma distribuição uniforme (pequeno desvio padrão). Para o caso de alimentação no estágio 13 as duas curvas apresentam seus pontos de mínimo, ou seja, neste ponto a distribuição das perdas de exergia é mais uniforme possível, a coluna requer o mínimo das utilidades e a sua eficiência termodinâmica é maior do que quando a alimentação é colocada em outros estágios.

Três casos estudados acima são mostrados na figura 5.5. Os perfis de perdas de exergia mostram que as distribuições de perdas são irregulares para os casos em que o desvio padrão das perdas é alto. Os casos ilustrados a seguir mostram que a exergia consumida aumenta quando o desvio padrão tem valores elevados.



Figura 5.5 - Distribuição das perdas de exergia em função da posição do estágio de alimentação

5.1.3 Distribuição de perdas de exergia para uma coluna com refervedor e condensador intermediário

Nas plantas químicas podem existir utilidades intermediárias, como vapor a média pressão por exemplo. Se estas utilidades puderem ser aproveitadas em alguma outra parte do processo, ao invés de serem "descartadas" será evitado um desperdício de energia. Utilidades intermediárias podem fornecer energia a colunas de destilação através de refervedores intermediários, reduzindo a carga do refervedor principal ou recuperar energia através de condensadores intermediários, reduzindo a carga do condensador principal, promovendo o que se chama de integração energética do processo. Consegue-se então um reaproveitamento de energia no processo.

No próximo item serão estudadas colunas com revervedores e condensadores intermediários. Dois casos serão estudados: Um trocador de calor intermediário fixo em um estágio com carga térmica

variável e um trocador com carga térmica constante e variando de posição na coluna. A quantidade de exergia fornecida e o desvio padrão das perdas de exergia serão analisados para estes casos.

5.1.3.1 Distribuição de perdas de exergia para uma coluna com refervedor intermediário

No item 5.1.1 determinou-se que a alimentação 20% vaporizada é a melhor alimentação para o sistema equimolar n-butano/i-pentano numa coluna de 26 estágios. O efeito causado pela vaporização parcial da alimentação está representada pelas figuras 5.6.a e 5.6.b. Na primeira figura a alimentação líquido saturado faz com que as vazões internas da seção de exaustão da coluna sejam maiores que da seção de retificação. Vaporizando-se uma fração da alimentação as vazões aumentam na seção de retificação e diminuem na seção de exaustão. O estudo da exergia consumida em cada um destes dois casos (realizado no item 5.1.1) mostrou que esta vaporização parcial da alimentação é benéfica do ponto de vista de eficiência termodinâmica.



Figura 5.6 - Alteração das vazões internas da coluna quando a alimentação é parcialmente vaporizada (sistema equimolar n-butano/i-pentano).

Entretanto, há outra maneira de aumentar-se as vazões na seção de retificação. A utilização de refervedores intermediários produz o mesmo efeito e esta opção será comparada com a vaporização da

alimentação. Neste item a mesma coluna que foi utilizada para a determinação da condição térmica ótima será analisada com a presença de um refervedor intermediário para a determinação da melhor localização e melhor carga térmica para esta utilidade intermediária. Serão analisadas colunas com refervedores intermediários do estágio 10 ao 26 e com cargas térmicas variando entre 2000 kJ/kmol e 20000 kJ/kmol (figura 5.7.a).



Figura 5.7 - Distribuição das perdas de exergia em função da posição do refervedor intermediário (sistema equimolar n-butano/i-pentano).

Os resultados mostram que o caso mais favorável ocorre para um refervedor intermediário localizado próximo ao estágio 17 com carga térmica próxima de 7000 kJ/kmol (figura 5.7.a). Para este caso, a exergia fornecida à coluna e o desvio padrão das perdas de exergia são mostrados na figura 5.7.b. As duas curvas tem comportamentos muito semelhantes. Quando o refervedor intermediário é posicionado abaixo do estágio 17 (estágios 18, 19 e 20, por exemplo) a distribuição das perdas de exergia se torna menos uniforme, resultando no aumentando do desvio padrão das perdas e aumento da exergia fornecida pelas utilidades. Quando o refervedor intermediário 17 (estágios 16, 15 e 14, por exemplo) o mesmo acontece, entretanto acima do estágio 13 (estágio de alimentação), a distribuição das perdas de exergia se torna extremamente desuniforme (ver desvio padrão e perda de exergia para estágio 10, por exemplo), resultando num grande aumentando do desvio padrão das perdas de refervedores intermediário a grande desvantagem na utilização de refervedores intermediários na seção de retificação.

Novamente, a distribuição mais uniforme das perdas de exergia consegue determinar a melhor região da coluna para a utilização de um refervedor intermediário, que é próximo ao estágio 17 e valores de carga térmica próximos do ótimo, que estão em torno de 7000 kJ/kmol. As curvas de exergia fornecida e do desvio padrão das perdas de exergia apresentam um comportamento muito similar e pontos de mínimo muito próximos, permitindo a identificação da região e cargas térmicas mais favoráveis para a utilização de um refervedor intermediário sob o ponto de vista de eficiência termodinâmica.

Uma comparação entre a coluna inicial (com alimentação líquido saturado), coluna com alimentação 20% vaporizada e a coluna com um refervedores intermediários é apresentada na figura 5.7.b. Nesta figura duas linhas tracejadas mostram a quantidade de exergia que a mesma coluna requer sem o refervedor intermediário. A primeira linha corresponde a alimentação líquido saturado (exergia fornecida 2933 kJ/kmol). A segunda linha corresponde a alimentação 20% vaporizada (exergia fornecida 2913 kJ/kmol). Com a presença do refervedor intermediário, o melhor caso leva a um consumo de exergia igual a 2886 kJ/kmol. Estes números mostram que tanto a vaporização de parte de alimentação, quanto a presença de um refervedor intermediário proporcionam ganhos em relação à condição original (líquido saturado). Estes três casos são esquematizados na figura 5.8.

Dentre os três casos mostrados abaixo o menor desvio padrão ($\sigma = 22,04$) corresponde à coluna com o refervedor intermediário, que apresenta um consumo de exergia de 2886 kJ/kmol, menor que para os outros casos, levando também a uma eficiência termodinâmica maior, $\eta = 0,5716$.



Figura 5.8 - Comparação entre o gasto total de exergia entre três colunas: a) Alimentação líquido saturado; b) Alimentação 20% vaporizada; c) Alimentação líquido saturado e presença de refervedor intermediário no estágio 17.

Os dois recursos utilizados (vaporização da alimentação e utilização de refervedor intermediário) aumentam as vazões na seção de retificação da coluna e diminuem as vazões na seção de exaustão, fazendo com que as vazões nas duas seções tenha valores mais próximos. Isto mostra que colunas que possuem uma seção com vazões muito altas (e consequentemente outra com vazões muito baixas) apresentam um certo "desequilíbrio" com relação à distribuição de suas correntes internas, consumindo portanto muita exergia. Os resultados obtidos neste item mostram que a tentativa de fazer com que as vazões nas seções de retificação e exaustão tenham valores mais próximos é benéfico sob o ponto de vista de consumo de exergia. O "equilíbrio" das vazões internas da coluna produz uma distribuição de perdas de exergia mais uniforme, fazendo com que o consumo total de exergia diminua.

5.1.3.2 Refervedor intermediário com carga variável num único estágio

No item anterior foi determinado que a melhor região da coluna para a colocação de um refervedor intermediário é próximo ao estágio 17. Para este caso, o gráfico da exergia fornecida à coluna em função da carga térmica do refervedor intermediário é mostrado na figura 5.9. A carga térmica foi estudada entre 1000 kJ/kmol e 29000 kJ/kmol.



Figura 5.9 - Exergia fornecida pelo sistema de utilidades e distribuição das perdas de exergia em função da carga do refervedor intermediário

Na figura acima a exergia consumida pela coluna sem trocador intermediário é mostrado pela linha tracejada. Os resultados obtidos mostram que a utilização de um trocador intermediário no estágio 17, com cargas térmicas entre 1000 kJ/kmol e 11000 kJ/kmol reduz o consumo de exergia da coluna. Esta redução aumenta a eficiência termodinâmica da coluna e o resultado mais favorável é obtido para cargas térmicas próximas a 7000 kJ/kmol. Para cargas térmicas acima de 11000 kJ/kmol o consumo de exergia da coluna da coluna aumenta muito, mostrando que esta situação é extremamente desfavorável.

A curva do desvio padrão das perdas de exergia apresenta um comportamento *muito* próximo ao comportamento da curva de exergia fornecida. Isto comprova que quando a distribuição das perdas de exergia é *pouco uniforme* o consumo de exergia é *alto* (cargas térmicas muito acima e muito abaixo de 7000 kJ/kmol) e quando a distribuição tem uma *uniformidade maior* o consumo de exergia *diminui* (cargas próximas a 7000 kJ/kmol).

O gráfico mostrado na figura 5.9 mostra que as perdas de exergia têm um aumento muito acentuado quando a carga do refervedor é muito alta. Este comportamento pode ser explicado pelo esquema mostrado na figura abaixo. Na coluna sem trocadores intermediários (figura 5.10) existe uma determinada distribuição das vazões internas de líquido e vapor. A utilização de um refervedor intermediário aumenta as vazões nos estágios acima dele e diminui as vazões dos estágios abaixo deste trocador intermediário. Quanto maior a carga térmica utilizada mais intenso é este efeito, ou seja, para cargas muito elevadas as vazões internas tornam-se tão pequenas nos estágios abaixo do trocador intermediário (figura 5.10.b) que a separação praticamente tem que ser realizada pelos estágios que estão *acima* do trocador intermediário. Em resumo, é como se a coluna agora tivesse somente 17 estágios, e neste caso o consumo de exergia é muito maior que para a coluna com 26 estágios.



Figura 5.10 - Colunas de 26 estágios; a) Coluna com alimentação líquido saturado e sem trocadores de calor intermediários; b) Coluna com alimentação líquido saturado e refervedor intermediário no estágio 17

5.1.3.3 Condensador intermediário

No item 5.1.3.1 foi mostrado que fazendo-se com que as vazões das seções de exaustão e retificação tenham valores mais próximos obtém-se um melhor "equilíbrio" na distribuição das de perdas de exergia, fazendo com que o consumo de exergia da coluna diminua. Para o sistema equimolar nbutano/i-pentano, a coluna com alimentação líquido saturado apresenta maiores vazões na seção de exaustão do que de retificação (figura 5.11). Para fazer com que as vazões nas duas seções apresentem valores mais próximos vaporiza-se 20% da alimentação (segunda curva da figura 5.11). Para que uma aproximação maior ainda das vazões nas duas seções seja obtida, utiliza-se um refervedor intermediário (terceira curva da figura 5.11). Tanto a vaporização da alimentação quanto a utilização de um refervedor intermediário praticamente provocam aumentos iguais de vazões na seção de retificação. Entretanto a diminuição de vazões na seção de exaustão é mais significativa para a coluna com o refervedor intermediário e obtém-se o caso mais favorável.



Figura 5.11 - Corrente líquida em função do estágio da coluna de 26 estágios; colunas com alimentação líquido saturado; alimentação 20% vaporizada e coluna com refervedor intermediário no estágio 17 com carga térmica 7000 kJ/kmol

A seguir o condensador intermediário será estudado, verificando-se os benefícios da sua utilização sob o ponto de vista de consumo de exergia. De maneira similar ao que foi feito para o refervedor intermediário, o condensador intermediário tem que ser utilizado para a obtenção de um "equilíbrio" nas vazões internas da coluna. Entretanto, como condensador intermediário produz um efeito contrário ao do refervedor intermediário (o condensador intermediário aumenta as vazões nos estágios que estão *abaixo* dele e diminui as vazões nos estágios que estão *acima* dele), pode-se prever que a utilização de um condensador intermediário somente será vantajosa numa coluna que originalmente apresente maiores vazões na seção de retificação. O condensador intermediário irá diminuir as vazões na seção de retificação, aumentar as vazões na seção de exaustão e produzir um equilíbrio na distribuição das vazões nas duas seções. Para o mesmo sistema estudado (n-butano/i-pentano), uma coluna com alimentação vapor saturado apresenta vazões muito maiores na seção de retificação e, para efeito de estudo, será considerado como sistema de referência neste item.

Para a análise da coluna com condensador intermediário serão analisadas colunas com condensador intermediário entre os estágios 2 e 18 e carga térmica variando entre 10000 kJ/kmol e 20000 kJ/kmol. A exergia fornecida pelas utilidades um função do estágio e carga do condensador intermediário é mostrada na figura abaixo.



Figura 5.12 - Distribuição das perdas de exergia para colunas com condensador intermediário: a) Condensador intermediário do estágio 2 ao 16 e cargas térmicas entre 10000 kJ/kmol a 20000 kJ/kmol; b) Condensador intermediário com carga térmica 14000 kJ/kmol do estágio 2 ao 16.

Os resultados obtidos mostram que o caso mais favorável ocorre para um condensador intermediário localizado próximo ao estágio 10 e carga térmica próxima a 14000 kJ/kmol. Para este caso, as curvas de exergia fornecida pelas utilidades e do desvio padrão das perdas de exergia são mostradas na figura 5.12.b. As duas curvas tem comportamentos muito semelhantes. Quando o condensador intermediário é posicionado acima do estágio 10 (estágios 9, 8 e 7, por exemplo) a distribuição das perdas de exergia se torna menos uniforme, resultando no aumentando do desvio padrão das perdas e aumento da exergia fornecida pelas utilidades. Quando o refervedor intermediário é colocado abaixo do estágio 10 (estágios

11, 12 e 13, por exemplo) o mesmo acontece, entretanto abaixo do estágio 13 (estágio de alimentação), a distribuição das perdas de exergia se torna extremamente desuniforme, resultando num grande aumentando do desvio padrão das perdas e da exergia fornecida pelas utilidades, mostrando a grande desvantagem na utilização de condensadores intermediários na seção de exaustão.

De maneira similar aos casos estudados para o refervedor intermediário, a distribuição mais uniforme das perdas de exergia *determina* a melhor região da coluna para a utilização de um condensador intermediário, que é próximo ao estágio 10 e valores de carga térmica próximos do ótimo, que estão em torno de 14000 kJ/kmol. As curvas de exergia fornecida e do desvio padrão das perdas de exergia apresentam um comportamento muito similar e pontos de mínimo muito próximos, permitindo a identificação da região e cargas térmicas mais favoráveis para a utilização de um condensador intermediário sob o ponto de vista de eficiência termodinâmica.

A linha tracejada da figura 5.12 mostra a quantidade de exergia consumida pela mesma coluna sem o condensador intermediário. Com a presença do condensador intermediário, o melhor caso leva a um consumo de exergia igual a 2888 kJ/kmol. Este resultado mostra que a presença de um condensador intermediário proporciona ganhos em relação à condição original (vapor saturado). Estes dois casos são esquematizados na figura 5.13.



Figura 5.13 - Comparação entre colunas com alimentação vapor saturado: a) Coluna sem condensador intermediário; b) Coluna com condensador intermediário no estágio 10.

A figura acima mostra a comparação entre a mesma coluna sem e com o condensador intermediário. Levando-se em conta somente a quantidade de calor que é transferida para a coluna ou extraída desta não se pode concluir qual o melhor caso. Já uma análise da quantidade de exergia gasta e do desvio padrão das perdas de exergia mostra que o caso 5.13.b é melhor, no qual o consumo exergia é menor, 2888 kJ/kmol, o desvio padrão das perdas de exergia é menor, $\sigma = 24,14$ e a eficiência termodinâmica é maior, $\eta = 0,5712$.

Como explicado no início deste item, o condensador intermediário foi utilizado na coluna com alimentação vapor saturado para aumentar as vazões na seção de exaustão (e consequentemente diminuir as vazões na seção de retificação), fazendo com que as vazões nas duas seções tenham valores mais próximos (figura 5.14). O maior "equilíbrio" das vazões internas da coluna proporcionado pelo condensador intermediário produz uma distribuição de perdas de exergia mais uniforme, fazendo com que o consumo total de exergia diminua e a sua eficiência termodinâmica aumente.



Figura 5.14 - Diminuição da vazão da corrente interna de vapor na seção de retificação e aumento de vazão na seção de exaustão provocada pelo condensador intermediário

O melhor caso determinado pelo gráfico 5.12.b é mostrado na figura 5.15 para diversas cargas térmicas. Para cargas térmicas muito abaixo ou muito acima de 14000 kJ/kmol a exergia fornecida pelas utilidades possui valor muito elevado. A distribuição de perdas de exergia segue o mesmo comportamento, mostrando que quando a distribuição das perdas de exergia não é uniforme (desvio padrão alto) o consumo de exergia é alto e quando a uniformidade das perdas aumenta (desvio padrão pequeno) a quantidade de exergia consumida pela coluna diminui.



Figura 5.15 - Coluna com condensador intermediário no estágio 10 com diferentes cargas térmicas.

5.2 Estudo da distribuição de forças motrizes para colunas de refluxo mínimo.

Até este ponto a coluna utilizada para o estudo da distribuição das perdas de exergia foi a de 26 estágios. Como as variáveis estudadas (condição térmica e estágio da alimentação, carga e posição de trocadores de calor intermediários) não são independentes, em cada caso foi necessário alterar-se duas variáveis ao mesmo tempo. Condição térmica e estágio da alimentação foram alterados para que se descobrisse a melhor combinação entre os dois, assim como carga e posição da utilidade intermediária.

A utilização de uma coluna operando sob refluxo mínimo pode evitar a dependência entre estas variáveis. Este fato pode ser explicado com base na análise das linhas de operação para a coluna de 26 estágios e de refluxo mínimo (figura 5.16). A coluna de 26 estágios (figura 5.16.a) opera com razão de refluxo acima da mínima possível, no diagrama estágio-composição correspondente (figura 5.16.b) as linhas de operação e de equilíbrio estão afastadas. Já para o mesmo sistema e uma coluna operando sob razão de refluxo mínima (figura 5.16.c), as curvas de operação e de equilíbrio se "tocam" no estágio de alimentação (figura 5.16.d). O ponto no qual as curvas de operação "tocam" a curva de equilíbrio é chamado de *pinch*. Para um sistema binário, o refluxo mínimo faz com que não existam diferenças de temperatura e composição entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio de alimentação.

O fato das duas curvas se tocarem faz com que exista um número infinito de estágios acima e abaixo da alimentação nos quais nenhuma mudança de temperatura ou composição acontece. Portanto, não

importa em qual estágio a alimentação se localiza pois existirá sempre um número de estágios muito grande acima e abaixo desta. Isto faz com que seja possível analisar-se diferentes condições térmicas para a alimentação sem a preocupação de qual o estágio de alimentação. Qualquer que seja o estágio de alimentação, o resultado será o mesmo.

Para o caso de trocadores de calor intermediários este recurso também é válido. Quando uma utilidade intermediária é colocada numa coluna de refluxo mínimo ela cria um *pinch* neste estágio. Com um número infinito de estágios acima e abaixo da utilidade a sua carga térmica pode ser alterada sem a preocupação da sua posição. Os estudos realizados para a coluna de 26 estágios serão repetidos para a coluna de refluxo mínimo para a confirmação dos resultados obtidos.



Figura 5.16 - Modificação da posição das linhas de operação quando a coluna opera com refluxo mínimo

5.2.1 Distribuição de perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação. (coluna operando sob refluxo mínimo).

No item 4.2.1 para o mesmo sistema de hidrocarbonetos foi determinada a coluna de refluxo mínimo como sendo a de 200 estágios. Esta coluna será utilizada daqui por diante.

Diversas colunas foram analisadas, variando-se a condição térmica da alimentação, desde líquido saturado a vapor saturado. Com a coluna operando sob refluxo mínimo, pode-se estudar a distribuição de perdas de exergia em função da variação da condição térmica da alimentação sem a influência do estágio escolhido para a alimentação. Os resultados são mostrados no gráfico da figura 5.17.



Figura 5.17 - Distribuição das perdas de exergia em função da condição térmica da alimentação (colunas sob refluxo mínimo)

Os resultados obtidos são muito próximos aos apresentados para a coluna de 26 estágios. Para condições térmicas próximas a líquido saturado e vapor saturado a exergia fornecida é alta, mostrado a desvantagem destas condições térmicas. Para condições térmicas próximas a q = 0,70 o consumo de exergia é menor que para os outros casos, o que está muito próximo do resultado que foi obtido para a coluna de 26 estágios, que foi de q = 0,80 para alimentação no estágio 13. As curvas de exergia fornecida pelas utilidades e a curva do desvio padrão apresentam comportamentos praticamente idênticos, mostrando que para altos valores de desvio padrão das perdas de exergia a exergia fornecida

Capitulo 5 - Estudo da Distribulção de Forças Modrizes cin Colulias de Decimi,

é elevada e para pequenos valores de desvio padrão (distribuição mais uniforme das perdas de exergia) a exergia fornecida diminui.

5.2.2 Distribuição de perdas de exergia coluna com refervedor e condensador intermediário. (coluna operando sob refluxo mínimo).

Para o estudo de colunas operando com razão de refluxo mínima e com refervedor e condensador intermediário primeiro será utilizada uma carga térmica fixa para o trocador intermediário e variada a sua posição na coluna. Depois, o trocador será fixado no melhor estágio obtido a carga térmica será alterada. Os resultados são mostrados na figura 5.18.



Figura 5.18 - Distribuição das perdas de exergia para colunas com refervedor e condensador intermediário: a) refervedor com carga 10000 kJ/kmol em diferentes estágios, b) refervedor no estágio 160 com diferentes cargas térmicas; c) condensador com carga 10000 kJ/kmol em diferentes estágios, d) condensador no estágio 55 com diferentes cargas térmicas.

De maneira semelhante aos resultados obtidos para a coluna de 26 estágios, os gráficos obtidos para o refervedor intermediário (figuras 5.18.a e 5.18.b) e para o condensador intermediário (figuras 5.18.c e 5.18.d) mostram que as curvas de exergia fornecida e de desvio padrão das perdas de exergia têm comportamentos praticamente idênticos, mostrando que sempre que a distribuição das perdas de exergia for pouco uniforme o consumo de exergia será alto e que nos casos em que a distribuição apresenta uma uniformidade maior o consumo de exergia da coluna diminui. Utilizando-se a coluna de refluxo mínimo a semelhança de comportamento das duas curvas é tão grande que elas apresentam seus pontos de mínimo para as mesmas cargas térmicas (figuras 5.18.b e 5.18.d).

De maneira semelhante ao feito para a coluna de 26 estágios alguns refervedores intermediários foram colocados acima do estágio de alimentação (figura 5.18.a). O consumo de exergia nestes casos é muito alto, mostrando que esta situação é extremamente desfavorável. Alguns condensadores intermediários também foram colocados abaixo da alimentação (figura 5.18.c), o gráfico novamente mostra um salto e um consumo de exergia alto para estes casos.

5.3 Comentários e conclusões

Neste capítulo o estudo da distribuição das perdas de exergia mostrou que quanto maior a uniformidade da distribuição das perdas de exergia numa coluna de destilação menor é o consumo de exergia desta coluna. O menor consumo de exergia corresponde à maior eficiência termodinâmica. Este método de estudo permite que, na análise de diferentes configurações da coluna, a configuração de maior eficiência seja identificada, constituindo num método de otimização de colunas de destilação.

Para os diversos casos foram estudados (diferentes posições e condições térmicas de alimentação, com a presença de refervedores e condensadores intermediários) as distribuições mais uniformes das perdas de exergia sempre identificaram a faixa de valores que levam à maior eficiência termodinâmica.

Entretanto, para que a melhor distribuição das perdas de exergia de uma coluna seja determinada, o método apresentado neste capítulo tem que ser aplicado para diversos casos e depois todos eles tem que ser comparados entre si. Não se tem uma direção de busca definida, a não ser que vários casos sejam testados.

Para resolver este problema um novo método de estudo será desenvolvido no próximo capítulo. O método será baseado no perfil de perdas de exergia e irá mostrar como o formato do perfil direciona as mudanças que devem ser feitas na coluna para que a distribuição mais uniforme de perdas de exergia seja atingida.

Capítulo 6 - Perfil de Perdas Exergéticas (sistema binário equimolar)

No capítulo anterior o estudo da distribuição das perdas de exergia em colunas de destilação mostrou que a distribuição mais uniforme das perdas de exergia está associada à condição térmica ótima e estágio ótimo de alimentação. No estudo das vantagens da utilização de trocadores de calor intermediários a distribuição mais uniforme das perdas de exergia também identifica as melhores regiões da coluna para a utilização destas utilidades e a faixa de valores para a carga térmica ótima.

O estudo da distribuição das perdas de exergia é, em resumo, um método de análise de colunas de destilação. Este método permite a otimização de alguns parâmetros da coluna desde que um grande número de casos seja analisado e uma comparação seja feita entre eles. As curvas de exergia fornecida e de desvio padrão das perdas de exergia obtidas na otimização da condição térmica da alimentação realizada no item 5.1.1 exemplificam esta idéia (figura 5.2). Para este caso, o cálculo da exergia consumida pela coluna e do desvio padrão das perdas de exergia quando a coluna opera, por exemplo, com alimentação líquido saturado (ponto 1 mostrado na figura 5.2) permite identificar o quanto a eficiência termodinâmica desta coluna está distante da eficiência termodinâmica máxima (coluna reversível). Entretanto, a análise deste ponto, em isolado, não permite concluir o que ocorre com a eficiência da coluna se modificarmos a condição térmica original da alimentação, através de um subresfriamento ou um pré-aquecimento. É necessário que a exergia consumida e o desvio padrão das perdas sejam calculados para outras condições térmicas, como por exemplo alimentação 10%, 20% e 30% vaporizada (pontos 2, 3 e 4 da figura 5.2), para que a *comparação* entre os pontos obtidos mostre qual o mais conveniente sob o ponto de vista de eficiência termodinâmica. Em resumo, com base num único caso não se sabe que tipo de modificação deve ser feita na condição térmica para a obter-se um aumento na eficiência termodinâmica.



Figura 5.2 - Curvas de exergia fornecida pelo sistema de utilidades e de desvio padrão das perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação (alimentação no estágio 13; sistema 0,5/0,5 n-butano/i-pentano)

Neste capítulo um novo método, não sujeito a limitação apresentada pelo método do estudo da uniformidade da distribuição das perdas de exergia, será mostrado. O novo método possibilita, através do estudo de um único caso, identificar que modificação deve ser feita para que a eficiência termodinâmica da coluna aumente. Por este motivo o procedimento apresentado é um método de síntese, e não somente de análise.

O método apresentado será baseado no perfil de perdas de exergia. Obtém-se o perfil de perdas de exergia para uma coluna e o formato do perfil indica, para os diferentes casos já estudados no capítulo anterior, que alteração deve ser feita na coluna para que a distribuição mais uniforme de perdas de exergia seja atingida. Após a alteração ser feita, a modificação causada na eficiência termodinâmica da coluna podem ser avaliada. Para a coluna modificada gera-se um novo perfil, e a necessidade ou não de uma nova mudança é verificada. Este procedimento sistemático é realizado até que a coluna otimizada seja obtida.

6.1 Sistema binário equimolar (coluna com 26 estágios).

Para o desenvolvimento da metodologia, os sistemas e colunas do capítulo anterior serão utilizados. O perfil de perdas exergéticas será analisado para cada caso, mostrando as conclusões que dele podem ser

tiradas e os resultados mostrados neste capítulo serão comparados aos resultados obtidos no capítulo anterior.

6.1.1 Estudo do perfil de perdas exergéticas para diferentes condições térmicas da alimentação.

No capítulo anterior, a coluna com alimentação líquido saturado no estágio 13 foi utilizada como caso básico para a comparação entre diferentes condições térmicas da alimentação. A distribuição das perdas de exergia foi estudada para condições térmicas entre líquido saturado e vapor saturado e uma comparação foi feita com a distribuição de perdas para o caso de alimentação líquido saturado.

Neste item, o *perfil de perdas de exergia* será obtido para colunas com diferentes condições térmicas da alimentação. Os casos estudados compreenderão a faixa de saturação estudada anteriormente e também alguns casos de alimentação subresfriada e superaquecida. Os perfis de perdas de exergia obtidos para cada caso serão comparados ao perfil correspondente ao da alimentação líquido saturado.

Os perfis de perdas de exergia para colunas com diferentes condições térmicas da alimentação são mostrados na figura 6.1. Para o primeiro caso (figura 6.1.a) a alimentação é líquido subresfriado. O perfil de perdas de exergia para este caso mostra grandes perdas de exergia na seção de exaustão, pequenas perdas de exergia na seção de retificação e um *pico* de perdas de exergia no estágio de alimentação. Numa coluna com alimentação líquido subresfriado a baixa temperatura da alimentação provoca a condensação de parte do vapor que sobe a coluna, aumentando as vazões internas da coluna na seção de exaustão. Foi mostrado no item 4.2.1 que numa seção da coluna onde as vazões internas são grandes existem também grandes forças motrizes. Em conseqüência, esta seção apresenta grandes perdas de exergia. Para uma seção da coluna com vazões pequenas ocorre o contrário, as forças motrizes e as perdas de exergia são pequenas. No caso da alimentação subresfriada as vazões internas são maiores na seção de exaustão, fazendo com que as perdas de exergia nesta seção sejam também maiores quando comparadas com as perdas da seção de retificação.

A temperatura da alimentação subresfriada é muito diferente da temperatura da corrente interna de líquido do estágio 13 (estágio de alimentação). Esta grande diferença faz com que as forças motrizes de transferência de energia sejam grandes no estágio 13, causando grandes perdas de exergia e um *pico* de perdas de exergia é mostrado pelo perfil. Ainda para o caso de alimentação líquida subresfriada, a

composição da corrente interna de líquido no estágio 13 difere muito pouco da composição da alimentação mostrando que o *pico* de perdas de exergia que ocorre no estágio de alimentação é causado principalmente pela baixa temperatura da alimentação subresfriada.

Para a alimentação líquido saturado (figura 6.1.b) as vazões na seção de exaustão também são altas, e o perfil de perdas exergéticas mostra grandes perdas na seção de exaustão da coluna e pequenas perdas para a seção de retificação. A medida que a alimentação é vaporizada as vazões internas tornam-se maiores na seção de retificação, redirecionando as perdas de exergia para esta seção. Este fato pode ser observado pelos perfis da figura 6.1, que mostra a mudança de formato do perfil, e pela tabela 6.1, que mostra os valores de perdas de exergia para as seções de retificação e exaustão para cada caso estudado.

Para condições térmicas da alimentação de líquido saturado a vapor saturado (figuras 6.1.b a 6.1.d) também existem diferenças de composição e temperatura entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio 13, porém, estas diferenças são pequenas e não causam *picos* de perdas exergéticas no estágio de alimentação. Apesar de pequenas, as perdas de exergia na alimentação nunca poderão ser nulas pois, para colunas operando com refluxo acima do mínimo, as curvas de operação no diagrama estágio-composição não "tocam" a curva de equilíbrio no estágio de alimentação. Isto faz com que sempre existam diferenças de temperatura e composição entre a alimentação e as vazões internas da coluna no estágio de alimentação. Este fato é mostrado nos perfis de perdas de exergia da figura 6.1, nos quais a linha pontilhada mostra o ponto de perda zero e o perfil não toca esta linha no estágio de alimentação.

De maneira similar ao caso da alimentação subresfriada, o perfil de perdas de exergia para o caso de alimentação superaquecida também mostra um *pico* de perdas no estágio de alimentação (figura 6.1.e). Isto ocorre pela elevada temperatura da alimentação, temperatura esta que é muito maior que a das correntes internas de vapor no estágio 13.



Figura 6.1 - Perfis de perdas exergéticas e perfis reversíveis para colunas de 26 estágios com diferentes condições térmicas da alimentação. (a) alimentação subresfriada, (b) líquido saturado, (c) alimentação 20% vaporizada, (d) vapor saturado, (e) alimentação superaquecida. No capítulo anterior, o estudo das distribuições de perdas de exergia mostrou que, para o sistema de hidrocarbonetos n-butano/i-pentano, alimentações com condições térmicas próximas a q = 0,80 (alimentação 20% vaporizada) levam às distribuições de perdas de exergia mais uniformes (menor desvio padrão entre as perdas de exergia) e por conseguinte a menor perda total de exergia da coluna e menor fornecimento total de exergia pelas utilidades.

A alimentação 20% vaporizada é portanto a alimentação ótima para este sistema. O perfil que corresponde a q = 0.80 (figura 6.1.c), além de estar relacionado a menor perda total da coluna, é também o mais simétrico entre todos os perfis mostrados na figura 6.1. Este perfil apresenta praticamente o mesmo formato e mesmas perdas de exergia, tanto para a seção de exaustão quanto para a seção de retificação.

Em todos os outros casos estudados o perfil de perdas exergéticas é muito desigual (áreas para a seção de exaustão e retificação são sempre muito diferentes). Para estes casos, a perda exergética total da coluna, a perda de exergia na alimentação e o fornecimento total de exergia pelas utilidades são maiores (tabela 6.1). Isto mostra que o perfil correspondente à distribuição mais uniforme de perdas de exergia é o que apresenta valores de áreas próximos, para a seção de exaustão e retificação da coluna.

A tabela 6.1 mostra os valores de perdas de exergia para as seções de retificação e exaustão para as colunas da figura 6.1. Os valores obtidos mostram que conforme a condição térmica se aproxima do valor ótimo (q = 0,8), as perdas nas duas seções se tornam mais próximas (fazendo portanto com que o perfil se torne mais simétrico). Comparando-se os valores absolutos das perdas exergéticas de cada seção da coluna pode-se prever quais condições térmicas se aproximam do valor ótimo.

Quanto maior o número de estágios de uma seção da coluna, maior será a sua perda total de exergia e a comparação entre as perdas totais de duas seções só pode ser feita se estas tiverem o mesmo número de estágios. Para que esta comparação possa ser estendida a seções com diferentes números de estágios, a perda média por estágio foi calculada para cada seção. A razão entre a perda média por estágio da seção de retificação e a perda média por estágio de seção de exaustão mostra o quanto as perdas nas duas seções se aproximam (quanto mais próximo de 1,0 for a razão, mais a distribuição de perdas das duas seções de se aproximam).

A tabela 6.1 mostra a distribuição das perdas de exergia para os casos estudados, bem como a razão entre as médias por estágio das duas seções da coluna.

			Δ <i>Ex_{Perdida}</i> (kJ/kmol)			Δ <i>Ex_{Perdida}</i> (kJ/kmol) média			
			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de		
q	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão	
1,16	3022	1373	462	84	836	42,0	69,7	0,60	William 022424
1,00	2933	1283	520	16	755	47,3	62,9	0,75	
0,90	2919	1270	539	32	704	53,9	58,7	0,92	
0,80	2913	1264	580	31	659	58,0	54,9	1,06	
0,50	2935	1286	719	38	541	71,9	45,1	1,59	
0,00	3090	1441	1043	16	391	94,8	32,5	2,91	
-0,12	3185	1537	1122	57	365	102,0	30,4	3,35	

Tabela 6.1 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes condições térmicas da alimentação. Colunas de 26 estágios (0,50/0,50 nbutano/i-pentano).

Os valores da tabela 6.1 confirmam que para q = 0.80 as perdas das seções de retificação e exaustão são as mais próximas possíveis (razão = 1,06) e a coluna requer menos do sistema de utilidades, sendo portanto termodinamicamente mais eficiente.

6.1.2 Estudo do perfil de perdas exergéticas para diferentes estágios de alimentação

No capítulo anterior as distribuições de perdas de exergia também foram estudadas para a determinação do estágio ótimo de alimentação. Neste item, o estágio ótimo de alimentação será determinado pelo *perfil de perdas de exergia*. Para tanto, o perfil será obtido para colunas com alimentação em diferentes

estágios e os formatos dos perfis serão comparados. As mudanças de formato do perfil de perdas de exergia em função do estágio de alimentação são mostradas na figura 6.2.

O perfil da figura 6.2.c mostra o caso ótimo obtido anteriormente, ou seja, a alimentação 20% vaporizada, localizada no estágio 13. Em comparação a este caso, a alimentação foi estudada entre os estágios 6 e 18. Quando a alimentação é colocada no estágio 6 (figura 6.2.a), a seção de retificação fica com um número de estágios muito pequeno. Em conseqüência, para que os poucos estágios presentes nesta seção possam processar a separação desejada, a variação de composição e de temperatura de um estágio para o outro tem que ser grande, implicando em grandes forças motrizes nesta seção. A presença de forças motrizes intensas faz com que o perfil de perdas de exergia mostre perdas grandes na seção de retificação.

Para a alimentação no estágio 6 o perfil de perdas de exergia mostra também um *pico* de perdas no estágio de alimentação. Com a alimentação no estágio 6, além das grandes forças motrizes em conseqüência da pequena seção de retificação ainda existem as forças motrizes geradas em conseqüência das diferenças de composição e temperatura entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio 6. A seção de exaustão possui estágios suficientes para processar a separação desejada. Em conseqüência, alguns estágios abaixo da alimentação nenhum trabalho de separação é feito e o perfil de perdas de exergia mostra perdas de exergia zero para estes estágios.

A medida que altera-se a posição da alimentação em direção ao refervedor (figuras 6.2.b a 6.2.e), o número de estágios das seções de retificação e de exaustão tende a se igualar (figura 6.2.c) e as perdas de exergia de ambas as seções passam a apresentar valores próximos.

Quando a alimentação é colocada muito próxima do refervedor (figura 6.2.e), ao contrário do caso mostrado pela figura 6.2.a, a seção de *exaustão* é que fica com um número muito pequeno de estágios e as grandes forças motrizes nesta seção fazem com que o perfil de perdas de exergia mostre perdas de exergia grandes. Também ocorre um *pico* de perdas no estágio de alimentação pois existem forças motrizes geradas em conseqüência das diferenças de composição e temperatura entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio 18. Para este caso a seção de retificação possui muitos estágios e em conseqüência, alguns estágios acima da alimentação muito pouco trabalho de separação é feito e o perfil de perdas de exergia mostra perdas de exergia muito pequenas para estes estágios.



Figura 6.2 - Perfis de perdas exergéticas colunas de 26 estágios com diferentes estágios de alimentação. (a) estágio 6; (b) estágio 8, (c) estágio 13, (d) estágio 16, (e) estágio 18.

As perdas de exergia para cada seção, a exergia fornecida e a razão entre as médias das perdas de exergia para os casos da figura 6.2 são mostrados na tabela 6.2. Os números mostrados confirmam que a alimentação no estágio 13 é a que produz o perfil de perdas de exergia mais simétrico (perdas similares nas duas seções), com razão igual a 1,06. Conforme o estágio de alimentação é deslocado em direção ao refervedor a razão se torna cada vez menor, mostrando que as perdas da seção de *exaustão* estão cada vez mais concentradas em poucos estágios (a média das perdas aumenta para esta seção). Quando a alimentação é deslocada em direção ao condensador a razão aumenta pois as perdas da seção de *retificação* estão cada vez mais concentradas em poucos estágios (a média das perdas aumenta para esta seção). Entretanto, quando a alimentação é colocada no estágio 6 a razão volta a diminuir. Isto ocorre porque para este caso a seção de exaustão tem um número de estágios muito grande, apresentando perdas de exergia também grandes.

			$\Delta E x_{Perdic}$	_{da} (kJ/kmol)	Δ <i>Ex_{Perdida}</i> (kJ/kmol) média			
Est.			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de	
Alim.	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão
6	5447	3898	466	858	2591	155	136,0	1,14
8	3721	2072	531	340	1212	106	71,3	1,49
13	2913	1264	580	31	659	58,0	54,9	1,06
16	3117	1468	734	86,6	657	56,5	73,0	0,77
18	3564	1915	1022	222	679	68,2	97,1	0,70

Tabela 6.2 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para colunas com diferentes estágios de alimentação. Colunas de 26 estágios (0,5 / 0,5 n-butano / i-pentano)

Os valores mostrados na tabela 6.2 confirmam que, para o melhor estágio de alimentação (estágio 13) as seções de exaustão e retificação possuem perdas de exergia muito próximas. Para este caso o perfil possui a forma mais simétrica.

6.1.3 Estudo do perfil de perdas exergéticas para colunas com refervedores e condensadores intermediários.

Tanto uma mudança na condição térmica da alimentação quanto a presença de trocadores de calor intermediários podem alterar as vazões nas seções de exaustão e retificação da coluna. No capítulo anterior foi mostrado que a vaporização parcial da alimentação (alimentação 20% vaporizada) faz com que a coluna exija um fornecimento de exergia menor do sistema de utilidades. Apesar disto, se a condição térmica da alimentação não for alterada e um refervedor intermediário com carga térmica 7000 kJ/kmol for colocado no estágio 17, os ganhos em relação a eficiência termodinâmica são maiores. Os perfis de perdas de exergia para estes três casos são mostrados na figura 6.3.



Figura 6.3 - Perfis de perdas exergéticas para colunas de 26 estágios, alimentação no estágio 13. (a) alimentação líquido saturado; (b) alimentação 20% vaporizada; (c) alimentação líquido saturado e refervedor intermediário no estágio 17.

O método apresentado neste capítulo propõe que o perfil de perdas de exergia mais simétrico (áreas iguais nas seções de retificações e exaustão) determina a melhor combinação entre os parâmetros: Condição térmica da alimentação, estágio de alimentação, localização e carga térmica de trocador de calor intermediário. Em comparação à coluna inicial com alimentação líquido saturado (figura 6.3.a), a vaporização parcial da alimentação (figura 6.3.b) e o refervedor no estágio 17 (figura 6.3.c) aumentaram as vazões na seção de retificação, redirecionando as perdas de exergia para esta seção (tabela 6.3). Os perfis de perdas de exergia para estes dois casos mostram áreas mais próximas para as duas seções da coluna, representando dois recursos diferentes para a otimização da coluna.

 $\Delta Ex_{Perdida}$ (kJ/kmol)

Caso	$\Delta E x_{Util}$ (kJ/kmol)	Coluna	Seção de	Seção de	
			Retificação	Exaustão	
fig. 6.3.a	2933	1283	520	755	*********
fig. 6.3.b	2913	1264	580	659	
fig. 6.3.c	2888	1238	579	634	

Tabela 6.3 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para os trêscasos da figura 6.3. Colunas de 26 estágios (0,50/0,50 n-butano/i-pentano).

O estudo realizado no capítulo anterior mostrou que a presença de um refervedor no estágio 17 é mais vantajoso que a vaporização parcial da alimentação. Porém, esta conclusão é difícil de ser obtida pela simples comparação entre os formatos dos perfis 6.3.b e 6.3.c. Isto ocorre porque o perfil da figura 6.3.b corresponde a uma coluna onde as perdas se distribuem em 2 seções, uma seção acima e outra seção abaixo da alimentação. Já o perfil da figura 6.3.c corresponde a uma coluna como mostrado na figura 6.4, onde existem três seções discretas de perdas de exergia, acima da alimentação, entre a alimentação e o refervedor intermediário e entre o refervedor intermediário e o refervedor principal da coluna. Portanto, a simetria do perfil da figura 6.3.c tem que ser analisada com relação às suas três seções e a comparação deste com perfis de perdas relativos à duas seções é muito difícil.

A colocação de um refervedor intermediário no estágio 17 provoca um *pico* de perdas de exergia (figura 6.3.c). Este fato pode ser explicado com base na figura 6.4. A alimentação da coluna é líquido saturado. Isto faz com que existam vazões mais intensas na seção de exaustão da coluna de destilação. O refervedor intermediário, quando colocado no estágio 17, vaporiza parte da corrente líquida que desce a coluna, aumentando ainda mais as vazões nos estágios localizados entre o refervedor intermediário e a alimentação. Este fato pode ser observado pelo diagrama estágio-composição (figura 6.4). Este diagrama mostra um afastamento (e portanto grandes forças motrizes) entre a linha de operação e a linha de equilíbrio na região entre a alimentação e o refervedor intermediário. Devido às altas forças motrizes esta região está sujeita a grandes perdas de exergia.



Figura 6.4 - Três seções discretas de perdas de exergia: Acima da alimentação, entre a alimentação e o refervedor intermediário e entre o refervedor intermediário e o refervedor principal

O mesmo comportamento descrito acima é apresentado quando um condensador intermediário é colocado na coluna. Para o estudo de condensadores intermediários a alimentação com vapor saturado foi utilizada. Esta alimentação provoca vazões grandes na seção de retificação, provocando grandes perdas de exergia nesta seção e uma forma não simétrica do perfil de perdas de exergia (figura 6.5.a e tabela 6.4). No capítulo anterior foi apresentado que, a colocação de um condensador intermediário no estágio 10 com carga térmica 14000 kJ/kmol melhora a destribuição de perdas de exergia, levando a uma otimização da coluna. O perfil correspondente a este caso otimizado é mostrado na figura 6.5.b.



Figura 6.5 - Perfis de perdas exergéticas colunas de 26 estágios. (a) alimentação vapor saturado; (b) alimentação vapor saturado e condensador intermediário no estágio 10.

Caso	$\Delta E x_{Uni}$	Coluna	Seção de Retificação	Seção de	
				Exaustão	
fig. 6.5.a	3090	1441	1043	391	
fig. 6.5.b	2888	1239	709	492	

 $\Delta Ex_{Perdida}$ (kJ/kmol)

Tabela 6.4 -Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para os dois
casos da figura 5.5. Colunas de 26 estágios (0,50/0,50 n-butano/i-pentano).

Novamente, a utilização de um trocador de calor intermediário cria uma região de concentração de vazões, causando um *pico* de perdas de exergia nesta região e o conceito de simetria entre as seções de retificação e exaustão fica prejudicado. A alimentação vapor saturado promove um aumento das vazões na seção de retificação. O condensador intermediário, por sua vez, promove uma condensação de grande parte da corrente de vapor que sobe a coluna. Isto traz como conseqüência uma grande concentração de vazões líquido e vapor nos estágios entre a alimentação e o condensador intermediário (figura 6.6.a). O diagrama estágio-composição da figura 6.6.b mostra o afastamento entre a linha de

operação e a curva de equilíbrio para a região entre a alimentação e o condensador intermediário provocado pela presença do trocador de calor intermediário.



Figura 6.6 - Três seções discretas de perdas de exergia: Abaixo da alimentação; entre a alimentação e o condensador intermediário e entre o condensador intermediário e o condensador principal.

Estes resultados mostram que para o caso do sistema n-butano/i-pentano equimolar a otimização da condição térmica da alimentação e do estágio de alimentação podem ser feitas com base no conceito de simetria das áreas dos perfis de perdas de exergia.

Para o caso de refervedores e condensadores intermediários o conceito de distribuição uniforme das perdas de exergia continua sendo válido e consegue determinar posição e carga térmica ótima. A colocação de um trocador de calor intermediário faz com que três seções de perdas de exergia sejam criadas, dificultando a visualização da simetria do perfil para estes casos. Entretanto, a comparação numérica dos valores das perdas de exergia entre as seções de retificação e exaustão como o mostrado nas tabelas 6.3 e 6.4 confirma que os perfis 6.3.c e 6.5.b correspondem a melhor distribuição.

As dificuldades criadas pela existência de três seções de perdas de exergia podem ser contornadas se o trocador de calor intermediário for colocado exatamente no estágio de alimentação (Zemp, 1994),

como mostra a figura 6.7. Nestes casos, apesar da presença do trocador intermediário, não ocorre a formação de uma seção intermediária de perdas de exergia e as áreas do perfil nas seções de retificação e de exaustão da coluna podem ser comparadas com relação a sua simetria.

Mudando-se de posição o refervedor intermediário da coluna da figura 6.4 obtém-se a configuração mostrada na figura 6.7.a. Nesta nova configuração, a coluna apresenta um refervedor intermediário no estágio de alimentação, novamente redirecionando as perdas de exergia para a seção de retificação, agora porém, sem gerar uma terceira região de perdas de exergia e a simetria das áreas do perfil pode ser notada (figura 6.7.b). O *pico* de perdas de exergia mostrado pelo perfil no estágio de alimentação ocorre em função de um aumento de vazões internas da coluna neste estágio, o que é inevitável, devido à presença do trocador intermediário.



Figura 6.7 - Coluna com refervedor intermediário no estágio de alimentação e respectivo perfil de perdas de exergia. (a) refervedor intermediário; (b) perfil de perdas de exergia para refervedor intermediário com carga térmica 5000 kJ/kmol.

Para cada posição do trocador intermediário existe uma carga térmica ótima, com a mudança do refervedor intermediário do estágio 17 para o estágio 13 a carga térmica ótima muda de 7000 kJ/kmol para 5000 kJ/kmol. A figura 6.7.b mostra que a carga térmica ótima da nova configuração (refervedor no estágio 13) faz com que o perfil de perdas de exergia apresente um formato simétrico em relação as

suas duas seções. Isto quer dizer que quando a coluna apresentar duas seções de perdas de exergia o perfil mais simétrico identifica a faixa de valores na qual está a carga térmica ótimas para trocador de calor intermediário.

Uma comparação entre este último caso e a coluna original (sem o refervedor intermediário) é mostrada na tabela 6.5. Os valores tabelados mostram que a presença do refervedor intermediário no estágio de alimentação reduz a perda de exergia da coluna original e a exergia fornecida pelo sistema de utilidades. Novamente o perfil de perdas de exergia mais simétrico está associado a configuração da coluna que mais reduz as perdas de exergia (razão = 1,07).

			$\Delta E x_{Perdic}$	_{ia} (kJ/kmol)	$\Delta Ex_{Perdida}$ (kJ/kmol) média				
Caso	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Seção de Retificação	alimentação	Seção de Exaustão	Seção de retif.	Seção de exaust.	Razão	
Sem ref. Com ref.	2933 2930	1283 1282	520 624	15,5 28,7	755 635	47,3 56,8	62,9 52,9	0,75 1,07	

Tabela 6.5 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para colunas com alimentação líquido saturado sem refervedor intermediário e com refervedor intermediário no estágio de alimentação. Coluna de 26 estágios (0,50/0,50 n-butano/ipentano).

A utilização de um refervedor intermediário com carga 5000 kJ/kmol no estágio 13 (estágio de alimentação) não reduz a perda de exergia da coluna tanto quanto o refervedor intermediário com carga de 7000 kJ/kmol no estágio 17. Entretanto, a utilização do trocador no estágio de alimentação permite o estudo da simetria do perfil de perdas de exergia, identificando uma configuração da coluna que apresenta maior eficiência termodinâmica que a original.
No caso de um condensador intermediário colocado no estágio de alimentação uma situação similar ao que ocorre para o caso do refervedor intermediário é obtida (figura 6.8). Mudando-se a posição do condensador intermediário a carga térmica ótima é modificada. Existem somente duas regiões de perdas de exergia e o novo valor ótimo de carga térmica (15000 kJ/kmol) faz com que o perfil de perdas de exergia se torne mais simétrico (razão = 1,04, tabela 6.6).



Figura 6.8 - Coluna com condensador intermediário no estágio de alimentação e correspondente perfil de perdas de exergia. (a) condensador intermediário; (b) perfil de perdas de exergia para condensador intermediário com carga térmica 15000 kJ/kmol.

Para esta carga térmica a coluna consome menos exergia quando comparada com a coluna original (tabela 6.6). Novamente o perfil de perdas de exergia mais simétrico está associado à configuração da coluna que mais reduz as perdas de exergia. O *pico* de perdas de exergia que também aparece neste caso é conseqüência novamente de um aumento das vazões internas no estágio de alimentação causadas pela presença do condensador intermediário.

			ΔEx_{Perdic}	_{da} (kJ/kmol)					
			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de		
Caso	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão	
Sem	3090	1441	1043	16,4	391	94,8	32,5	2,92	
cond.									
Com	2972	1323	618	69,1	646	56,2	53,8	1,04	
Cond.									

Tabela 6.6 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para colunas com alimentação vapor saturado sem condensador intermediário e com condensador intermediário no estágio de alimentação. Coluna de 26 estágios (0,50/0,50 n-butano/i-pentano).

Pode-se concluir que o conceito de que a simetria do perfil de perdas de exergia está relacionado com a melhor distribuição das perdas de exergia também pode ser utilizado para a identificação dos beneficios da utilização de trocadores de calor intermediários na coluna. O formato mais simétrico do perfil de perdas de exergia indica valores próximos dos ótimos para as cargas térmicas dos trocadores de calor intermediários.

O estudo realizado no capítulo anterior para a coluna de 26 estágios com o sistema equimolar nbutano/i-pentano e alimentação líquido saturado identificou a carga térmica de 7000 kJ/kmol no estágio 17 como condições ótimas para o refervedor intermediário. Pelo perfil, a carga de 5000 kJ/kmol produziu o perfil mais simétrico. Para o condensador intermediário, 14000 kJ/kmol no estágio 10 são as condições ótimas para a mesma coluna porém com alimentação vapor saturado. Através da simetria do perfil foi possível identificar uma carga de 15000 kJ/kmol. Em ambos os casos a faixa de valores ótimos foi identificada.

No caso do sistema equimolar, a utilização de trocadores de calor intermediários no estágio de alimentação provocou o aparecimento de *picos* de perdas de exergia devido ao aumento das vazões

internas neste estágio. O estudo das mesmas cargas térmicas colocadas em outros estágios mostra que estes *picos* diminuem conforme o trocador de calor se aproxima do seu estágio ótimo. Porém, o deslocamento do trocador de calor intermediário para longe da posição da alimentação cria uma terceira região de perdas e se torna difícil tirar conclusões da simetria entre estas seções pela análise do formato do perfil.

6.2 Comentários e conclusões

Neste capítulo a utilização do perfil de perdas de exergia como *ferramenta* para a otimização de colunas mostrou que o conceito de simetria das perdas entre as seções de retificação e exaustão da coluna consegue direcionar a busca de quais as alterações mais eficientes para a coluna, identificando a condição térmica da alimentação e a posição da alimentação mais convenientes sob o ponto de vista de eficiência termodinâmica.

No estudo da utilização de refervedores e condensadores intermediários foi mostrado que o perfil de perdas de exergia também consegue identificar valores para cargas térmicas de refervedor e condensador intermediário muito próximos dos ótimos.

Para o sistema equimolar, a simples alteração da condição térmica da alimentação, por si só, já produz um perfil de perdas de exergia simétrico, levando ao caso otimizado. A utilização de trocadores de calor intermediários é mais uma alternativa de otimização para este caso, onde a comparação entre estes dois recursos mostrou que eles levam a resultados próximos com relação à eficiência termodinâmica e consumo de exergia.

No próximo capítulo o sistema não equimolar será estudado. Zemp (1994) mostrou que para certos sistemas não equimolares a simples alteração da condição térmica da alimentação ou do estágio de alimentação não leva a um perfil simétrico como ocorreu no caso equimolar. Será mostrado que, para estes casos, a utilização de trocadores de calor intermediários não é somente uma alternativa de otimização em comparação com a alteração da condição térmica mais sim, o único recurso que produz aumento da eficiência termodinâmica para alguns casos.

Capítulo 7 - Perfil de Perdas Exergéticas (sistema binário não equimolar)

No capítulo anterior a análise do perfil de perdas de exergia para o sistema equimolar mostrou as vantagens da sua utilização na otimização da condição térmica e do estágio de alimentação. Também foram mostradas as causas das limitações do uso do perfil no estudo da utilização de trocadores de calor intermediários.

Neste capítulo o mesmo tipo de estudo será realizado para sistemas não equimolares, mostrando que para estes sistemas, os perfis de perdas de exergia com perdas similares, nas seções de retificação e exaustão também estão associados a colunas com maior eficiência termodinâmica. Será mostrado através do uso do perfil de perdas de exergia que para certos sistemas não equimolares o subresfriamento ou superaquecimento da alimentação é vantajoso, do ponto de vista da termodinâmica. Este fato é inesperado e dificilmente previsível por outro tipo de análise.

Nos estudos realizados para o caso não equimolar será mostrada a importância que há na utilização de trocadores de calor intermediários para colunas com estes sistemas, sendo que, para alguns casos, esta é a alteração que mais aumenta a eficiência termodinâmica da coluna de destilação.

7.1 Sistema binário não equimolar.

O mesmo sistema (n-butano/i-pentano) será utilizado neste capítulo. Serão estudados os casos de fração molar de cada componente na alimentação 0,25/0,75 e o caso contrário (0,75/0,25). Serão estudados casos com diferentes condições térmicas e estágios de alimentação e com trocadores de calor intermediários para colunas com 26 estágios. Como feito no capítulo anterior, os resultados das análises da distribuição das perdas de exergia e do perfil de perdas de exergia serão comparados entre si. Na coluna com 26 estágios, posição da alimentação e condição térmica da alimentação não são duas variáveis independentes e o estudos destas duas variáveis tem que ser feito simultaneamente.

7.1.1 Sistema 0,25/0,75 e coluna de 26 estágios

A coluna de 26 estágios com alimentação não equimolar foi estudada para diferentes condições térmicas da alimentação e diferentes estágios de alimentação. A análise dos resultados mostrou que para

qualquer condição térmica, a alimentação no estágio 12 sempre faz com que a coluna exija menos do sistema de utilidades. Para este caso, a exergia fornecida pelo sistema de utilidades e o desvio padrão das perdas de exergia em função de diferentes condições térmicas da alimentação são mostradas na figura 7.1.



Figura 7.1 - Variação da exergia fornecida à coluna em função da condição térmica da alimentação. Alimentação no estágio 12 (0,25/0,75 n-butano/i-pentano).

As curvas do gráfico acima mostram que quanto mais vaporizada a alimentação mais exergia precisa ser fornecida à coluna para que a separação ocorra. Condensando-se a alimentação a exergia fornecida diminui e quando a alimentação é líquido saturado o valor de exergia fornecida é bem menor que para os casos de alimentação parcialmente vaporizada. Entretanto, um resfriamento adicional da alimentação faz com que a exergia fornecida diminua mais ainda e o valor mínimo ocorre inesperadamente para valores próximos a q = 1,11 (T=355K), o que corresponde à alimentação *subresfriada*. Subresfriando-se a alimentação mais ainda (temperaturas abaixo de 355K) perde-se os benefícios com relação à eficiência da coluna e a exergia fornecida volta a aumentar.

A curva do desvio padrão das perdas de exergia tem um comportamento muito semelhante ao da curva de exergia fornecida, mostrando que quando a distribuição das perdas de exergia é uniforme (pequeno desvio padrão) o consumo de exergia da coluna é baixo e quando a distribuição das perdas de exergia é menos uniforme (desvio padrão grande) o consumo de exergia da coluna é elevado. Novamente, o estudo da uniformidade da distribuição das perdas de exergia através do desvio padrão das mesmas determina a região em que se localiza a condição térmica ótima (valores próximos a q = 1,11, T=355K).

A conclusão de que alimentações subresfriadas diminuem a exergia consumida para a coluna com o sistema 0,25/0,75 também pode ser obtida através da análise do formato do perfil de perdas de exergia para os casos acima (figura 7.2).

O perfil da figura 7.2.a corresponde à alimentação líquido saturado. Esta alimentação faz com que as vazões internas de líquido e vapor da coluna sejam maiores na seção de exaustão. Apesar disto, ao contrário do caso equimolar, o perfil da perdas de exergia mostra perdas concentradas na seção de retificação, enquanto a seção de exaustão mostra perdas muito pequenas. Isto mostra que, para o sistema não equimolar 0,25/0,75, a alimentação líquido saturado promove uma distribuição de perdas de exergia muito desuniforme, o que certamente não é interessante, pois condições térmicas da alimentação que promovam um maior equilíbrio na distribuição das perdas de exergia farão com que a coluna consuma menos exergia para realizar a mesma separação.

O formato do perfil da figura 7.2.a mostra que para a obtenção de uma distribuição mais uniforme de perdas de exergia, as perdas tem que ser redirecionadas para a seção de exaustão. Um recurso possível é o subresfriamento da alimentação, que aumenta as vazões na seção de exaustão, promovendo uma redistribuição de perdas (figuras 7.2.b a 7.2.c).

As figuras 7.2.b a 7.2.c mostram perfis de perdas de exergia para diversas condições de subresfriamento da alimentação. Também são mostrados a temperatura e composição da alimentação e das correntes internas da coluna no estágio de alimentação. Quanto maior o grau de subresfriamento da alimentação, maior a diferença entre a temperatura da alimentação e a temperatura do estágio de alimentação. Isto cria no estágio de alimentação grandes forças motrizes de transferência de energia e grandes perdas de exergia. Isto faz com que um *pico* de perdas de exergia apareça nos estágio de alimentação. A diferença entre a composição da alimentação e a composição da corrente líquida do estágio de alimentação é muito pequena para todos os casos, logo, o *pico* de perdas de exergia mostrado nos perfis das figuras 7.2.c a 7.2.e é causados principalmente pelas baixas temperaturas da alimentação.





Figura 7.2 - Perfis de perdas de exergia: Diferentes condições térmicas da alimentação, líquido saturado (a), alimentações subresfriadas: (b)T = 360K, (c) T = 355K, (d) T = 345K, (e) T = 340K. Coluna de 26 estágios (0,25/0,75 n-butano/i-pentano).

O desequilíbrio da distribuição das perdas de exergia para estes casos é mostrado pelos valores da tabela 7.1. As perdas de exergia na seção de retificação são muito maiores que na seção de exaustão para todos os casos. Os consumos totais de exergia são elevados e a razão entre as perdas médias das duas seções tem valores muito distantes de 1,0.

Com o subresfriamento as perdas de exergia diminuem na seção retificação e aumentam na seção de exaustão. A exergia perdida pela coluna e a exergia total fornecida pelo sistema de utilidades diminuem e a razão entre as perdas médias diminui. O valor ótimo para o subresfriamento determinado pelo

gráfico da figura 7.1 está em torno de q = 1,11 (T=355K). Entretanto, para este caso a razão entre as médias das perdas de cada seção é igual a 4,16, o que ainda está muito distante da razão ótima (R = 1,0).

			ΔEx_{Perdic}	_{ia} (kJ/kmol)				
			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de	
q	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão
1,00	3302	1892	1461	36,2	402	146	30,9	4,72
1,07	3270	1861	1407	46,3	414	141	31,8	4,42
1,11	3263	1854	1367	66,8	427	137	32,8	4,16
1,21	3284	1875	1297	137	447	130	34,4	3,77
1,25	3313	1903	1263	190	457	126	35,1	3,59

Tabela 7.1 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes condições térmicas da alimentação. Colunas de 26 estágios (0,25/0,75 nbutano/i-pentano).

A análise da razão entre as médias das perdas de cada seção (tabela 7.1 acima) mostra que para que as perdas de exergia da seção de retificação e exaustão se aproximem, a temperatura da alimentação tem que ser reduzida ainda mais. Entretanto, para temperaturas inferiores a T=340K (q = 1,21) as grandes perdas de exergia presentes no estágio de alimentação fazem com que a exergia total fornecida à coluna aumente muito, tornando este recurso desvantajoso.

Se as vazões internas da coluna puderem ser aumentadas na seção de exaustão sem gerar perdas de exergia adicionais no estágio de alimentação, o perfil apresentará forma simétrica, com perdas de exergia próximas para as seções de exaustão e retificação, resultando em um consumo de exergia menor do que o que ocorre para q = 1,21.

Foi proposto por Zemp (1994) que este problema pode ser solucionado com a utilização de um condensador intermediário colocado próximo ao estágio de alimentação. Esta análise será feita a seguir

7.1.1.1 Estudo do condensador intermediário para e coluna de 26 estágios com sistema 0.25/0.75.

O estudo dos perfis de perdas de exergia da figura 7.2 mostrou que o subresfriamento da alimentação, por si só, não consegue redirecionar as perdas de exergia para a seção de exaustão sem causar "choques" de temperatura entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio de alimentação. Portanto, para o sistema não-equimolar em estudo, o subresfriamento da alimentação é incapaz de levar a coluna ao consumo mínimo de exergia.

No capítulo anterior foi mostrado que a utilização de um condensador intermediário promove um aumento das vazões internas da coluna na seção de exaustão. Se o condensador for colocado próximo ao estágio de alimentação, continuam existindo somente duas seções de perdas de exergia (acima e abaixo da alimentação), o que permite que a simetria do perfil seja estudada. Uma comparação entre o subresfriamento da alimentação e a utilização de um condensador intermediário no estágio de alimentação é mostrado na figura 7.3 (Zemp, 1994).



Figura 7.3 - Comparação entre o subresfriamento da alimentação e a utilização de um condensador intermediário no estágio de alimentação.

Tanto o subresfriamento da alimentação (figura 7.3.a) quanto a utilização de um condensador intermediário (figura 7.3.b) fazem com que grande parte do vapor que vem da seção de exaustão seja condensado, aumentando as vazões da seção de exaustão. O subresfriamento porém, faz com que exista uma grande diferença de temperatura entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio

de alimentação, causando perdas de exergia. Já para o caso do condensador intermediário, as perdas que podem ocorrer no estágio de alimentação são devidas unicamente ao aumento de vazões neste estágio, que são muito menores que as perdas causadas pela alimentação subresfriada.

O caso estudado por Zemp (1994) corresponde ao mesmo sistema não equimolar analisado neste capítulo, porém com alimentação no estágio 13. Para este caso, as curvas de exergia fornecida pelo sistema de utilidades e de desvio padrão das perdas de exergia são mostradas na figura 7.4. As duas curvas apresentam comportamentos muito semelhantes, mostrando que quando a distribuição das perdas de exergia é mais uniforme (menor desvio padrão) a coluna exige menos do sistema de utilidades. As curvas mostram que a melhor faixa de valores para a carga térmica do condensador intermediário está em torno de 22000 kJ/kmol, o que mostra que realmente existe uma grande vantagem em utilizar-se um condensador intermediário na posição da alimentação.

Sem o condensador intermediário, a mesma coluna com alimentação líquido saturado exige do sistema de utilidades 3302 kJ/kmol (primeira linha tracejada na figura 7.4). Com o subresfriamento da alimentação existe um benefício que faz com que a coluna consuma 3263 kJ/kmol (segunda linha tracejada na figura 7.4). Entretanto, com a utilização de um condensador intermediário no estágio de alimentação com carga térmica em torno de 22000 kJ/kmol, o consumo cai para 2950 kJ/kmol.



Figura 7.4 - Distribuição das perdas de exergia em função da carga do condensador intermediário do estágio 13 (0,25/0,75 n-butano/i-pentano).

Este beneficio também pode ser verificado através do perfil de perdas de exergia. Algumas das configurações estudadas acima são mostradas na figura 7.5. Com uma carga térmica de 10000 kJ/kmol para o condensador intermediário, as vazões da seção de exaustão aumentam, redirecionando as perdas de exergia para esta seção. A distribuição de perdas de exergia se torna mais uniforme, deixando o perfil mais simétrico.

Continuando-se o aumento da carga térmica do condensador intermediário a distribuição melhora ainda mais, até que sejam atingidas cargas próximas a 22000 kJ/kmol, onde o perfil de perdas de exergia tem um formato bem semelhante nas duas seções. Para cargas maiores que 22000 kJ/kmol o perfil atinge uma forma mais simétrica ainda, porém o consumo de exergia aumenta.

Os resultados obtidos pelo estudo da uniformidade da distribuição das perdas de exergia (figura 7.4) são confirmados pelos perfis de perdas de exergia mostrados abaixo. A figura 7.4 mostra que o ponto que corresponde à distribuição mais uniforme das perdas de exergia está *muito próximo* ao ponto de menor consumo de exergia (cargas próximas a 22000 kJ/kmol). Os perfis de perdas de exergia abaixo mostram para cargas próximas a 22000 kJ/kmol o perfil tem um formato muito próximo da simetria entre as duas seções. Portanto, tanto o estudo da uniformidade da distribuição das perdas de exergia quanto da simetria do perfil de perdas de exergia, fornecem uma boa noção da faixa de valores onde está o valor ótimo para a carga térmica do condensador intermediário.





Q_{cond.int} = 16000 kJ/kmol

Figura 7.5 continua...



Figura 7.5 - Perfis de perdas de exergia para colunas com diferentes cargas térmicas do condensador intermediário. Colunas de 26 estágios (sistema 0,25/0,75 n-butano/i-pentano)

7.1.1.2 Discussão dos resultados obtidos para o sistema 0.25/0.75 com condensador intermediário.

Os estudos realizados por Zemp (1994) através dos perfis de perdas de exergia para o caso não equimolar (figura 7.5) mostraram uma grande vantagem na utilização de um condensador intermediário sobre o subresfriamento da alimentação. Com o subresfriamento da alimentação o consumo de exergia da coluna diminui muito pouco, de 3302 kJ/kmol para 3263 kJ/kmol. Entretanto, com a utilização de um condensador intermediário o consumo se reduz a 2950 kJ/kmol.

Estudos comparativos realizados neste trabalho mostraram que tanto a análise da *uniformidade da distribuição das perdas de exergia* quanto do *perfil de perdas de exergia* permitem a determinação de valores *próximos* dos ótimos. A análise dos mesmos casos pelos dois métodos leva a resultados muito próximos. No primeiro método a configuração ótima da coluna é determinada pela faixa de menor desvio padrão; na segunda, a configuração ótima da coluna é determinada por perfis de perdas de exergia com formato simétrico.

Os estudos realizados por Zemp (1994) também não levaram em conta a melhor localização da alimentação ou se existe uma mudança desta posição ótima, quando coloca-se um condensador intermediário na coluna. Estas questões foram analisadas na presente tese. O estágio ótimo de

alimentação foi estudado no item 7.1.1 e determinado como sendo o estágio 12. Foi verificado também que a utilização de um condensador intermediário na coluna, para o sistema em estudo, não altera o estágio ótimo de alimentação. Portanto, com a alimentação no estágio 12, foram estudadas colunas com um condensador intermediário em diferentes estágios e com diferentes cargas térmicas (figura 7.6.a). A exergia fornecida pelo sistema de utilidades para colunas com condensador intermediário nos estágios 7, 9, 11, 13 e 15 é mostrada no gráfico da figura 7.6.a. Em cada caso a carga térmica do condensador intermediário foi variada de 2000 kJ/kmol a 30000 kJ/kmol.

Os resultados obtidos mostram que a melhor localização do condensador intermediário *não* é exatamente no estágio de alimentação, mas um pouco acima deste. O melhor resultado obtido foi para o condensador no estágio 11 com carga térmica próxima de 20000 kJ/kmol. Este caso é mostrado em letalhes na figura 7.6.b juntamente com o desvio padrão das perdas de exergia.



Figura 7.6 - Colunas com condensador intermediário em diferentes estágios: a) Condensador intermediário nos estágios 7, 9, 11, 13 e 15, cargas térmicas alteradas de 2000 kJ/kmol a 30000 kJ/kmol; b) Coluna com condensador intermediário no estágio 11 e diferentes cargas térmicas.

Novamente a semelhança entre as curvas de exergia fornecida pelo sistema de utilidades e do desvio padrão das perdas de exergia mostra que quando a distribuição das perdas de exergia é mais uniforme (menor desvio padrão), menos a coluna exige do sistema de utilidades. Do mesmo modo que na figura

coluna com alimentação líquido saturado sem condensador intermediário (3302 kJ/kmol) e para a coluna com alimentação subresfriada (q = 1,11, 3263 kJ/kmol). A terceira linha tracejada corresponde ao caso mostrado pela figura 7.4, com alimentação e condensador intermediário no estágio 13, onde o consumo de exergia é de 2953 kJ/kmol. Com a utilização da alimentação no estágio 12 e condensador intermediário no estágio 11 o consumo de exergia passa a ser 2922 kJ/kmol. Obtém-se uma pequena economia de exergia em relação à configuração proposta por Zemp (alimentação e condensador no estágio 13).

Estes resultados mostram que a utilização de um trocador intermediário no estágio de alimentação não é, a rigor, a melhor configuração para o sistema em estudo. As conclusões obtidas por Zemp foram baseadas na análise de um conjunto restrito de casos e, por esta razão, indicavam que o trocador deveria ser utilizado no estágio de alimentação.

Os perfis de perdas de exergia para os casos estudados acima foram obtidos. Alguns deles são mostrados na figura 7.7. O perfil de perdas de exergia da figura 7.7.a corresponde ao caso de estudo inicial (alimentação líquido saturado) porém já com a posição da alimentação otimizada (no estágio 12).

O perfil da figura 7.7.c (alimentação e condensador intermediário no estágio 13) mostra que a utilização de condensador intermediário redireciona as perdas de exergia para a seção de retificação, deixando o perfil de perdas de exergia mais simétrico. O consumo de exergia é inferior aos casos mostrados em 7.7.a e 7.7.b. O posicionamento da alimentação no estágio 12 e condensador intermediário no estágio 11 proporciona maiores vantagens que no caso mostrado em 7.7.c, porém como o condensador intermediário não se localiza mais no estágio de alimentação, existe a "tendência" de que uma terceira seção de perdas seja criada (entre o condensador intermediário e a alimentação), fazendo com que existam grandes vazões no estágio de alimentação e o perfil de perdas de exergia mostra um *pico* no estágio de alimentação. Este fato prejudica muito o estudo da simetria do perfil e o único fato que pode ser claramente observado à partir do perfil 7.7.d é que as perdas de exergia foram redirecionadas para a seção de exaustão.



Figura 7.7 - Comparação entre colunas com alimentação subresfriada e com condensador intermediário; a) Alimentação líquido saturado; b) Alimentação subresfriada a 355K; c) alimentação líquido saturado e condensador intermediário no estágio 13; d) alimentação líquido saturado no estágio 12 e condensador intermediário no estágio 11.

7.1.2 Sistema 0,75/0,25 e coluna de 26 estágios

Este sistema apresenta composição inversa ao caso anterior. Foram estudados casos para a determinação da melhor condição térmica e estágio de alimentação e melhor localização e carga de trocador de calor intermediário.

Os resultados obtidos no estudo da posição e condição térmica da alimentação mostraram que para qualquer condição térmica, a alimentação no estágio 14 sempre faz com que a coluna exija menos do sistema de utilidades. Para este caso, a variação a exergia fornecida pelo sistema de utilidades e o desvio padrão das perdas de exergia em função de diferentes condições térmicas da alimentação são mostradas na figura 7.8.



Figura 7.8 - Variação da exergia fornecida à coluna em função de diferentes condições térmicas da alimentação.

As curvas de exergia fornecida pelas utilidades e de desvio padrão das perdas de exergia apresentam comportamentos muito semelhantes. Para alimentação líquido saturado a coluna requer muita exergia para realizar a separação. Vaporizando-se parte da alimentação a exergia fornecida diminui e o mínimo valor de exergia fornecida ocorre para condições térmicas próximas a q = -0,04 (T=360K), o que corresponde a alimentação *superaquecida*. Também para o caso não equimolar 0,75/0,25 a região de naior uniformidade das perdas de exergia (região de menor desvio padrão na figura 7.8) determina dentifica valores muito próximos ao ótimo para a condição térmica da alimentação.

A conclusão de que alimentações superaquecidas podem diminuem a exergia consumida pela coluna om o sistema 0,75/0,25 também pode ser obtida através da análise do formato do perfil de perdas de xergia para os casos acima (figura 7.9). Com a alimentação líquido saturado, o perfil mostra que as perdas de exergia estão concentradas na seção de exaustão da coluna (figura 7.9.a). A vaporização e uperaquecimento da alimentação aumenta as vazões na seção de retificação, deslocando as perdas de xergia para esta seção (figuras 7.9.b a 7.9.e) e deixando o perfil mais simétrico. A coluna consome nenos exergia quando a temperatura da alimentação está em torno de 360K (q = -0,04). A partir desta emperatura, o aumento da temperatura da alimentação produz um *pico* de perdas de exergia no estágio e alimentação, aumentando o consumo de exergia da coluna e tornando o superaquecimento um ecurso inútil com relação ao aumento da eficiência termodinâmica da coluna.

composição e temperatura para a alimentação e para as correntes internas da coluna no estágio 14

diferença entre a composição da alimentação e das correntes do estágio 14, mostrando que o *pico* de perdas de exergia mostrado nos perfis das figuras 7.9.c a 7.9.e são devidos principalmente a grande diferença de temperatura entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio de alimentação.

O desequilíbrio da distribuição das perdas de exergia para estes casos é mostrado pelos valores da tabela 7.2. As perdas de exergia na seção de exaustão são muito maiores que na seção de retificação para todos os casos. Os consumos totais de exergia são elevados e a razão entre as perdas médias das duas seções tem valores muito distantes de 1,0.

Com o superaquecimento as perdas de exergia diminuem na seção exaustão e aumentam na seção de retificação. A exergia perdida pela coluna e a exergia total fornecida pelo sistema de utilidades diminuem e a razão entre as perdas médias aumenta. O valor ótimo para o superaquecimento determinado pelo gráfico da figura 7.8 está em torno de q = -0,04 (T=360K). Entretanto, para este caso a razão entre as médias de cada seção é igual a 0,52, o que ainda está distante da razão ótima (R = 1,0).



Figura 7.9 - Perfis de perdas de exergia: Diferentes condições térmicas da alimentação: a) alimentação 50% vaporizada; b) alimentação vapor saturado; alimentações superaquecidas: c)T = 360K, (d) T = 370K, (e) T = 390K (0,75/0,25 n-butano/i-pentano).

			ΔEx_{Perdic}	_{ta} (kJ/kmol)				
		Seção de			Seção de	Seção de	Seção de	
q	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão
0,50	2224	1047	191	7,64	858	17,4	78,0	0,22
0,00	2614	869	302	3,77	573	25,1	52,1	0,48
-0,04	2043	866	314	9,02	556	26,1	50,5	0,52
-0,11	2062	886	332	42,4	520	27,7	47,3	0,59
-0,25	2196	1019	376	191	462	31,4	42,0	0,75

Tabela 7.2 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes condições térmicas da alimentação. Colunas de 26 estágios (0,75/0,25 nbutano/i-pentano).

A análise da razão entre as médias das perdas de cada seção (tabela acima) mostra que para que as perdas de exergia da seção de retificação e exaustão se aproximem, a temperatura da alimentação tem que ser aumentada ainda mais. Entretanto, para temperaturas superiores a T=360K (q = -0,04) as grandes perdas de exergia presentes no estágio de alimentação fazem com que a exergia total fornecida à coluna aumente muito, tornando este recurso desvantajoso.

Se as vazões internas da coluna puderem ser aumentadas na seção de retificação sem gerar perdas de exergia adicionais no estágio de alimentação, o perfil apresentará forma simétrica, com perdas de exergia próximas para as seções de exaustão e retificação, resultando em um consumo de exergia menor do que o que ocorre para q = -0,04.

Quando o sistema 0,25/0,75 foi estudado a utilização de um condensador intermediário foi comparada ao subresfriamento da alimentação. Para o sistema 0,75/0,25 um recurso para o aumento das vazões da seção de retificação é a utilização de um *refervedor intermediário*. As vantagens da utilização deste recurso e a comparação com o subresfriamento da alimentação serão estudados a seguir.

7.1.3 Estudo do refervedor intermediário para colunas com 26 estágios com sistema 0,75/0,25.

No caso da utilização de um refervedor intermediário duas configurações diferentes foram estudadas e os benefícios obtidos foram comparados. A primeira delas é mostrada na figura 7.10.a. Neste caso a alimentação é líquido saturado e o refervedor intermediário fica encarregado de promover a vaporização tanto da alimentação quanto de parte da corrente líquida interna da coluna, promovendo o aumento desejado de vazões na seção de retificação.

A segunda alternativa é mostrada em 7.10.b, onde a alimentação sofre um pré-aquecimento até a condição de vapor saturado, ficando o refervedor intermediário unicamente encarregado da vaporização de parte da corrente de líquido interna da coluna. Neste caso o pré-aquecimento da alimentação não causa *picos* de exergia pois na condição de vapor saturado, a temperatura da alimentação ainda é bem próxima da temperatura do estágio de alimentação.

Para estas duas configurações o sistema foi estudado com refervedor intermediário em diferentes estágios e com diferentes cargas térmicas.



Figura 7.10 - Diferentes configurações na utilização do refervedor intermediário.

Os resultados obtidos para os dois sistemas são mostrados na figura 7.11. O conjunto de curvas da figura 7.11.a mostra que, para alimentação líquido saturado, se o refervedor intermediário for colocado

no estágio 17 o consumo de exergia é menor, independentemente da carga térmica utilizada. Para este caso, cargas próximas a 18000 kJ/kmol produzem o menor consumo de exergia possível.

Para o conjunto de curvas da figura 7.11.b, a alimentação vapor saturado foi usada. Neste caso o melhor estágio para o refervedor intermediário é o 18, com carga térmica de 8000 kJ/kmol.

As melhores distribuições de perdas de exergia para a coluna com alimentação líquido saturado e para a coluna com alimentação vapor saturado são mostradas no mesmo gráfico na figura 7.11.c. A comparação das duas curvas mostra que para valores de carga térmica abaixo de 16000 kJ/kmol o préaquecimento da alimentação juntamente com o uso de um refervedor intermediário é mais interessante, ao ponto que para valores de cargas térmicas acima de 16000 kJ/kmol o uso somente de um refervedor intermediário, mantendo-se a alimentação líquido saturado é mais indicado.

Este comportamento pode ser explicado com base nos gráficos mostrados na própria figura 7.11.c e na figura 7.11.d. Para a coluna com alimentação líquido saturado o melhor resultado ocorre para refervedor intermediário no estágio 17 com carga térmica 18000 kJ/kmol. Existe uma configuração de vazões internas associada a este caso (figura 7.11.d). Para cargas térmicas *menores* que 18000 kJ/kmol as vazões da seção de exaustão diminuem, a coluna não apresenta mais a configuração ótima de vazões internas e o consumo de exergia da coluna aumenta. É nesta mesma região (cargas térmicas menores que 18000 kJ/kmol) que ocorre a melhor configuração de vazões internas para a coluna com alimentação vapor saturado (carga térmica 8000 kJ/kmol). Esta carga térmica ótima é mostrada na figura 7.11.c e as vazões internas correspondentes a este caso na figura 7.11.d. Portanto, para cargas térmicas menores que 16000 kJ/kmol a coluna economiza mais exergia se a alimentação for vapor saturado.

Fato contrário ocorre para valores de cargas térmicas maiores que 16000 kJ/kmol. Para esta faixa de valores a coluna com alimentação líquido saturado é que apresenta uma configuração de vazões ótima e consome menos exergia. Quando esta faixa de carga térmica de refervedor intermediário é utilizada na coluna com alimentação vapor saturado as vazões ficam muito grandes na seção de retificação e a coluna apresenta consumo de exergia alto.



Figura 7.11 - Variação da exergia fornecida para colunas com refervedor intermediário: a) Alimentação líquido saturado e refervedor intermediário com carga térmica variável nos estágios 13, 15, 17, 19 e 21; b) Alimentação vapor saturado e refervedor intermediário com carga térmica variável nos estágios 14, 16, 18, 20 e 22; c) Coluna com alimentação líquido saturado e refervedor intermediário no estágio 17, coluna com alimentação vapor saturado e refervedor intermediário no estágio 18; d) Vazões internas da corrente líquida nas colunas com alimentação líquido saturado e vapor saturado com refervedor intermediário (sistema 0,75/0,25 n-butano/i-pentano)

Estes resultados mostram que a análise da uniformidade da distribuição das perdas de exergia consegue identificar não só as vantagens da utilização de trocadores de calor intermediários, mas também as vantagens de diferentes configurações com os trocadores intermediários.

Os perfis de perdas de exergia para as duas configurações estudadas são mostrados na figura 7.12 juntamente com o perfil para o caso inicial (líquido saturado) e o perfil para alimentação superaquecida a 360K.



Figura 7.12 - Perfis de perdas de exergia: a) Alimentação vapor saturado; b) Alimentação superaquecida a 360K; c) Alimentação líquido saturado e refervedor intermediário no estágio 17 com carga térmica 18000 kJ/kmol ; d) Alimentação vapor saturado e refervedor intermediário no estágio 18 com carga térmica 8000 kJ/kmol.

A análise dos perfis obtidos, tanto para o caso de alimentação líquido saturado, quanto para o casos de alimentação vapor saturado somente permite que seja visualizado claramente que, com o uso do

refervedor intermediário, as perdas de exergia são redirecionadas para a seção de retificação e grandes perdas se concentram na região formada entre o refervedor intermediário e a alimentação. Com a terceira região de perdas formada o estudo da simetria do perfil fica prejudicada.

7.2 Comentários e conclusões

Neste capítulo o estudo das perdas de exergia em colunas com os sistemas não equimolares 0,25/0,75 e 0,75/0,25 mostrou que para estes casos o subresfriamento ou superaquecimento da alimentação é vantajoso sob o ponto de vista da termodinâmica. Este fato foi observado pelo estuda da uniformidade da distribuição das perdas de exergia e depois confirmado pela análise do formato de diferentes perfis de perdas de exergia. O estudo do perfil de perdas de exergia para estes casos também mostrou que a alteração da condição térmica da alimentação não consegue reduzir de forma significativa o consumo de exergia da coluna, tornando o perfil simétrico pois o subresfriamento ou superaquecimento da alimentação provocam *picos* de perdas de exergia no estágio de alimentação.

As soluções utilizadas para conseguir com que as perdas de exergia fossem redirecionadas para as seções de retificação ou exaustão sem causar picos de perdas de exergia em virtude de grandes diferenças de temperatura no estágio de alimentação foi a utilização de trocadores de calor intermediários.

No estudo de diferentes configurações através do perfil de perdas de exergia foi verificado que a proposta feita por Zemp (da utilização de um trocador no estágio de alimentação) não corresponde à configuração ótima. Numa coluna com um pequeno número de estágios os parâmetros *posição e condição térmica da alimentação* não são fatores independentes, devendo ser estudados ao mesmo tempo. O mesmo ocorre com a posição e carga do trocador intermediário. Isto mostra que nem sempre a posição ótima de um trocador de calor intermediário nem sempre está localizada no estágio de alimentação.

O estudo das perdas de exergia em colunas com trocadores de calor intermediários mostrou que este é um recurso necessário quando a simples alteração da condição térmica não consegue gerar o perfil mais simétrico. O estudo da distribuição das perdas de exergia neste capítulo também se mostrou capaz de determinar as faixas de cargas térmicas ótimas para a utilização de trocadores intermediários. No próximo capítulo a análise exergética será estendida para um sistema ternário. Para este caso a coluna otimizada será obtida somente pelo perfil de perdas de exergia.

Capítulo 8 - Perfil de Perdas de Exergia para Sistemas Ternários

Até este ponto um sistema binário equimolar e dois sistemas binários não-equimolares foram estudados através da análise exergética. Os objetivos foram: Otimizar a condição térmica da alimentação, a posição de alimentação e posição e carga térmica para a utilização de trocadores de calor intermediários para cada caso. Isto foi feito através de duas maneiras: Utilizando-se o estudo da uniformidade da distribuição das perdas de exergia (sabendo-se que o menor desvio padrão das perdas de exergia indica o caso otimizado ou valores bem próximos a ele) e da análise do formato do perfil de perdas de exergia (sabendo-se que o perfil de perdas de exergia mais simétrico também identifica o caso otimizado ou um caso bem próximo), sendo que o primeiro método permite que se faça uma análise de diferentes configurações de colunas de destilação e o último direciona o tipo de modificação que deve ser feita na configuração da coluna para obter-se o aumento de eficiência termodinâmica, permitindo portanto a síntese de uma coluna otimizada.

O objetivo deste ponto em diante é avaliar a aplicação das observações feitas até agora na otimização de colunas mais complexas, no caso deste capítulo, colunas com sistemas ternários. O sistema ternário escolhido não será estudado de forma extensiva como foi feito para o binário, com estudo da uniformidade da distribuição das perdas de exergia e comparação com o perfil de perdas de exergia. Para estes sistemas, o estudo será limitado à análise da simetria do perfil e da quantidade de exergia que a coluna requer do sistema de utilidades para cada caso.

8.1 Sistema n-pentano/benzeno/tolueno

Para este sistema serão estudadas as seguintes separações: Separação 1/23, que se refere à separação do componente mais volátil (componente 1) dos outros dois (o componente mais volátil é obtido como produto de topo, com uma recuperação de 98%); e a separação 12/3, que se refere à separação do componente menos volátil (componente 3) dos outros dois (o componente menos volátil é obtido como produto de fundo, com uma recuperação de 98%). Será tomado como base para o estudo o caso de alimentação líquido saturado.

8.1.1 Separação 1/23

A tabela 8.1 mostra o primeiro sistema ternário escolhido e a dificuldade relacionada com cada separação através das volatilidades relativas do n-pentano e do tolueno. Cada uma em relação ao benzeno. Tanto a separação do n-pentano do binário benzeno/tolueno (separação 1/23) quanto a separação do tolueno do binário n-pentano/benzeno (separação 12/3) são consideradas fáceis pois as volatilidades relativas são altas (2,703 e 2,525). O algoritmo do programa utilizado para a simulação da coluna é baseado no método de Naphtali-Sandholm (Fredenslund et al, 1977) e as propriedades físicas dos componentes foram calculadas pela equação de estado de Peng-Robinson.

1º Sistema	vazão(kmol/h)	Tebulição(K)	Separação	$\alpha_{i,j}$	Dificuldade de separação	
1- n-pentano	0,3	309,2	1/23	2,703	fácil	
2- Benzeno	0,3	353,2				
3- Tolueno	0,4	383,8	12/3	2,525	fácil	

 Tabela 8.1 Sistema ternário n-pentano/Benzeno/tolueno, vazões de alimentação e tipo de separação estudada.

O estudo da melhor condição térmica da alimentação foi feito através do perfil de perdas de exergia para o sistema n-pentano/benzeno/tolueno numa coluna operando com refluxo 10% acima do mínimo, o que corresponde a uma coluna de 20 estágios. Para a separação 1/23 a vazão de destilado é de 0,3 kgmol/h (mesmo valor da vazão do componente mais volátil na alimentação). Os resultados são mostrados na figura 8.1.

O perfil de perdas de exergia para alimentação líquido saturado é mostrado na figura 8.1.a. Esta alimentação promove uma configuração de vazões internas mais intensas na seção de exaustão da coluna, fazendo com que o perfil mostre maiores perdas de exergia nesta seção. Este perfil mostra que, para que a eficiência termodinâmica da coluna aumente, as perdas de exergia tem que ser redirecionadas para as seção de retificação. A vaporização da alimentação aumenta as vazões na seção de retificação produzindo o efeito desejado. O formato mais simétrico é obtido para condições térmicas da alimentação próximas a q = 0.9 (alimentação 10% vaporizada, figura 8.1.b).

Vaporizando-se mais ainda a alimentação (figuras 8.1.c e 8.1.d), as vazões se tornam muito intensas na seção de retificação, aumentando o consumo de exergia da coluna e fazendo com que o perfil perca a simetria.

A exergia consumida pela coluna para cada condição térmica estudada é mostrada na tabela 8.2. Os valores tabelados comprovam que para o perfil mais simétrico obtido (valores próximos a q = 0,9), as perdas de exergia nas seções de retificação e exaustão possuem valores próximos (a razão entre as médias das perdas resulta em 1,11). Para este caso o consumo de exergia é menor do que para os outros casos.

			ΔEx_{Perdic}	_{ia} (kJ/kmol)					
			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de		
q	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão	
1,00	2718	888	347	52,1	501	43,4	55,7	0,78	
0,90	2706	876	344	150	397	49,1	44,1	1,11	
0,50	3175	1345	957	257	140	137	15,5	8,84	
0,00	4712	2782	2388	357	56,6	299	6,3	47,46	

Tabela 8.2 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes condições térmicas da alimentação. Colunas de 20 estágios (0,3/0,3/0,4 n-pentano/benzeno/tolueno).



Figura 8.1 - Perfis de perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação (0,3/0,3/0,4 n-pentano/benzeno/tolueno).

Para o sistema ternário estudado, dois fatores fazem com que os perfis de perdas de exergia nunca assumam formatos tão simétricos como os apresentados no estudo de diferentes condições térmicas para o sistema binário. Estes fatores são mostrados esquematicamente na figura 8.2.

O tipo de perfil de perdas de exergia que é esperado para a melhor condição térmica da alimentação é representado na figura 8.2.a, na qual a linha tracejada representa o estágio de alimentação. Quando o sistema binário equimolar foi estudado (item 6.1.1), um perfil de perdas de exergia com um formato

similar ao mostrado pela figura 8.2.a foi obtido para a melhor condição térmica da alimentação. A obtenção deste tipo de perfil ocorre porque, em sistemas binários, as frações molares dos dois componentes variam de maneira monotônica (figura 8.3). O diagrama mostrado na figura 8.3 corresponde a uma coluna de 40 estágios na qual ocorre a separação do sistema binário n-butano/i-pentano. A composição da corrente líquida da coluna é mostrada para cada estágio. O diagrama mostra que do estágio 1 (condensador) ao 40 (refervedor) a fração molar do n-butano aumenta e a do i-pentano diminui. Não há regiões na coluna onde este comportamento se inverta, portanto as curvas apresentam comportamentos monotônicos.



Figura 8.2 - Fatores que prejudicam a simetria do perfil de perdas de exergia em sistemas ternários:
 Figuras a), b) e c). Perfil de perdas de exergia para alimentação 10% vaporizada (sistema 0,3/0,3/0,4 n-pentano/benzeno/tolueno): Figura d)

Em sistemas ternários (sistema a/b/c por exemplo), é comum existirem seções da coluna onde o componente intermediário (componente b) muda de comportamento, ou seja, se a sua fração molar está aumentando, esta passa a diminuir ou vice versa. Esta mudança de comportamento apresentada pelo componente intermediário é chamada de "re-mistura".

Este tipo de comportamento faz com que exista uma *diminuição* de forças motrizes e de perdas de exergia nos estágios onde a re-mistura ocorre. Este fato é ilustrado em duas regiões no perfil da figura 8.2.b.

Outro fator que modifica o formato do perfil prejudicando o estudo da sua simetria para sistemas ternários é que a composição da alimentação raramente é a mesma do estágio de alimentação. Isto faz com que as perdas de exergia concentradas na região da alimentação sejam grandes. As grandes perdas da alimentação, juntamente com as duas regiões de re-mistura do componente intermediário são mostradas esquematicamente no perfil da figura 8.2.c.

Em conseqüência destes dois fatores o perfil de perdas de exergia obtido para a melhor condição térmica da alimentação para o sistema ternário (q = 0,9) apresenta o formato mostrado na figura 8.2.d. Este perfil mostra as grandes perdas de exergia na alimentação e as duas regiões de re-mistura do Benzeno.



Figura 8.3 - Composição da corrente líquida em cada estágio. Coluna com 26 estágios (sistema 0,5/0,5 n-butano/i-pentano)

A existência das regiões de re-mistura do componente intermediário e das elevadas perdas de exergia na alimentação para o sistema ternário pode ser provada pelos perfis mostrados na figura 8.4. As figuras 8.4.a, 8.4.c e 8.4.e mostram os perfis de perdas de exergia para o sistema n-pentano/benzeno/tolueno para colunas com 20, 40 e 100 estágios respectivamente. A coluna de 20 estágios opera com refluxo 10% acima do mínimo e a coluna de 100 estágio com refluxo mínimo. Para estes casos os perfis com a composição da corrente líquida de cada estágio da coluna são mostrados nas figuras 8.4.b, 8.4.d e 8.4.f.

Para este sistema, na seção de retificação ocorre a separação do n-pentano da mistura benzeno/tolueno. Portanto, do estágio 10 (alimentação) ao estágio 1 (condensador) a fração molar do n-pentano aumenta na corrente líquida. Nesta mesma seção era esperado que as frações molares tanto do benzeno como do tolueno diminuíssem. Porém, este comportamento monotônico só ocorre para o tolueno. O perfil da figura 8.4.b mostra que a fração molar do benzeno diminui entre os estágios 1 e 7 mas *aumenta* entre os estágios 8 e 10.

Esta mudança de comportamento do componente intermediário sempre ocorre para sistemas ternários, resultando em diminuição de forças motrizes na região em que o comportamento se inverte. Na seção de exaustão o mesmo ocorre, uma mudança de comportamento do benzeno causa uma queda nas forças motrizes (e de perdas de exergia) no estágio 18. Este fato pode ser mais claramente observado nos perfis das figuras 8.4.d e 8.4.f. Para estes casos, o número de estágios é maior e as duas regiões onde o componente intermediário sofre esta "re-mistura" é mais facilmente observável.

Os perfis de perdas de exergia mostram que para as regiões de re-mistura as forças motrizes diminuem, chegando a valores próximos de zero para as colunas de 40 e 100 estágios. Nos perfis de perdas de exergia para as colunas de 40 e 100 estágios a elevada perda de exergia no estágio de alimentação se torna mais facilmente observável.

Numa coluna com sistema binário que opera sob refluxo mínimo, a composição e temperatura do estágio de alimentação são iguais à composição e temperatura da própria alimentação. Nestes casos, não existem perdas de exergia no estágio de alimentação. Para sistemas ternários este fato somente ocorre para uma distribuição específica dos componentes intermediários entre os produtos (Zemp, 1994). Esta distribuição é única para cada sistema. Se a distribuição for outra qualquer, existirá um *pico* de perdas de exergia no estágio de alimentação. Em função da distribuição escolhida (n-pentano no topo e benzeno/tolueno no fundo) para o estudo dos sistemas ternários neste capítulo, sempre existirão perdas de exergia no estágio de alimentação.



pentano/benzeno/tolueno)

n-

Com as perdas de exergia na alimentação e a região de re-mistura sempre presentes, o estudo da simetria do perfil fica prejudicado. Mesmo assim, a análise do formato do perfil ainda permite prever modificações que trazem vantagens do ponto de vista de eficiência termodinâmica.

8.1.1.1 Refervedor intermediário para sistemas ternários

O estudo do perfil de perdas de exergia para o sistema n-pentano/benzeno/tolueno com diferentes condições térmicas da alimentação mostrou que o aumento das vazões na seção de retificação diminui o consumo de exergia da coluna. Um refervedor intermediário pode provocar esta mudança de vazões desejada. Neste capítulo não será feita uma análise extensiva para trocadores de calor intermediário como foi feito para o sistema binário, alterando ao mesmo tempo estágio e carga do trocador e analisando-se a uniformidade da distribuição das perdas de exergia. A aplicação do perfil de perdas de exergia será feita diretamente à coluna de 20 estágios estudada no item anterior, com um refervedor intermediário no estágio de alimentação para que a simetria do perfil possa ser estudada.

O perfil de perdas de exergia foi obtido para colunas com refervedor intermediário com diferentes cargas térmicas 500 kJ/kmol, 2000 kJ/kmol e 5000 kJ/kmol (figura 8.5). O perfil mais próximo do simétrico é o da figura 8.5.b o que mostra que a coluna consome menos exergia se o refervedor intermediário operar com cargas próximas a 2000kJ/kmol.

Para o refervedor intermediário com carga 500 kJ/kmol a área de perdas de exergia na seção de exaustão ainda é maior que para a seção de retificação e para 5000 kJ/kmol o caso inverso ocorre.



Figura 8.5 - Perfis de perdas de exergia para colunas com refervedor intermediário no estágio de alimentação com diferentes cargas térmicas (0,3/0,3/0,4 n-pentano/benzeno/tolueno).

Os valores de exergia fornecida à coluna pelo sistema de utilidades em cada caso estudado são mostrados na tabela 8.3. Os valores obtidos comprovam que o perfil mais simétrico (figura 8.5.b) está relacionado com menor consumo de exergia. Para a carga térmica de 2000 kJ/kmol também é mostrado que as perdas de exergia nas seções de retificação e exaustão possuem valores próximos. A razão entre as médias das perdas de exergia é igual a 1,05, mostrando uma simetria da distribuição de perdas de exergia.

			ΔEx_{Perdid}	a (kJ/kmol)					
				média					
Carga			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de		
térmica	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão	
(kJ/kmol)									
500	2712	881	357	51,2	487	44,7	54,2	0,82	
2000	2700	870	394	64,4	422	49,3	46,9	1,05	
5000	2724	894	499	78,1	329	62,3	36,6	1,70	

Tabela 8.3 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes cargas de refervedor intermediário. Colunas de 20 estágios (0,3/0,3/0,4 npentano/benzeno/tolueno).

O perfil de perdas de exergia mostra que, para o sistema ternário estudado, tanto a vaporização da alimentação quanto a utilização de refervedor intermediário diminuem a exergia gasta pela coluna. Apesar da perfeita simetria do perfil de perdas de exergia não poder ser alcançada, o perfil continua sendo capaz de mostrar as vantagens de alterações na coluna com relação à eficiência termodinâmica.

As duas configurações estudadas são mostradas na figura 8.6. A utilização de alimentação 10% vaporizada faz com que o consumo de exergia da coluna esteja em torno de 2706 kJ/kmol (figura 8.6.c) e a utilização de um refervedor intermediário com carga térmica 2000 kJ/kmol faz com que a exergia consumida pela coluna esteja próxima de 2700 kJ/kmol (figura 8.6.e). Estes valores de exergia consumida mostram que a vaporização da alimentação ou a utilização de um refervedor intermediário produzem resultados equivalentes. Esta mesma conclusão deveria ser obtida pela comparação entre o perfil de perdas de exergia para a coluna com alimentação 10% vaporizada (figura 8.6.d) e o perfil de perdas de exergia para a coluna com refervedor intermediário (figura 8.6.e), entretanto a análise da simetria de perfis de perdas de exergia para sistemas ternários não é trivial.


Figura 8.6 - Perfis de perdas de exergia para o sistema n-pentano/Benzeno/Tolueno: b) Alimentação líquido saturado; d) Alimentação 10% vaporizada; e) Alimentação líquido saturado e refervedor intermediário no estágio 10 com carga térmica 2000 kJ/kmol.

8.1.2 Separação 12/3

Outra possibilidade para o sistema ternário é a separação 12/3, ou seja, recuperação do tolueno no fundo. Este sistema foi estudado e os perfis de perdas de exergia são mostrados na figura 8.7. Para a recuperação de 98% do tolueno a vazão do produto de fundo foi escolhida como sendo 0,4 kgmol/h (igual à vazão de tolueno na alimentação).

Para este caso, a análise do perfil de perdas de exergia não é um procedimento simples e a determinação da exergia consumida pela coluna em cada caso tem que ser feita para que se consiga direcionar mudanças na coluna que aumentem a sua eficiência termodinâmica. A alimentação líquido saturado, por exemplo, promove uma configuração de vazões internas tais que as perdas de exergia são maiores na seção de exaustão (figura 8.7.a). Neste caso o perfil de perdas de exergia deveria mostrar uma maior área de perdas na seção de exaustão. Entretanto, a forma através da qual se distribuem as forças motrizes para este caso faz com que ocorra justamente o contrário. Uma análise do comportamento das vazões internas para este caso será realizado nos próximos itens, mostrando que o comportamento apresentado pelo perfil reproduz perfeitamente o que ocorre com a distribuição das forças motrizes no interior da coluna. Como esta distribuição é incomum o perfil se torna difícil de ser interpretado a primeira vista.

Analisando-se primeiro o perfil correspondente à alimentação líquido saturado através dos valores de perdas de exergia de cada seção, nota-se que as perdas tem que ser redirecionadas para a seção de retificação. Com a vaporização da alimentação as perdas na seção de retificação aumentam (figura 8.7.b) até se tornarem maiores que as perdas da seção de exaustão (figura 8.7.c).



c)

Perfis de perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação Figura 8.7 -(0,3/0,3/0,4 n-pentano/benzeno/tolueno).

q = 1,0

As perdas de exergia nas duas seções são muito próximas para q = 0.9, mesmo assim o perfil não mostra a simetria esperada. Os valores de exergia perdida em cada seção da coluna são mostrados na tabela 8.4. Para a condição térmica q = 0.8 o consumo de exergia é menor que para outras condições térmicas mas as perdas nas duas seções são muito diferentes. A razão entre as médias das perdas para este caso é 1,64.

			ΔEx_{Perdic}	x _{Perdida} (kJ/kmol)		$\Delta Ex_{Perdida}$ (kJ/kmol)		
					média			
			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de	
q	$\Delta E x_{Unit}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão
1,00	4885	2875	865	951	1094	108	122	0,89
0,90	4721	2711	923	887	933	132	104	1,27
0,80	4588	2578	1015	803	798	145	88,6	1,64

Tabela 8.4 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes condições térmicas da alimentação. Colunas de 20 estágios (0,3/0,3/0,4 npentano/benzeno/tolueno).

Os formatos apresentados pelos perfis de perdas de exergia para a separação 12/3 são de difícil interpretação. Entretanto, cada um destes perfis está perfeitamente associado a uma determinada distribuição de forças motrizes no interior da coluna. Isto pode ser mostrado pela análise dos perfis da figura 8.8. Nesta figura, os perfis mostrados correspondem à coluna com 20 estágios (refluxo 20% acima do mínimo, figura 8.8.a), 40 estágios (figura 8.8.c) e coluna de 80 estágios (refluxo mínimo, figura 8.8.e). Os gráficos das figuras 8.8.b, 8.8.d e 8.8.f mostram a composição da corrente líquida em cada estágio da coluna. Nestes gráficos as linhas tracejadas horizontais mostram os estágios onde ocorre a re-mistura do componente intermediário (benzeno).

No perfil da figura 8.8.b é possível observar que a composição do n-pentano diminui rapidamente entre o estágio 10 (estágio de alimentação) e o estágio 12. Abaixo do estágio 12 a composição do n-pentano

se aproxima de zero e este valor praticamente não se altera. Isto significa que durante quase toda a seção de exaustão a separação que ocorre é entre o binário benzeno/tolueno. As forças motrizes presentes numa seção de coluna onde ocorre a separação entre dois componentes são menores que as forças motrizes presentes numa seção de coluna onde ocorre a separação entre três componentes. Portanto, para praticamente toda seção de exaustão o perfil de perdas de exergia mostra valores baixos para as perdas (figura 8.8.a). Isto também ocorre na seção de retificação entre os estágios 10 e 4, onde novamente a composição do n-pentano quase não varia, fazendo com que as perdas de exergia sejam pequenas (figura 8.8.a). No estágio 3 inicia-se a re-mistura do componente intermediário e a composição dos três componentes varia muito, resultando num *pico* de perdas de exergia, que é mostrado em 8.8.b.

O *pico* de perdas de exergia que ocorre no estágio de alimentação é uma conseqüência da grande diferença entre a composição da alimentação e a composição das correntes internas da coluna no estágio de alimentação. Com estas grandes diferenças, as forças motrizes de transferência de massa são elevadas neste estágio, produzindo grandes perdas de exergia.

Para coluna com mais de 40 estágios uma nova região de re-mistura aparece, agora na seção de exaustão, causando uma queda nas perdas de exergia na região onde ocorre. Este fato é mostrado nas figuras 8.8.c a 8.8.f.

De maneira similar ao feito para a separação 1/23 o estudo da separação 12/3 com um refervedor intermediário foi realizado em comparação ao sistema com vaporização parcial da alimentação. Da mesma forma que para diferentes condições térmicas da alimentação, o formato do perfil de perdas de exergia é difícil de ser interpretado pois também para este caso as forças motrizes apresentam uma distribuição incomum. Alguns perfis para colunas com um refervedor intermediário no estágio de alimentação com diferentes cargas térmicas são mostrados na figura 8.9.



pentano/benzeno/tolueno)

n-

Para os casos estudados, apesar da presença de um refervedor intermediário mudar completamente a configuração interna de vazões, o perfil de perdas de exergia apresenta mudanças muito discretas no seu formato. Qualquer alteração a ser proposta na configuração da coluna tem que ser então baseada na análise exergética através dos valores da tabela 8.5.

			Δ <i>Ex_{Perdida}</i> (kJ/kmol)		Δ <i>Ex_{Perdida}</i> (kJ/kmol) média			
Carga térmica (kJ/kmol)	$\Delta E x_{Unit}$	Coluna	Seção de Retificação	alimentação	Seção de Exaustão	Seção de retif.	Seção de exaust.	Razão
1000	4877	2867	889	953	1055	111,17	117,24	0,95
2000	4866	2856	912	955	1025	113,97	113,84	1,00
4000	4856	2846	965	953	959	120,62	106,56	1,13
5000	4857	2847	993	964	925	124,14	102,75	1,21
6000	4859	2849	1018	968	899	127,20	99,89	1,27

Tabela 8.5 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes cargas de refervedor intermediário. Colunas de 20 estágios (0,3/0,3/0,4 npentano/benzeno/tolueno).

A tabela acima mostra que cargas térmicas próximas a 2000 kJ/kmol produzem de perdas de exergia similares nas duas seções da colunas (q = 1,00). Entretanto, o mínimo valor para a exergia fornecida à coluna ocorre para cargas próximas a 4000 kJ/kmol. Isto mostra que mesmo para o caso da separações 12/3, na qual a configuração interna de forças motrizes (e consequentemente de perdas de exergia) é incomum, a análise exergética (valores apresentados na tabela acima) consegue identificar a faixa de valores para a utilização do trocador intermediário.



Figura 8.9 - Perfis de perdas de exergia para o sistema ternário n-pentano/benzeno/tolueno: Colunas com refervedor intermediário no estágio de alimentação com diferentes cargas térmicas.

Para a separação 12/3 os resultados relativos à coluna com refervedor intermediário e coluna com a condição térmica da alimentação otimizada podem ser comparados. O melhor resultado obtido para a coluna com trocador intermediário faz com que a coluna consuma 4856 kJ/kmol para uma carga térmica de 4000 kJ/kmol (tabela 8.5), quando a vaporização da alimentação é feita, para q = 0.8 obtémse um consumo de 4588 (tabela 8.4). Isto mostra que para a separação 12/3 a otimização da condição térmica da alimentação é mais vantajosa que o caso apresentado para o refervedor intermediário sob o ponto de vista de eficiência termodinâmica.

8.2 Comentários e conclusões

Neste capítulo o estudo do perfil de perdas de exergia para sistemas ternários mostrou que para estes sistemas o perfil de perdas de exergia sofre algumas "deformações" devido ao tipo de configuração de vazões internas existente. O estudo destas vazões internas mostra que existem regiões da coluna onde o componente intermediário sofre uma "re-mistura", fazendo com que as forças motrizes e as perdas de exergia nestas regiões diminuam. Este estudo mostra também que nos estágios muito próximos ao estágio de alimentação, a grande diferença entre a composição da alimentação e a composição das correntes internas da coluna faz com que existam forças motrizes suficientes para causar *picos* de perda de exergia, alterando o aspecto do perfil nestas regiões.

Tanto para a separação 1/23 quanto para 12/3 existem regiões da coluna onde a composição do ipentano se torna igual a zero. Isto significa que durante toda a seção onde a composição do i-pentano é nula a separação que ocorre é entre o binário benzeno/tolueno. As forças motrizes presentes numa seção de coluna onde ocorre a separação entre dois componentes são menores que as forças motrizes presentes numa seção de coluna onde ocorre a separação entre três componentes. Portanto, a perda de exergia por estágio em seções da coluna onde ocorre somente a separação de um binário é muito menor que a perda por estágio numa seção que separa um ternário. Este fato faz com que o perfil de perdas de exergia mostre formatos difíceis de serem analisados a primeira vista, mas que correspondem exatamente ao que acontece no interior da coluna.

Para todos estes casos, somente o estudo do perfil de perdas de exergia não é suficiente para direcionar mudanças de configuração na coluna que aumentem a sua eficiência termodinâmica. É necessário

também analisar no balanço de exergia da coluna, o valor numérico da perda total de exergia da coluna, das perdas em cada seção da coluna e da exergia fornecida pelas utilidades.

Tanto a separação 1/23 quanto a separação 12/3 foram estudadas, mostrado, para cada caso, quando o perfil de perdas de exergia era realmente capaz de direcionar mudanças na configuração da coluna que levam a uma maior eficiência termodinâmica.

Foram estudadas as regiões de re-mistura do componente intermediário e foi mostrado que o perfil de perdas de exergia consegue expressar, em função de uma única variável, as mudanças internas que ocorrem nas correntes líquida e vapor e as grandes perdas de exergia presentes próximas ao estágio de alimentação.

No próximo capítulo o perfil de perdas de exergia será aplicado a uma coluna com um sistema de cinco componentes. Este caso já foi estudado por Dhole (1993) e modificações foram propostas para a coluna estudada. O estudo com este sistema será realizado com o perfil de perdas de exergia e os resultados obtidos serão comparados com os obtidos por Dhole.

Capítulo 9 - Perfil de Perdas de Exergia para Destilação Multicomponente

Nos capítulos anteriores a análise exergética foi aplicada a diferentes sistemas binários e a um sistema ternário. Para todos estes casos foi mostrado quando o perfil de perdas de exergia consegue indicar a direção a ser seguida, na modificação da configuração das diversas colunas estudadas. No caso do sistema ternário o sistema n-pentano/benzeno/tolueno foi escolhido e foram estudadas as separações 1/23 e 12/3. Com relação à otimização de colunas pelo perfil de perdas de exergia foi mostrado que o estudo é prejudicado pela região em que o componente intermediário sofre uma re-mistura e pelas grandes perdas de exergia que ocorrem na alimentação.

Neste capítulo o método de otimização de colunas de destilação baseado no perfil de perdas de exergia será aplicado a uma coluna com um sistema de cinco componentes. De forma similar aos sistemas estudados nos capítulos anteriores o sistema de cinco componentes é composto somente por hidrocarbonetos. Este mesmo sistema já foi estudado por Dhole (1993), resultando numa coluna otimizada. O conceito do método proposto por Dhole será apresentado e as etapas do procedimento de otimização seguido serão descritas. Obtendo-se o perfil de perdas de exergia para a mesma coluna, uma comparação entre o procedimento de otimização proposto por Dhole e o procedimento proposto por Zemp (1994) será feita. Entretanto, como já foi feito no presente trabalho, o estudo do perfil de perdas de exergia será feito com maior profundidade do que o estudo original mostrado por Zemp.

9.1 Método do perfil entalpia-temperatura

Uma das metodologias mais recentes para a otimização de colunas de destilação com base na análise termodinâmica de colunas foi apresentada por Dhole (1992). A otimização de colunas de destilação está diretamente relacionada com a escolha mais conveniente de fatores como condição térmica da alimentação, razão de refluxo, pressão de operação da coluna e trocadores de calor intermediários. A metodologia apresentada por Dhole propõe que o estudo de um perfil *entalpia-temperatura* de uma coluna de destilação pode identificar, para os fatores anteriormente citados, qual a configuração da coluna que proporciona maior eficiência termodinâmica. A seguir o perfil *entalpia-temperatura* será mostrado para sistemas binários.

Para uma coluna que opera com refluxo acima do mínimo os diagramas estágio-composição e entalpiatemperatura são mostrados nas figuras 9.1.b e 9.1.c (maiores detalhes em Dhole, 1992). O diagrama entalpia-temperatura mostra as cargas térmicas do refervedor e condensador e as temperaturas de operação destes dois trocadores. Aumentando-se o número de estágios obtém-se uma coluna operando sob razão de refluxo mínima (figura 9.1.d). No capítulo 4 (item 4.2.1) foi mostrado que para uma coluna com sistema binário que opera sob refluxo mínimo, as linhas de operação "tocam" a linha de equilíbrio no estágio de alimentação (figura 9.1.e). Em conseqüência, existe um número infinito de estágios de equilíbrio próximos à região de alimentação e diz-se que, nesta região, um *pinch* foi criado. Para a coluna de refluxo mínimo as cargas térmicas do refervedor e condensador são mínimas (figura 9.1.f).

Se um refervedor intermediário for colocado na coluna de refluxo mínimo (figura 9.1.g) um novo *pinch* aparece, este agora, localizado no estágio em que o refervedor foi colocado (figura 9.1.h). Agora, uma certa parcela da carga térmica total do refervedor é fornecida a uma temperatura mais baixa (figura 9.1.i). Existem agora dois pontos nos quais a linha de operação toca a linha de equilíbrio (dois *pinches*). Se mais refervedores ou condensadores intermediários forem colocados na coluna, mais *pinches* aparecerão. A coluna de refluxo mínimo com vários condensadores e refervedores intermediários e os respectivos diagramas estágio-composição e entalpia-temperatura são mostrados nas figuras 9.1.j a 9.1.l.

Para um número infinito de trocadores de calor intermediários a coluna opera reversivelmente (figura 9.1.m), a linha de operação coincide com a linha de equilíbrio em todos os pontos (figura 9.1.n) e o perfil entalpia-temperatura para a coluna reversível assume o formato mostrado na figura 9.1.o.













g)

f) Ref. Principal Т Ref. int. у Condensador х Н

h)

e)



(Figura 9.1 - continua ...)



Figura 9.1 - Diagramas estágio-composição e Entalpia-Temperatura para colunas com refluxo acima do mínimo (b,c); com refluxo mínimo (e,f); com refluxo mínimo e um refervedor intermediário (h,i); com refluxo mínimo e vários trocadores de calor intermediários (k,l) e coluna reversível (n,o).

A sequência apresentada na figura 9.1 mostra como o perfil entalpia-temperatura para uma coluna reversível é obtido (figura 9.1.o). A metodologia proposta por Dhole mostra como o mesmo perfil pode ser obtido a partir de dados da simulação de uma coluna com um número pequeno de estágios sem nenhum trocador intermediário (figura 9.1.a), tanto para um sistema binário quanto multicomponente. Obtido o perfil, este permite a identificação de modificações na razão de refluxo, na condição térmica da alimentação e a identificação de cargas térmicas a serem utilizadas em trocadores de calor intermediários para o aumento da eficiência termodinâmica da coluna. A partir de agora toda vez que o

termo *perfil entalpia-temperatura* for citado este estará se referindo ao perfil entalpia-temperatura para a coluna *reversível*.

Foi mostrado por Zemp (1994) que o método proposto por Dhole apresenta erros conceituais e que por isso pode levar a resultados *errados* durante o processo de otimização da coluna. Dhole se baseia num perfil entalpia-temperatura obtido para uma coluna reversível, na qual não existem forças motrizes de transferência de massa e energia, para sugerir mudanças em colunas com um número pequeno de estágios, nas quais as forças motrizes estão sempre presentes. As limitações da metodologia proposta por Dhole quando aplicada a sistemas multicomponentes são ainda maiores e também foram apontadas por Zemp.

O conceito de coluna reversível só pode ser aplicado rigorosamente a colunas operando com sistemas binários. Para sistemas multicomponentes as forças motrizes presentes no estágio de alimentação não podem ser eliminadas pelo simples aumento do número de estágios da coluna (como pode ser feito no caso de sistemas binários). A aplicação da metodologia para sistemas multicomponentes exige ainda que sejam escolhidos os componentes "chave-leve" e "chave-pesado". Conforme o conjunto de componentes escolhidos o perfil entalpia-temperatura muda, ou seja, para uma mesma coluna podem ser obtidos diferentes perfis entalpia-temperatura, sem que sejam possível determinar-se qual dos perfis obtidos é o que deve ser utilizado na otimização da coluna.

9.1.1 Otimização de uma coluna com sistema multicomponente através do perfil entalpiatemperatura

O sistema estudado por Dhole é mostrado na tabela 9.1 e as modificações propostas pela aplicação do perfil entalpia-temperatura a uma coluna inicial com 18 estágios são mostradas na figura 9.2.

Propriedades	alimentação	Produto de Topo	Produto de Fundo
Vazão molar (kgmol/h)	1000,0	398,0	602,0
Pressão(bar)	2,0	2,0	2,0
Temperatura(K)	373,0	413,0	477,0
Fração de vapor	0,00	1,00	0,00
Frações molares			
n-Heptano	0,200000	0,502542	0,000003
n-Octano	0,200000	0,487419	0,010000
n-Nonano	0,200000	0,010000	0,325601
n-Decano	0,200000	0,000038	0,332186
n-C15	0,200000	0,000000	0,332211

Tabela 9.1 -Propriedades do sistema multicomponente n-Heptano/n-Octano/n-Nonano/n-Decano/nC15 (Dhole, 1993)

O procedimento de otimização descrito por Dhole é mostrado na figura 9.2 juntamente com o respectivo perfil entalpia-temperatura e com o perfil de perdas de exergia para que uma comparação seja feita. A figura 9.2.a mostra a coluna inicial, onde o perfil entalpia-temperatura identifica uma diminuição necessária na razão de refluxo e conseqüente aumento no número de estágios. Nas figuras 9.2.b e 9.2.c as alterações identificadas são o pré-aquecimento da alimentação e a utilização de dois trocadores de calor intermediários.



Figura 9.2 - Sequência de otimização pelo perfil reversível: a) até c).

A coluna final otimizada utilizando-se alimentação líquido saturado e dois trocadores de calor intermediários e o perfil de perdas de exergia correspondente são mostrados na figura abaixo.



Figura 9.3 - Coluna otimizada pelo perfil entalpia-temperatura

Com relação à primeira modificação proposta por Dhole (redução do refluxo), para qualquer coluna de destilação a redução do refluxo faz com que a coluna consuma menos energia, não sendo necessário uma análise termodinâmica para a identificação deste fato. A única vantagem do perfil entalpiatemperatura para este caso é que determina-se *quanto* o refluxo pode ser reduzido. Porém, através de uma única simulação com um elevado número estágios o valor da razão de refluxo mínima pode ser facilmente determinado, não havendo a necessidade do perfil entalpia-temperatura. O benefício obtido pelo aumento do número de estágios é identificado pelo perfil de perdas de exergia, que mostra perdas menores na alimentação, nas seções de exaustão e retificação. Além disto o balanço global de exergia da coluna mostra que a perda total de exergia diminui.

Com relação à condição térmica da alimentação, o perfil de perdas de exergia mostra que devido as grandes perdas próximo ao estágio de alimentação (2311 kJ/kmol para o caso inicial, quase a metade da perda total da coluna), a modificação que mais aumentaria a eficiência termodinâmica da coluna seria aquela que reduzisse as perdas de exergia da alimentação. No procedimento de Dhole a única atitude tomada em relação à alimentação é um pré-aquecimento (figura 9.2.c), o que sequer consegue fazer com que as perdas de exergia na alimentação sejam menores do que 1/3 da perda total.

Por fim, a coluna apresentada por Dhole como otimizada possui *trinta estágios* e utiliza *dois* trocadores de calor intermediários. A utilização destes dois trocadores aumenta as vazões nos estágios próximos à alimentação (figura 9.3), o que aumenta o trabalho de separação feito por esta parte da coluna. Isto

seria muito vantajoso numa coluna onde *não houvessem* grandes perdas de exergia no estágio de alimentação. Porém, para sistemas multicomponentes, estas perdas sempre estão presentes, e o aumento das vazões no região da alimentação volta a aumentar as perdas de exergia nesta região (que haviam sido diminuídas pelo pré-aquecimento da alimentação). Então, o benefício do aumento de trabalho de separação nos estágios entre os dois trocadores intermediários é prejudicado pelo aumento de perdas de exergia na alimentação e a diminuição da perda total que se consegue com a colocação dos dois trocadores de calor intermediários é muito pequena. O perfil de perdas de exergia consegue de antemão identificar em quais seções da coluna não se deve aumentar as vazões, o que o perfil entalpia-temperatura não consegue fazer.

9.2 Estudo do sistema de cinco componentes pelo perfil de perdas de exergia

A coluna inicial (de 18 estágios) estudada no item anterior pode ser otimizada pelo perfil de perdas de exergia. Para o caso inicial (figura 9.4.a) a alimentação está subresfriada e o perfil de perdas de exergia mostra grandes perdas na alimentação. Portanto, o primeiro recurso utilizado é o pré-aquecimento da alimentação a líquido saturado (figura 9.4.b). Este recurso praticamente reduz pela metade as perdas de exergia no estágio de alimentação.

Para a coluna com alimentação líquido saturado, as perdas de exergia na seção de exaustão são maiores do que as perdas na seção de retificação. Isto sugere um redirecionamento das perdas de exergia para a seção de retificação, através da vaporização da alimentação ou utilização de um refervedor intermediário. Alguns casos foram estudados com a alimentação 10% e 20% vaporizada, porém, isto só aumenta as perdas de exergia no estágio de alimentação e não traz diminuições significativas na perda total de exergia (figuras 9.4.c e 9.4.d).



Figura 9.4 - Perfil de perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação (sistema 0,2/0,2/0,2/0,2/0,2/0,2 n-Heptano/n-Octano/n-Nonano/n-Decano/n-C15)

A utilização de um refervedor intermediário foi testada para diferentes cargas térmicas em diferentes estágios. O melhor resultado, obtido para o refervedor intermediário no estágio 13 com carga térmica 10000 kJ/kmol, aumenta um pouco a perda de exergia na alimentação (tomando-se por base a coluna com alimentação líquido saturado da figura 9.4.b), porém reduz a perda total da coluna de 4054

kJ/kmol para 4001 kJ/kmol e a coluna otimizada é apresentada na figura 9.5. Por fim, a coluna otimizada pelo perfil de perdas de exergia apresenta 18 estágios e apenas um trocador de calor intermediário.

A seqüência de otimização baseada no perfil entalpia-temperatura seguida por Dhole resulta numa coluna de 30 estágios. Quando uma coluna é otimizada pelo perfil de perdas de exergia porém, o perfil não indica o número ótimo de estágios desta coluna porque qualquer aumento no número de estágios *sempre* faz com que a coluna consuma menos exergia pois reduz as vazões internas. O perfil de perdas de exergia identifica o quanto de exergia deixa de ser perdida a cada aumento do número de estágios, porém, a exata determinação de quantos estágios a coluna deve ter é uma conseqüência de um estudo econômico mais profundo do projeto da planta química como um todo, e não somente da simples análise de um perfil. Portanto, foi considerado que a coluna otimizada possui somente 18 estágios, como a coluna inicial. O perfil de perdas de exergia para este caso é mostrado abaixo.



Figura 9.5 - Coluna otimizada através da aplicação do perfil de perdas de exergia

Além da diferença no número de estágios, a otimização da coluna pelo perfil de perdas de exergia não identifica a necessidade da utilização de um condensador intermediário, visto que a sua utilização em conjunto com o refervedor intermediário já existente aumentaria muito as vazões nos estágios próximos à alimentação, fazendo com que as perdas no estágio de alimentação, que já são grandes, aumentassem ainda mais.

Ao contrário disto, o perfil de perdas de exergia mostra que a melhor alternativa para a otimização da coluna com o sistema multicomponente é a minimização das perdas de exergia da alimentação, perda esta que para alguns casos chega a ser metade da perda total de exergia da coluna. Para tanto, um estudo tem que ser feito e uma configuração conveniente para a coluna proposta. Poderiam ser estudadas diferentes alternativas para pré-fracionamento da alimentação, fazendo com que a grande perda que ocorre quando a alimentação é única fosse subdividida para as várias alimentações.

Para que uma comparação mais detalhada entre a coluna otimizada obtida por Dhole e a coluna otimizada obtida pela análise exergética seja feita as duas colunas devem ter o mesmo número de estágios. Portanto, o número de estágios da coluna otimizada com base no perfil de perdas de exergia será alterado de 18 para 30. Com o aumento do número de estágios diminui-se a exergia que a coluna requer do sistema de utilidades, do refervedor intermediário, a perda de exergia no estágio de alimentação e a perda total da coluna. A coluna obtida e o respectivo perfil de perdas de exergia são mostrados nas figuras 9.6.a. e 9.6.b respectivamente. Também são mostrados a coluna obtida por Dhole (figura 9.6.c) e o correspondente perfil de perdas de exergia (figura 9.6.d).

As mesmas conclusões da coluna de 18 estágios otimizada pelo perfil de perdas de exergia servem para a coluna da figura 9.6.a. A presença de um refervedor intermediário redireciona as perdas de exergia para a seção de retificação, diminuindo a perda de exergia da coluna para 1756 kJ/kmol.

A coluna obtida por Dhole apresenta uma perda de exergia igual a 1745 kJ/kmol. Esta perda de exergia é um pouco menor que a perda apresentada pela coluna de 30 estágios mostrada na figura 9.6.a, porém este ganho é pequeno quando comparado ao aumento do custo e da complexidade de controle da coluna quando esta opera com dois trocadores de calor intermediários.



Figura 9.6 - Colunas otimizadas e respectivos perfis de perdas de exergia: a) coluna obtida por Dhole (otimização feita pelo perfil entalpia-temperatura); b) perfil de perdas de exergia para coluna (a); c) coluna obtida neste trabalho (otimização feita pelo perfil de perdas de exergia); d) perfil de perdas de exergia para coluna (c)

A análise dos dois casos através do perfil de perdas de exergia mostra a mesma conclusão obtida para a coluna de 18 estágios. A principal fonte de perdas de exergia é o estágio de alimentação e a melhor modificação na configuração seria aquela que eliminasse estas perdas. A utilização de um condensador intermediário em conjunto com o refervedor intermediário já existente (figura 9.6.c) aumenta muito as vazões nos estágios próximos à alimentação. Isto faz com que o trabalho de separação realizado neste trecho da coluna aumente e como conseqüência a perda total da coluna diminui um pouco. Entretanto,

este *mesmo* aumento de vazões faz com que as perdas no estágio de alimentação, que já são grandes, aumentem ainda mais. Então, o benefício do aumento de trabalho de separação nos estágios entre os dois trocadores intermediários é prejudicado pelo aumento de perdas de exergia na alimentação e a diminuição da perda total que se consegue com a colocação dos dois trocadores de calor intermediários é muito pequena. O perfil de perdas de exergia consegue de antemão identificar em quais seções da coluna não se deve aumentar as vazões, o que o perfil entalpia-temperatura não consegue fazer.

9.3 Comentários e conclusões

Neste capítulo dois procedimentos de otimização de colunas de destilação baseados em análises termodinâmicas da coluna foram comparados. O procedimento proposto por Dhole serve somente para a determinação de *quanto* o refluxo de uma coluna está longe do seu refluxo mínimo e pode levar a resultados errados pois a teoria apresenta erros conceituais. O procedimento proposto por Zemp e analisada neste trabalho com mais profundidade mostra a coluna otimizada com menor número de estágios e com apenas *um* trocador de calor intermediário.

O perfil de perdas de exergia faz mais do que somente propor uma coluna otimizada. Por considerar a existência das forças motrizes de transferência de calor e massa na coluna, o perfil mostra que as grandes perdas de exergia presentes no estágio de alimentação para sistemas multicomponentes são as maiores causas da ineficiência termodinâmica da coluna, indicando que ainda existe otimização a ser feita e a direção a ser seguida nesta otimização.

Poderia ser estudada, por exemplo, a configuração mostrada na figura 9.7, onde uma coluna com poucos estágios é utilizada para um pré-fracionamento da alimentação, fazendo com que as duas alimentações que chegam à segunda coluna tenham composições e temperaturas tais que não causem as grandes perdas de exergia, como o que ocorre no estágio de alimentação para a coluna com uma única alimentação. Com menores perdas no estágio de alimentação a perda total da coluna diminui e também a exergia total fornecida pelo sistema de utilidades. Dentre as desvantagens da utilização desta nova configuração da coluna estão: O possível aumento do custo, pela adição de uma coluna para o pré-fracionamento e o aumento da complexidade do processo de otimização.



Figura 9.7 - Possível configuração para diminuição das perdas de exergia na alimentação

Capítulo 10 - Conclusões

O objeto de estudo desta tese foi a aplicação da análise exergética a colunas de destilação utilizando-se como "ferramenta fundamental" o perfil de perdas de exergia. Como conclusão geral, a análise termodinâmica é indiscutivelmente o parâmetro para definir-se o limite máximo para a eficiência de processos químicos. No contexto da análise termodinâmica, a função de estado *exergia* fornece condições para que sejam comparadas diferentes configurações para colunas de destilação de maneira simples e rápida, mesmo quando configurações comparadas apresentam trocadores de calor intermediários operando cada um a uma temperatura diferente ou pré-aquecimento da alimentação. Tal simplicidade não é apresentada por outros métodos.

No estudo das forças motrizes de colunas de destilação estágio a estágio, foi provado que de forma similar ao diagrama estágio-composição, o perfil de perdas de exergia permite visualizar-se a distribuição de forças motrizes ao longo da coluna e que esta distribuição se altera significativamente quando a coluna sofre alguma alteração nas vazões internas. Através da determinação das perdas de exergia em cada estágio de uma coluna, o perfil de perdas de exergia permite não somente identificar seções da coluna com grande ineficiência termodinâmica, mas também propor uma metodologia de estudo da uniformidade da distribuição de perdas de exergia, relacionando a distribuição de perdas com a eficiência da coluna. Conclui-se que a distribuição mais uniforme das perdas de exergia está associada ao menor consumo de exergia por parte da coluna. Mesmo nos casos em que o ponto de menor consumo não corresponde *exatamente* ao ponto de distribuição mais uniforme, o perfil mostra a região de operação na qual as perdas de exergia são menores.

Com relação ao estudo de sistemas binários através do perfil de perdas de exergia conclui-se que a tanto o estágio quanto a condição térmica da alimentação podem ser otimizados de maneira eficiente. Foi provado que para estes casos o perfil de perdas de exergia direciona o caminho a ser seguido na otimização da coluna e que a coluna otimizada é obtida quando o perfil é mais "simétrico". Com relação à utilização de refervedores e condensadores intermediários, o perfil de perdas de exergia também consegue direcionar as modificações que devem ser feitas. Entretanto, a identificação dos valores ótimos de cargas térmicas de refervedor e condensador intermediário somente são obtidos pelo estudo da uniformidade das perdas de exergia. Nestes casos a simetria do perfil não é tão simples de ser analisada quanto para os casos de otimização da condição térmica e estágio de alimentação. Para o sistema equimolar estudado, a simples alteração da condição térmica da alimentação, por si só, já

produz um perfil de perdas de exergia simétrico. A utilização de trocadores de calor intermediários neste caso é somente uma alternativa de otimização que foi comparada à alteração da condição térmica da alimentação para efeito de estudo.

Conclui-se que para certos sistemas binários não equimolares a simples alteração da condição térmica da alimentação ou do estágio de alimentação não é suficiente para levar o perfil de perdas de exergia à simetria como ocorre no caso equimolar. Para estes casos, a utilização de trocadores de calor intermediários não é somente uma alternativa de otimização em comparação com a alteração da condição térmica mas sim, o único recurso que produz um real aumento da eficiência termodinâmica da coluna.

Para sistemas ternários o perfil consegue identificar fatores como a grande perda de exergia que ocorre no estágio de alimentação, que é geralmente a principal causa da ineficiência termodinâmica da coluna. Portanto o perfil de perdas de exergia mostra que as alterações na configuração da coluna que realmente podem aumentar a sua eficiência termodinâmica são aquelas que minimizem as perdas de exergia no estágio de alimentação. O perfil também identifica para sistemas ternários as regiões da coluna onde ocorre re-mistura do componente intermediário, mostrando que nestas seções ocorre uma diminuição das perdas de exergia. Entretanto, ao expressar todas estas variáveis em função das perdas de exergia, o perfil assume formatos difíceis de serem analisados isoladamente, necessitando-se dos valores de exergia consumida pela coluna para que a otimização seja feita.

No estudo de sistemas multicomponentes, o perfil mostra que fatos similares aos observados para o sistema ternário ocorrem. As grandes perdas de exergia presentes no estágio de alimentação são as maiores causas da ineficiência termodinâmica da coluna, indicando onde as perdas de exergia tem que ser minimizadas. Neste caso sugere-se que uma coluna de tamanho reduzido seja utilizada para um pré-fracionamento da alimentação, fazendo com que as duas alimentações que chegam à segunda coluna tenham composições e temperaturas tais que não causem grandes perdas de exergia nos estágios de alimentação da segunda coluna. A possível vantagem deste pré-fracionamento seria a diminuição do consumo de exergia em relação à coluna inicial. Dentre as desvantagens estão os fatos de que o custo aumenta pela adição de uma coluna para o pré-fracionamento e o processo de otimização se torna mais complexo.

A comparação feita entre os métodos de otimização propostos por Dhole e por Zemp mostrou que a análise termodinâmica de colunas de destilação não pode ser baseada somente em conceitos de reversibilidade (coluna reversível). É necessário também um estudo através do conceito de processo irreversível, pois numa coluna de destilação real as forças motrizes de transferência de massa e de energia estão sempre presentes. É esta a principal razão pela qual a análise exergética pode ser aplicada a qualquer coluna real.

Sem dúvida nenhuma, a característica mais importante do perfil de perdas de exergia é que ele consegue expressar, em função de uma única variável (a perda de exergia), o impacto energético de qualquer alteração na configuração de uma coluna de destilação.

Tem-se, portanto, a disposição do engenheiro de processo, uma ferramenta que permite, de forma sistemática:

- A análise da eficiência energética de uma coluna em operação.
- A otimização de uma coluna, através da determinação do estágio ótimo de alimentação, condição térmica ótima e identificação de regiões da coluna para a utilização de utilidades intermediárias, bem como a faixa de valores para as cargas térmicas destes trocadores.
- A otimização da coluna tem como conseqüência direta a melhor integração energética desta com o processo químico.
- Auxílio no desenvolvimento e projeto de sistemas de destilação, visando a sua eficiência energética, com benefícios econômico e ambiental.

Apêndice A - Exergia Térmica e de Composição

No capítulo 3 a função de estado *exergia* é apresentada. A definição termodinâmica de *exergia* é dada por:

$$Ex = H - T_0 S \tag{A.1}$$

Se um sistema sofre uma mudança de um estado termodinâmico 1 para um estado termodinâmico 2, então a variação de exergia deste sistema é dado por:

$$\Delta E x_{l-2} = \Delta H_{l-2} - T_0 \Delta S_{l-2} \tag{A.2}$$

Portanto, a variação de exergia do sistema fica definida se forem conhecidos as variações de entalpia e entropia do sistema entre os estados inicial e final.

Considere-se o processo de separação isotérmico mostrado na figura A.1. No capítulo 3, a aplicação da primeira e segunda leis da termodinâmica para este caso resultou na definição de trabalho mínimo de separação (equação 3.5):

$$-W_{min} = \Delta H_{1-2} - T_0 \Delta S_{1-2} \tag{3.5}$$

A equação acima mostra que entre os estados 1 (correntes de entrada) e 2 (correntes de saída) da figura A.1 houve uma variação de exergia que é igual ao trabalho fornecido ao processo pelo ambiente (- W_{min}). O valor total da exergia dos produtos é maior que a exergia das correntes de entrada, o que mostra que exergia foi fornecida às correntes (figura abaixo).



Figura A.1 - Exergia de composição

Entretanto a mudança de estado ocorrida entre os estados 1 e 2 na figura acima foi unicamente uma mudança de composição das correntes. Portanto, define-se a variação de exergia ocorrida neste caso como uma variação na *exergia de composição*.

A.1 - Exergia térmica

Considere-se o processo de separação não-isotérmico mostrado na figura A.2. Aplicando-se a definição de exergia para as três etapas do processo mostrado abaixo, tem-se:

$$\Delta Ex_{1-4} = \Delta Ex_{1-2} + \Delta Ex_{2-3} + \Delta Ex_{3-4}$$
(A.3)

Esta equação mostra que nas três etapas do processo de separação da figura A.2 existe uma troca de exergia entre o ambiente e o processo entre cada uma das etapas mostradas no processo.



Figura A.2 - Variação de exergia de composição e térmica

Entretanto, entre os estados 1-2 e 3-4 só existe uma alteração de temperatura das correntes em função da troca térmica realizada. Portanto diz-se que que a variação de exergia ocorrida entre estes estados são variações de *exergia térmica*.

Apêndice B - Publicações

- Sérgio H.B. de Faria, Roger J. Zemp, "Thermodynamic Analysis of Distillation Colums", XVI Congreso Interamericano de Ingenieria Quimica, Cartagena, Colombia, setembro de 1995
- Roger J. Zemp, Sérgio H.B. de Faria, Maria de Lourdes O. Maia, "Otimização energética de colunas de destilação utilizando Análise Exergética", 1º Encontro Rhodia-Paulínia de Engenheiros de Processos, Rhodia, Paulínia, 28 de novembro de 1995
- 3. Roger J. Zemp, Sérgio H.B. de Faria, "Improving Thermal Efficiency of Distillation Columns using Exergy Analysis", XVI CILAMCE, Curitiba, dezembro de 1995
- Roger J. Zemp, Sergio H.B. de Faria, Maria de Lourdes Oliveira Maia and Victorio Gomiero, "Thermodynamic Analysis of Distillation Columns: Driving Force Distribution and Exergy Loss", aceito para publicação na Jordanian Chemical Engineering Conference II, Irbid - Jordânia, setembro 1996

ABSTRACT

Distillation is undoubtedly the most used separation process in the chemical industry, also being the most energy intensive. Much work has been done to improve the energy efficiency of distillation columns. Besides stand-alone optimisation, methods that provide a systematic procedure for a better heat integration of columns with the background process have also been sought for. Changes in feed stage location, feed condition and the benefit of using side-condensers or/and side-reboilers have a very strong effect on the energy efficiency of a column, and its suitability to be integrated with other processes.

In this work a new procedure for the improvement of the energetic efficiency of distillation processes is presented. The method is based on the analysis of the distribution of driving forces in the column. Driving forces are calculated using a 2nd Law analysis based on the exergy content of each stream. Heat and mass transfer driving forces are considered by using appropriate exergy balances. The direct relationship between column efficiency and driving force distribution is shown.

A procedure for the optimisation of the column through the improvement of the distribution of driving forces is developed. The only data required is a converged column profile. The optimum feed stage and the optimum feed thermal condition can be identified, as well as the possible benefits of using intermediate reboilers and/or intermediate condensers in place of changes in the thermal condition of the feed.

Compared to traditional methods of analysing column performance, the driving force distribution analysis based on exergy is very simple, and can be applied to a distillation column regardless of complexity caused by large number of components, number of trays, number of feeds and sidestreams, and use of intermediate heating or cooling. The only requirement is the computation of consistent physical properties.

The main advantage of the new method is that it readily identifies process sections that are inefficient. The design engineer can then combine the results of the exergy analysis with his own experience and existing process restrictions and choose the most suitable column modifications to lead to higher column efficiency and/or a better heat integration with the background process. Both will lead to a lower energy consumption of the process, and a lower burden on the environment. The advantage over pure mathematical optimisation is clear when subjective restrictions have to be considered, like operability, safety and controllability.

Referências bibliográficas

- Denbigh, K.G., 1956, "The Second-law Efficiency of Chemical Processes", Chemical Engineering Science, 6,1-9.
- Dhole, V.R., 1991, "Distillation Column Integration and Overall Desing of subambient Plants", Tese de Doutorado, UMIST, Inglaterra
- Dhole, V.R., e Linnhoff, B., 1993, "Distillation Columns Targets", Comput. Chem. Eng., Vol. 17, No. 5/6, pp. 549-560
- Douglas, J. M., 1988, Conceptual Design of Chemical Processes, McGraw-Hill Book Company
- Fonyo, Z., e Mizey, P., 1994, 'Economic Applications of Heat Pumps in Integrated Distillation Sistems'', Heat Recovery Systems & CHP, Vol 14, No. 3, pp. 249-263
- Fredenslund et al, 1977, Vapour Liquid Equilibria using Unifac, Eselvier Scientifc Publishing Company
- Henley, E.J., Seader, J.D., 1981, Equilibrium-Stage Separation Operation in Chemical Engineering, John Wiley.
- King, C. J., 1980, Separation Processes, Mc Graw-Hill Book Company
- Kotas, T.J., 1985, The Exergy Method of Thermal Plant Analisys, Butterworths, London.
- Linnhoff, 1983, New Concepts in Thermodynamics, Chem Eng. Res. Des. Vol. 61, July
- Linnhoff, B., 1993, "Pinch Analysis: A State-of-the-art Review", Trans IChemE, Vol. 71, 503-522
- Linnhoff, B., et al., 1982, "User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy", IChemE, Rugby, UK
- 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
- Mah, R.S.H., Nicholas Jr., J.J. e Wodnik, R.B., 1977, "Distillation with Secondary Reflux and Vaporization: A Comparative Evaluation", AIChE Journal, Vol. 23, No. 5, 651-658
- Manley, D.B., Chan, P.S., Crawford, D.B., 1992, "Thermodynamic Analysis of Ethylene Plant Distillation Columns", AIChE Spring National Meeting, New Orleans, Louisiana
- Ognisty, T.P., 1993, "Thermodynamic Analysis of Distillation Columns", AIChE Spring National Meeting, New Orleans, Louisiana
- Ognisty, T.P., 1995, "Analyze Distillation Columns With Thermodynamics", Chemical Engineering Progress, p 40-46

Rose, L.M., 1985, Distillation Design in Practice, Elsevier Science Publishers B.V., p 63-65

- Smith, J.M., Van Ness, H.C., 1987, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 4th edition, McGraw-Hill Inc., New York.
- Smith, R., Linnhoff, B., 1988, "The Design of Separators in The Context of Overall Processes", Chem Eng Res Des, Vol. 66, pp. 195-228
- Tondeur e Kwaalen 1987, Equipartition of Entropy Production. An Optimality Criterion for Transfer and Separation Processes, Ind. Eng. Chem. Res. vol 26, 50-58
- Viswanathan J., and Grossmann I.E., 1993, "An alternative MINLP model for finding the number of trays for a specified separation objective", Comput. Chem. Eng., Vol. 17, pp. 949-955
- Zemp, R.J, 1994, "Thermodynamic Analysis of Separation Systems", Tese de Doutorado, UMIST, Inglaterra

é elevada e para pequenos valores de desvio padrão (distribuição mais uniforme das perdas de exergia) a exergia fornecida diminui.

5.2.2 Distribuição de perdas de exergia coluna com refervedor e condensador intermediário. (coluna operando sob refluxo mínimo).

Para o estudo de colunas operando com razão de refluxo mínima e com refervedor e condensador intermediário primeiro será utilizada uma carga térmica fixa para o trocador intermediário e variada a sua posição na coluna. Depois, o trocador será fixado no melhor estágio obtido a carga térmica será alterada. Os resultados são mostrados na figura 5.18.



Figura 5.18 - Distribuição das perdas de exergia para colunas com refervedor e condensador intermediário: a) refervedor com carga 10000 kJ/kmol em diferentes estágios, b) refervedor no estágio 160 com diferentes cargas térmicas; c) condensador com carga 10000 kJ/kmol em diferentes estágios, d) condensador no estágio 55 com diferentes cargas térmicas.
Dissertação defendida e aprovada em 12 de agosto de 1996, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira

relly Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Ma

Prof. Dr. Roger Josef Zemp

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação apresentada e defendida por Sérgio Henrique Bernardo de Faria e aprovada pela Comissão Julgadora em 12 de agosto de 1996

Prof. Dr. Roger Josef Zemp Orientador

Dedico esta tese à minha família, sem o apoio da qual este trabalho não se concretizaria

Agradecimentos

Agradeço em especial ao meu orientador, Prof. Dr. Roger Josef Zemp, pelo tema de tese que me foi proposto. Inteligente e inovador, na minha opinião, este tema já foi por si só um incentivo ao estudo e à pesquisa. Aliado a isto, os ensinamentos, sugestões, críticas e conselhos vindos do professor Roger, todos estes nos momentos certos, muito engrandeceram o meu trabalho e fizeram dos meus dois anos de estudos na UNICAMP um período único. Agradeço ao professor Roger não somente pela orientação deste trabalho, mas também por ter me dado durante todo este período uma verdadeira "aula" sobre o que significa orientar uma pessoa. Este conhecimento, eu acredito ter adquirido e terei orgulho em passá-lo adiante no futuro.

Agradecimentos aos professores Sérgio Pérsio Ravagnani e Teresa Kakuta Ravagnani, pelo grande apoio quando da minha chegada à Campinas.

Obrigado aos professores da área de concentração "Sistemas de Processos Químicos e Informática", pois todos, de maneira direta ou indireta, me ensinaram muito. Dentre estes, um agradecimento especial à professora Ana Maria Frattini Fileti, pelos conselhos e pela amizade.

Um obrigado à Andreia Pio da Silva, nossa grande amiga pela grande ajuda com os computadores e estações de trabalho.

Com relação aos amigos que entraram no mestrado em março de 94 junto comigo tenho muito a agradecer. Cesar, Daniele, Kelly, Marco, Marta, Paulo, Pitasse, Reinaldo, passamos ótimos momentos juntos, os quais, acredito, não serão esquecidos por nenhum de nós.

Para a Kelly um beijo especial, ela sabe porque...

Eu não conseguiria expressar em palavras a gratidão pela amizade sincera dos *alagoanos*, *pernambucanos*, *baianos*, enfim todos os amigos nordestinos que eu encontrei na FEQ. Reinaldo (o primeiro alagoano que conheci e sem dúvida nenhuma o mais "figura" de todos); Arlan (*Mestre Lucas* e nosso inseparável amigo: O violão); Zé Édison (o qual passa um ar de alegria a todos com quem convive, e que talvez nem saiba o quanto me ajudou); Jurandir, Frede, Rosana, Mariana, Edilson e muitos outros que estiveram junto comigo este tempo todo.

Agradecimentos ao meus amigos Wilson Prodoscimo Filho, Adilson Andrioni da Silva e Alfredo Massayuke Senda, que mesmo distantes sempre me deram a maior "força" nos momentos mais importantes da minha vida. Sem a ajuda deles o meu trabalho em Campinas com certeza teria sido muito mais difícil.

Gostaria de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO DA TESE

Dentre os processos de separação, destilação é um dos maiores consumidores de energia. Justamente por este motivo, muito esforço tem sido feito para a determinação de métodos que permitam avaliar e melhorar a eficiência do processo de destilação, proporcionando economia de energia.

Neste trabalho um novo método de otimização de colunas de destilação é apresentado. O método se baseia na análise termodinâmica de colunas de destilação através da propriedade termodinâmica *exergia*. Balanços de exergia aplicados a colunas de destilação determinam a sua eficiência termodinâmica. Isto fornece parâmetros para a avaliação do quanto a eficiência da coluna se distancia da eficiência termodinâmica máxima (coluna reversível).

Entretanto, o simples balanço total de exergia não identifica as mudanças necessárias na coluna para que a sua eficiência aumente. O estudo de um perfil de perdas de exergia montado a partir de balanços de exergia em cada estágio de uma coluna de destilação permite identificar estas alterações, sejam elas, mudanças na condição térmica da alimentação, estágio de alimentação ou a necessidade da utilização de um refervedor e/ou condensador intermediário.

Os dados necessários são obtidos a partir de um perfil de coluna convergido. Comparado com métodos tradicionais de otimização de colunas, a análise da distribuição das forças motrizes baseada no conceito de exergia é muito simples e pode ser aplicada a colunas independentemente do número de componentes, número de estágios, número de alimentações ou retiradas laterais e do uso de refervedores e/ou condensadores intermediários.

A principal vantagem do novo método é a identificação de seções de colunas termodinamicamente ineficientes. O engenheiro de processos pode combinar os resultados da análise exergética com a sua própria experiência e restrições existentes no processo e escolher dentre as modificações viáveis, aquelas que levam a uma maior eficiência termodinâmica e melhor integração energética da coluna com o processo. Esta prática pode levar a um menor consumo de energia e menor poluição do meio ambiente.

Nomenclatura

W	trabalho mecânico (kJ)
Q	fluxo de energia na forma de calor (kJ/kmol*)
Т	temperatura (K)
n	número de mols
h	entalpia molar (kJ/kmol)
S	entropia molar (kJ/kmol K)
Н	entalpia (kJ/)
S	entropia (kJ/ kmolK)
У	fração molar na fase vapor
x	fração molar na fase líquida
R	constante dos gases ideais (J /mol K)
P	pressão (bar)
Ex	exergia (kJ/kmol)
η	eficiência termodinâmica
q	condição térmica da alimentação

Simbolos

Δ	variação	
σ	desvio padrão	

Subscritos

fontes	fontes térmicas
0	condição ambiente
irr	irreversível
Util	utilidades
ref	refervedor
cond	condensador
Q	fonte quente
LM	média logarítimica
vapsat	vapor saturado
liqsat	líquido saturado
ref int	refervedor intermediário
cond ind	condensador intermediário

* (kmol de alimentação da coluna de destilação)

Índice

Capítulo 1:	Introdução	
1.1	O problema do projeto e da otimização de processos químicos	1-1
1.2	Estudo da otimização de processos químicos	1-6
1.3	Comentários e conclusões	1-7
Capítulo 2:	Revisão Bibliográfica	
2.1	Métodos de otimização de colunas de destilação.	2-1
	2.1.1 Redução na razão de refluxo	2-2
	2.1.2 Métodos Heurísticos	2-3
	2.1.3 Métodos Short-Cut	2-3
	2.1.4 Métodos de otimização matemática	2-4
	2.1.5 Métodos termodinâmicos	2-4
2.2	Conclusão e Proposta deste trabalho	2-6
Capítulo 3:	Conceitos Básicos	
3.1	Relação entre calor e trabalho	3-1
3.2	Calor e trabalho num processo de separação	3-3
	3.2.1 Processo de separação isotérmico ideal	3-3
	3.2.1.1 Mistura de gases ideais	3-6
	3.2.1.2 Modelo para a separação reversível isotérmica	3-8
	3.2.2 Processo não-isotérmico	3-9
3.4	Aplicação do balanço de exergia	3-16
3.5	Comentários e conclusões	3-19
Capítulo 4:	Análise Exergética de Colunas de Destilação	
4.1	Fontes de perdas de exergia numa coluna de destilação	4-1
	4.1.1 Forças motrizes em um estágio da coluna	4-2
	4.1.2 Perdas de exergia num estágio da coluna.	4-3
	4.1.3 Perdas de exergia no refervedor e no condensador.	4-5
4.2	Perfil de perdas exergéticas	4-9
	4.2.1 Relação entre a distribuição de forças motrizes e o perfil de perdas de	
	exergia	4-11
4.3	Comentários e conclusões	4-21

Capítulo 5: Estudo da Distribuição de Forças Motrizes em Colunas de Destilação

5.1	Caso inicial: coluna com 26 estágios	5-2
	5.1.1 Distribuição de perdas de exergia para diferentes condições térmicas	
	da alimentação.	5-3
	5.1.1.1 Ganhos com a otimização da condição térmica	5-5
	5.1.2 Distribuição de perdas de exergia para diferentes estágios de alimentação.	5-7
	5.1.3 Distribuição de perdas de exergia para uma coluna com refervedor e	
	condensador intermediário	5-9
	5.1.3.1 Distribuição de perdas de exergia para uma coluna	
	com refervedor intermediário	5-10
	5.1.3.2 Refervedor intermediário com carga variável num único estágio	5-14
	5.1.3.3 Condensador intermediário	5-16
5.2	Estudo da distribuição de forças motrizes para colunas de refluxo mínimo.	5-21
	5.2.1 Distribuição de perdas de exergia para diferentes condições térmicas	
	da alimentação (coluna operando sob refluxo mínimo)	5-23
	5.2.2 Distribuição de perdas de exergia coluna com refervedor	
	e condensador intermediário. (coluna operando sob refluxo mínimo)	5-24
5.3	Comentários e conclusões	5-25

Capítulo 6:	Perfil de Perdas Exergéticas (Sistema binário equimolar)	
6.1	Sistema binário equimolar (coluna com 26 estágios).	6-2
	6.1.1 Estudo do perfil de perdas exergéticas para diferentes	
	condições térmicas da alimentação.	6-3
	6.1.2 Estudo do perfil de perdas exergéticas para diferentes estágios	
	de alimentação.	6-8
	6.1.3 Estudo do perfil de perdas exergéticas para colunas com	
	refervedores e condensadores intermediários.	6-11
6.2	Comentários e conclusões	6-21
Capítulo 7:	Perfil de Perdas Exergéticas (Sistema binário não-equimolar)	
7.1	Sistema binário não-equimolar.	7-1
	7.1.1 Sistema 0,25/0,75 e coluna de 26 estágios.	7-2
	7.1.1.1 Estudo do condensador intermediário para e coluna	
	de 26 estágios com sistema 0,25/0,75.	7-6

7.1.1.2 Discussão dos resultados obtidos para o sistema

	0,25/0,75 com condensador intermediário.	7-9
	7.1.2 Sistema 0,75/0,25 e coluna de 26 estágios	7-13
	7.1.3 Estudo do refervedor intermediário para colunas com 26 estágios	
	com sistema 0,75/0,25.	7-18
7.2	Comentários e conclusões	7-22
Capítulo 8:	Perfil de Perdas de Exergia para Sistemas Ternários	
8.1	Sistema n-pentano/benzeno/tolueno	8-1
	8.1.1 Separação 1/23	8-2
	8.1.1.1 Refervedor intermediário para sistemas ternários	8-10
	8.1.2 Separação 12/3	8-14
8.2	Comentários e conclusões	8-21
Capítulo 9:	Perfil de Perdas de Exergia para Destilação multicomponente	
9.1	Método do perfil entalpia-temperatura	9-1
	9.1.1 Otimização de uma coluna com sistema multicomponente através	
	do perfil entalpia-temperatura	9-5
9.2	Estudo do sistema de cinco componentes pelo perfil de perdas de exergia	9-9
9.3	Comentários e conclusões	9-13

Capítulo 10: Conclusões

Apêndice A: Exergia térmica e de composição

Apêndice B: Publicações

Abstract

Referências bibliográficas

Capítulo 1 - Introdução

Hoje em dia a crescente preocupação com o meio ambiente tem levado a indústria química mundial à busca de processos mais eficientes sob o ponto de vista de aproveitamento da energia disponível e menos poluentes. Neste contexto, muitas empresas têm buscado métodos de otimização que possam ser aplicados tanto em plantas químicas já existentes como no projeto de plantas novas. Entre os métodos de otimização já existentes estão: Métodos heurísticos, nos quais a otimização é baseada na experiência dos engenheiros de processo; matemáticos, nos quais simuladores tentam minimizar uma função objetivo específica para cada processo; e métodos termodinâmicos, que baseados numa descrição fenomenológica do processo buscam minimizar as perdas termodinâmicas em processos químicos.

1.1 O problema do projeto e da otimização de processos químicos

Para ilustração do grau de dificuldade na otimização de processos químicos, pode-se considerar um processo arbitrário como o mostrado na figura 1.1.a (Smith e Linnhoff, 1988). O processo mostrado necessita de duas colunas e todo o aquecimento e refrigeração são fornecidos por utilidades externas à planta. Alterando-se somente a rede de trocadores desta planta, muitos outros arranjos podem ser propostos para a obtenção dos mesmos produtos. Dentre os casos possíveis estão os mostrados nas figuras 1.1.b e 1.1.c. O número de diferentes arranjos aumenta ainda mais se forem consideradas outras possibilidades de alteração, como por exemplo aumento da conversão no reator, o que implicaria num projeto diferente para o sistema de separação. O estudo de todos os arranjos possíveis torna-se impraticável quando todas as possibilidades de mudanças no projeto do reator, sistema de separação, rede de trocadores e utilidades externas são consideradas.



Figura 1.1 - Diferentes arranjos possíveis para a obtenção dos mesmos produtos

O exemplo apresentado pela figura 1.1 ilustra o fato de que a otimização de um processo químico através da determinação das suas várias estruturas possíveis e posterior comparação entre elas, não é o melhor caminho a ser seguido.

Neste contexto é que metodologias para a obtenção do melhor arranjo possível de um processo químico vêm sendo propostas. Um exemplo é a Tecnologia *Pinch* (Linnhoff et al., 1982, e Linnhoff, 1993). Esta tecnologia é um método de otimização de rede de trocadores de calor de plantas químicas. A rede de trocadores de calor é projetada de maneira que o processo tenha a máxima recuperação de calor possível, ou seja, correntes frias que num processo convencional seriam aquecidas por utilidades externas são aquecidas por correntes quentes presentes na própria planta química (vapor a média pressão, por exemplo), promovendo o que se chama de integração energética. Numa planta química não integrada energicamente esta utilidade intermediária provavelmente não seria aproveitada para nada. No caso do processo integrado somente as cargas térmicas que *não puderem* ser "satisfeitas" pela recuperação de calor dependerão de utilidades externas à planta.

A comparação entre os diferentes arranjos mostrados na figura 1.1 mostra um exemplo de integração energética. A figura 1.1.a mostra uma planta sem integração energética onde todas as cargas térmicas são satisfeitas por utilidades externas. Os arranjos mostrados nas figuras 1.1.b e 1.1.c mostram duas maneiras possíveis da planta ser integrada energeticamente. Para o caso 1.1.b, por exemplo, o préaquecimento da corrente que sai do reator não é feito por nenhuma utilidade externa, e sim pela passagem desta corrente pelo refervedor da primeira coluna. Entretanto não se sabe qual dos dois arranjos, 1.1.b ou 1.1.c é o mais eficiente termodinamicamente. Esta questão é respondida pela Tecnologia *Pinch*, que é capaz de determinar qual o melhor arranjo para a rede de trocadores de qualquer processo químico.

A tecnologia *Pinch* adota a definição hierárquica sugerida por Douglas (1988), na qual o ponto de partida para o projeto de um processo químico é o reator. Após projetado o reator a conversão obtida está fixada e o sistema de separação necessário pode ser definido. Somente após estarem concluídas estas duas etapas é que a rede de trocadores de calor é otimizada com base na tecnologia *Pinch*. Sabese quais as cargas térmicas necessárias para aquecimento e resfriamento das diversas etapas do processo e a rede de trocadores pode ser projetada da maneira mais eficiente termodinamicamente. Posteriormente o sistema de utilidades necessário para a planta química pode ser dimensionado. Esta hierarquia pode ser representada simbolicamente por uma figura com diversas camadas, onde o sistema de reação ocupa a camada central e as próximas etapas a serem projetadas ocupam as camadas mais externas (figura 1.2).



Sistema de Utilidades

Figura 1.2 - Diagrama de hierarquia para o projeto de um processo químico (Smith e Linnhoff, 1988).

Outro método que tem sido apontado como uma "ferramenta" para o estudo da eficiência energética de processos químicos é a *análise exergética* (Kotas, 1985). O conteúdo exergético de um sistema é definido como a capacidade que este sistema tem em produzir trabalho mecânico, sendo que a pressão e temperatura ambientes determinam o estado de referência. Este fato está ilustrado na figura 1.3. A primeira figura (1.3.a) mostra um gás confinado num recipiente a uma pressão maior do que a atmosférica. Quando a válvula (V) é aberta (figura 1.3.b) o gás que antes estava confinado expande-se através da turbina até que a pressão dentro do recipiente seja igual a atmosférica, produzindo uma certa quantidade de trabalho mecânico (W). Se a expansão ocorrer *reversivelmente* o trabalho produzido é o *maior* possível e diz-se que este trabalho é o *conteúdo exergético* do gás a alta pressão da figura 1.3.a. Se a expansão ocorrer *irreversivelmente* o trabalho produzido pelo processo reversível, o que significa que parte da capacidade de se produzir trabalho útil a partir do gás confinado foi perdida, ou em outras palavras, parte da *exergia disponível* foi perdida. Quando o sistema atinge o equilíbrio com o meio ambiente, (figura 1.3.c) este *não pode mais* produzir trabalho mecânico e o seu conteúdo exergético é nulo.



Figura 1.3 - Conteúdo exergético de um sistema: a) Sistema possui conteúdo exergético devido a alta pressão; b) Válvula aberta e produção de trabalho mecânico; c) Sistema com pressão igual a atmosférica, não existe produção de trabalho útil (conteúdo exergético deste sistema é nulo).

Um processo reversível apresenta a maior eficiência termodinâmica possível, sem perda de capacidade de produzir trabalho útil (e sem perdas de exergia). Ao contrário dos processos irreversíveis que são menos eficientes termodinamicamente e sempre apresentam perdas de exergia. Isto mostra uma relação entre perda de exergia e eficiência termodinâmica.

Em processos reais, quanto maior a eficiência termodinâmica menor é a quantidade de exergia perdida. A análise exergética é de grande utilidade pois fornece dados para a determinação da máxima eficiência termodinâmica de um processo (condição de perda de exergia nula), determinando o *quanto* o processo ainda pode ser melhorado. Entretanto, dois problemas fundamentais têm sido associados à análise exergética (Smith e Linnhoff, 1988):

- Até quanto podem ser reduzidas as perdas de exergia de um processo químico?
- Após determinado o quanto pode ser reduzida esta perda, que modificações devem ser feitas no processo para que as perdas de exergia diminuam?

Alguns autores como Manley, Chan e Crawford (1992), Ognisty (1993), Zemp (1994) e Ognisty (1995) publicaram trabalhos mostrando como a análise exergética pode ser utilizada para a otimização de colunas de destilação, propondo metodologias que visam responder às questões propostas acima. A metodologia proposta por Zemp é o objeto de estudo desta tese e será discutida nos próximos capítulos.

1.2 Estudo da otimização de processos químicos (Otimizando diferentes etapas)

O estudo de um processo como um todo é a maneira ideal de tratar-se do problema da otimização, pois todas as variáveis envolvidas são levadas em conta ao mesmo tempo. Entretanto, isto faz com que a complexidade da otimização aumente muito. Por esta razão, é relevante a idéia de que uma maneira de otimizar-se o processo é primeiro subdividi-lo em partes, como por exemplo, sistema de reação, sistema de separação e rede de trocadores de calor. Em seguida, a parte do processo que é maior consumidora de energia é identificada e um procedimento de otimização é aplicado a esta parte. Desta maneira, o número de variáveis envolvidas no problema diminui, e considera-se que o trecho do processo que foi otimizado pode ser integrado de volta no processo original.

Pesquisas recentes sobre o consumo de energia pela indústria química (Smith and Linnhoff, 1988) mostram que a etapa maior consumidora de energia em um processo químico é o processo de aquecimento. Neste caso estão englobados, por exemplo, as etapas de aquecimento da alimentação até a temperatura de reação, fornecimento de energia para reações endotérmicas e todas as cargas térmicas diretamente associadas a reações químicas. O segundo maior consumidor de energia são os processos de separação, onde estão incluídos: Evaporação, destilação e secagem. Dentre estes, o processo de destilação é o mais importante.

Como exemplo do grande consumo de energia apresentado pelo processo de destilação, alguns autores como Smith e Linnhoff (1988) citam que cerca de 13% de toda energia consumida pela indústria química no Reino Unido é destinada a este processo. Este dado é um exemplo da quantidade de energia consumida por processos de destilação. Esta operação unitária é também o processo de separação mais utilizado no mundo. Por este motivo, muito se tem feito para o desenvolvimento de métodos de otimização de colunas de destilação.

Partindo-se da idéia de que o projeto do sistema reacional de um processo químico está fixado (e portanto também a conversão obtida), a composição da corrente de saída do reator está fixada e atenção pode ser dada somente ao projeto e otimização do processo de separação adequado. Como os estados termodinâmicos de entrada e saída da coluna são conhecidos, esta pode ser otimizada independentemente do restante do processo (Stand Alone Optimisation). Muitos métodos de otimização se aplicam a colunas de destilação nestas condições, alguns deles serão citados no próximo capítulo.

1.3 Comentários e conclusões

Neste capítulo foi mostrado que dois problemas fundamentais fazem com que o projeto e otimização de processos químicos seja uma operação complexa:

- A existência de uma infinidade de estruturas possíveis para um processo químico e a impossibilidade de todas estas serem determinadas.
- A determinação da estrutura mais conveniente.

Consequentemente a conclusão mais importante é que são necessários métodos de otimização através dos quais possa-se identificar a melhor configuração do processo estudado ou da etapa do processo que *está sendo estudada*.

Sendo a destilação, ao mesmo tempo, uma das etapas mais freqüentes na indústria química e grande consumidora de energia, é necessário um procedimento sistemático que possa ser aplicado a este processo, identificando primeiro o quanto a coluna pode ser melhorada e segundo que tipo de modificação pode ser feita para alcançar-se, sob o ponto de vista de consumo de energia, o aumento de eficiência desejado.

No próximo capítulo alguns dos métodos de otimização de colunas já apresentados na literatura serão apresentados e suas limitações discutidas.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

No capítulo anterior uma introdução ao problema da otimização de processos químicos e a apresentação de alguns trabalhos que visam simplificar esta tarefa foi feita. Os métodos de otimização de colunas de destilação apresentados na literatura comumente realizam "stand alone optimisations" e tentam definir as melhores configurações para colunas. Considera-se que após a otimização, a coluna pode ser integrada energeticamente com o processo com muito mais facilidade do que antes da otimização.

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

2.1 Métodos de otimização de colunas de destilação.

Todos os métodos de otimização de colunas de destilação se destinam basicamente a determinar a melhor combinação (que produz o ótimo econômico) entre os seguintes parâmetros: Número de estágios da coluna, condição térmica da alimentação, estágio de alimentação e utilização de refervedores e condensadores intermediários. Diferentes combinações possíveis entre estes parâmetros levam a diferentes consumos de energia e diferentes custos operacionais para a coluna. Isto mostra a necessidade da aplicação de um método de otimização que permita obter-se uma configuração para a coluna que minimize o desperdício da energia utilizada.

Entre os métodos de otimização propostos para processos químicos estão: Métodos heurísticos, nos quais a otimização é baseada na experiência dos engenheiros de processo; matemáticos, nos quais simuladores tentam minimizar uma função objetivo específica para cada processo; e métodos termodinâmicos, que baseados numa descrição fenomenológica do processo buscam minimizar as perdas termodinâmicas nos processos químicos.

2.1.1 Redução na razão de refluxo

A maneira mais imediata de reduzir o consumo de energia de uma coluna de destilação é reduzir-se a sua razão de refluxo. Uma coluna de destilação operando com uma determinada razão de refluxo (R) e com cargas térmicas Q_{ref} e Q_{cond} no refervedor e condensador, respectivamente, é mostrada na figura 2.1.a. A diminuição desta razão de refluxo causa uma redução nas vazões internas da coluna, reduzindo as cargas térmicas do refervedor e condensador e o consumo global da coluna. Entretanto, esta modificação implica numa perda de pureza nas correntes de saída da coluna. Para que os produtos tenham a mesma composição anterior os seguintes recursos são utilizados:

- Aumenta-se o número de estágios da coluna (figura 2.1.b). Com um número de estágios maior, mais separação é obtida e novamente consegue-se a recuperação obtida originalmente.
- Na impossibilidade do aumento do número de estágios é feita a troca dos estágios da coluna por recheio (figura 2.1.c). Um trecho da coluna com recheio realiza uma separação muito maior do que o mesmo trecho com estágios e obtém-se novamente a recuperação desejada.



Figura 2.1 - Consequências da diminuição na razão de refluxo: Mudança do interior da coluna ou aumento no número de estágios

Entretanto, existe um *custo* associado tanto ao aumento do tamanho da coluna, quanto a troca do interior da coluna. É uma análise econômica dos dois casos que decide a melhor opção.

2.1.2 Métodos Heurísticos

Os métodos heurísticos são os baseados no conhecimento prático e experiência da observação de vários casos. A razão de refluxo de colunas de destilação é comumente estabelecida através de regras heurísticas. Razões de refluxo ótimas são estabelecidas como valores 5% e 20% acima da razão de refluxo mínima (Liu, McGee e Epperly, 1987).

Estes métodos não permitem que a coluna de destilação seja estudada de forma sistemática, analisandose as vantagens e desvantagens de cada alteração que pode ser aplicada à coluna. Portanto, as diversas combinações que podem ser feitas entre condição térmica e posição da alimentação e a presença de trocadores de calor intermediários na coluna não podem ser estudadas para a determinação do caso ótimo entre elas.

2.1.3 Métodos Short-Cut

Para o caso de destilação multicomponente comumente utiliza-se os métodos "short-cut" (Rose, 1985). Estes métodos são baseados nos trabalhos de Fenske, Underwood e Gilliland. A combinação destes trabalhos é que fornece as relações entre número de estágios e razão de refluxo, além indicar a proporção dos outros componentes nas correntes de saída quando uma determinada separação é alcançada entre os componentes-chave.

Estes métodos fornecem resultados pouco precisos pois somente são rigoroso em dois casos:

- Quando o sistema é considerado ideal
- Quando não existe nenhum componente com volatilidade relativa entre as volatilidade relativas dos componentes chave.

Quando estas condições não são satisfeitas os métodos short-cut não fornecem resultados precisos. Entretanto ainda assim o resultado fornecido é utilizado como passo inicial no estudo da otimização da coluna.

2.1.4 Métodos de otimização matemática

A aplicação de alguns métodos de otimização matemática tem conseguido, com algum sucesso, obter a otimização de colunas de destilação através de cálculos computacionais (Viswanathan e Grossmann, 1993). Estes métodos simulam de maneira exaustiva as diversas combinações entre todos os parâmetros da coluna, testando a cada momento o valor de uma função objetivo que necessita ser minimizada. Esta função pode ser, por exemplo, o custo ou o consumo de energia. Entretanto, estes métodos apresentam algumas desvantagens:

- Grande complexidade de formulação e descrição matemática do processo.
- Dificuldade de incluir-se no procedimento de otimização todas as restrições inerentes ao processo.
- A experiência do engenheiro de processos não pode ser incluída no procedimento de otimização.
- Basicamente, depois da otimização pronta não se sabe quais foram as decisões tomadas em cada uma das etapas de otimização da coluna.

2.1.5 Métodos termodinâmicos

A termodinâmica é capaz de fornecer parâmetros para a avaliação da eficiência de um processo químico ou de partes deste processo. Um processo que ocorre de maneira reversível possui a maior eficiência termodinâmica possível. Já os processos reais ocorrem de maneira irreversível na presença de forças motrizes, apresentando menor eficiência termodinâmica que os processos reversíveis. A vantagem imediata da análise termodinâmica de processos químicos é que esta é capaz de mostrar até quanto a eficiência do processo pode aumentar. Após estabelecido este limite, o critério de otimização adotado é eficientes minimizarão das perdas termodinâmicas do processo. Processos mais de 0 termodinamicamente desperdiçam menos energia, podendo custar menos e poluir menos.

Nesta linha, alguns autores têm proposto configurações alternativas para colunas de destilação e mostrado as vantagens destas configurações através de análises termodinâmicas. Mah, Nicholas e Wodnik (1977) apresentaram um trabalho comparativo entre colunas utilizando trocadores de calor intermediários e colunas convencionais e concluíram que, para alguns casos, a coluna otimizada termodinamicamente pode apresentar uma economia de vapor e água de refrigeração em torno de 75% em relação à coluna não otimizada.

Dhole e Linnhoff (1993) propuseram que o estudo de colunas de destilação através de um perfil *entalpia-temperatura* consegue determinar fatores como o melhor estágio de alimentação, melhor condição térmica da alimentação e identifica cargas térmicas para refervedores e condensadores intermediários que podem promover um aumento de eficiência termodinâmica na coluna. Entretanto, Zemp (1994) demostrou que a metodologia proposta por Dhole possui erros conceituais, podendo levar a resultados errados.

Fonyo e Mizsey (1994) analisaram colunas com recompressão de vapor, onde o destilado é comprimido por uma turbina e utilizado para fornecer parte do calor necessário no refervedor. Fonyo e Mizsey concluíram que a recompressão de vapor é vantajosa sobre colunas convencionais somente quando a diferença de temperatura entre o topo e o fundo da coluna for pequena. Entretanto, estudos realizados através da Tecnologia "Pinch" tem imposto restrições ao uso da recompressão de vapor (Smith and Linnhoff, 1988).

No capítulo anterior a relevância de métodos baseados em análise exergética foi citada. Esta análise tem sido aplicada com sucesso na otimização de processos térmicos. Na aplicação da análise exergética, os conceitos de *exergia* e de *irrevesibilidade* permitem a identificação das ineficiências termodinâmicas no processo. É nesta "linha" que trabalhos como os de Manley, Chan e Crawford (1992), Ognisty (1993) e Ognisty (1995) tem sido apresentados. Todos estes trabalhos identificam que quanto maiores as irreversibilidades no processo de destilação, maior a quantidade de exergia consumida pela coluna, e que a minimização deste consumo exergético é o caminho para o aumento da sua eficiência termodinâmica da coluna.

Foi mostrado por Zemp (1994) que não somente o balanço global de exergia da coluna, mas também o balanço de exergia em *cada estágio* da coluna é necessário para a sua otimização. O balanço de exergia estágio a estágio permite gerar um perfil de *perdas de exergia* para a coluna e a metodologia

apresentada por Zemp mostra como se pode utilizar este perfil para a otimização de fatores como estágio e condição térmica da alimentação. Também podem ser identificados os benefícios da utilização de trocadores de calor intermediários.

2.2 Conclusão e Proposta deste trabalho

A necessidade de métodos de otimização de colunas de destilação é indiscutível. Esta operação unitária é utilizada em larga escala e consome muita energia. Portanto, a obtenção da melhor configuração de uma coluna não pode ficar sujeita somente a regras heurísticas e à experiência de engenheiros que trabalhem com o processo. A otimização de colunas tem que ser obtida através de procedimentos sistemáticos que indiquem o quanto uma coluna pode ser melhorada e que tipo de modificação deve ser feita para o melhor aproveitamento da energia consumida.

Todos os métodos de otimização de colunas citados neste capítulo sugerem modificações benéficas comprovadas na literatura. Entretanto, estes métodos não apresentam um *procedimento sistemático* de otimização de colunas que indique *quais* as modificações benéficas sob o ponto de vista de eficiência termodinâmica. Mais do que isto, é preciso que o método de otimização permita, através da avaliação de uma modificação já feita na coluna, identificar se novas modificações são necessárias e *quais* são estas modificações.

A metodologia de otimização de colunas proposta por Zemp segue os princípios apresentados acima. A metodologia proposta direciona a otimização, mostrando quais modificações são vantajosas ou não. Esta metodologia está baseada em conceitos de termodinâmica irreversível. Por esta razão, a análise empregada é conceitualmente rigorosa na sua aplicação para casos *reais*. Entretanto, apesar desta metodologia ter sido estendida até sistemas multicomponentes, as conclusões obtidas por Zemp foram baseadas um conjunto restrito de casos.

A proposta deste trabalho é realizar um estudo sistemático da metodologia proposta por Zemp, aplicando o procedimento de otimização a vários casos, estudando-se desde sistemas binários a multicomponentes, verificando o desempenho do método proposto e as suas limitações.

Capítulo 3 - Conceitos Básicos

No capítulo anterior foi discutido o fato de que a grande maioria dos métodos de otimização existentes não apresenta um procedimento sistemático no estudo de colunas de destilação. A metodologia proposta por Zemp satisfaz esta necessidade e por isto será objeto de estudo desta tese. Esta metodologia tem como suas bases teóricas conceitos derivados da segunda lei da termodinâmica, os quais serão apresentados neste capítulo. Para tanto, primeiro serão estudadas as relações básicas entre calor e trabalho em processos de separação ideais e reais, em seguida, o conceito de *exergia* será apresentado e será mostrada a relação entre os diferentes fluxos de exergia num processo de separação.

3.1 Relação entre calor e trabalho

Para provocar-se uma mudança de estado termodinâmico em um sistema é necessário que exista uma transferência de energia entre o referido sistema e as sua vizinhanças. Esta transferência de energia pode ocorrer na forma de calor ou trabalho. A primeira lei da termodinâmica apresenta somente uma relação quantitativa entre calor e trabalho. Do ponto de vista desta lei, calor e trabalho são duas formas equivalentes de transferir-se energia de um sistema para suas vizinhanças e vice-versa. Entretanto, esta afirmativa é rigorosa unicamente quando se refere ao balanço de energia. Uma análise mais detalhada, com base no conceito da segunda lei, mostra que há uma diferença de "qualidade" entre calor e trabalho. Este fato pode ser mostrado através do uso de máquinas térmicas (figuras 3.1 e 3.2)

Uma máquina térmica é um equipamento que opera recebendo calor de uma fonte quente, rejeitando calor para uma fonte fria e produzindo uma certa quantidade de trabalho útil num processo cíclico. Uma máquina térmica operando entre uma fonte quente e o meio ambiente é mostrada na figura 3.1.



Figura 3.1 - Máquina térmica

A máquina térmica mostrada acima recebe calor de uma fonte quente (Q_Q) a uma temperatura T_Q , rejeita calor para o meio ambiente (Q_0) a uma temperatura T_0 e produz trabalho útil (*W*). Um *ciclo de Carnot* é definido como uma máquina térmica que opera reversivelmente e portanto, sob o ponto de vista da termodinâmica, possui a maior eficiência possível. Este fato implica necessariamente em que o trabalho produzido utilizando-se um ciclo de Carnot entre as fontes a T_Q e a T_0 terá o maior valor possível, sendo calculado pela equação:

$$W_{Ciclo \ de \ Carnot} = Q_{Q} \left(1 - \frac{T_{0}}{T_{Q}} \right)$$
(3.1)

O produto $Q_Q (1-T_0 / T_Q)$ é a parcela do fluxo de calor, Q_Q , que é transformada em trabalho e Q_0 a parcela rejeitada ao ambiente. Em conseqüência, o trabalho produzido (*W*) é sempre menor que Q_Q e o termo $(1-T_0 / T_Q)$ é o "rendimento" da transformação de calor em trabalho. Isto mostra que um fluxo de energia na forma de calor não pode ser totalmente convertido em trabalho útil.

Uma bomba de calor é um equipamento que opera de maneira inversa à máquina térmica, extraindo calor de uma fonte a baixa temperatura e rejeitando calor a uma fonte a alta temperatura. Como o fluxo de calor de uma fonte a uma temperatura mais baixa para uma fonte a uma temperatura mais alta não é um fenômeno natural, trabalho precisa ser consumido pela bomba de calor para que esta transferência de calor ocorra. Uma bomba de calor operando reversivelmente é mostrada na figura 3.2.



Figura 3.2 - Bomba de Calor reversível

A bomba de calor mostrada na figura 3.2 retira Q_{θ} do meio ambiente a T_{θ} , fornece Q_{Q} para uma fonte quente a T_{Q} e consome uma certa quantidade de trabalho W. Um balanço de energia aplicado a este sistema mostra que Q_{Q} corresponde à soma entre $W \in Q_{\theta}$. Isto mostra que todo trabalho útil gasto para que a transferência de calor seja realizada é convertido em calor e fornecido à fonte quente com um eficiência de 100%.

Os processos mostrados nas figuras 3.1 e 3.2 ilustram o conceito de que energia disponível na forma de trabalho possui alta "qualidade". Energia na forma de trabalho pode ser transferida sem que parte desta energia se torne indisponível. Mesmo que seja necessário converter o trabalho disponível em calor este conceito continua válido. Por outro lado, energia disponível na forma de calor possui baixa "qualidade" pois, na conversão de calor em trabalho, parte da energia se torna indisponível.

3.2 Calor e trabalho num processo de separação

Comumente os processos de separação ocorrem mediante o consumo de energia na forma de calor ou trabalho. A partir de conceitos termodinâmicos pode ser determinada a mínima quantidade de energia na forma de trabalho consumida por um processo genérico de separação. A determinação deste valor mínimo fornece um parâmetro para a avaliação da quantidade de energia que os processos reais consomem além do necessário, energia esta que é desperdiçada em função das irreversibilidades presentes.

3.2.1 Processo de separação isotérmico ideal

Neste item a primeira e segunda lei da termodinâmica serão aplicadas a um processo de separação isotérmico ideal. Como resultado, obtém-se uma expressão que permite o cálculo da mínima quantidade de energia, na forma de trabalho, consumida por este processo. Um processo de separação genérico operando em regime permanente é mostrado na figura 3.3 (Henley e Seader, 1981). O referido processo é reversível e existem *j* correntes de entrada e *k* correntes de saída. Estas últimas possuem composições diferentes umas das outras e das correntes de entrada. Todas as correntes estão a temperatura e pressão ambiente com vazões molares n_1 , n_2 ,..., n_j (para as correntes de entrada) e n_1 , n_2 ,..., n_k (para as correntes de entrada) e h_1 , h_2 , h_3 ..., h_k

(para as correntes de saída). Fluxos de trabalho e calor ocorrem entre o sistema e as vizinhanças. Os estados termodinâmicos de entrada e saída são definidos arbitrariamente como *estados 1 e 2* respectivamente.



Figura 3.3 - Processo de separação isotérmico

A aplicação da expressão matemática da primeira lei para um processo em fluxo estacionário, desprezando-se as parcelas de energia cinética e energia potencial resulta em:

$$\sum_{intrada} n_j h_j + Q_i = \sum_{saida} n_k h_k + W_e$$
(3.2)

onde

- h é a entalpia molar para cada corrente.
- Q_i é o calor total trocado durante o processo.
- W_e é o trabalho útil realizado sobre o sistema ou pelo sistema.

Lembrando-se que o processo é reversível e ocorre a pressão e temperatura ambiente, a troca de calor entre o sistema e o meio ambiente ocorre a T_{0} . Aplicando-se a segunda lei da termodinâmica ao processo, Q_t , será expresso por:

$$Q_{t} = T_{\theta} \left[\sum_{saida} n_{k} s_{k} - \sum_{entrada} n_{j} s_{j} \right]$$
(3.3)

onde

- s é a entropia molar para cada corrente.
- T_0 é a temperatura das vizinhanças (meio ambiente).

Substituindo-se 3.3 em 3.2 o termo Q_t é eliminado e obtém-se uma expressão para o trabalho útil trocado entre sistema e meio ambiente durante o processo de separação.

$$-W_{isotermico} = \sum_{saida} n_k h_k - \sum_{entrada} n_j h_j - T_0 \left[\sum_{saida} n_k s_k - \sum_{entrada} n_j s_j \right]$$
(3.4)

A equação 3.4 segue a convenção usual da termodinâmica, segundo a qual trabalho realizado pelo meio ambiente sobre o sistema em estudo é negativo; $-W_{isotermico}$ é o trabalho útil fornecido ao sistema pelo meio ambiente. Sendo o processo reversível, o trabalho que o meio ambiente fornece ao sistema para que a separação ocorra é o mínimo valor possível.

A equação 3.4 mostra que, independentemente do processo de separação utilizado ou da dificuldade de separação da mistura, $-W_{isotermico}$ é função somente dos *estados termodinâmicos* das correntes de entrada e saída (estados 1 e 2 da figura 3.3). Portanto, a equação obtida é genérica, podendo ser aplicada a *quaisquer processos de separação*, isotérmicos ou não, calculando o trabalho mínimo fornecido a este processo. Escrevendo-se a equação 3.4 de forma genérica o termo $W_{isotérmico}$ será substituído pelo termo W_{min} (pois a equação fornece o valor do trabalho mínimo para qualquer processo e não somente para o processo isotérmico). Adicionando-se os índices referentes ao estados inicial e final à equação 3.4, obtém-se:

$$-W_{min} = \Delta H_{1-2} - T_0 \Delta S_{1-2} \tag{3.5}$$

Onde:

•
$$\Delta H_{1-2} = \sum_{saida} n_k h_k - \sum_{entrada} n_j h_j$$
.

•
$$\Delta S_{1-2} = \sum_{saida} n_k s_k - \sum_{entrada} n_j s_j$$
.

A função $\Delta H - T_0 \Delta S$ é definida como o trabalho mínimo de separação entre dois estados termodinâmicos quaisquer. Conhecendo-se somente os valores de entalpia e entropia dos estados inicial e final, o trabalho mínimo envolvido num processo de separação pode ser calculado de maneira rigorosa. A aplicação desta equação para processos não isotérmicos será feita posteriormente neste trabalho.

3.2.1.1 Mistura de gases ideais

Como mostrado no item anterior, a variação de estado que ocorre durante a separação isotérmica é uma mudança de composição das correntes. Há uma maneira de expressar-se o trabalho mínimo isotérmico em função das composições de cada componente nas correntes. Esta dedução será mostrada a seguir.

Supondo-se que o processo isotérmico mostrado na figura 3.3 seja utilizado para separar completamente uma mistura de dois gases ideais, A e B, as entalpias das correntes de entrada e saída são dadas pelas equações mostradas na figura 3.4. Para gases ideais a entalpia da mistura "A+B" (corrente de entrada) é igual à soma das entalpias das correntes de saída.



Figura 3.4 - Processo de separação isotérmico para uma mistura de gases ideais "A e B".

Nestas condições o termo ΔH_{1-2} (variação da entalpia entre as correntes de entrada e saída) na equação 2.4 se torna nulo e a equação 3.4 se resume a:

$$-W_{isotermico} = -T_{\theta} \left[\sum_{saida} n_k s_k - \sum_{entrada} n_j s_j \right]$$
(3.6)

Para misturas gasosas que formam soluções ideais, a entropia de cada corrente é dada por (Smith e Van Ness, 1987):

$$S_{corrente} = n \left(\sum_{corrente} y_i s_i - R \sum_{corrente} y_i \ln y_i \right)$$
(3.7)

onde

- $S_{corrente} = n_{corrente} S_{corrente}$
- n é o número de moles total da corrente.
- y_i é a fração molar de cada componente na sua respectiva corrente.
- s_i é a entropia molar de cada componente na sua respectiva corrente.

Combinando-se as equações 3.6 e 3.7, obtém-se:

$$-W_{isotermico} = R T_0 \left[\sum_{saida} n_k \left(\sum y_{i,k} \ln y_{i,k} \right) - \sum_{entrada} n_j \left(\sum y_{i,j} \ln y_{i,j} \right) \right]$$
(3.8)

A equação 3.8 mostra que o trabalho isotérmico é função somente das composições das correntes de entrada e saída. Isto mostra que a mudança de estado à qual a equação 3.4 se refere é uma conseqüência de uma mudança de *composição*.

Para processos em que a temperatura de todas as correntes não são constantes e iguais a T_0 um novo desenvolvimento tem que ser aplicado. Esta dedução será apresentada no item 3.2.2.

3.2.1.2 Modelo para a separação isotérmica

A aplicação das leis da termodinâmica ao processos genérico de separação permite deduzir-se uma expressão para o cálculo do trabalho mínimo isotérmico. Isto pode ser feito independentemente de ser proposto qualquer modelo para o processo. A idealização de um modelo, entretanto, facilita a visualização do significado físico da expressão obtida. Kotas (1985) propôs o modelo de separação isotérmico mostrado na figura 3.5.



Figura 3.5 - Separação de uma mistura de gases ideais

Neste processo, uma mistura de dois gases ideais A e B a pressão total P_0 e temperatura T_0 escoa pela tubulação horizontal no sentido indicado pela seta. No final do tubo os gases são separados por duas membranas. A membrana A é permeável somente ao gás A e a membrana B somente ao gás B. Quando os gases são separados, cada um deles tem a tendência de expandir-se até a sua própria pressão parcial. Para que as correntes de saída estejam a mesma pressão total de entrada, ambos os gases são comprimidos pela adição de trabalho ao processo. Num processo não ideal esta compressão provocaria um aumento na temperatura dos gases. Como o processo é reversível, a compressão dos gases e a retirada de calor destes ocorre de maneira lenta o suficiente para que não haja aumento algum de temperatura. O processo inteiro portanto ocorre a P_0 e T_0 com a adição de trabalho e retirada de calor.

O trabalho necessário, por mol de gás ideal, para a compressão é dado por (Kotas, 1985):

$$W_i = RT_0 \ln \frac{P_i}{P_0} \tag{3.9}$$

A pressão parcial P_i é dada por $P_0 y_i$, então o trabalho para a compressão de cada corrente é dado por:

$$W_i = RT_0 \ln y_i \tag{3.10}$$

O trabalho total fornecido ao sistema é dado por:

$$W_{total} = \sum W_i = RT_0 \sum n_i \ln y_i$$
(3.11)

Expressando-se o trabalho total em função da fração molar de cada gás, a equação 3.11 fica:

$$W_{total} = RT_0 n_T \sum y_i \ln y_i \tag{3.12}$$

A equação 3.12 é similar à equação 3.8 se as correntes de saída do processo forem consideradas como compostas cada uma por um componente puro. A comparação entre as equações 3.8 e 3.12 mostra que é possível a idealização de um modelo que represente o processo de separação isotérmico reversível.

3.2.2 Processo não-isotérmico

O estudo do processo de separação isotérmico reversível no item anterior mostrou que existe uma certa quantidade de trabalho envolvida na separação. Foi mostrado que, em condições de reversibilidade, este trabalho útil, que é fornecido pelo meio ambiente, apresenta um valor mínimo. Foi mostrado que o valor do trabalho mínimo envolvido em um processo de separação qualquer pode ser calculado pela equação 3.5.

No caso de processos reais, de maneira análoga aos processos reversíveis, o trabalho *mínimo* envolvido na separação pode ser calculado pela função de estado $\Delta H - T_0 \Delta S$. Entretanto, processos reais são irreversíveis, apresentando *perdas termodinâmicas* e a quantidade de trabalho útil *real* que deve ser fornecida ao processo para que a separação ocorra não é mais o valor mínimo dado pela função de estado mostrada acima. Portanto, faz-se necessário a dedução de uma expressão que relacione o *trabalho mínimo* necessário para que uma dada separação ocorra (equação 3.5) com o trabalho consumido pelo processo irreversível que realiza esta separação. Denbigh (1956) e Henley e Seader (1981) deduziram uma expressão rigorosa para esta relação.

Normalmente, em processos de separação reais as correntes de entrada (alimentações) e de saída (produtos) não se encontram a uma mesma temperatura. Neste caso o processo de separação pode ser representado esquematicamente pela figura 3.6 (Zemp e Smith, 1994).



Figura 3.6 - Diagrama de um processo de separação não-isotérmico

Etapa 1:

As correntes de alimentação trocam calor com o meio ambiente até que a temperatura de cada corrente seja T_0 (temperatura ambiente).

Etapa 2:

A separação é realizada num processo isotérmico reversível.

Etapa 3:

Após ocorrida a separação, os produtos trocam calor com o meio ambiente até atingirem as suas temperaturas finais reais.

Para efeito de exemplo será considerado que todas as correntes de alimentação estão a temperatura maior que T_{θ} , e portanto serão resfriadas. As temperaturas finais dos produtos também são maiores que T_{θ} e os produtos serão aquecidos. Entretanto, estas considerações não alteram o rigor da dedução.

A aplicação da primeira e segunda lei da termodinâmica ao processo de separação genérico resulta na expressão obtida por Denbigh (1956). O trabalho necessário para o processo de separação a T_0 é dado pela equação 3.8. Para que o processo de transferência de calor nas etapas 1 e 3 seja realizado de maneira reversível, é necessário que exista um número infinito de fontes de calor, cada uma a uma temperatura ligeiramente acima da outra. Este fato é esquematizado na figura 3.7. Desta maneira, para cada temperatura T_i em que uma determinada corrente estiver, em um dado momento, existe sempre uma fonte térmica a esta mesma temperatura, e a troca de calor entre a fonte térmica e a corrente ocorre reversivelmente a T_i .



Figura 3.7 - Diagrama de um processo de separação não-isotérmico com um número infinito de fontes térmicas para a troca de calor reversível.

A expressão matemática da primeira lei para um processo em fluxo estacionário aplicada ao processo mostrado na figura 3.6, entre os estados 1 e 4, o que resulta em:

$$\Delta H_{1-4} = Q_0 + \sum_{1-2,3-4} Q_i + \sum \left(-W_{mecanico}\right)$$
(3.13)

Onde:

- ΔH_{l-4} é a variação de entalpia entre as correntes de entrada e saída do processo, $\Delta H_{l-4} = \sum_{saida} n_k h_k - \sum_{entrada} n_j k_j$.
- $\sum (-W_{mecanico})$ é o trabalho mecânico envolvido na etapa de separação a T_0 .
- Q_0 é o calor trocado entre o processo e o meio ambiente na etapa de separação a T_0 .
- $\sum_{1-2,3-4} Q_i$ é o calor trocado entre o sistema e o ambiente, tanto para as mudanças de estado 1-
 - 2, como 3-4.

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, a entropia gerada devido às irreversibilidades do processo é igual à soma entre a variação de entropia do processo, entre os estados 1 e 4 e a variação de entropia das vizinhanças entre os mesmos estados (Kotas, 1985). O que resulta em:

$$\Delta S_{processo(1-4)} + \Delta S_{meio\,amb.(2-3)} + \sum_{meio\,amb.(1-2,3-4)} \Delta S_i = \Delta S_{irr}$$
(3.14)

Onde:

- $\Delta S_{processo (1-4)}$ é a variação de entropia das *correntes* entre os estados 1 e 4.
- $\Delta S_{meio\ amb.(2-3)}$ é a variação de entropia das fontes térmicas correspondente à etapa de separação a T_0 .
- $\sum_{meio amb. (1-2,3-4)} \Delta S_i$ é o somatório das variações de entropia sofridas pelas fontes térmicas, tanto para as

mudanças de estado 1-2, como 3-4.

• ΔS_{irr} é a entropia gerada devido às irreversibilidades do processo.

Como todas as etapas do processo representado acima são reversíveis, éra de se esperar que a soma mostrada no lado esquerdo da equação 3.14 fosse igualada a *zero*. Porém optou-se por manter-se ΔS_{irr} no lado direito da equação para manter a sua generalidade. Se o processo for reversível, ΔS_{irr} assume o valor *zero*, se o processo for irreversível, ΔS_{irr} possuirá um valor *positivo*. A equação 3.14 representa tanto o processo não-isotérmico reversível quanto o irreversível.

Combinando estas expressões com as equações 3.13 e 3.14, e eliminando Q_{2-3} , obtém-se:

$$\left(\Delta H_{1-4} - T_0 \Delta S_{1-4}\right)_{correntes} = \sum_{fontes (1-2,3-4)} \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) Q_i + \sum \left(-W_{mecanico}\right) - T_0 \Delta S_{irr}$$
(3.15)

O termo $\Delta H - T_0 \Delta S$ da equação 3.15 é denominado *exergia* (ΔEx), e expressa o trabalho que poderia ser gerado ou consumido para passar o sistema em estudo do estado em que se encontra ao estado padrão (T_0). O termo $T_0 \Delta S$ é usualmente chamado de trabalho perdido e a equação 3.15 pode ser rescrita da seguinte forma:

$$\Delta Ex_{correntes} = \Delta H - T_0 \Delta S = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i + \sum \left(-W_{mecanico} \right) - T_0 \Delta S_{irr}$$
(3.16)

Normalmente os processos de separação são realizados na ausência se trabalho mecânico, então a equação acima fica:

$$\Delta Ex_{correntes} = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i - T_0 \Delta S_{irr}$$
(3.17)

Basicamente, a equação acima relaciona os fluxos de energia entre o ambiente e o processo de separação e a variação de exergia das correntes de entrada e saída com o trabalho perdido.

A variação de exergia das correntes ($\Delta Ex_{correntes}$) é uma função somente dos estados inicial e final do processo e o conteúdo exergético de uma dada corrente pode ser calculado a partir das propriedades termodinâmicas desta corrente (composição, temperatura e pressão).

O primeiro termo da lado direito da equação 3.17 é definido como o fluxo de exergia entre o ambiente e o sistema de utilidades. Este termo corresponde a quantidade de trabalho útil que poderia ser extraída

da utilidade utilizando-se se um Ciclo de Carnot operando entre a temperatura da utilidade e a temperatura do ambiente (figura 3.8).





Portanto, associado ao fluxo de calor trocado entre o ambiente e o processo existe um fluxo de exergia, dado pelo termo $Q_i(1-T_i/T_0)$.

Com base na equação 3.17 o trabalho perdido num processo de separação pode ser definido como:

$$T_0 \Delta S_{irr} = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i - \Delta E x_{correntes}$$
(3.18)

Perda de exergia representa a perda de oportunidade de produzir-se trabalho útil, o que resulta na ineficiência do processo de separação (trabalho perdido). Num processo de separação reversível não há trabalho perdido, o termo $T_0\Delta S_{irr}$ é nulo e o mínimo trabalho que precisa ser fornecido ao processo é igual a variação de exergia das correntes. Para processos reais o termo $T_0\Delta S_{irr}$ não é nulo, como o termo $\Delta Ex_{correntes}$ não muda de valor, o fluxo de exergia entre o processo e utilidades (primeiro termo do lado direito da equação 3.18) tem que aumentar. Portanto, neste caso a coluna apresenta maior consumo de exergia e perdas termodinâmicas.

A equação 3.17 pode então ser rescrita como:
$$\Delta Ex_{correntes} = \Delta Ex_{total fornecida} - \Delta Ex_{perdida}$$
(3.19)

Onde:

- ΔE_{correntes} é a variação de exergia entre os estados inicial e final do processo de separação, corresponde à variação de exergia das correntes de entrada e saída.
- $\Delta E_{total fornecida}$ é a exergia que o ambiente fornece ao processo de separação.
- $\Delta E_{perdida}$ é a exergia perdida devido a irreversibilidades.

O balanço de exergia apresentado pela equação 3.19 mostra que sempre que existirem perdas de exergia em um processo irreversível, o ambiente fornece ao processo mais exergia do que o realmente necessário e uma parte desta exergia é perdida. Quanto mais irreversível o processo, maior a quantidade de exergia perdida. Intuitivamente isto mostra que a eficiência termodinâmica do processo de separação diminui com o aumento da exergia perdida. Alguns autores (King, 1980, e Henley e Seader, 1981) definiram eficiência termodinâmica de um processo de separação baseados no balanço de exergia:

$$\eta = \frac{\Delta E x_{correntes}}{\Delta E x_{total \ fornecida}}$$
(3.20)

O balanço de exergia global e a eficiência termodinâmica apresentados até agora definem o quanto um processo de separação pode ser melhorado, com base na quantidade de exergia perdida. O próximo item mostrará como este conceito é aplicado a processos de separação reais.

3.4 Aplicação do balanço de exergia

Uma coluna de destilação recebe calor do sistema de utilidades, no refervedor e rejeita calor no condensador. Foi definido no item 3.2.2 figura 3.8 que associado a um fluxo de calor sempre existe um fluxo de exergia. Existe então para este caso uma certa quantidade de exergia fornecida à coluna (refervedor) e uma certa quantidade de exergia recuperada da coluna (condensador). Para este caso o somatório mostrado na equação 3.18 só tem duas parcelas, mostradas pela equação 3.21. Os fluxos de exergia numa coluna são mostrados na figura 3.9.

A exergia fornecida pelas utilidades é dada por:

$$Ex_{Util} = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) Q_i = Q_{ref} \left(1 - \frac{T_0}{T_{ref}}\right) - Q_{cond} \left(1 - \frac{T_0}{T_{cond}}\right)$$
(3.21)



Figura 3.9 - Fluxos de exergia numa coluna de destilação

A exergia perdida pela coluna é dada pela diferença:

$$Ex_{perdida} = T_0 \Delta S_{irr} = Ex_{Util} - Ex_{correntes}$$
(3.22)

Com base nas equações 3.20, 3.21 e 3.22 a separação de um sistema binário foi estudada. A aplicação do balanço de exergia a este caso mostra uma comparação entre o trabalho mínimo necessário para a separação (exergia mínima) e o trabalho real fornecido pelo sistema de utilidades (exergia fornecida) em duas colunas. A primeira com 26 estágios e a segunda com 40 estágios. Em ambos os casos a alimentação utilizada foi líquido saturado, com vazão 1kgmol/h, nos estágios 13 e 20 respectivamente. A pressão de operação da duas colunas foi escolhida como 8 bar.

Os dados do sistema escolhido estão na tabela 3.1. O sistema binário é composto por hidrocarbonetos e comportamento ideal foi considerado tanto na fase líquida quanto vapor. Todos os estágios das colunas são estágios ideais. O algoritmo do programa utilizado para a simulação da coluna é baseado no método de Naphtali-Sandholm (Fredenslund et al, 1977) e as propriedades físicas dos componentes foram calculadas pela equação de estado de Peng-Robinson. Os resultados são mostrados na tabela 3.2.

Sistema:		n-butano / i-pentano	
		composição da alimentação	recuperação no destilado
	n-butano	0,5	0,98
	i-pentano	0,5	0,02

Tabela 3.1 -Características da alimentação.

Para as duas colunas estudadas, utilizando-se as equações 3.20, 3.21 e 3.22, tem-se:

	26 estágios	40 estágios	
$\Delta Ex_{correntes}$ (kJ/h)	1659,59	1659,59	
$\Delta E x_{Util}$ (kJ/h)	2992 ,60	2534,39	
$\Delta Ex_{perdida}$ (kJ/h)	1283,06	885,19	
Eficiência (ŋ)	0,551	0,651	

Tabela 3.2 - Balanço de exergia e eficiência termodinâmica colunas com 26 e 40 estágios (sistema0,5/0,5 n-butano/i-pentano).

Como o binário estudado é o mesmo para os dois casos, a variação de exergia das correntes é a mesma para as duas colunas, o que confirma que o trabalho mínimo não depende do processo de separação, e sim somente dos estados de entrada e saída do processo. A análise da duas colunas mostra que o sistema de utilidades fornece sempre mais exergia do que o estritamente necessário (tabela 3.2). No caso da coluna de 26 estágios, as utilidades fornecem mais exergia do que no caso da coluna de 40 estágios e a perda de exergia é maior.

O objetivo principal da aplicação do balanço global de exergia a uma coluna é estabelecer-se o quanto de exergia está sendo desperdiçado, ou seja, o quanto a coluna pode ser mais eficiente. Entretanto, a simples aplicação do balanço global de exergia não identifica que tipo de modificações devem ser feitas na coluna para que a sua eficiência termodinâmica aumente. Exergia é perdida pela existência de irreversibilidades (forças motrizes) no processo. Numa coluna de destilação existe transferência de massa e energia em cada estágio, em conseqüência as forças motrizes de transferência de massa e de energia estão presentes em cada um destes estágios. Portanto, cada estágio possui uma perda de exergia e a perda total é a soma das exergias perdidas em cada estágio da coluna.

Entre os dois casos estudados, a coluna de 40 estágios tem uma perda menor de exergia. Isto ocorre porque um maior número de estágios reduz as forças motrizes e as irreversibilidades, reduzindo o valor do termo $T_0\Delta S_{irr}$ (exergia perdida).

Os valores calculados para a eficiência termodinâmica da coluna mostram que a diminuição das forças motrizes através de um aumento no número de estágios torna a coluna mais eficiente. Isto também pode ser observado pela quantidade de exergia total fornecida, que para a coluna com 40 estágios é menor. Isto significa que a coluna mais eficiente é aquela que realiza a mesma separação gastando menos exergia.

O aumento do número de estágios modificou a maneira como as forças motrizes se distribuem na coluna e isto resultou num aumento de eficiência. Se alteração das forças motrizes em cada estágios modificou a eficiência da coluna, então existe a necessidade das perdas de exergia serem estudadas estágio a estágio, para que se possa concluir sobre *como* a mudança da distribuição das forças motrizes pode ser alterada para aumentar a eficiência termodinâmica da coluna.

3.5 Comentários e conclusões

Neste capítulo foi mostrada a diferença existente entre calor e trabalho do ponto de vista do conceito de "qualidade" de energia. Associado a qualquer processo de separação existe sempre uma quantidade mínima de trabalho útil consumido, quantidade esta que é definida pela função de estado termodinâmico exergia ($\Delta H - T_0 \Delta S$).

O conceito termodinâmico de exergia identifica uma função de estado, que pode ser aplicada a qualquer etapa de um processo de separação, identificando os fluxos de exergia envolvidos nestes processos. O balanço de exergia aplicado a colunas de destilação identifica o quanto de exergia está sendo desperdiçada e o quanto a eficiência termodinâmica da coluna pode ser aumentada.

Entretanto, o estudo realizado até agora permite somente que se aplique um balanço de exergia a colunas de destilação, identificando o quanto a sua eficiência termodinâmica pode aumentar. Apesar de saber-se que são as forças motrizes que causam a ineficiência de processos reais e que uma alteração na distribuição destas forças influencia a eficiência, não se conhece o comportamento destas forças ao longo de uma coluna e tão pouco como uma mudança deste comportamento afeta a eficiência termodinâmica.

No próximo capítulo um estudo detalhado das fontes de irreversibilidades em colunas será feito. A distribuição de forças motrizes ao longo da coluna será estudada, bem como a sua relação com a eficiência da coluna.

Capítulo 4 - Análise Exergética de Colunas de Destilação

No capítulo anterior foram apresentados os fundamentos teóricos de onde derivam os conceitos de *exergia* e da *análise exergética de colunas de destilação*. Foi mostrado que a análise exergética permite estabelecer a eficiência termodinâmica para colunas de destilação através da relação entre a variação de exergia das correntes e a quantidade de exergia consumida pela coluna. Este balanço de exergia total da coluna somente permite que se determine o *quanto* a eficiência termodinâmica pode ser melhorada, entretanto não mostra *como* isto deve ser feito. Para tanto, as causas das perdas termodinâmicas em colunas de destilação têm que ser identificadas e estudadas detalhadamente. Identificadas estas causas, uma metodologia de minimização das perdas pode ser proposta. Neste capítulo estas causas serão identificadas e estudadas de forma rigorosa.

4.1 Fontes de perdas de exergia numa coluna de destilação

No capítulo anterior as equações de balanço global de exergia e de eficiência termodinâmica foram aplicadas a dois casos: Uma coluna com 26 estágios e uma com 40 estágios. A análise dos resultados mostrou que a diminuição da quantidade de exergia perdida leva a um aumento da eficiência termodinâmica da coluna. Relembrando a equação 3.22:

$$Ex_{perdida} = T_0 \Delta S_{irr} = Ex_{Util} - Ex_{correntes}$$
(3.22)

A variação de exergia das correntes, $Ex_{correntes}$, é constante e o único meio de diminuir-se a quantidade de exergia fornecida pelo sistema de utilidades (Ex_{Unt}) é diminuindo-se a exergia perdida. Com o estudo dos dois casos, no capítulo anterior foi mostrado que a coluna de 40 estágios exige menos exergia das utilidades que a coluna de 26 estágios. O aumento do número de estágios diminui as vazões internas da coluna, provocando uma diminuição das forças motrizes de transferência de massa e calor em cada estágio da coluna. A quantidade de exergia perdida diminui e tem-se como conseqüência um aumento de eficiência termodinâmica. A presença de forças motrizes num processo faz com que irreversibilidades sejam geradas, implicando em perdas de exergia. Um estudo detalhado das forças motrizes em colunas de destilação vai mostrar a relação entre estas e a eficiência da coluna. Para isto, as forças motrizes serão estudadas estágio a estágio.

4.1.1 Forças motrizes em um estágio da coluna

Em cada estágio da coluna, correntes de vapor e líquido se encontram. A diferença de temperatura entre os fluidos faz com que existam forças motrizes de transferência de energia. Além da diferença de temperatura, as composições da duas correntes são tais que o vapor e o líquido não estão em equilíbrio de fases. Isto provoca uma transferência de massa entre as fases (figura 4.1). A diferença de pressão existente entre o topo e o fundo da coluna de destilação faz com que o vapor suba a coluna sofrendo expansão irreversível. As forças motrizes que causam esta expansão irreversível também causam perdas de exergia.



Figura 4.1 - Correntes líquida e vapor que se encontram num estágio da coluna de destilação.

As forças motrizes são responsáveis pelas mudanças de composição e temperatura das correntes de um estágio para outro. O mesmo sistema estudado no capítulo anterior (0,5/0,5 n-butano/i-pentano) é usado aqui para exemplificar este fato. A temperatura de cada estágio e a composição da corrente líquida em cada estágio de uma coluna de destilação que separa a mistura binária n-butano/i-pentano são mostrados na figura 4.2. A coluna utilizada é a de 40 estágios estudada no capítulo anterior. Os diagramas obtidos mostram que tanto a temperatura quanto as composições variam pouco nas regiões próximas ao condensador (estágio 1), refervedor (estágio 40) e estágio de alimentação (estágio 20). Isto mostra que as forças motrizes são pequenas nestas regiões. Nas regiões entre o condensador e a alimentação e entre o refervedor e a alimentação as forças motrizes são mais intensas. Nestas regiões tanto composições como temperaturas variam muito. Os perfis da figura 4.2.a e 4.2.b mostram uma maneira de representar a intensidade das forças motrizes em cada estágio.



Figura 4.2 - Perfis de composição e temperatura para a destilação de uma mistura binária.

No capítulo anterior foi mostrado que a existência de forças motrizes causa irreversibilidades e perdas de exergia. Os estágios da coluna onde as forças motrizes são maiores geram maiores irreversibilidades e grandes perdas de exergia. O contrário acontece para os estágios onde as forças motrizes são menos intensas. A determinação das forças motrizes servirá no próximo item para a identificação das perdas de exergia em cada estágio.

4.1.2 Perdas de exergia num estágio da coluna.

As correntes de líquido e vapor que se encontram num estágio possuem exergia térmica e exergia de composição. No contato entre as fases, a corrente vapor é parcialmente condensada (diminuindo portanto de temperatura), diminuindo o seu conteúdo de exergia térmica. A corrente líquida é parcialmente vaporizada (aumentando portanto de temperatura), aumentando o seu conteúdo exergético térmico. Este fato é mostrado esquematicamente pela figura 4.3 (Zemp, 1994).

A corrente vapor que deixa um estágio está mais concentrada no componente (ou componentes) mais volátil (ou mais voláteis) do que a corrente vapor que entra neste estágio. Fato semelhante acontece para a corrente líquida: A corrente que abandona um estágio está mais concentrada no componente menos volátil que a que chega ao estágio. Como esta separação não é um processo espontâneo, trabalho (ou exergia) foi fornecido às correntes. Uma fração da exergia térmica do vapor é utilizada para aumentar a exergia térmica do líquido, outra parte aumenta o conteúdo exergético de composição do líquido e outra parte é perdida (figura 4.3).



Figura 4.3 - Balanço de exergia para um estágio da coluna.

A exergia perdida em um estágio da coluna de destilação é dada por (Zemp, 1994):

$$Ex_{perdida(estagio)} = Ex_{termica} - Ex_{composicao}$$
(4.1)

Zemp (1994) apresentou uma metodologia para o cálculo dos termos de exergia térmica e de composição apresentados na equação 4.1. A perda de exergia em cada estágio pode ser calculada através dos conteúdos exergéticos térmico e de composição de cada corrente. Há porém, uma maneira mais simples de fazer-se este cálculo, que é determinado-se o conteúdo exergético total de cada corrente $(Ex_{termica, corrente} + Ex_{composicao, corrente})$ pela definição de exergia, equação 3.16, e fazendo-se o balanço de exergia mostrado pela figura 4.4. Relembrando-se a definição de exergia:

$$\Delta E x = \Delta H - T_0 \Delta S \tag{3.16}$$

As correntes de líquido e vapor que se encontram num estágio da coluna possuem conteúdos exergéticos totais diferentes e a sua soma é maior que a soma dos conteúdos exergéticos totais das correntes de saída do mesmo estágio (inequação 4.2). A subtração entre as somas dos conteúdos exergéticos de entrada e a soma dos conteúdos exergéticos de saída é a perda de exergia do estágio (equação 4.3).



Figura 4.4 - Balanço de exergia para um estágio da coluna.

$$\Delta Ex_{vapor,entra} + \Delta Ex_{liquido,entra} > \Delta Ex_{vapor,sai} + \Delta Ex_{liquido,sai}$$
(4.2)

$$\Delta Ex_{Perdida} = \left(\Delta Ex_{vapor,entra} + \Delta Ex_{liquido,entra}\right) - \left(\Delta Ex_{vapor,sai} + \Delta Ex_{liquido,sai}\right)$$
(4.3)

Para o estágio de alimentação da coluna o balanço apresentado pela equação 4.3 também é válido, desde que seja adicionado à equação o conteúdo exergético da alimentação. Para o caso de alimentação líquida, por exemplo, a equação 4.3 fica:

$$\Delta Ex_{Perdida} = \left(\Delta Ex_{vapor,entra} + \Delta Ex_{liquido,entra} + \Delta Ex_{a \, limentacao \, liquido, \, entra}\right) - \left(\Delta Ex_{vapor,sai} + \Delta Ex_{liquido,sai}\right) \quad (4.4)$$

Num estágio real de uma coluna de destilação, a exergia térmica que é transferida é sempre maior que os ganhos de exergia das correntes e há perdas de exergia em cada estágio.

4.1.3 Perdas de exergia no refervedor e no condensador.

No processo de troca de térmica entre o refervedor da coluna e utilidades (ou condensador e utilidades), existe uma diferença de temperatura finita entre os fluidos do refervedor (ou condensador) e das utilidades. Isto faz com que exista uma força motriz de transferência de exergia e existam irreversibilidades. Se as temperaturas do condensador (T_{Cond}) e do sistema de utilidades (T_F) tiverem valores próximos (figura 4.5.a) a perda de exergia será pequena. Quanto maior for a diferença entre T_{Cond} e T_F maior será a perda de exergia (figura 4.5.b). Para o caso do refervedor estas perdas também

ocorrem, quanto maior for a diferença de temperatura entre o fluido do sistema de utilidades e refervedor maior a perda de exergia.



Figura 4.5 - Balanço de exergia para um estágio da coluna.

As perdas de exergia causadas por estas forças motrizes são externas à coluna e dependem do sistema de utilidades escolhido, não sendo portanto levadas em conta neste trabalho. Já as perdas de exergia que ocorrem no interior do condensador e refervedor, devido à condensação e vaporização das correntes internas de vapor e líquido da coluna, têm que ser consideradas.

As correntes de entrada e saída de um condensador total, as respectivas temperaturas de cada corrente e o calor recuperado são mostrados na figura 4.6. Nesta figura o vapor que entra no condensador está a temperatura do estágio 2 (T_2), calor é recuperado (Q_{cond}) e tanto o destilado quanto o refluxo são líquidos a uma temperatura T_1 , menor que T_2 . Portanto, Q_{cond} não é recuperado a temperatura constante.



O cálculo do conteúdo exergético térmico de uma fonte térmica a temperatura constante é dado pelo Ciclo de Carnot (figura 4.7).



Figura 4.7 - Conteúdo exergético de uma fonte térmica a temperatura constante.

Para uma fonte térmica com temperatura variável, como é o caso do vapor resfriado no condensador, um número infinito de Ciclos de Carnot deve ser utilizado (figura 4.8).





O conteúdo exergético da fonte quente é dado pelo somatório de todos os Wi produzidos:

$$\Delta Ex_{(vapor. temperatura variavel)} = \sum_{i} W_{i} = \sum_{i} \left(1 - \frac{T_{0}}{T_{i}} \right) Q_{i}$$
(4.5)

Porém, um valor bem próximo do obtido pela equação 4.5 pode ser obtido pela equação abaixo (Linnhoff, 1983).

$$\Delta Ex_{(vapor, temperatura variavel)} = \left(I - \frac{T_0}{T_{LM}}\right)Q_Q \tag{4.6}$$

Onde:

• T_{LM} é a média logarítmica entre as temperaturas T_i e T_i da fonte quente, dada por:

$$T_{LM} = \left(\frac{T_1 - T_i}{\ln(T_1 \ T_i)}\right) \tag{4.7}$$

• Q_Q é o calor extraído da fonte quente a T_{LM} quando esta troca calor com o ambiente através de um Ciclo de Carnot.

Como Q_{cond} (figura 4.6) não é extraído a temperatura constante, o cálculo da perda de exergia no condensador tem que ser dado pela equação 4.8.

$$\Delta Ex_{Perdida,condensador} = \left(\Delta Ex_{vapor,entra}\right) - \left(\Delta Ex_{destilado} + \Delta Ex_{refluxo} + Q_{cond}\left(I - \frac{T_0}{T_{LM}}\right)\right)$$
(4.8)

Onde T_{LM} é a média logarítmica entre as temperaturas T_1 e T_2 (figura 4.6).

Para o refervedor da coluna o balanço é feito da mesma maneira, simplesmente substituindo-se por Q_{ref} e T_{LM} (média logarítmica entre a temperatura do estágio logo acima do refervedor e temperatura do produto de fundo) nos locais adequados, obtendo-se então:

$$\Delta Ex_{Perdida, refervedor} = \left(\Delta Ex_{liquido, entra} + Q_{ref} \left(1 - \frac{T_0}{T_{LM}}\right)\right) - \left(\Delta Ex_{produto de fundo} + \Delta Ex_{vapor}\right)$$
(4.9)

4.2 Perfil de perdas exergéticas

Nos itens 4.1.2 e 4.1.3 foi mostrado como se realiza o cálculo das perdas de exergia para cada estágio de uma coluna de destilação. Zemp (1994) apresentou os perfis de exergia térmica e de composição para o processo de destilação da mistura binária equimolar n-butano/i-pentano estudada no capítulo 3 (figura 4.9).



Figura 4.9 - Perfis de exergia térmica e exergia de composição para o sistema equimolar n-butano/ipentano.

Os perfis acima mostram que as variações de exergia são pequenas nas regiões próximas ao condensador, refervedor e alimentação. Nas seções intermediárias as variações de exergia são grandes. Os diagramas de exergia de composição e exergia térmica, além de muito semelhantes, mostram que a quantidade de exergia térmica "disponível" é maior que a quantidade de exergia de composição que é absorvida pelas correntes. Isto confirma o fato de que uma parte da exergia térmica é perdida durante o processo de separação.

Pela equação 4.1, a subtração entre exergia térmica e exergia de composição em um estágio fornece o valor da exergia perdida naquele estágio.

$$Ex_{perdida(estagio)} = Ex_{termica} - Ex_{composicao}$$
(4.1)

A aplicação desta equação para cada estágio da coluna da figura 4.8 corresponde à subtração entre os dois perfis. Com a subtração obtém-se o perfil mostrado na figura 4.10.a.



Figura 4.10 - Perfil de perdas de exergia e correpondente diagrama de estágio-composição

O perfil de perdas de exergia é muito parecido com os perfis de exergia térmica e de composição. As regiões próximas ao condensador, refervedor e alimentação apresentam perdas pequenas de exergia. As regiões intermediárias apresentam grandes perdas de exergia. Também mostrado acima está o diagrama estágio-composição para o mesmo sistema (figura 4.10.b). O diagrama estágio-composição mostra a distribuição de forças motrizes ao logo da coluna. Comparando-se os dois diagramas, verifica-se que a distribuição das perdas de exergia é similar à distribuição de forças motrizes.

O diagrama estágio-composição mostra um grande número de estágios em regiões próximas ao condensador, à alimentação e ao refervedor. Devido ao grande número de estágios nestas regiões, composições e temperaturas das correntes líquida e vapor da coluna mudam muito pouco de um estágio para outro, mostrando que as forças motrizes são pequenas. Para estas regiões o perfil de perdas de exergia também mostra pequenas perdas de exergia.

Para regiões entre o condensador e a alimentação e entre o refervedor e a alimentação o diagrama estágio-composição mostra poucos estágios. Há grandes mudanças entre as temperaturas e composições de um estágio para o outro. Para estas regiões o perfil de perdas de exergia mostra perdas de exergia maiores.

O perfil de perdas exergéticas é capaz de representar, de maneira clara, a distribuição das forças motrizes ao longo da coluna. Para o exemplo mostrado na figura 4.10, o perfil foi obtido pela subtração entre os perfis de exergia térmica e de exergia de composição. O perfil de perdas exergéticas pode, entretanto, ser obtido pelo cálculo das perdas de exergia em cada estágio, que é dado pelas equações 4.3, 4.4, 4.8 e 4.9, sendo este um método mais fácil de ser aplicado pois os dados necessários para a aplicação destas equações (valores de temperatura, entalpia e de entropia das correntes em cada estágio da coluna) são facilmente obtidos por simples simulação do estado estacionário da coluna.

4.2.1 Relação entre a distribuição de forças motrizes e o perfil de perdas de exergia

A distribuição das forças motrizes de transferência de massa e de calor ao longo de uma coluna de destilação é função das temperaturas e composições em cada estágio, que por sua vez são funções das vazões internas de líquido e vapor da coluna. Parâmetros como número de estágios, posição e condição térmica da alimentação, quando alterados, podem modificar de maneira significativa as vazões internas da coluna. Logo, a modificação de qualquer destes parâmetros pode alterar a distribuição das forças motrizes ao longo de toda a coluna.

Tanto o diagrama estágio-composição quanto o perfil de perdas de exergia permitem a visualização da distribuição das forças motrizes numa coluna de destilação. Se os parâmetros acima citados forem alterados, a conseqüente mudança nas vazões e na distribuição das forças motrizes produz alterações no formato do diagrama estágio-composição e do perfil de perdas de exergia.



Figura 4.11 - Comparação entre colunas diferente número de estágios. 14 estágios (a), 20 estágios (b),
40 estágios (c), 80 estágios (d), 200 estágios (e): Coluna e composição da alimentação e do estágio de alimentação, diagrama estágio-composição, perfil de perdas exergéticas.

Para verificar *como* uma alteração no número de estágios interfere no perfil de perdas de exergia, foram estudadas diferentes configurações de uma coluna de destilação com o sistema equimolar n-butano/i-pentano. Este sistema é o mesmo estudado no item 3.4 do capítulo anterior. As mudanças de "formato" que ocorrem nos perfis de perdas de exergia e McCabe-Thiele em função do aumento no número de estágios são mostradas na figura 4.11. As mudanças de "formato" que ocorrem em função da alteração na posição e condição térmica da alimentação são mostradas nas figuras 4.12 e 4.13 respectivamente.

Para figura 4.11.a, a coluna possui poucos estágios (14 estágios), a razão de refluxo é alta e as linhas de operação e de equilíbrio no diagrama estágio-composição estão afastadas. Existem poucos estágios na região da alimentação. Isto faz com que a temperatura e a composição das correntes de líquido e vapor no estágio de alimentação sejam muito diferentes da temperatura e composição da alimentação da coluna. O contato entre alimentação e correntes internas da coluna, por terem temperatura e composição muito diferentes, provoca grandes forças motrizes e grandes perdas de exergia no estágio de alimentação. O perfil de perdas de exergia apresenta perda elevada neste estágio. Para regiões próximas ao condensador e ao refervedor o diagrama estágio-composição mostra um número grande de estágios. Nestas regiões composições e temperaturas mudam muito pouco de um estágio para outro. Isto faz com que as forças motrizes sejam pequenas e o perfil de perdas de exergia mostre valores pequenos.

Conforme o número de estágios da coluna aumenta, o refluxo da coluna diminui para uma mesma recuperação do componente mais volátil. As linhas de operação e de equilíbrio se aproximam, diminuindo as diferenças de temperatura e composição entre a alimentação e as correntes internas da coluna neste estágio. As forças motrizes e as perdas de exergia no estágio de alimentação diminuem (o perfil de perdas de exergia mostra um "vale" no estágio de alimentação). Este fato é mostrado nas figuras 4.11.b e 4.11.c. Para o caso da figura 4.11.d o grande número de estágios que existe na região de alimentação da coluna faz com que a razão de refluxo se aproxime do seu valor mínimo e as linhas de operação se aproximam muito da linha de equilíbrio. Composições e temperaturas das correntes internas da coluna nesta região sofrem pequenas variações de um estágio para o outro e possuem valores muito próximos da temperatura e composição da alimentação. As forças motrizes e as perdas de exergia possuem valores próximos do *zero* na alimentação e em vários estágios acima e abaixo desta. Claramente o perfil de perdas de exergia acompanha a variação de distribuição de forças motrizes na coluna.

Para as colunas mostradas na figura 4.11, a exergia total fornecida pelo sistema de utilidades, a perda total de exergia da coluna e perda de exergia no estágio de alimentação seguem um mesmo comportamento, diminuindo com o aumento do número de estágios. Para a coluna com 14 estágios estas três grandezas possuem valores elevados (tabela 4.1). Com o aumento do número de estágios há uma diminuição de todas elas, até que a coluna chegue ao refluxo mínimo. Atingido o refluxo mínimo, um aumento no número de estágios da coluna não afeta os valores do refluxo e das perdas totais, perda da alimentação ou exergia total fornecida. Numa coluna com refluxo mínimo (figura 4.11.e) as linhas de operação "tocam" a linha de equilíbrio no estágio de alimentação, não existindo diferenças de temperatura e composição entre a alimentação e as correntes internas da coluna neste estágio. Neste caso as forças motrizes e perdas de exergia são nulas. O perfil de perdas exergéticas mostra perdas de exergia nulas para o estágio de alimentação e para uma vários estágios acima e abaixo desta.

Número de	Razão de	Perda de exergia da	Perda total de exergia	Exergia total fornecida
estágios	refluxo	alimentação (kJ/h)	da coluna (kJ/h)	pelas utilidades (kJ/h)
14	57,26815	5918,1299	39130,30	40779,28
20	4,41289	104,8440	2275,32	3925,27
40	2,42082	0,0	885,19	2534,38
80	2,35455	0,0	838,80	2488,35
200	2,35469	0,0	838,79	2488,59

Tabela 4.1 - Razão de refluxo, perda de exergia no estágio de alimentação, perda total e exergia fornecida pelas utilidades para colunas com diferentes números de estágios (0,50/0,50 n-butano/i-pentano).

Para o estudo da mudança de formato que o diagrama estágio-composição e o perfil de perdas de exergia sofrem quando altera-se o estágio de alimentação uma coluna de 26 estágios foi utilizada. A alimentação foi posicionada em três estágios diferentes. A coluna da figura 4.12.b é a mesma da figura 4.10, na qual a alimentação está localizada no estágio 13, existindo o mesmo número de estágios acima e abaixo da alimentação e a distribuição de forças motrizes (mostrada pelo diagrama McCabe-Thiele) para as seções de exaustão e de retificação é semelhante. Seguindo o mesmo comportamento, o perfil de perdas de exergia mostra perdas semelhantes para as duas seções da coluna.

Na coluna da Figura 4.12.a, a alimentação foi deslocado em direção ao condensador e a seção de exaustão da coluna tem agora mais estágios que a seção de retificação. O grande número de estágios agora presentes na seção de exaustão faz com que temperaturas e composições das correntes internas da coluna variem pouco de um estágio para outro, fazendo com que a linha de operação desta seção se aproxime muito da linha de equilíbrio (ver diagrama estágio-composição) nas regiões próximas ao refervedor e alguns estágios abaixo da alimentação. Em conseqüência, o perfil de perdas de exergia apresenta pequenas perdas para estas regiões. Para a região entre o condensador e a alimentação existe uma número menor de estágios e as perdas de exergia são maiores.

Na seção de retificação existe um *pico* de perdas exergéticas no estágio de alimentação devido a esta estar fora do estágio ótimo. Para colunas com refluxo acima do mínimo, a curva de operação, no diagrama McCabe-Thiele não toca a curva de equilíbrio no estágio de alimentação, existindo sempre diferenças de temperatura e composição entre a alimentação e as correntes internas da coluna neste estágio e estando sempre presentes as perdas de exergia. Estas diferenças de temperatura e composição (e as perdas de exergia) são maiores quanto mais longe estiver a alimentação do seu estágio ótimo. Finalmente, para regiões próximas do condensador as forças motrizes e as perdas de exergia são pequenas.

Na coluna da figura 4.12.c, a alimentação foi deslocado em direção ao refervedor e as distribuições de forças motrizes e de perdas de exergia têm comportamento contrário ao do caso da figura 4.12.a. Não somente a perda de exergia na alimentação, mas também a perda total de exergia da coluna e a exergia total fornecida à coluna pelas utilidades serão maiores quanto mais longe estiver a alimentação do seu estágio ótimo (tabela 4.2).

Estágio de	Perda de exergia da	Perda de exergia da	Exergia total fornecida pelas
alimentação	alimentação (kJ/h)	coluna (kJ/h)	utilidades (kJ/h)
07	279	2534	4183
13	16	1283	2933
19	393	2480	4129

Tabela 4.2 - Perda de exergia no estágio de alimentação, perda total e exergia fornecida pelas utilidades para colunas com alimentação em diferentes estágios (0,50/0,50 n-butano/ipentano).



Figura 4.12 - Diagrama estágio-composição e perfil de perdas de exergia para colunas com alimentação em diferentes estágios. (a) alimentação no estágio 7, (b) alimentação no estágio 13, (c) alimentação no estágio 19.

Para o estudo da mudança de formato que o diagrama estágio-composição e o perfil de perdas de exergia sofrem quando altera-se a condição térmica da alimentação (q) definida por $q = (H_{vapor sat.} - H_{a \, limentacao}) / (H_{vapor sat.} - H_{liquido sat.})$, a coluna de 26 estágios foi novamente utilizada. Foram estudados os casos de alimentação líquido saturado (q=1,0), alimentação 50% vaporizada (q=0,5) e alimentação vapor saturado (q=0,0). Em todos os casos a alimentação se localiza no estágio 13.

Para a região de condição térmica da alimentação entre líquido saturado e vapor saturado a temperatura e composição das correntes internas da colunas no estágio de alimentação se aproximam muito da composição e temperatura da alimentação. Por este motivo, todos os perfis de perdas de exergia da figura 4.13 mostram perdas de exergia pequenas no estágio 13 e os diagramas estágio-composição mostram que as linhas de operação se aproximam muito da linha de equilíbrio para estágios próximos à alimentação.

Para a alimentação líquido saturado (figura 4.13.a) as vazões internas da coluna são maiores na região de exaustão do que na seção de retificação da coluna. Para este caso o diagrama estágio-composição mostra um intervalo grande entre a linha de operação da exaustão e a linha de equilíbrio. Para a seção de retificação o intervalo entre as linhas de operação e de equilíbrio é menor. Isto mostra que, para o sistema em estudo, a alimentação líquido saturado faz com que as forças motrizes sejam maiores na seção de exaustão. Em conseqüência, o perfil de perdas de exergia mostra grandes perdas nesta região.

Vaporizando-se parcialmente a alimentação (figura 4.13.b), as vazões nas seção de retificação aumentam e a linha de operação da retificação se afasta da linha de equilíbrio. Isto mostra que as forças motrizes aumentaram nesta seção. Este aumento de forças motrizes causa um aumento de perdas de exergia (mostrado pelo perfil de perdas de exergia). Com a alimentação completamente vaporizada a seção de retificação tem vazões e forças motrizes muito maiores que as da seção de exaustão, apresentando também perdas de exergia muito maiores (o perfil de perdas de exergia mostra perdas muito grandes na seção de retificação da coluna).

Novamente o perfil de perdas de exergia segue o mesmo comportamento do diagrama estágiocomposição. Para regiões com pequenas forças motrizes as perdas de exergia são pequenas e para regiões como forças motrizes altas as perdas de exergia também são altas.





Figura 4.13 - Diagrama de estágios e composições e perfil de perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação (sistema equimolar n-butano / i-pentano)

Tanto o diagrama estágio-composição quanto o perfil de perdas exergéticas permitem a visualização da distribuição das forças motrizes numa coluna de destilação. Entretanto, o diagrama estágio-composição é limitado a sistemas binários enquanto o perfil de perdas exergéticas pode ser utilizado para qualquer sistema multicomponente real. O perfil de perdas de exergia permite o estudo da distribuição de forças motrizes em função de uma única variável, a perda de exergia. Modificações em parâmetros da coluna tais quais: Pressão da coluna, posição da alimentação e condição térmica da alimentação, alteram a distribuição das forças motrizes ao longo da coluna e o formato do perfil de perdas de exergia. Não importa se apenas um destes parâmetros foi modificado, ou vários ao mesmo tempo, a alteração

ocorrida na distribuição das forças motrizes em conseqüência de todas as modificações será expressa pelo perfil em função somente da perda de exergia.

Os diagramas estágio-composição mostrados nas figuras 4.11 a 4.13 deixam claro que existe uma distribuição específica de forças motrizes para cada caso. Supondo como exemplo os perfis mostrados na figura 4.13, a cada uma das três condições térmicas corresponde uma determinada distribuição de forças motrizes e de perdas de exergia. Possivelmente, uma das três condições térmicas está mais próxima do caso ótimo que as outras, do ponto de vista de eficiência termodinâmica da coluna. A este caso ótimo corresponde uma distribuição ótima de forças motrizes e de perdas de exergia pois as duas estão intimamente ligadas. O problema agora é determinar um método que permita a identificação da distribuição ótima de forças motrizes ao longo da coluna para cada caso.

Tondeur e Kwaalen (1987) provaram que, sob certas simplificações, para que um processo qualquer ocorra gerando o mínimo de entropia, esta geração de entropia tem que ocorrer da maneira mais uniforme possível ao longo de todo o processo. A geração de entropia e a perda de exergia estão intimamente associadas pois uma certa quantidade de entropia gerada (ΔS_{irr}) corresponde a uma certa quantidade de exergia perdida ($\Delta Ex_{perdida}$). Isto pode ser mostrado com base na equação do balanço de exergia global de uma coluna (equação 3.22):

$$Ex_{perdida} = T_0 \Delta S_{irr} = Ex_{Uii} - Ex_{correntes}$$
(3.22)

Para o caso da coluna de destilação, se entropia for gerada de maneira uniforme durante o processo de destilação, exergia será perdida de maneira uniforme. Tanto a entropia total gerada quanto a perda total de exergia terão valores mínimos. A diminuição da exergia perdida ($Ex_{perdida}$) pela coluna implica necessariamente na diminuição da exergia fornecida pelo sistema de utilidades (Ex_{Util}) pois o termo ($Ex_{correntes}$) é constante. A diminuição do termo Ex_{Util} implica no aumento da razão mostrada pela equação 3.20, que é a eficiência termodinâmica da coluna:

$$\eta = \frac{\Delta E x_{correntes}}{\Delta E x_{Util}}$$
(3.20)

Este conceito cria uma relação direta entre a distribuição de perdas de exergia e a eficiência termodinâmica da coluna, pois quanto menor a entropia gerada e a exergia perdida maior esta eficiência.

Um método de avaliação da uniformidade da distribuição de perdas de exergia será empregado para a avaliação da eficiência termodinâmica da coluna. Este método é mostrado nas figuras 4.14.a e 4.14.b.



Figura 4.14 - Perdas de exergia em cada estágio e perda total (a); Desvio padrão das perdas de exergia (b).

A coluna de 26 estágios com o sistema n-butano/i-pentano é utilizada para ilustrar o método de avaliação da uniformidade de perdas de exergia. Para a coluna de 26 estágios existem 26 perdas de exergia. O valor da perda total é dada pelo somatório mostrado na figura 4.14.a. Para este universo de

26 valores pode ser calculada a média e o desvio padrão. O desvio padrão pode ser interpretado como uma medida *do quanto* cada valor discreto de perda se afasta da média das 26 perdas (figura 4.14.b). Quanto menor o desvio, mais uniforme a distribuição de perdas e menor o valor da perda total. Quanto maior o desvio padrão, menos uniforme é a distribuição de perdas e maior o valor da perda total. Então, o desvio padrão é um parâmetro de avaliação da uniformidade das perdas.

Esta análise será posta em prática no capítulo seguinte, no qual diversos casos serão estudados e a relação entre as alterações sofridas pela distribuição de perdas de exergia e a eficiência da coluna será mostrada.

4.3 Comentários e conclusões

Neste capítulo, o estudo das forças motrizes presentes no interior de uma coluna de destilação possibilitou a determinação das fontes de perdas de exergia nestas colunas. As forças motrizes de transferência de massa e energia são as causas das irreversibilidades e de perdas de exergia numa coluna de destilação. As forças motrizes possuem uma *distribuição* específica ao longo da coluna e uma distribuição semelhante ocorre para as perdas de exergia. A distribuição de forças motrizes pode ser mostrada pelo diagrama estágio-composição e a correspondente distribuição de perdas de exergia é mostrada por um *perfil de perdas de exergia.* Como as forças motrizes são as causas das perdas de exergia, a distribuição de forças motrizes mostradas pelo diagrama estágio-composição e a correspondente associadas de exergia de exe

Alterações na configuração da coluna modificam a distribuição interna de forças motrizes e de perdas de exergia. A modificação da distribuição das perdas de exergia causa uma mudança de formato do perfil de perdas de exergia. Uma coluna otimizada deve apresentar uma distribuição ótima de perdas de exergia. Esta distribuição ótima será aquela na qual as perdas de exergia forem geradas da maneira mais uniforme possível. O desvio padrão das perdas de exergia será utilizado para a avaliação da sua uniformidade. A conseqüência direta deste estudo é o estabelecimento de uma metodologia que permita obter a distribuição ótima de perdas de exergia e associada a esta distribuição uma coluna otimizada.

No próximo capítulo, a distribuição das perdas de exergia será estudada para várias casos, como por exemplo para diferentes condições térmicas de alimentação e diferentes posições de alimentação.

Também será estudado o caso da utilização de refervedores e condensadores intermediários na coluna. Partindo-se do conceito de que a distribuição mais uniforme de perdas de exergia é a que leva a uma menor perda total, a relação entre a distribuição das perdas e a eficiência da coluna será mostrada para cada caso.

Capítulo 5 - Estudo da Distribuição de Forças motrizes em Colunas de Destilação

No capítulo anterior o estudo das forças motrizes em colunas de destilação possibilitou a determinação das perdas de exergia em cada estágio da coluna. Identificadas estas perdas, um *perfil de perdas de exergia* foi obtido. Este perfil, tal qual o diagrama estágio-composição, representa a *distribuição* das forças motrizes ao longo da coluna. Alterações no número de estágios da coluna, estágio e condição térmica da alimentação produzem mudanças de formato no perfil de perdas de exergia, mostrando que estas alterações modificam a distribuição de forças motrizes (e de perdas de exergia) ao longo da coluna.

Se cada configuração da coluna de destilação tem a ela associada uma distribuição específica de perdas de exergia (e portanto um formato de perfil de perdas de exergia associado somente a esta distribuição), deve haver uma única distribuição de perdas de exergia (ou um único formato do perfil) que está associada à configuração da coluna mais eficiente termodinamicamente (coluna otimizada).

O conceito proposto por Tondeur e Kwaalen (1987) serve de base para a proposta de que a distribuição mais uniforme de perdas de exergia esta associada à mínima geração de entropia e portanto, ao processo mais eficiente termodinamicamente.

Neste capítulo esta proposta será estudada, a distribuição de perdas de exergia será analisada para colunas com diferentes condições térmicas e estágios de alimentação, diferentes valores para cargas e posições de refervedores e condensadores intermediários. Para cada caso a distribuição de perdas será obtida através do cálculo das perdas de exergia em cada estágio e as perdas totais pela soma das perdas de todos os estágios da coluna.

Para avaliar o grau de uniformidade da distribuição das perdas de exergia o desvio padrão das mesmas (σ_{perdas}) será utilizado. O desvio padrão das perdas de exergia estágio a estágio é dado por:

$$\sigma\left(\Delta Ex_{perdida,estagio1} \dots \Delta Ex_{perdida,estagioN}\right) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{N} \left(\Delta Ex_{perdida,estagioj} - \overline{\Delta Ex}_{perdida,media}\right)^2} \quad (5.1)$$

onde N é o número de estágios da coluna e $\Delta \overline{Ex}_{perdida,media}$ é a média das perdas de todos os estágios da coluna.

Como exemplo, o cálculo do desvio padrão das perdas de exergia foi feito para dois perfis de perdas de exergia correspondentes à separação do sistema binário equimolar n-butano/i-pentano. Os resultados são mostrados na figura 5.1. O gráfico da figura 5.1.a corresponde à alimentação 20% vaporizada e o da figura 5.1.b à alimentação 100% vapor. A distribuição de perdas de exergia é muito diferente para os dois casos. O cálculo do desvio padrão das perdas para os dois perfis mostra que para o perfil da figura 5.1.a o desvio padrão, σ_A , é menor que para o perfil da figura 5.1.b, σ_B . Isto mostra que as perdas apresentadas no perfil da figura 5.1.a possuem uma distribuição muito mais uniforme em torno da sua média que o perfil mostrado na figura 5.1.b. Quanto menor for o desvio padrão, mais as perdas em cada estágio se aproximam da média entre elas e mais uniforme é a sua distribuição.



Figura 5.1 - Perfis de perdas de exergia com diferentes distribuição de perdas

5.1 Caso inicial: coluna com 26 estágios

Neste capítulo o sistema estudado será o mesmo dos capítulos anteriores (binário equimolar n-butano/ipentano). Em capítulos posteriores serão estudados os casos não equimolares e por fim sistemas multicomponentes. Os sistemas escolhidos são compostos somente por hidrocarbonetos. Todas as simulações serão ajustadas para a obtenção de 98% de recuperação do componente mais volátil no topo. Comumente, colunas de destilação reais operam com razão de refluxo entre 10% e 20% acima da razão de refluxo mínima (Rose, 1985), portanto, esta é a faixa escolhida para a razão de refluxo das colunas a serem estudadas. No item 4.2.1 foi mostrado que, para o sistema em estudo, a coluna de 200 estágios opera sob razão de refluxo mínima. No caso do sistema equimolar n-butano/i-pentano uma coluna de 26 estágios proporciona uma razão de refluxo 20% acima da razão mínima determinada no item 4.2.1.

5.1.1 Distribuição de perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação.

O objetivo do estudo neste item é determinar qual a melhor condição térmica de alimentação para o sistema em estudo numa coluna de 26 estágios, a melhor condição térmica da alimentação corresponde aquela que faz com que a coluna tenha a menor perda de exergia possível, reduzindo portanto a quantidade de exergia fornecida pelo sistema de utilidades. Para isto, diferentes condições térmicas tem que ser estudadas e as perdas de exergia associadas a cada condição térmica comparadas. Entretanto, a fixação de um estágio arbitrário para a alimentação e posterior estudo de diferentes condições térmicas da alimentação neste estágio pode levar a resultados errados, pois não existem garantias de que estes dois parâmetros (estágio e condição térmica da alimentação) sejam independentes. Quando uma mudança na condição térmica da alimentação é feita, pode ser necessário também uma mudança de estágio de alimentação, para que a perda de exergia da coluna seja minimizada.

Portanto, para que as influências entre estes dois parâmetros não alterasse as conclusões, diferentes distribuições de perdas de exergia foram estudadas variando-se *simultaneamente* a condição térmica e o estágio da alimentação. Estudou-se condições térmicas entre líquido saturado e vapor saturado, entre os estágios 8 e 17.

A variação da exergia fornecida pelo sistema de utilidades em função da condição térmica da alimentação (q) é mostrada na figura 5.2. Na mesma figura está o cálculo do desvio padrão das perdas de exergia para cada condição térmica da alimentação.

O gráfico da figura 5.2.a mostra a exergia fornecida à coluna em função da condição térmica da alimentação *para diferentes estágios de alimentação*. Quando a alimentação está posicionada longe do seu estágio ótimo a coluna consome muita exergia para realizar a separação (ver figura 5.2.a curvas

para os estágios 8, 11, 15 e 17). O caso mais favorável ocorre para alimentação no estágio 13 para qualquer condição térmica da alimentação. Para este último caso o desvio padrão das perdas de exergia foi calculado (figura 5.2.b).



Figura 5.2 - Distribuição das perdas de exergia em função da condição térmica da alimentação: a) Diferentes condições térmicas da alimentação para os estágios 8, 11, 13, 15 e 17; b) Diferentes condições térmicas para o melhor estágio de alimentação (13).

A figura 5.2.b mostra que para condições térmicas próximas a vapor saturado (q = 0,0) e líquido saturado (q = 1,0) o consumo de exergia é alto. Para estes casos o desvio padrão das perdas de exergia *também* é alto. Para condições térmicas próximas a q = 0.8 (alimentação 20% vaporizada) o consumo de exergia é pequeno e, para estes casos, o desvio padrão das perdas de exergia *também* é pequeno. As duas curvas mostradas na figura 5.2.b têm comportamentos praticamente idênticos, mostrando a relação íntima entre o consumo de exergia e uniformidade das perdas de exergia. Pelos gráficos fica claro que quanto *maior* a uniformidade da distribuição das perdas de exergia (menor desvio padrão), menor é o consumo de exergia da coluna. Foi mostrado no capítulo anterior que quanto menor o consumo de exergia maior a eficiência termodinâmica da coluna. Portanto, a condição térmica que promove a distribuição mais uniforme de perdas de exergia é a que faz com que a coluna tenha a maior eficiência termodinâmica.

Nos gráficos mostrados anteriormente, a condição térmica que implica no menor consumo de exergia e que faz com que as perdas de exergia tenham a distribuição mais uniforme possível é a correspondente a q = 0.8 (alimentação 20% vaporizada). Este fato prova a validade do conceito proposto no final do capítulo anterior, de que a distribuição mais uniforme de perdas de exergia está associada a maior eficiência termodinâmica. Os resultados obtidos mostram que o estudo da distribuição das perdas de exergia em colunas de destilação *consegue identificar* a melhor região da coluna onde deve se localizar a alimentação. Para o caso estudado esta região se localiza próxima ao estágio 13.

5.1.1.1 Ganhos com a otimização da condição térmica

Três casos da figura 5.2 serão estudados com mais detalhes para a avaliação dos benefícios da otimização da condição térmica da alimentação. As alimentações escolhidas são vapor saturado, alimentação 20% vaporizada e líquido saturado, (figuras 5.3.a, 5.3.b e 5.3.c respectivamente). Os perfis de perdas de exergia são também mostrados para cada caso.

As misturas presentes no refervedor e condensador sofrem mudanças de temperatura durante a troca de calor. Então, como foi mostrado no item 4.1.3, Q_{ref} (calor fornecido ao refervedor) e Q_{cond} (calor recuperado no condensador) não são trocados a temperatura constante. As temperaturas referentes a estas trocas térmicas são mostradas na figura 5.3.

Para o sistema com alimentação líquido saturado todo o calor necessário para a separação é fornecido através do refervedor da coluna (figura 5.3.c). A quantidade total de calor fornecida à coluna é a própria carga do refervedor (Q_{ref}). Como foi mostrado no item anterior, a distribuição de perdas de exergia para este caso não é uniforme, e o desvio padrão das perdas é alto. O formato do perfil de perdas exergéticas para este caso confirma que a distribuição de perdas é irregular. As perdas mais intensas estão concentradas na seção de exaustão da coluna.





Figura 5.3 - Colunas com diferentes distribuições de perdas de exergia

Para a coluna da figura 5.3.a o líquido saturado é pré-aquecido e a alimentação é vapor saturado. Calor é fornecido à coluna no pré-aquecimento da alimentação e no refervedor. A quantidade total de energia fornecida e o desvio padrão das perdas de exergia são maiores que para o caso mostrado na figura 5.3.c (alimentação líquido saturado). Novamente o perfil mostra a distribuição não uniforme das perdas. Existem perdas muito intensas na seção de retificação da coluna e perdas muito pequena na seção de exaustão.

O caso mais favorável é o mostrado em 5.3.b, com alimentação 20% vaporizada. De fato, o perfil de perdas de exergia mostra perdas muito semelhantes nas duas seções da coluna e o desvio padrão tem o menor valor, entre os três casos mostrados. Neste caso também existe a necessidade de um préaquecimento da alimentação e a quantidade de calor total fornecida à coluna é maior que para o caso de alimentação líquido saturado.

Aparentemente está se "gastando mais energia", e portanto sob o ponto de vista de economia de energia, a coluna com alimentação líquido saturado deveria ser a mais indicada. Entretanto, para a coluna com alimentação 20% vaporizada somente parte do calor total é fornecido no refervedor a mesma temperatura que o refervedor das outras colunas. Outra parcela é transferida no préaquecimento da alimentação a uma temperatura mais baixa que a do refervedor. Portanto, uma análise dos resultados sob um ponto de vista puramente quantitativo pode levar a conclusões erradas. Estudando-se os casos sob o ponto de vista de "qualidade" da energia transferida, ou seja, levando-se em conta não só a quantidade de calor trocado, mas também a temperatura na qual o calor é transferido determina-se que o melhor sistema entre os casos estudados é o de alimentação 20% vaporizada, no qual o consumo de *energia* é maior, mas o consumo de *exergia* é menor.

5.1.2 Distribuição de perdas de exergia para diferentes estágios de alimentação.

No item anterior foi mostrado que a melhor combinação entre condição térmica e estágio de alimentação corresponde a q = 0,80, no estágio 13. Esta condição térmica é mostrada na figura 5.4 para vários estágios de alimentação. Novamente, os cálculos das perdas de exergia foram feitos para cada estágio e o desvio padrão das perdas foi calculado. Os resultados são mostrados na figura 5.4.



Figura 5.4 - Distribuição das perdas de exergia em função do estágio de alimentação

Os resultados obtidos mostram que para alimentações posicionadas distantes do estágio 13 a exergia fornecida pelo sistema de utilidades possui valores elevados. Quando a alimentação é posicionada no estágio 13 a coluna apresenta o menor consumo e a exergia fornecida é pequena em relação aos outros casos. Comportamento similar ao apresentado pela curva de exergia fornecida é mostrado pela curva de desvio padrão das perdas de exergia. Isto mostra que quando o consumo de exergia é alto as perdas de exergia têm uma distribuição pouco uniforme (grande desvio padrão) e quando o consumo de exergia é baixo as perdas de exergia têm uma distribuição uniforme (pequeno desvio padrão). Para o caso de alimentação no estágio 13 as duas curvas apresentam seus pontos de mínimo, ou seja, neste ponto a distribuição das perdas de exergia é mais uniforme possível, a coluna requer o mínimo das utilidades e a sua eficiência termodinâmica é maior do que quando a alimentação é colocada em outros estágios.

Três casos estudados acima são mostrados na figura 5.5. Os perfis de perdas de exergia mostram que as distribuições de perdas são irregulares para os casos em que o desvio padrão das perdas é alto. Os casos ilustrados a seguir mostram que a exergia consumida aumenta quando o desvio padrão tem valores elevados.



Figura 5.5 - Distribuição das perdas de exergia em função da posição do estágio de alimentação

5.1.3 Distribuição de perdas de exergia para uma coluna com refervedor e condensador intermediário

Nas plantas químicas podem existir utilidades intermediárias, como vapor a média pressão por exemplo. Se estas utilidades puderem ser aproveitadas em alguma outra parte do processo, ao invés de serem "descartadas" será evitado um desperdício de energia. Utilidades intermediárias podem fornecer energia a colunas de destilação através de refervedores intermediários, reduzindo a carga do refervedor principal ou recuperar energia através de condensadores intermediários, reduzindo a carga do condensador principal, promovendo o que se chama de integração energética do processo. Consegue-se então um reaproveitamento de energia no processo.

No próximo item serão estudadas colunas com revervedores e condensadores intermediários. Dois casos serão estudados: Um trocador de calor intermediário fixo em um estágio com carga térmica
variável e um trocador com carga térmica constante e variando de posição na coluna. A quantidade de exergia fornecida e o desvio padrão das perdas de exergia serão analisados para estes casos.

5.1.3.1 Distribuição de perdas de exergia para uma coluna com refervedor intermediário

No item 5.1.1 determinou-se que a alimentação 20% vaporizada é a melhor alimentação para o sistema equimolar n-butano/i-pentano numa coluna de 26 estágios. O efeito causado pela vaporização parcial da alimentação está representada pelas figuras 5.6.a e 5.6.b. Na primeira figura a alimentação líquido saturado faz com que as vazões internas da seção de exaustão da coluna sejam maiores que da seção de retificação. Vaporizando-se uma fração da alimentação as vazões aumentam na seção de retificação e diminuem na seção de exaustão. O estudo da exergia consumida em cada um destes dois casos (realizado no item 5.1.1) mostrou que esta vaporização parcial da alimentação é benéfica do ponto de vista de eficiência termodinâmica.



Figura 5.6 - Alteração das vazões internas da coluna quando a alimentação é parcialmente vaporizada (sistema equimolar n-butano/i-pentano).

Entretanto, há outra maneira de aumentar-se as vazões na seção de retificação. A utilização de refervedores intermediários produz o mesmo efeito e esta opção será comparada com a vaporização da

alimentação. Neste item a mesma coluna que foi utilizada para a determinação da condição térmica ótima será analisada com a presença de um refervedor intermediário para a determinação da melhor localização e melhor carga térmica para esta utilidade intermediária. Serão analisadas colunas com refervedores intermediários do estágio 10 ao 26 e com cargas térmicas variando entre 2000 kJ/kmol e 20000 kJ/kmol (figura 5.7.a).



Figura 5.7 - Distribuição das perdas de exergia em função da posição do refervedor intermediário (sistema equimolar n-butano/i-pentano).

Os resultados mostram que o caso mais favorável ocorre para um refervedor intermediário localizado próximo ao estágio 17 com carga térmica próxima de 7000 kJ/kmol (figura 5.7.a). Para este caso, a exergia fornecida à coluna e o desvio padrão das perdas de exergia são mostrados na figura 5.7.b. As duas curvas tem comportamentos muito semelhantes. Quando o refervedor intermediário é posicionado abaixo do estágio 17 (estágios 18, 19 e 20, por exemplo) a distribuição das perdas de exergia se torna menos uniforme, resultando no aumentando do desvio padrão das perdas e aumento da exergia fornecida pelas utilidades. Quando o refervedor intermediário 17 (estágios 16, 15 e 14, por exemplo) o mesmo acontece, entretanto acima do estágio 13 (estágio de alimentação), a distribuição das perdas de exergia se torna extremamente desuniforme (ver desvio padrão e perda de exergia para estágio 10, por exemplo), resultando num grande aumentando do desvio padrão das perdas de refervedores intermediário a grande desvantagem na utilização de refervedores intermediários na seção de retificação.

Novamente, a distribuição mais uniforme das perdas de exergia consegue determinar a melhor região da coluna para a utilização de um refervedor intermediário, que é próximo ao estágio 17 e valores de carga térmica próximos do ótimo, que estão em torno de 7000 kJ/kmol. As curvas de exergia fornecida e do desvio padrão das perdas de exergia apresentam um comportamento muito similar e pontos de mínimo muito próximos, permitindo a identificação da região e cargas térmicas mais favoráveis para a utilização de um refervedor intermediário sob o ponto de vista de eficiência termodinâmica.

Uma comparação entre a coluna inicial (com alimentação líquido saturado), coluna com alimentação 20% vaporizada e a coluna com um refervedores intermediários é apresentada na figura 5.7.b. Nesta figura duas linhas tracejadas mostram a quantidade de exergia que a mesma coluna requer sem o refervedor intermediário. A primeira linha corresponde a alimentação líquido saturado (exergia fornecida 2933 kJ/kmol). A segunda linha corresponde a alimentação 20% vaporizada (exergia fornecida 2913 kJ/kmol). Com a presença do refervedor intermediário, o melhor caso leva a um consumo de exergia igual a 2886 kJ/kmol. Estes números mostram que tanto a vaporização de parte de alimentação, quanto a presença de um refervedor intermediário proporcionam ganhos em relação à condição original (líquido saturado). Estes três casos são esquematizados na figura 5.8.

Dentre os três casos mostrados abaixo o menor desvio padrão ($\sigma = 22,04$) corresponde à coluna com o refervedor intermediário, que apresenta um consumo de exergia de 2886 kJ/kmol, menor que para os outros casos, levando também a uma eficiência termodinâmica maior, $\eta = 0,5716$.



Figura 5.8 - Comparação entre o gasto total de exergia entre três colunas: a) Alimentação líquido saturado; b) Alimentação 20% vaporizada; c) Alimentação líquido saturado e presença de refervedor intermediário no estágio 17.

Os dois recursos utilizados (vaporização da alimentação e utilização de refervedor intermediário) aumentam as vazões na seção de retificação da coluna e diminuem as vazões na seção de exaustão, fazendo com que as vazões nas duas seções tenha valores mais próximos. Isto mostra que colunas que possuem uma seção com vazões muito altas (e consequentemente outra com vazões muito baixas) apresentam um certo "desequilíbrio" com relação à distribuição de suas correntes internas, consumindo portanto muita exergia. Os resultados obtidos neste item mostram que a tentativa de fazer com que as vazões nas seções de retificação e exaustão tenham valores mais próximos é benéfico sob o ponto de vista de consumo de exergia. O "equilíbrio" das vazões internas da coluna produz uma distribuição de perdas de exergia mais uniforme, fazendo com que o consumo total de exergia diminua.

5.1.3.2 Refervedor intermediário com carga variável num único estágio

No item anterior foi determinado que a melhor região da coluna para a colocação de um refervedor intermediário é próximo ao estágio 17. Para este caso, o gráfico da exergia fornecida à coluna em função da carga térmica do refervedor intermediário é mostrado na figura 5.9. A carga térmica foi estudada entre 1000 kJ/kmol e 29000 kJ/kmol.



Figura 5.9 - Exergia fornecida pelo sistema de utilidades e distribuição das perdas de exergia em função da carga do refervedor intermediário

Na figura acima a exergia consumida pela coluna sem trocador intermediário é mostrado pela linha tracejada. Os resultados obtidos mostram que a utilização de um trocador intermediário no estágio 17, com cargas térmicas entre 1000 kJ/kmol e 11000 kJ/kmol reduz o consumo de exergia da coluna. Esta redução aumenta a eficiência termodinâmica da coluna e o resultado mais favorável é obtido para cargas térmicas próximas a 7000 kJ/kmol. Para cargas térmicas acima de 11000 kJ/kmol o consumo de exergia da coluna da coluna aumenta muito, mostrando que esta situação é extremamente desfavorável.

A curva do desvio padrão das perdas de exergia apresenta um comportamento *muito* próximo ao comportamento da curva de exergia fornecida. Isto comprova que quando a distribuição das perdas de exergia é *pouco uniforme* o consumo de exergia é *alto* (cargas térmicas muito acima e muito abaixo de 7000 kJ/kmol) e quando a distribuição tem uma *uniformidade maior* o consumo de exergia *diminui* (cargas próximas a 7000 kJ/kmol).

O gráfico mostrado na figura 5.9 mostra que as perdas de exergia têm um aumento muito acentuado quando a carga do refervedor é muito alta. Este comportamento pode ser explicado pelo esquema mostrado na figura abaixo. Na coluna sem trocadores intermediários (figura 5.10) existe uma determinada distribuição das vazões internas de líquido e vapor. A utilização de um refervedor intermediário aumenta as vazões nos estágios acima dele e diminui as vazões dos estágios abaixo deste trocador intermediário. Quanto maior a carga térmica utilizada mais intenso é este efeito, ou seja, para cargas muito elevadas as vazões internas tornam-se tão pequenas nos estágios abaixo do trocador intermediário (figura 5.10.b) que a separação praticamente tem que ser realizada pelos estágios que estão *acima* do trocador intermediário. Em resumo, é como se a coluna agora tivesse somente 17 estágios, e neste caso o consumo de exergia é muito maior que para a coluna com 26 estágios.



Figura 5.10 - Colunas de 26 estágios; a) Coluna com alimentação líquido saturado e sem trocadores de calor intermediários; b) Coluna com alimentação líquido saturado e refervedor intermediário no estágio 17

5.1.3.3 Condensador intermediário

No item 5.1.3.1 foi mostrado que fazendo-se com que as vazões das seções de exaustão e retificação tenham valores mais próximos obtém-se um melhor "equilíbrio" na distribuição das de perdas de exergia, fazendo com que o consumo de exergia da coluna diminua. Para o sistema equimolar nbutano/i-pentano, a coluna com alimentação líquido saturado apresenta maiores vazões na seção de exaustão do que de retificação (figura 5.11). Para fazer com que as vazões nas duas seções apresentem valores mais próximos vaporiza-se 20% da alimentação (segunda curva da figura 5.11). Para que uma aproximação maior ainda das vazões nas duas seções seja obtida, utiliza-se um refervedor intermediário (terceira curva da figura 5.11). Tanto a vaporização da alimentação quanto a utilização de um refervedor intermediário praticamente provocam aumentos iguais de vazões na seção de retificação. Entretanto a diminuição de vazões na seção de exaustão é mais significativa para a coluna com o refervedor intermediário e obtém-se o caso mais favorável.



Figura 5.11 - Corrente líquida em função do estágio da coluna de 26 estágios; colunas com alimentação líquido saturado; alimentação 20% vaporizada e coluna com refervedor intermediário no estágio 17 com carga térmica 7000 kJ/kmol

A seguir o condensador intermediário será estudado, verificando-se os benefícios da sua utilização sob o ponto de vista de consumo de exergia. De maneira similar ao que foi feito para o refervedor intermediário, o condensador intermediário tem que ser utilizado para a obtenção de um "equilíbrio" nas vazões internas da coluna. Entretanto, como condensador intermediário produz um efeito contrário ao do refervedor intermediário (o condensador intermediário aumenta as vazões nos estágios que estão *abaixo* dele e diminui as vazões nos estágios que estão *acima* dele), pode-se prever que a utilização de um condensador intermediário somente será vantajosa numa coluna que originalmente apresente maiores vazões na seção de retificação. O condensador intermediário irá diminuir as vazões na seção de retificação, aumentar as vazões na seção de exaustão e produzir um equilíbrio na distribuição das vazões nas duas seções. Para o mesmo sistema estudado (n-butano/i-pentano), uma coluna com alimentação vapor saturado apresenta vazões muito maiores na seção de retificação e, para efeito de estudo, será considerado como sistema de referência neste item.

Para a análise da coluna com condensador intermediário serão analisadas colunas com condensador intermediário entre os estágios 2 e 18 e carga térmica variando entre 10000 kJ/kmol e 20000 kJ/kmol. A exergia fornecida pelas utilidades um função do estágio e carga do condensador intermediário é mostrada na figura abaixo.



Figura 5.12 - Distribuição das perdas de exergia para colunas com condensador intermediário: a) Condensador intermediário do estágio 2 ao 16 e cargas térmicas entre 10000 kJ/kmol a 20000 kJ/kmol; b) Condensador intermediário com carga térmica 14000 kJ/kmol do estágio 2 ao 16.

Os resultados obtidos mostram que o caso mais favorável ocorre para um condensador intermediário localizado próximo ao estágio 10 e carga térmica próxima a 14000 kJ/kmol. Para este caso, as curvas de exergia fornecida pelas utilidades e do desvio padrão das perdas de exergia são mostradas na figura 5.12.b. As duas curvas tem comportamentos muito semelhantes. Quando o condensador intermediário é posicionado acima do estágio 10 (estágios 9, 8 e 7, por exemplo) a distribuição das perdas de exergia se torna menos uniforme, resultando no aumentando do desvio padrão das perdas e aumento da exergia fornecida pelas utilidades. Quando o refervedor intermediário é colocado abaixo do estágio 10 (estágios

11, 12 e 13, por exemplo) o mesmo acontece, entretanto abaixo do estágio 13 (estágio de alimentação), a distribuição das perdas de exergia se torna extremamente desuniforme, resultando num grande aumentando do desvio padrão das perdas e da exergia fornecida pelas utilidades, mostrando a grande desvantagem na utilização de condensadores intermediários na seção de exaustão.

De maneira similar aos casos estudados para o refervedor intermediário, a distribuição mais uniforme das perdas de exergia *determina* a melhor região da coluna para a utilização de um condensador intermediário, que é próximo ao estágio 10 e valores de carga térmica próximos do ótimo, que estão em torno de 14000 kJ/kmol. As curvas de exergia fornecida e do desvio padrão das perdas de exergia apresentam um comportamento muito similar e pontos de mínimo muito próximos, permitindo a identificação da região e cargas térmicas mais favoráveis para a utilização de um condensador intermediário sob o ponto de vista de eficiência termodinâmica.

A linha tracejada da figura 5.12 mostra a quantidade de exergia consumida pela mesma coluna sem o condensador intermediário. Com a presença do condensador intermediário, o melhor caso leva a um consumo de exergia igual a 2888 kJ/kmol. Este resultado mostra que a presença de um condensador intermediário proporciona ganhos em relação à condição original (vapor saturado). Estes dois casos são esquematizados na figura 5.13.



Figura 5.13 - Comparação entre colunas com alimentação vapor saturado: a) Coluna sem condensador intermediário; b) Coluna com condensador intermediário no estágio 10.

A figura acima mostra a comparação entre a mesma coluna sem e com o condensador intermediário. Levando-se em conta somente a quantidade de calor que é transferida para a coluna ou extraída desta não se pode concluir qual o melhor caso. Já uma análise da quantidade de exergia gasta e do desvio padrão das perdas de exergia mostra que o caso 5.13.b é melhor, no qual o consumo exergia é menor, 2888 kJ/kmol, o desvio padrão das perdas de exergia é menor, $\sigma = 24,14$ e a eficiência termodinâmica é maior, $\eta = 0,5712$.

Como explicado no início deste item, o condensador intermediário foi utilizado na coluna com alimentação vapor saturado para aumentar as vazões na seção de exaustão (e consequentemente diminuir as vazões na seção de retificação), fazendo com que as vazões nas duas seções tenham valores mais próximos (figura 5.14). O maior "equilíbrio" das vazões internas da coluna proporcionado pelo condensador intermediário produz uma distribuição de perdas de exergia mais uniforme, fazendo com que o consumo total de exergia diminua e a sua eficiência termodinâmica aumente.



Figura 5.14 - Diminuição da vazão da corrente interna de vapor na seção de retificação e aumento de vazão na seção de exaustão provocada pelo condensador intermediário

O melhor caso determinado pelo gráfico 5.12.b é mostrado na figura 5.15 para diversas cargas térmicas. Para cargas térmicas muito abaixo ou muito acima de 14000 kJ/kmol a exergia fornecida pelas utilidades possui valor muito elevado. A distribuição de perdas de exergia segue o mesmo comportamento, mostrando que quando a distribuição das perdas de exergia não é uniforme (desvio padrão alto) o consumo de exergia é alto e quando a uniformidade das perdas aumenta (desvio padrão pequeno) a quantidade de exergia consumida pela coluna diminui.



Figura 5.15 - Coluna com condensador intermediário no estágio 10 com diferentes cargas térmicas.

5.2 Estudo da distribuição de forças motrizes para colunas de refluxo mínimo.

Até este ponto a coluna utilizada para o estudo da distribuição das perdas de exergia foi a de 26 estágios. Como as variáveis estudadas (condição térmica e estágio da alimentação, carga e posição de trocadores de calor intermediários) não são independentes, em cada caso foi necessário alterar-se duas variáveis ao mesmo tempo. Condição térmica e estágio da alimentação foram alterados para que se descobrisse a melhor combinação entre os dois, assim como carga e posição da utilidade intermediária.

A utilização de uma coluna operando sob refluxo mínimo pode evitar a dependência entre estas variáveis. Este fato pode ser explicado com base na análise das linhas de operação para a coluna de 26 estágios e de refluxo mínimo (figura 5.16). A coluna de 26 estágios (figura 5.16.a) opera com razão de refluxo acima da mínima possível, no diagrama estágio-composição correspondente (figura 5.16.b) as linhas de operação e de equilíbrio estão afastadas. Já para o mesmo sistema e uma coluna operando sob razão de refluxo mínima (figura 5.16.c), as curvas de operação e de equilíbrio se "tocam" no estágio de alimentação (figura 5.16.d). O ponto no qual as curvas de operação "tocam" a curva de equilíbrio é chamado de *pinch*. Para um sistema binário, o refluxo mínimo faz com que não existam diferenças de temperatura e composição entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio de alimentação.

O fato das duas curvas se tocarem faz com que exista um número infinito de estágios acima e abaixo da alimentação nos quais nenhuma mudança de temperatura ou composição acontece. Portanto, não

importa em qual estágio a alimentação se localiza pois existirá sempre um número de estágios muito grande acima e abaixo desta. Isto faz com que seja possível analisar-se diferentes condições térmicas para a alimentação sem a preocupação de qual o estágio de alimentação. Qualquer que seja o estágio de alimentação, o resultado será o mesmo.

Para o caso de trocadores de calor intermediários este recurso também é válido. Quando uma utilidade intermediária é colocada numa coluna de refluxo mínimo ela cria um *pinch* neste estágio. Com um número infinito de estágios acima e abaixo da utilidade a sua carga térmica pode ser alterada sem a preocupação da sua posição. Os estudos realizados para a coluna de 26 estágios serão repetidos para a coluna de refluxo mínimo para a confirmação dos resultados obtidos.



Figura 5.16 - Modificação da posição das linhas de operação quando a coluna opera com refluxo mínimo

5.2.1 Distribuição de perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação. (coluna operando sob refluxo mínimo).

No item 4.2.1 para o mesmo sistema de hidrocarbonetos foi determinada a coluna de refluxo mínimo como sendo a de 200 estágios. Esta coluna será utilizada daqui por diante.

Diversas colunas foram analisadas, variando-se a condição térmica da alimentação, desde líquido saturado a vapor saturado. Com a coluna operando sob refluxo mínimo, pode-se estudar a distribuição de perdas de exergia em função da variação da condição térmica da alimentação sem a influência do estágio escolhido para a alimentação. Os resultados são mostrados no gráfico da figura 5.17.



Figura 5.17 - Distribuição das perdas de exergia em função da condição térmica da alimentação (colunas sob refluxo mínimo)

Os resultados obtidos são muito próximos aos apresentados para a coluna de 26 estágios. Para condições térmicas próximas a líquido saturado e vapor saturado a exergia fornecida é alta, mostrado a desvantagem destas condições térmicas. Para condições térmicas próximas a q = 0,70 o consumo de exergia é menor que para os outros casos, o que está muito próximo do resultado que foi obtido para a coluna de 26 estágios, que foi de q = 0,80 para alimentação no estágio 13. As curvas de exergia fornecida pelas utilidades e a curva do desvio padrão apresentam comportamentos praticamente idênticos, mostrando que para altos valores de desvio padrão das perdas de exergia a exergia fornecida

é elevada e para pequenos valores de desvio padrão (distribuição mais uniforme das perdas de exergia) a exergia fornecida diminui.

5.2.2 Distribuição de perdas de exergia coluna com refervedor e condensador intermediário. (coluna operando sob refluxo mínimo).

Para o estudo de colunas operando com razão de refluxo mínima e com refervedor e condensador intermediário primeiro será utilizada uma carga térmica fixa para o trocador intermediário e variada a sua posição na coluna. Depois, o trocador será fixado no melhor estágio obtido a carga térmica será alterada. Os resultados são mostrados na figura 5.18.



Figura 5.18 - Distribuição das perdas de exergia para colunas com refervedor e condensador intermediário: a) refervedor com carga 10000 kJ/kmol em diferentes estágios, b) refervedor no estágio 160 com diferentes cargas térmicas; c) condensador com carga 10000 kJ/kmol em diferentes estágios, d) condensador no estágio 55 com diferentes cargas térmicas.

De maneira semelhante aos resultados obtidos para a coluna de 26 estágios, os gráficos obtidos para o refervedor intermediário (figuras 5.18.a e 5.18.b) e para o condensador intermediário (figuras 5.18.c e 5.18.d) mostram que as curvas de exergia fornecida e de desvio padrão das perdas de exergia têm comportamentos praticamente idênticos, mostrando que sempre que a distribuição das perdas de exergia for pouco uniforme o consumo de exergia será alto e que nos casos em que a distribuição apresenta uma uniformidade maior o consumo de exergia da coluna diminui. Utilizando-se a coluna de refluxo mínimo a semelhança de comportamento das duas curvas é tão grande que elas apresentam seus pontos de mínimo para as mesmas cargas térmicas (figuras 5.18.b e 5.18.d).

De maneira semelhante ao feito para a coluna de 26 estágios alguns refervedores intermediários foram colocados acima do estágio de alimentação (figura 5.18.a). O consumo de exergia nestes casos é muito alto, mostrando que esta situação é extremamente desfavorável. Alguns condensadores intermediários também foram colocados abaixo da alimentação (figura 5.18.c), o gráfico novamente mostra um salto e um consumo de exergia alto para estes casos.

5.3 Comentários e conclusões

Neste capítulo o estudo da distribuição das perdas de exergia mostrou que quanto maior a uniformidade da distribuição das perdas de exergia numa coluna de destilação menor é o consumo de exergia desta coluna. O menor consumo de exergia corresponde à maior eficiência termodinâmica. Este método de estudo permite que, na análise de diferentes configurações da coluna, a configuração de maior eficiência seja identificada, constituindo num método de otimização de colunas de destilação.

Para os diversos casos foram estudados (diferentes posições e condições térmicas de alimentação, com a presença de refervedores e condensadores intermediários) as distribuições mais uniformes das perdas de exergia sempre identificaram a faixa de valores que levam à maior eficiência termodinâmica.

Entretanto, para que a melhor distribuição das perdas de exergia de uma coluna seja determinada, o método apresentado neste capítulo tem que ser aplicado para diversos casos e depois todos eles tem que ser comparados entre si. Não se tem uma direção de busca definida, a não ser que vários casos sejam testados.

Para resolver este problema um novo método de estudo será desenvolvido no próximo capítulo. O método será baseado no perfil de perdas de exergia e irá mostrar como o formato do perfil direciona as mudanças que devem ser feitas na coluna para que a distribuição mais uniforme de perdas de exergia seja atingida.

Capítulo 6 - Perfil de Perdas Exergéticas (sistema binário equimolar)

No capítulo anterior o estudo da distribuição das perdas de exergia em colunas de destilação mostrou que a distribuição mais uniforme das perdas de exergia está associada à condição térmica ótima e estágio ótimo de alimentação. No estudo das vantagens da utilização de trocadores de calor intermediários a distribuição mais uniforme das perdas de exergia também identifica as melhores regiões da coluna para a utilização destas utilidades e a faixa de valores para a carga térmica ótima.

O estudo da distribuição das perdas de exergia é, em resumo, um método de análise de colunas de destilação. Este método permite a otimização de alguns parâmetros da coluna desde que um grande número de casos seja analisado e uma comparação seja feita entre eles. As curvas de exergia fornecida e de desvio padrão das perdas de exergia obtidas na otimização da condição térmica da alimentação realizada no item 5.1.1 exemplificam esta idéia (figura 5.2). Para este caso, o cálculo da exergia consumida pela coluna e do desvio padrão das perdas de exergia quando a coluna opera, por exemplo, com alimentação líquido saturado (ponto 1 mostrado na figura 5.2) permite identificar o quanto a eficiência termodinâmica desta coluna está distante da eficiência termodinâmica máxima (coluna reversível). Entretanto, a análise deste ponto, em isolado, não permite concluir o que ocorre com a eficiência da coluna se modificarmos a condição térmica original da alimentação, através de um subresfriamento ou um pré-aquecimento. É necessário que a exergia consumida e o desvio padrão das perdas sejam calculados para outras condições térmicas, como por exemplo alimentação 10%, 20% e 30% vaporizada (pontos 2, 3 e 4 da figura 5.2), para que a *comparação* entre os pontos obtidos mostre qual o mais conveniente sob o ponto de vista de eficiência termodinâmica. Em resumo, com base num único caso não se sabe que tipo de modificação deve ser feita na condição térmica para a obter-se um aumento na eficiência termodinâmica.



Figura 5.2 - Curvas de exergia fornecida pelo sistema de utilidades e de desvio padrão das perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação (alimentação no estágio 13; sistema 0,5/0,5 n-butano/i-pentano)

Neste capítulo um novo método, não sujeito a limitação apresentada pelo método do estudo da uniformidade da distribuição das perdas de exergia, será mostrado. O novo método possibilita, através do estudo de um único caso, identificar que modificação deve ser feita para que a eficiência termodinâmica da coluna aumente. Por este motivo o procedimento apresentado é um método de síntese, e não somente de análise.

O método apresentado será baseado no perfil de perdas de exergia. Obtém-se o perfil de perdas de exergia para uma coluna e o formato do perfil indica, para os diferentes casos já estudados no capítulo anterior, que alteração deve ser feita na coluna para que a distribuição mais uniforme de perdas de exergia seja atingida. Após a alteração ser feita, a modificação causada na eficiência termodinâmica da coluna podem ser avaliada. Para a coluna modificada gera-se um novo perfil, e a necessidade ou não de uma nova mudança é verificada. Este procedimento sistemático é realizado até que a coluna otimizada seja obtida.

6.1 Sistema binário equimolar (coluna com 26 estágios).

Para o desenvolvimento da metodologia, os sistemas e colunas do capítulo anterior serão utilizados. O perfil de perdas exergéticas será analisado para cada caso, mostrando as conclusões que dele podem ser

tiradas e os resultados mostrados neste capítulo serão comparados aos resultados obtidos no capítulo anterior.

6.1.1 Estudo do perfil de perdas exergéticas para diferentes condições térmicas da alimentação.

No capítulo anterior, a coluna com alimentação líquido saturado no estágio 13 foi utilizada como caso básico para a comparação entre diferentes condições térmicas da alimentação. A distribuição das perdas de exergia foi estudada para condições térmicas entre líquido saturado e vapor saturado e uma comparação foi feita com a distribuição de perdas para o caso de alimentação líquido saturado.

Neste item, o *perfil de perdas de exergia* será obtido para colunas com diferentes condições térmicas da alimentação. Os casos estudados compreenderão a faixa de saturação estudada anteriormente e também alguns casos de alimentação subresfriada e superaquecida. Os perfis de perdas de exergia obtidos para cada caso serão comparados ao perfil correspondente ao da alimentação líquido saturado.

Os perfis de perdas de exergia para colunas com diferentes condições térmicas da alimentação são mostrados na figura 6.1. Para o primeiro caso (figura 6.1.a) a alimentação é líquido subresfriado. O perfil de perdas de exergia para este caso mostra grandes perdas de exergia na seção de exaustão, pequenas perdas de exergia na seção de retificação e um *pico* de perdas de exergia no estágio de alimentação. Numa coluna com alimentação líquido subresfriado a baixa temperatura da alimentação provoca a condensação de parte do vapor que sobe a coluna, aumentando as vazões internas da coluna na seção de exaustão. Foi mostrado no item 4.2.1 que numa seção da coluna onde as vazões internas são grandes existem também grandes forças motrizes. Em conseqüência, esta seção apresenta grandes perdas de exergia. Para uma seção da coluna com vazões pequenas ocorre o contrário, as forças motrizes e as perdas de exergia são pequenas. No caso da alimentação subresfriada as vazões internas são maiores na seção de exaustão, fazendo com que as perdas de exergia nesta seção sejam também maiores quando comparadas com as perdas da seção de retificação.

A temperatura da alimentação subresfriada é muito diferente da temperatura da corrente interna de líquido do estágio 13 (estágio de alimentação). Esta grande diferença faz com que as forças motrizes de transferência de energia sejam grandes no estágio 13, causando grandes perdas de exergia e um *pico* de perdas de exergia é mostrado pelo perfil. Ainda para o caso de alimentação líquida subresfriada, a

composição da corrente interna de líquido no estágio 13 difere muito pouco da composição da alimentação mostrando que o *pico* de perdas de exergia que ocorre no estágio de alimentação é causado principalmente pela baixa temperatura da alimentação subresfriada.

Para a alimentação líquido saturado (figura 6.1.b) as vazões na seção de exaustão também são altas, e o perfil de perdas exergéticas mostra grandes perdas na seção de exaustão da coluna e pequenas perdas para a seção de retificação. A medida que a alimentação é vaporizada as vazões internas tornam-se maiores na seção de retificação, redirecionando as perdas de exergia para esta seção. Este fato pode ser observado pelos perfis da figura 6.1, que mostra a mudança de formato do perfil, e pela tabela 6.1, que mostra os valores de perdas de exergia para as seções de retificação e exaustão para cada caso estudado.

Para condições térmicas da alimentação de líquido saturado a vapor saturado (figuras 6.1.b a 6.1.d) também existem diferenças de composição e temperatura entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio 13, porém, estas diferenças são pequenas e não causam *picos* de perdas exergéticas no estágio de alimentação. Apesar de pequenas, as perdas de exergia na alimentação nunca poderão ser nulas pois, para colunas operando com refluxo acima do mínimo, as curvas de operação no diagrama estágio-composição não "tocam" a curva de equilíbrio no estágio de alimentação. Isto faz com que sempre existam diferenças de temperatura e composição entre a alimentação e as vazões internas da coluna no estágio de alimentação. Este fato é mostrado nos perfis de perdas de exergia da figura 6.1, nos quais a linha pontilhada mostra o ponto de perda zero e o perfil não toca esta linha no estágio de alimentação.

De maneira similar ao caso da alimentação subresfriada, o perfil de perdas de exergia para o caso de alimentação superaquecida também mostra um *pico* de perdas no estágio de alimentação (figura 6.1.e). Isto ocorre pela elevada temperatura da alimentação, temperatura esta que é muito maior que a das correntes internas de vapor no estágio 13.



Figura 6.1 - Perfis de perdas exergéticas e perfis reversíveis para colunas de 26 estágios com diferentes condições térmicas da alimentação. (a) alimentação subresfriada, (b) líquido saturado, (c) alimentação 20% vaporizada, (d) vapor saturado, (e) alimentação superaquecida. No capítulo anterior, o estudo das distribuições de perdas de exergia mostrou que, para o sistema de hidrocarbonetos n-butano/i-pentano, alimentações com condições térmicas próximas a q = 0,80 (alimentação 20% vaporizada) levam às distribuições de perdas de exergia mais uniformes (menor desvio padrão entre as perdas de exergia) e por conseguinte a menor perda total de exergia da coluna e menor fornecimento total de exergia pelas utilidades.

A alimentação 20% vaporizada é portanto a alimentação ótima para este sistema. O perfil que corresponde a q = 0.80 (figura 6.1.c), além de estar relacionado a menor perda total da coluna, é também o mais simétrico entre todos os perfis mostrados na figura 6.1. Este perfil apresenta praticamente o mesmo formato e mesmas perdas de exergia, tanto para a seção de exaustão quanto para a seção de retificação.

Em todos os outros casos estudados o perfil de perdas exergéticas é muito desigual (áreas para a seção de exaustão e retificação são sempre muito diferentes). Para estes casos, a perda exergética total da coluna, a perda de exergia na alimentação e o fornecimento total de exergia pelas utilidades são maiores (tabela 6.1). Isto mostra que o perfil correspondente à distribuição mais uniforme de perdas de exergia é o que apresenta valores de áreas próximos, para a seção de exaustão e retificação da coluna.

A tabela 6.1 mostra os valores de perdas de exergia para as seções de retificação e exaustão para as colunas da figura 6.1. Os valores obtidos mostram que conforme a condição térmica se aproxima do valor ótimo (q = 0,8), as perdas nas duas seções se tornam mais próximas (fazendo portanto com que o perfil se torne mais simétrico). Comparando-se os valores absolutos das perdas exergéticas de cada seção da coluna pode-se prever quais condições térmicas se aproximam do valor ótimo.

Quanto maior o número de estágios de uma seção da coluna, maior será a sua perda total de exergia e a comparação entre as perdas totais de duas seções só pode ser feita se estas tiverem o mesmo número de estágios. Para que esta comparação possa ser estendida a seções com diferentes números de estágios, a perda média por estágio foi calculada para cada seção. A razão entre a perda média por estágio da seção de retificação e a perda média por estágio de seção de exaustão mostra o quanto as perdas nas duas seções se aproximam (quanto mais próximo de 1,0 for a razão, mais a distribuição de perdas das duas seções de se aproximam).

A tabela 6.1 mostra a distribuição das perdas de exergia para os casos estudados, bem como a razão entre as médias por estágio das duas seções da coluna.

		Δ <i>Ex_{Perdida}</i> (kJ/kmol)							
			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de		
q	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão	
1,16	3022	1373	462	84	836	42,0	69,7	0,60	William 022424
1,00	2933	1283	520	16	755	47,3	62,9	0,75	
0,90	2919	1270	539	32	704	53,9	58,7	0,92	
0,80	2913	1264	580	31	659	58,0	54,9	1,06	
0,50	2935	1286	719	38	541	71,9	45,1	1,59	
0,00	3090	1441	1043	16	391	94,8	32,5	2,91	
-0,12	3185	1537	1122	57	365	102,0	30,4	3,35	

Tabela 6.1 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes condições térmicas da alimentação. Colunas de 26 estágios (0,50/0,50 nbutano/i-pentano).

Os valores da tabela 6.1 confirmam que para q = 0.80 as perdas das seções de retificação e exaustão são as mais próximas possíveis (razão = 1,06) e a coluna requer menos do sistema de utilidades, sendo portanto termodinamicamente mais eficiente.

6.1.2 Estudo do perfil de perdas exergéticas para diferentes estágios de alimentação

No capítulo anterior as distribuições de perdas de exergia também foram estudadas para a determinação do estágio ótimo de alimentação. Neste item, o estágio ótimo de alimentação será determinado pelo *perfil de perdas de exergia*. Para tanto, o perfil será obtido para colunas com alimentação em diferentes

estágios e os formatos dos perfis serão comparados. As mudanças de formato do perfil de perdas de exergia em função do estágio de alimentação são mostradas na figura 6.2.

O perfil da figura 6.2.c mostra o caso ótimo obtido anteriormente, ou seja, a alimentação 20% vaporizada, localizada no estágio 13. Em comparação a este caso, a alimentação foi estudada entre os estágios 6 e 18. Quando a alimentação é colocada no estágio 6 (figura 6.2.a), a seção de retificação fica com um número de estágios muito pequeno. Em conseqüência, para que os poucos estágios presentes nesta seção possam processar a separação desejada, a variação de composição e de temperatura de um estágio para o outro tem que ser grande, implicando em grandes forças motrizes nesta seção. A presença de forças motrizes intensas faz com que o perfil de perdas de exergia mostre perdas grandes na seção de retificação.

Para a alimentação no estágio 6 o perfil de perdas de exergia mostra também um *pico* de perdas no estágio de alimentação. Com a alimentação no estágio 6, além das grandes forças motrizes em conseqüência da pequena seção de retificação ainda existem as forças motrizes geradas em conseqüência das diferenças de composição e temperatura entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio 6. A seção de exaustão possui estágios suficientes para processar a separação desejada. Em conseqüência, alguns estágios abaixo da alimentação nenhum trabalho de separação é feito e o perfil de perdas de exergia mostra perdas de exergia zero para estes estágios.

A medida que altera-se a posição da alimentação em direção ao refervedor (figuras 6.2.b a 6.2.e), o número de estágios das seções de retificação e de exaustão tende a se igualar (figura 6.2.c) e as perdas de exergia de ambas as seções passam a apresentar valores próximos.

Quando a alimentação é colocada muito próxima do refervedor (figura 6.2.e), ao contrário do caso mostrado pela figura 6.2.a, a seção de *exaustão* é que fica com um número muito pequeno de estágios e as grandes forças motrizes nesta seção fazem com que o perfil de perdas de exergia mostre perdas de exergia grandes. Também ocorre um *pico* de perdas no estágio de alimentação pois existem forças motrizes geradas em conseqüência das diferenças de composição e temperatura entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio 18. Para este caso a seção de retificação possui muitos estágios e em conseqüência, alguns estágios acima da alimentação muito pouco trabalho de separação é feito e o perfil de perdas de exergia mostra perdas de exergia muito pequenas para estes estágios.



Figura 6.2 - Perfis de perdas exergéticas colunas de 26 estágios com diferentes estágios de alimentação. (a) estágio 6; (b) estágio 8, (c) estágio 13, (d) estágio 16, (e) estágio 18.

As perdas de exergia para cada seção, a exergia fornecida e a razão entre as médias das perdas de exergia para os casos da figura 6.2 são mostrados na tabela 6.2. Os números mostrados confirmam que a alimentação no estágio 13 é a que produz o perfil de perdas de exergia mais simétrico (perdas similares nas duas seções), com razão igual a 1,06. Conforme o estágio de alimentação é deslocado em direção ao refervedor a razão se torna cada vez menor, mostrando que as perdas da seção de *exaustão* estão cada vez mais concentradas em poucos estágios (a média das perdas aumenta para esta seção). Quando a alimentação é deslocada em direção ao condensador a razão aumenta pois as perdas da seção de *retificação* estão cada vez mais concentradas em poucos estágios (a média das perdas aumenta para esta seção). Entretanto, quando a alimentação é colocada no estágio 6 a razão volta a diminuir. Isto ocorre porque para este caso a seção de exaustão tem um número de estágios muito grande, apresentando perdas de exergia também grandes.

			$\Delta E x_{Perdic}$	_{da} (kJ/kmol)		Δ <i>Ex_{Perdida}</i> (méd		
Est.			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de	
Alim.	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão
6	5447	3898	466	858	2591	155	136,0	1,14
8	3721	2072	531	340	1212	106	71,3	1,49
13	2913	1264	580	31	659	58,0	54,9	1,06
16	3117	1468	734	86,6	657	56,5	73,0	0,77
18	3564	1915	1022	222	679	68,2	97,1	0,70

Tabela 6.2 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para colunas com diferentes estágios de alimentação. Colunas de 26 estágios (0,5 / 0,5 n-butano / i-pentano)

Os valores mostrados na tabela 6.2 confirmam que, para o melhor estágio de alimentação (estágio 13) as seções de exaustão e retificação possuem perdas de exergia muito próximas. Para este caso o perfil possui a forma mais simétrica.

6.1.3 Estudo do perfil de perdas exergéticas para colunas com refervedores e condensadores intermediários.

Tanto uma mudança na condição térmica da alimentação quanto a presença de trocadores de calor intermediários podem alterar as vazões nas seções de exaustão e retificação da coluna. No capítulo anterior foi mostrado que a vaporização parcial da alimentação (alimentação 20% vaporizada) faz com que a coluna exija um fornecimento de exergia menor do sistema de utilidades. Apesar disto, se a condição térmica da alimentação não for alterada e um refervedor intermediário com carga térmica 7000 kJ/kmol for colocado no estágio 17, os ganhos em relação a eficiência termodinâmica são maiores. Os perfis de perdas de exergia para estes três casos são mostrados na figura 6.3.



Figura 6.3 - Perfis de perdas exergéticas para colunas de 26 estágios, alimentação no estágio 13. (a) alimentação líquido saturado; (b) alimentação 20% vaporizada; (c) alimentação líquido saturado e refervedor intermediário no estágio 17.

O método apresentado neste capítulo propõe que o perfil de perdas de exergia mais simétrico (áreas iguais nas seções de retificações e exaustão) determina a melhor combinação entre os parâmetros: Condição térmica da alimentação, estágio de alimentação, localização e carga térmica de trocador de calor intermediário. Em comparação à coluna inicial com alimentação líquido saturado (figura 6.3.a), a vaporização parcial da alimentação (figura 6.3.b) e o refervedor no estágio 17 (figura 6.3.c) aumentaram as vazões na seção de retificação, redirecionando as perdas de exergia para esta seção (tabela 6.3). Os perfis de perdas de exergia para estes dois casos mostram áreas mais próximas para as duas seções da coluna, representando dois recursos diferentes para a otimização da coluna.

 $\Delta Ex_{Perdida}$ (kJ/kmol)

Caso	$\Delta E x_{Util}$ (kJ/kmol)	Coluna	Seção de	Seção de	
			Retificação	Exaustão	
fig. 6.3.a	2933	1283	520	755	*********
fig. 6.3.b	2913	1264	580	659	
fig. 6.3.c	2888	1238	579	634	

Tabela 6.3 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para os trêscasos da figura 6.3. Colunas de 26 estágios (0,50/0,50 n-butano/i-pentano).

O estudo realizado no capítulo anterior mostrou que a presença de um refervedor no estágio 17 é mais vantajoso que a vaporização parcial da alimentação. Porém, esta conclusão é difícil de ser obtida pela simples comparação entre os formatos dos perfis 6.3.b e 6.3.c. Isto ocorre porque o perfil da figura 6.3.b corresponde a uma coluna onde as perdas se distribuem em 2 seções, uma seção acima e outra seção abaixo da alimentação. Já o perfil da figura 6.3.c corresponde a uma coluna como mostrado na figura 6.4, onde existem três seções discretas de perdas de exergia, acima da alimentação, entre a alimentação e o refervedor intermediário e entre o refervedor intermediário e o refervedor principal da coluna. Portanto, a simetria do perfil da figura 6.3.c tem que ser analisada com relação às suas três seções e a comparação deste com perfis de perdas relativos à duas seções é muito difícil.

A colocação de um refervedor intermediário no estágio 17 provoca um *pico* de perdas de exergia (figura 6.3.c). Este fato pode ser explicado com base na figura 6.4. A alimentação da coluna é líquido saturado. Isto faz com que existam vazões mais intensas na seção de exaustão da coluna de destilação. O refervedor intermediário, quando colocado no estágio 17, vaporiza parte da corrente líquida que desce a coluna, aumentando ainda mais as vazões nos estágios localizados entre o refervedor intermediário e a alimentação. Este fato pode ser observado pelo diagrama estágio-composição (figura 6.4). Este diagrama mostra um afastamento (e portanto grandes forças motrizes) entre a linha de operação e a linha de equilíbrio na região entre a alimentação e o refervedor intermediário. Devido às altas forças motrizes esta região está sujeita a grandes perdas de exergia.



Figura 6.4 - Três seções discretas de perdas de exergia: Acima da alimentação, entre a alimentação e o refervedor intermediário e entre o refervedor intermediário e o refervedor principal

O mesmo comportamento descrito acima é apresentado quando um condensador intermediário é colocado na coluna. Para o estudo de condensadores intermediários a alimentação com vapor saturado foi utilizada. Esta alimentação provoca vazões grandes na seção de retificação, provocando grandes perdas de exergia nesta seção e uma forma não simétrica do perfil de perdas de exergia (figura 6.5.a e tabela 6.4). No capítulo anterior foi apresentado que, a colocação de um condensador intermediário no estágio 10 com carga térmica 14000 kJ/kmol melhora a destribuição de perdas de exergia, levando a uma otimização da coluna. O perfil correspondente a este caso otimizado é mostrado na figura 6.5.b.



Figura 6.5 - Perfis de perdas exergéticas colunas de 26 estágios. (a) alimentação vapor saturado; (b) alimentação vapor saturado e condensador intermediário no estágio 10.

Caso	$\Delta E x_{Uni}$	Coluna Seção de Retificação		Seção de	
				Exaustão	
fig. 6.5.a	3090	1441	1043	391	
fig. 6.5.b	2888	1239	709	492	

 $\Delta Ex_{Perdida}$ (kJ/kmol)

Tabela 6.4 -Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para os dois
casos da figura 5.5. Colunas de 26 estágios (0,50/0,50 n-butano/i-pentano).

Novamente, a utilização de um trocador de calor intermediário cria uma região de concentração de vazões, causando um *pico* de perdas de exergia nesta região e o conceito de simetria entre as seções de retificação e exaustão fica prejudicado. A alimentação vapor saturado promove um aumento das vazões na seção de retificação. O condensador intermediário, por sua vez, promove uma condensação de grande parte da corrente de vapor que sobe a coluna. Isto traz como conseqüência uma grande concentração de vazões líquido e vapor nos estágios entre a alimentação e o condensador intermediário (figura 6.6.a). O diagrama estágio-composição da figura 6.6.b mostra o afastamento entre a linha de

operação e a curva de equilíbrio para a região entre a alimentação e o condensador intermediário provocado pela presença do trocador de calor intermediário.



Figura 6.6 - Três seções discretas de perdas de exergia: Abaixo da alimentação; entre a alimentação e o condensador intermediário e entre o condensador intermediário e o condensador principal.

Estes resultados mostram que para o caso do sistema n-butano/i-pentano equimolar a otimização da condição térmica da alimentação e do estágio de alimentação podem ser feitas com base no conceito de simetria das áreas dos perfis de perdas de exergia.

Para o caso de refervedores e condensadores intermediários o conceito de distribuição uniforme das perdas de exergia continua sendo válido e consegue determinar posição e carga térmica ótima. A colocação de um trocador de calor intermediário faz com que três seções de perdas de exergia sejam criadas, dificultando a visualização da simetria do perfil para estes casos. Entretanto, a comparação numérica dos valores das perdas de exergia entre as seções de retificação e exaustão como o mostrado nas tabelas 6.3 e 6.4 confirma que os perfis 6.3.c e 6.5.b correspondem a melhor distribuição.

As dificuldades criadas pela existência de três seções de perdas de exergia podem ser contornadas se o trocador de calor intermediário for colocado exatamente no estágio de alimentação (Zemp, 1994),

como mostra a figura 6.7. Nestes casos, apesar da presença do trocador intermediário, não ocorre a formação de uma seção intermediária de perdas de exergia e as áreas do perfil nas seções de retificação e de exaustão da coluna podem ser comparadas com relação a sua simetria.

Mudando-se de posição o refervedor intermediário da coluna da figura 6.4 obtém-se a configuração mostrada na figura 6.7.a. Nesta nova configuração, a coluna apresenta um refervedor intermediário no estágio de alimentação, novamente redirecionando as perdas de exergia para a seção de retificação, agora porém, sem gerar uma terceira região de perdas de exergia e a simetria das áreas do perfil pode ser notada (figura 6.7.b). O *pico* de perdas de exergia mostrado pelo perfil no estágio de alimentação ocorre em função de um aumento de vazões internas da coluna neste estágio, o que é inevitável, devido à presença do trocador intermediário.



Figura 6.7 - Coluna com refervedor intermediário no estágio de alimentação e respectivo perfil de perdas de exergia. (a) refervedor intermediário; (b) perfil de perdas de exergia para refervedor intermediário com carga térmica 5000 kJ/kmol.

Para cada posição do trocador intermediário existe uma carga térmica ótima, com a mudança do refervedor intermediário do estágio 17 para o estágio 13 a carga térmica ótima muda de 7000 kJ/kmol para 5000 kJ/kmol. A figura 6.7.b mostra que a carga térmica ótima da nova configuração (refervedor no estágio 13) faz com que o perfil de perdas de exergia apresente um formato simétrico em relação as

suas duas seções. Isto quer dizer que quando a coluna apresentar duas seções de perdas de exergia o perfil mais simétrico identifica a faixa de valores na qual está a carga térmica ótimas para trocador de calor intermediário.

Uma comparação entre este último caso e a coluna original (sem o refervedor intermediário) é mostrada na tabela 6.5. Os valores tabelados mostram que a presença do refervedor intermediário no estágio de alimentação reduz a perda de exergia da coluna original e a exergia fornecida pelo sistema de utilidades. Novamente o perfil de perdas de exergia mais simétrico está associado a configuração da coluna que mais reduz as perdas de exergia (razão = 1,07).

			$\Delta E x_{Perdic}$	_{ia} (kJ/kmol)	$\Delta Ex_{Perdida}$ (kJ/kmol) média			
Caso	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Seção de Retificação	alimentação	Seção de Exaustão	Seção de retif.	Seção de exaust.	Razão
Sem ref. Com ref.	2933 2930	1283 1282	520 624	15,5 28,7	755 635	47,3 56,8	62,9 52,9	0,75 1,07

Tabela 6.5 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para colunas com alimentação líquido saturado sem refervedor intermediário e com refervedor intermediário no estágio de alimentação. Coluna de 26 estágios (0,50/0,50 n-butano/i-pentano).

A utilização de um refervedor intermediário com carga 5000 kJ/kmol no estágio 13 (estágio de alimentação) não reduz a perda de exergia da coluna tanto quanto o refervedor intermediário com carga de 7000 kJ/kmol no estágio 17. Entretanto, a utilização do trocador no estágio de alimentação permite o estudo da simetria do perfil de perdas de exergia, identificando uma configuração da coluna que apresenta maior eficiência termodinâmica que a original.

No caso de um condensador intermediário colocado no estágio de alimentação uma situação similar ao que ocorre para o caso do refervedor intermediário é obtida (figura 6.8). Mudando-se a posição do condensador intermediário a carga térmica ótima é modificada. Existem somente duas regiões de perdas de exergia e o novo valor ótimo de carga térmica (15000 kJ/kmol) faz com que o perfil de perdas de exergia se torne mais simétrico (razão = 1,04, tabela 6.6).



Figura 6.8 - Coluna com condensador intermediário no estágio de alimentação e correspondente perfil de perdas de exergia. (a) condensador intermediário; (b) perfil de perdas de exergia para condensador intermediário com carga térmica 15000 kJ/kmol.

Para esta carga térmica a coluna consome menos exergia quando comparada com a coluna original (tabela 6.6). Novamente o perfil de perdas de exergia mais simétrico está associado à configuração da coluna que mais reduz as perdas de exergia. O *pico* de perdas de exergia que também aparece neste caso é conseqüência novamente de um aumento das vazões internas no estágio de alimentação causadas pela presença do condensador intermediário.

			$\Delta Ex_{Perdida}$ (kJ/kmol)		$\Delta Ex_{Perdida}$ (kJ/kmol)				
			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de		
Caso	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão	
Sem	3090	1441	1043	16,4	391	94,8	32,5	2,92	
cond.									
Com	2972	1323	618	69,1	646	56,2	53,8	1,04	
Cond.									

Tabela 6.6 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para colunas com alimentação vapor saturado sem condensador intermediário e com condensador intermediário no estágio de alimentação. Coluna de 26 estágios (0,50/0,50 n-butano/i-pentano).

Pode-se concluir que o conceito de que a simetria do perfil de perdas de exergia está relacionado com a melhor distribuição das perdas de exergia também pode ser utilizado para a identificação dos beneficios da utilização de trocadores de calor intermediários na coluna. O formato mais simétrico do perfil de perdas de exergia indica valores próximos dos ótimos para as cargas térmicas dos trocadores de calor intermediários.

O estudo realizado no capítulo anterior para a coluna de 26 estágios com o sistema equimolar nbutano/i-pentano e alimentação líquido saturado identificou a carga térmica de 7000 kJ/kmol no estágio 17 como condições ótimas para o refervedor intermediário. Pelo perfil, a carga de 5000 kJ/kmol produziu o perfil mais simétrico. Para o condensador intermediário, 14000 kJ/kmol no estágio 10 são as condições ótimas para a mesma coluna porém com alimentação vapor saturado. Através da simetria do perfil foi possível identificar uma carga de 15000 kJ/kmol. Em ambos os casos a faixa de valores ótimos foi identificada.

No caso do sistema equimolar, a utilização de trocadores de calor intermediários no estágio de alimentação provocou o aparecimento de *picos* de perdas de exergia devido ao aumento das vazões
internas neste estágio. O estudo das mesmas cargas térmicas colocadas em outros estágios mostra que estes *picos* diminuem conforme o trocador de calor se aproxima do seu estágio ótimo. Porém, o deslocamento do trocador de calor intermediário para longe da posição da alimentação cria uma terceira região de perdas e se torna difícil tirar conclusões da simetria entre estas seções pela análise do formato do perfil.

6.2 Comentários e conclusões

Neste capítulo a utilização do perfil de perdas de exergia como *ferramenta* para a otimização de colunas mostrou que o conceito de simetria das perdas entre as seções de retificação e exaustão da coluna consegue direcionar a busca de quais as alterações mais eficientes para a coluna, identificando a condição térmica da alimentação e a posição da alimentação mais convenientes sob o ponto de vista de eficiência termodinâmica.

No estudo da utilização de refervedores e condensadores intermediários foi mostrado que o perfil de perdas de exergia também consegue identificar valores para cargas térmicas de refervedor e condensador intermediário muito próximos dos ótimos.

Para o sistema equimolar, a simples alteração da condição térmica da alimentação, por si só, já produz um perfil de perdas de exergia simétrico, levando ao caso otimizado. A utilização de trocadores de calor intermediários é mais uma alternativa de otimização para este caso, onde a comparação entre estes dois recursos mostrou que eles levam a resultados próximos com relação à eficiência termodinâmica e consumo de exergia.

No próximo capítulo o sistema não equimolar será estudado. Zemp (1994) mostrou que para certos sistemas não equimolares a simples alteração da condição térmica da alimentação ou do estágio de alimentação não leva a um perfil simétrico como ocorreu no caso equimolar. Será mostrado que, para estes casos, a utilização de trocadores de calor intermediários não é somente uma alternativa de otimização em comparação com a alteração da condição térmica mais sim, o único recurso que produz aumento da eficiência termodinâmica para alguns casos.

Capítulo 7 - Perfil de Perdas Exergéticas (sistema binário não equimolar)

No capítulo anterior a análise do perfil de perdas de exergia para o sistema equimolar mostrou as vantagens da sua utilização na otimização da condição térmica e do estágio de alimentação. Também foram mostradas as causas das limitações do uso do perfil no estudo da utilização de trocadores de calor intermediários.

Neste capítulo o mesmo tipo de estudo será realizado para sistemas não equimolares, mostrando que para estes sistemas, os perfis de perdas de exergia com perdas similares, nas seções de retificação e exaustão também estão associados a colunas com maior eficiência termodinâmica. Será mostrado através do uso do perfil de perdas de exergia que para certos sistemas não equimolares o subresfriamento ou superaquecimento da alimentação é vantajoso, do ponto de vista da termodinâmica. Este fato é inesperado e dificilmente previsível por outro tipo de análise.

Nos estudos realizados para o caso não equimolar será mostrada a importância que há na utilização de trocadores de calor intermediários para colunas com estes sistemas, sendo que, para alguns casos, esta é a alteração que mais aumenta a eficiência termodinâmica da coluna de destilação.

7.1 Sistema binário não equimolar.

O mesmo sistema (n-butano/i-pentano) será utilizado neste capítulo. Serão estudados os casos de fração molar de cada componente na alimentação 0,25/0,75 e o caso contrário (0,75/0,25). Serão estudados casos com diferentes condições térmicas e estágios de alimentação e com trocadores de calor intermediários para colunas com 26 estágios. Como feito no capítulo anterior, os resultados das análises da distribuição das perdas de exergia e do perfil de perdas de exergia serão comparados entre si. Na coluna com 26 estágios, posição da alimentação e condição térmica da alimentação não são duas variáveis independentes e o estudos destas duas variáveis tem que ser feito simultaneamente.

7.1.1 Sistema 0,25/0,75 e coluna de 26 estágios

A coluna de 26 estágios com alimentação não equimolar foi estudada para diferentes condições térmicas da alimentação e diferentes estágios de alimentação. A análise dos resultados mostrou que para

qualquer condição térmica, a alimentação no estágio 12 sempre faz com que a coluna exija menos do sistema de utilidades. Para este caso, a exergia fornecida pelo sistema de utilidades e o desvio padrão das perdas de exergia em função de diferentes condições térmicas da alimentação são mostradas na figura 7.1.



Figura 7.1 - Variação da exergia fornecida à coluna em função da condição térmica da alimentação. Alimentação no estágio 12 (0,25/0,75 n-butano/i-pentano).

As curvas do gráfico acima mostram que quanto mais vaporizada a alimentação mais exergia precisa ser fornecida à coluna para que a separação ocorra. Condensando-se a alimentação a exergia fornecida diminui e quando a alimentação é líquido saturado o valor de exergia fornecida é bem menor que para os casos de alimentação parcialmente vaporizada. Entretanto, um resfriamento adicional da alimentação faz com que a exergia fornecida diminua mais ainda e o valor mínimo ocorre inesperadamente para valores próximos a q = 1,11 (T=355K), o que corresponde à alimentação *subresfriada*. Subresfriando-se a alimentação mais ainda (temperaturas abaixo de 355K) perde-se os benefícios com relação à eficiência da coluna e a exergia fornecida volta a aumentar.

A curva do desvio padrão das perdas de exergia tem um comportamento muito semelhante ao da curva de exergia fornecida, mostrando que quando a distribuição das perdas de exergia é uniforme (pequeno desvio padrão) o consumo de exergia da coluna é baixo e quando a distribuição das perdas de exergia é menos uniforme (desvio padrão grande) o consumo de exergia da coluna é elevado. Novamente, o estudo da uniformidade da distribuição das perdas de exergia através do desvio padrão das mesmas determina a região em que se localiza a condição térmica ótima (valores próximos a q = 1,11, T=355K).

A conclusão de que alimentações subresfriadas diminuem a exergia consumida para a coluna com o sistema 0,25/0,75 também pode ser obtida através da análise do formato do perfil de perdas de exergia para os casos acima (figura 7.2).

O perfil da figura 7.2.a corresponde à alimentação líquido saturado. Esta alimentação faz com que as vazões internas de líquido e vapor da coluna sejam maiores na seção de exaustão. Apesar disto, ao contrário do caso equimolar, o perfil da perdas de exergia mostra perdas concentradas na seção de retificação, enquanto a seção de exaustão mostra perdas muito pequenas. Isto mostra que, para o sistema não equimolar 0,25/0,75, a alimentação líquido saturado promove uma distribuição de perdas de exergia muito desuniforme, o que certamente não é interessante, pois condições térmicas da alimentação que promovam um maior equilíbrio na distribuição das perdas de exergia farão com que a coluna consuma menos exergia para realizar a mesma separação.

O formato do perfil da figura 7.2.a mostra que para a obtenção de uma distribuição mais uniforme de perdas de exergia, as perdas tem que ser redirecionadas para a seção de exaustão. Um recurso possível é o subresfriamento da alimentação, que aumenta as vazões na seção de exaustão, promovendo uma redistribuição de perdas (figuras 7.2.b a 7.2.c).

As figuras 7.2.b a 7.2.c mostram perfis de perdas de exergia para diversas condições de subresfriamento da alimentação. Também são mostrados a temperatura e composição da alimentação e das correntes internas da coluna no estágio de alimentação. Quanto maior o grau de subresfriamento da alimentação, maior a diferença entre a temperatura da alimentação e a temperatura do estágio de alimentação. Isto cria no estágio de alimentação grandes forças motrizes de transferência de energia e grandes perdas de exergia. Isto faz com que um *pico* de perdas de exergia apareça nos estágio de alimentação. A diferença entre a composição da alimentação e a composição da corrente líquida do estágio de alimentação é muito pequena para todos os casos, logo, o *pico* de perdas de exergia mostrado nos perfis das figuras 7.2.c a 7.2.e é causados principalmente pelas baixas temperaturas da alimentação.





Figura 7.2 - Perfis de perdas de exergia: Diferentes condições térmicas da alimentação, líquido saturado (a), alimentações subresfriadas: (b)T = 360K, (c) T = 355K, (d) T = 345K, (e) T = 340K. Coluna de 26 estágios (0,25/0,75 n-butano/i-pentano).

O desequilíbrio da distribuição das perdas de exergia para estes casos é mostrado pelos valores da tabela 7.1. As perdas de exergia na seção de retificação são muito maiores que na seção de exaustão para todos os casos. Os consumos totais de exergia são elevados e a razão entre as perdas médias das duas seções tem valores muito distantes de 1,0.

Com o subresfriamento as perdas de exergia diminuem na seção retificação e aumentam na seção de exaustão. A exergia perdida pela coluna e a exergia total fornecida pelo sistema de utilidades diminuem e a razão entre as perdas médias diminui. O valor ótimo para o subresfriamento determinado pelo

gráfico da figura 7.1 está em torno de q = 1,11 (T=355K). Entretanto, para este caso a razão entre as médias das perdas de cada seção é igual a 4,16, o que ainda está muito distante da razão ótima (R = 1,0).

			ΔEx_{Perdic}	_{ia} (kJ/kmol)				
			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de	
q	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão
1,00	3302	1892	1461	36,2	402	146	30,9	4,72
1,07	3270	1861	1407	46,3	414	141	31,8	4,42
1,11	3263	1854	1367	66,8	427	137	32,8	4,16
1,21	3284	1875	1297	137	447	130	34,4	3,77
1,25	3313	1903	1263	190	457	126	35,1	3,59

Tabela 7.1 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes condições térmicas da alimentação. Colunas de 26 estágios (0,25/0,75 nbutano/i-pentano).

A análise da razão entre as médias das perdas de cada seção (tabela 7.1 acima) mostra que para que as perdas de exergia da seção de retificação e exaustão se aproximem, a temperatura da alimentação tem que ser reduzida ainda mais. Entretanto, para temperaturas inferiores a T=340K (q = 1,21) as grandes perdas de exergia presentes no estágio de alimentação fazem com que a exergia total fornecida à coluna aumente muito, tornando este recurso desvantajoso.

Se as vazões internas da coluna puderem ser aumentadas na seção de exaustão sem gerar perdas de exergia adicionais no estágio de alimentação, o perfil apresentará forma simétrica, com perdas de exergia próximas para as seções de exaustão e retificação, resultando em um consumo de exergia menor do que o que ocorre para q = 1,21.

Foi proposto por Zemp (1994) que este problema pode ser solucionado com a utilização de um condensador intermediário colocado próximo ao estágio de alimentação. Esta análise será feita a seguir

7.1.1.1 Estudo do condensador intermediário para e coluna de 26 estágios com sistema 0.25/0.75.

O estudo dos perfis de perdas de exergia da figura 7.2 mostrou que o subresfriamento da alimentação, por si só, não consegue redirecionar as perdas de exergia para a seção de exaustão sem causar "choques" de temperatura entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio de alimentação. Portanto, para o sistema não-equimolar em estudo, o subresfriamento da alimentação é incapaz de levar a coluna ao consumo mínimo de exergia.

No capítulo anterior foi mostrado que a utilização de um condensador intermediário promove um aumento das vazões internas da coluna na seção de exaustão. Se o condensador for colocado próximo ao estágio de alimentação, continuam existindo somente duas seções de perdas de exergia (acima e abaixo da alimentação), o que permite que a simetria do perfil seja estudada. Uma comparação entre o subresfriamento da alimentação e a utilização de um condensador intermediário no estágio de alimentação é mostrado na figura 7.3 (Zemp, 1994).



Figura 7.3 - Comparação entre o subresfriamento da alimentação e a utilização de um condensador intermediário no estágio de alimentação.

Tanto o subresfriamento da alimentação (figura 7.3.a) quanto a utilização de um condensador intermediário (figura 7.3.b) fazem com que grande parte do vapor que vem da seção de exaustão seja condensado, aumentando as vazões da seção de exaustão. O subresfriamento porém, faz com que exista uma grande diferença de temperatura entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio

de alimentação, causando perdas de exergia. Já para o caso do condensador intermediário, as perdas que podem ocorrer no estágio de alimentação são devidas unicamente ao aumento de vazões neste estágio, que são muito menores que as perdas causadas pela alimentação subresfriada.

O caso estudado por Zemp (1994) corresponde ao mesmo sistema não equimolar analisado neste capítulo, porém com alimentação no estágio 13. Para este caso, as curvas de exergia fornecida pelo sistema de utilidades e de desvio padrão das perdas de exergia são mostradas na figura 7.4. As duas curvas apresentam comportamentos muito semelhantes, mostrando que quando a distribuição das perdas de exergia é mais uniforme (menor desvio padrão) a coluna exige menos do sistema de utilidades. As curvas mostram que a melhor faixa de valores para a carga térmica do condensador intermediário está em torno de 22000 kJ/kmol, o que mostra que realmente existe uma grande vantagem em utilizar-se um condensador intermediário na posição da alimentação.

Sem o condensador intermediário, a mesma coluna com alimentação líquido saturado exige do sistema de utilidades 3302 kJ/kmol (primeira linha tracejada na figura 7.4). Com o subresfriamento da alimentação existe um benefício que faz com que a coluna consuma 3263 kJ/kmol (segunda linha tracejada na figura 7.4). Entretanto, com a utilização de um condensador intermediário no estágio de alimentação com carga térmica em torno de 22000 kJ/kmol, o consumo cai para 2950 kJ/kmol.



Figura 7.4 - Distribuição das perdas de exergia em função da carga do condensador intermediário do estágio 13 (0,25/0,75 n-butano/i-pentano).

Este beneficio também pode ser verificado através do perfil de perdas de exergia. Algumas das configurações estudadas acima são mostradas na figura 7.5. Com uma carga térmica de 10000 kJ/kmol para o condensador intermediário, as vazões da seção de exaustão aumentam, redirecionando as perdas de exergia para esta seção. A distribuição de perdas de exergia se torna mais uniforme, deixando o perfil mais simétrico.

Continuando-se o aumento da carga térmica do condensador intermediário a distribuição melhora ainda mais, até que sejam atingidas cargas próximas a 22000 kJ/kmol, onde o perfil de perdas de exergia tem um formato bem semelhante nas duas seções. Para cargas maiores que 22000 kJ/kmol o perfil atinge uma forma mais simétrica ainda, porém o consumo de exergia aumenta.

Os resultados obtidos pelo estudo da uniformidade da distribuição das perdas de exergia (figura 7.4) são confirmados pelos perfis de perdas de exergia mostrados abaixo. A figura 7.4 mostra que o ponto que corresponde à distribuição mais uniforme das perdas de exergia está *muito próximo* ao ponto de menor consumo de exergia (cargas próximas a 22000 kJ/kmol). Os perfis de perdas de exergia abaixo mostram para cargas próximas a 22000 kJ/kmol o perfil tem um formato muito próximo da simetria entre as duas seções. Portanto, tanto o estudo da uniformidade da distribuição das perdas de exergia quanto da simetria do perfil de perdas de exergia, fornecem uma boa noção da faixa de valores onde está o valor ótimo para a carga térmica do condensador intermediário.





Q_{cond.int} = 16000 kJ/kmol

Figura 7.5 continua...



Figura 7.5 - Perfis de perdas de exergia para colunas com diferentes cargas térmicas do condensador intermediário. Colunas de 26 estágios (sistema 0,25/0,75 n-butano/i-pentano)

7.1.1.2 Discussão dos resultados obtidos para o sistema 0.25/0.75 com condensador intermediário.

Os estudos realizados por Zemp (1994) através dos perfis de perdas de exergia para o caso não equimolar (figura 7.5) mostraram uma grande vantagem na utilização de um condensador intermediário sobre o subresfriamento da alimentação. Com o subresfriamento da alimentação o consumo de exergia da coluna diminui muito pouco, de 3302 kJ/kmol para 3263 kJ/kmol. Entretanto, com a utilização de um condensador intermediário o consumo se reduz a 2950 kJ/kmol.

Estudos comparativos realizados neste trabalho mostraram que tanto a análise da *uniformidade da distribuição das perdas de exergia* quanto do *perfil de perdas de exergia* permitem a determinação de valores *próximos* dos ótimos. A análise dos mesmos casos pelos dois métodos leva a resultados muito próximos. No primeiro método a configuração ótima da coluna é determinada pela faixa de menor desvio padrão; na segunda, a configuração ótima da coluna é determinada por perfis de perdas de exergia com formato simétrico.

Os estudos realizados por Zemp (1994) também não levaram em conta a melhor localização da alimentação ou se existe uma mudança desta posição ótima, quando coloca-se um condensador intermediário na coluna. Estas questões foram analisadas na presente tese. O estágio ótimo de

alimentação foi estudado no item 7.1.1 e determinado como sendo o estágio 12. Foi verificado também que a utilização de um condensador intermediário na coluna, para o sistema em estudo, não altera o estágio ótimo de alimentação. Portanto, com a alimentação no estágio 12, foram estudadas colunas com um condensador intermediário em diferentes estágios e com diferentes cargas térmicas (figura 7.6.a). A exergia fornecida pelo sistema de utilidades para colunas com condensador intermediário nos estágios 7, 9, 11, 13 e 15 é mostrada no gráfico da figura 7.6.a. Em cada caso a carga térmica do condensador intermediário foi variada de 2000 kJ/kmol a 30000 kJ/kmol.

Os resultados obtidos mostram que a melhor localização do condensador intermediário *não* é exatamente no estágio de alimentação, mas um pouco acima deste. O melhor resultado obtido foi para o condensador no estágio 11 com carga térmica próxima de 20000 kJ/kmol. Este caso é mostrado em letalhes na figura 7.6.b juntamente com o desvio padrão das perdas de exergia.



Figura 7.6 - Colunas com condensador intermediário em diferentes estágios: a) Condensador intermediário nos estágios 7, 9, 11, 13 e 15, cargas térmicas alteradas de 2000 kJ/kmol a 30000 kJ/kmol; b) Coluna com condensador intermediário no estágio 11 e diferentes cargas térmicas.

Novamente a semelhança entre as curvas de exergia fornecida pelo sistema de utilidades e do desvio padrão das perdas de exergia mostra que quando a distribuição das perdas de exergia é mais uniforme (menor desvio padrão), menos a coluna exige do sistema de utilidades. Do mesmo modo que na figura

coluna com alimentação líquido saturado sem condensador intermediário (3302 kJ/kmol) e para a coluna com alimentação subresfriada (q = 1,11, 3263 kJ/kmol). A terceira linha tracejada corresponde ao caso mostrado pela figura 7.4, com alimentação e condensador intermediário no estágio 13, onde o consumo de exergia é de 2953 kJ/kmol. Com a utilização da alimentação no estágio 12 e condensador intermediário no estágio 11 o consumo de exergia passa a ser 2922 kJ/kmol. Obtém-se uma pequena economia de exergia em relação à configuração proposta por Zemp (alimentação e condensador no estágio 13).

Estes resultados mostram que a utilização de um trocador intermediário no estágio de alimentação não é, a rigor, a melhor configuração para o sistema em estudo. As conclusões obtidas por Zemp foram baseadas na análise de um conjunto restrito de casos e, por esta razão, indicavam que o trocador deveria ser utilizado no estágio de alimentação.

Os perfis de perdas de exergia para os casos estudados acima foram obtidos. Alguns deles são mostrados na figura 7.7. O perfil de perdas de exergia da figura 7.7.a corresponde ao caso de estudo inicial (alimentação líquido saturado) porém já com a posição da alimentação otimizada (no estágio 12).

O perfil da figura 7.7.c (alimentação e condensador intermediário no estágio 13) mostra que a utilização de condensador intermediário redireciona as perdas de exergia para a seção de retificação, deixando o perfil de perdas de exergia mais simétrico. O consumo de exergia é inferior aos casos mostrados em 7.7.a e 7.7.b. O posicionamento da alimentação no estágio 12 e condensador intermediário no estágio 11 proporciona maiores vantagens que no caso mostrado em 7.7.c, porém como o condensador intermediário não se localiza mais no estágio de alimentação, existe a "tendência" de que uma terceira seção de perdas seja criada (entre o condensador intermediário e a alimentação), fazendo com que existam grandes vazões no estágio de alimentação e o perfil de perdas de exergia mostra um *pico* no estágio de alimentação. Este fato prejudica muito o estudo da simetria do perfil e o único fato que pode ser claramente observado à partir do perfil 7.7.d é que as perdas de exergia foram redirecionadas para a seção de exaustão.



Figura 7.7 - Comparação entre colunas com alimentação subresfriada e com condensador intermediário; a) Alimentação líquido saturado; b) Alimentação subresfriada a 355K; c) alimentação líquido saturado e condensador intermediário no estágio 13; d) alimentação líquido saturado no estágio 12 e condensador intermediário no estágio 11.

7.1.2 Sistema 0,75/0,25 e coluna de 26 estágios

Este sistema apresenta composição inversa ao caso anterior. Foram estudados casos para a determinação da melhor condição térmica e estágio de alimentação e melhor localização e carga de trocador de calor intermediário.

Os resultados obtidos no estudo da posição e condição térmica da alimentação mostraram que para qualquer condição térmica, a alimentação no estágio 14 sempre faz com que a coluna exija menos do sistema de utilidades. Para este caso, a variação a exergia fornecida pelo sistema de utilidades e o desvio padrão das perdas de exergia em função de diferentes condições térmicas da alimentação são mostradas na figura 7.8.



Figura 7.8 - Variação da exergia fornecida à coluna em função de diferentes condições térmicas da alimentação.

As curvas de exergia fornecida pelas utilidades e de desvio padrão das perdas de exergia apresentam comportamentos muito semelhantes. Para alimentação líquido saturado a coluna requer muita exergia para realizar a separação. Vaporizando-se parte da alimentação a exergia fornecida diminui e o mínimo valor de exergia fornecida ocorre para condições térmicas próximas a q = -0,04 (T=360K), o que corresponde a alimentação *superaquecida*. Também para o caso não equimolar 0,75/0,25 a região de naior uniformidade das perdas de exergia (região de menor desvio padrão na figura 7.8) determina dentifica valores muito próximos ao ótimo para a condição térmica da alimentação.

A conclusão de que alimentações superaquecidas podem diminuem a exergia consumida pela coluna om o sistema 0,75/0,25 também pode ser obtida através da análise do formato do perfil de perdas de xergia para os casos acima (figura 7.9). Com a alimentação líquido saturado, o perfil mostra que as perdas de exergia estão concentradas na seção de exaustão da coluna (figura 7.9.a). A vaporização e uperaquecimento da alimentação aumenta as vazões na seção de retificação, deslocando as perdas de xergia para esta seção (figuras 7.9.b a 7.9.e) e deixando o perfil mais simétrico. A coluna consome nenos exergia quando a temperatura da alimentação está em torno de 360K (q = -0,04). A partir desta emperatura, o aumento da temperatura da alimentação produz um *pico* de perdas de exergia no estágio e alimentação, aumentando o consumo de exergia da coluna e tornando o superaquecimento um ecurso inútil com relação ao aumento da eficiência termodinâmica da coluna.

composição e temperatura para a alimentação e para as correntes internas da coluna no estágio 14

diferença entre a composição da alimentação e das correntes do estágio 14, mostrando que o *pico* de perdas de exergia mostrado nos perfis das figuras 7.9.c a 7.9.e são devidos principalmente a grande diferença de temperatura entre a alimentação e as correntes internas da coluna no estágio de alimentação.

O desequilíbrio da distribuição das perdas de exergia para estes casos é mostrado pelos valores da tabela 7.2. As perdas de exergia na seção de exaustão são muito maiores que na seção de retificação para todos os casos. Os consumos totais de exergia são elevados e a razão entre as perdas médias das duas seções tem valores muito distantes de 1,0.

Com o superaquecimento as perdas de exergia diminuem na seção exaustão e aumentam na seção de retificação. A exergia perdida pela coluna e a exergia total fornecida pelo sistema de utilidades diminuem e a razão entre as perdas médias aumenta. O valor ótimo para o superaquecimento determinado pelo gráfico da figura 7.8 está em torno de q = -0,04 (T=360K). Entretanto, para este caso a razão entre as médias de cada seção é igual a 0,52, o que ainda está distante da razão ótima (R = 1,0).



Figura 7.9 - Perfis de perdas de exergia: Diferentes condições térmicas da alimentação: a) alimentação 50% vaporizada; b) alimentação vapor saturado; alimentações superaquecidas: c)T = 360K, (d) T = 370K, (e) T = 390K (0,75/0,25 n-butano/i-pentano).

			ΔEx_{Perdic}		Δ <i>Ex</i> _{Perdida} (kJ/kmol)				
					média				
		Seção de			Seção de	Seção de	Seção de		
q	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão	
0,50	2224	1047	191	7,64	858	17,4	78,0	0,22	
0,00	2614	869	302	3,77	573	25,1	52,1	0,48	
-0,04	2043	866	314	9,02	556	26,1	50,5	0,52	
-0,11	2062	886	332	42,4	520	27,7	47,3	0,59	
-0,25	2196	1019	376	191	462	31,4	42,0	0,75	

Tabela 7.2 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes condições térmicas da alimentação. Colunas de 26 estágios (0,75/0,25 nbutano/i-pentano).

A análise da razão entre as médias das perdas de cada seção (tabela acima) mostra que para que as perdas de exergia da seção de retificação e exaustão se aproximem, a temperatura da alimentação tem que ser aumentada ainda mais. Entretanto, para temperaturas superiores a T=360K (q = -0,04) as grandes perdas de exergia presentes no estágio de alimentação fazem com que a exergia total fornecida à coluna aumente muito, tornando este recurso desvantajoso.

Se as vazões internas da coluna puderem ser aumentadas na seção de retificação sem gerar perdas de exergia adicionais no estágio de alimentação, o perfil apresentará forma simétrica, com perdas de exergia próximas para as seções de exaustão e retificação, resultando em um consumo de exergia menor do que o que ocorre para q = -0,04.

Quando o sistema 0,25/0,75 foi estudado a utilização de um condensador intermediário foi comparada ao subresfriamento da alimentação. Para o sistema 0,75/0,25 um recurso para o aumento das vazões da seção de retificação é a utilização de um *refervedor intermediário*. As vantagens da utilização deste recurso e a comparação com o subresfriamento da alimentação serão estudados a seguir.

7.1.3 Estudo do refervedor intermediário para colunas com 26 estágios com sistema 0,75/0,25.

No caso da utilização de um refervedor intermediário duas configurações diferentes foram estudadas e os benefícios obtidos foram comparados. A primeira delas é mostrada na figura 7.10.a. Neste caso a alimentação é líquido saturado e o refervedor intermediário fica encarregado de promover a vaporização tanto da alimentação quanto de parte da corrente líquida interna da coluna, promovendo o aumento desejado de vazões na seção de retificação.

A segunda alternativa é mostrada em 7.10.b, onde a alimentação sofre um pré-aquecimento até a condição de vapor saturado, ficando o refervedor intermediário unicamente encarregado da vaporização de parte da corrente de líquido interna da coluna. Neste caso o pré-aquecimento da alimentação não causa *picos* de exergia pois na condição de vapor saturado, a temperatura da alimentação ainda é bem próxima da temperatura do estágio de alimentação.

Para estas duas configurações o sistema foi estudado com refervedor intermediário em diferentes estágios e com diferentes cargas térmicas.



Figura 7.10 - Diferentes configurações na utilização do refervedor intermediário.

Os resultados obtidos para os dois sistemas são mostrados na figura 7.11. O conjunto de curvas da figura 7.11.a mostra que, para alimentação líquido saturado, se o refervedor intermediário for colocado

no estágio 17 o consumo de exergia é menor, independentemente da carga térmica utilizada. Para este caso, cargas próximas a 18000 kJ/kmol produzem o menor consumo de exergia possível.

Para o conjunto de curvas da figura 7.11.b, a alimentação vapor saturado foi usada. Neste caso o melhor estágio para o refervedor intermediário é o 18, com carga térmica de 8000 kJ/kmol.

As melhores distribuições de perdas de exergia para a coluna com alimentação líquido saturado e para a coluna com alimentação vapor saturado são mostradas no mesmo gráfico na figura 7.11.c. A comparação das duas curvas mostra que para valores de carga térmica abaixo de 16000 kJ/kmol o préaquecimento da alimentação juntamente com o uso de um refervedor intermediário é mais interessante, ao ponto que para valores de cargas térmicas acima de 16000 kJ/kmol o uso somente de um refervedor intermediário, mantendo-se a alimentação líquido saturado é mais indicado.

Este comportamento pode ser explicado com base nos gráficos mostrados na própria figura 7.11.c e na figura 7.11.d. Para a coluna com alimentação líquido saturado o melhor resultado ocorre para refervedor intermediário no estágio 17 com carga térmica 18000 kJ/kmol. Existe uma configuração de vazões internas associada a este caso (figura 7.11.d). Para cargas térmicas *menores* que 18000 kJ/kmol as vazões da seção de exaustão diminuem, a coluna não apresenta mais a configuração ótima de vazões internas e o consumo de exergia da coluna aumenta. É nesta mesma região (cargas térmicas menores que 18000 kJ/kmol) que ocorre a melhor configuração de vazões internas para a coluna com alimentação vapor saturado (carga térmica 8000 kJ/kmol). Esta carga térmica ótima é mostrada na figura 7.11.c e as vazões internas correspondentes a este caso na figura 7.11.d. Portanto, para cargas térmicas menores que 16000 kJ/kmol a coluna economiza mais exergia se a alimentação for vapor saturado.

Fato contrário ocorre para valores de cargas térmicas maiores que 16000 kJ/kmol. Para esta faixa de valores a coluna com alimentação líquido saturado é que apresenta uma configuração de vazões ótima e consome menos exergia. Quando esta faixa de carga térmica de refervedor intermediário é utilizada na coluna com alimentação vapor saturado as vazões ficam muito grandes na seção de retificação e a coluna apresenta consumo de exergia alto.



Figura 7.11 - Variação da exergia fornecida para colunas com refervedor intermediário: a) Alimentação líquido saturado e refervedor intermediário com carga térmica variável nos estágios 13, 15, 17, 19 e 21; b) Alimentação vapor saturado e refervedor intermediário com carga térmica variável nos estágios 14, 16, 18, 20 e 22; c) Coluna com alimentação líquido saturado e refervedor intermediário no estágio 17, coluna com alimentação vapor saturado e refervedor intermediário no estágio 18; d) Vazões internas da corrente líquida nas colunas com alimentação líquido saturado e vapor saturado com refervedor intermediário (sistema 0,75/0,25 n-butano/i-pentano)

Estes resultados mostram que a análise da uniformidade da distribuição das perdas de exergia consegue identificar não só as vantagens da utilização de trocadores de calor intermediários, mas também as vantagens de diferentes configurações com os trocadores intermediários.

Os perfis de perdas de exergia para as duas configurações estudadas são mostrados na figura 7.12 juntamente com o perfil para o caso inicial (líquido saturado) e o perfil para alimentação superaquecida a 360K.



Figura 7.12 - Perfis de perdas de exergia: a) Alimentação vapor saturado; b) Alimentação superaquecida a 360K; c) Alimentação líquido saturado e refervedor intermediário no estágio 17 com carga térmica 18000 kJ/kmol ; d) Alimentação vapor saturado e refervedor intermediário no estágio 18 com carga térmica 8000 kJ/kmol.

A análise dos perfis obtidos, tanto para o caso de alimentação líquido saturado, quanto para o casos de alimentação vapor saturado somente permite que seja visualizado claramente que, com o uso do

refervedor intermediário, as perdas de exergia são redirecionadas para a seção de retificação e grandes perdas se concentram na região formada entre o refervedor intermediário e a alimentação. Com a terceira região de perdas formada o estudo da simetria do perfil fica prejudicada.

7.2 Comentários e conclusões

Neste capítulo o estudo das perdas de exergia em colunas com os sistemas não equimolares 0,25/0,75 e 0,75/0,25 mostrou que para estes casos o subresfriamento ou superaquecimento da alimentação é vantajoso sob o ponto de vista da termodinâmica. Este fato foi observado pelo estuda da uniformidade da distribuição das perdas de exergia e depois confirmado pela análise do formato de diferentes perfis de perdas de exergia. O estudo do perfil de perdas de exergia para estes casos também mostrou que a alteração da condição térmica da alimentação não consegue reduzir de forma significativa o consumo de exergia da coluna, tornando o perfil simétrico pois o subresfriamento ou superaquecimento da alimentação provocam *picos* de perdas de exergia no estágio de alimentação.

As soluções utilizadas para conseguir com que as perdas de exergia fossem redirecionadas para as seções de retificação ou exaustão sem causar picos de perdas de exergia em virtude de grandes diferenças de temperatura no estágio de alimentação foi a utilização de trocadores de calor intermediários.

No estudo de diferentes configurações através do perfil de perdas de exergia foi verificado que a proposta feita por Zemp (da utilização de um trocador no estágio de alimentação) não corresponde à configuração ótima. Numa coluna com um pequeno número de estágios os parâmetros *posição e condição térmica da alimentação* não são fatores independentes, devendo ser estudados ao mesmo tempo. O mesmo ocorre com a posição e carga do trocador intermediário. Isto mostra que nem sempre a posição ótima de um trocador de calor intermediário nem sempre está localizada no estágio de alimentação.

O estudo das perdas de exergia em colunas com trocadores de calor intermediários mostrou que este é um recurso necessário quando a simples alteração da condição térmica não consegue gerar o perfil mais simétrico. O estudo da distribuição das perdas de exergia neste capítulo também se mostrou capaz de determinar as faixas de cargas térmicas ótimas para a utilização de trocadores intermediários. No próximo capítulo a análise exergética será estendida para um sistema ternário. Para este caso a coluna otimizada será obtida somente pelo perfil de perdas de exergia.

Capítulo 8 - Perfil de Perdas de Exergia para Sistemas Ternários

Até este ponto um sistema binário equimolar e dois sistemas binários não-equimolares foram estudados através da análise exergética. Os objetivos foram: Otimizar a condição térmica da alimentação, a posição de alimentação e posição e carga térmica para a utilização de trocadores de calor intermediários para cada caso. Isto foi feito através de duas maneiras: Utilizando-se o estudo da uniformidade da distribuição das perdas de exergia (sabendo-se que o menor desvio padrão das perdas de exergia indica o caso otimizado ou valores bem próximos a ele) e da análise do formato do perfil de perdas de exergia (sabendo-se que o perfil de perdas de exergia mais simétrico também identifica o caso otimizado ou um caso bem próximo), sendo que o primeiro método permite que se faça uma análise de diferentes configurações de colunas de destilação e o último direciona o tipo de modificação que deve ser feita na configuração da coluna para obter-se o aumento de eficiência termodinâmica, permitindo portanto a síntese de uma coluna otimizada.

O objetivo deste ponto em diante é avaliar a aplicação das observações feitas até agora na otimização de colunas mais complexas, no caso deste capítulo, colunas com sistemas ternários. O sistema ternário escolhido não será estudado de forma extensiva como foi feito para o binário, com estudo da uniformidade da distribuição das perdas de exergia e comparação com o perfil de perdas de exergia. Para estes sistemas, o estudo será limitado à análise da simetria do perfil e da quantidade de exergia que a coluna requer do sistema de utilidades para cada caso.

8.1 Sistema n-pentano/benzeno/tolueno

Para este sistema serão estudadas as seguintes separações: Separação 1/23, que se refere à separação do componente mais volátil (componente 1) dos outros dois (o componente mais volátil é obtido como produto de topo, com uma recuperação de 98%); e a separação 12/3, que se refere à separação do componente menos volátil (componente 3) dos outros dois (o componente menos volátil é obtido como produto de fundo, com uma recuperação de 98%). Será tomado como base para o estudo o caso de alimentação líquido saturado.

8.1.1 Separação 1/23

A tabela 8.1 mostra o primeiro sistema ternário escolhido e a dificuldade relacionada com cada separação através das volatilidades relativas do n-pentano e do tolueno. Cada uma em relação ao benzeno. Tanto a separação do n-pentano do binário benzeno/tolueno (separação 1/23) quanto a separação do tolueno do binário n-pentano/benzeno (separação 12/3) são consideradas fáceis pois as volatilidades relativas são altas (2,703 e 2,525). O algoritmo do programa utilizado para a simulação da coluna é baseado no método de Naphtali-Sandholm (Fredenslund et al, 1977) e as propriedades físicas dos componentes foram calculadas pela equação de estado de Peng-Robinson.

1º Sistema	vazão(kmol/h)	Tebulição(K)	Separação	$\alpha_{i,j}$	Dificuldade de separação	
1- n-pentano	0,3	309,2	1/23	2,703	fácil	
2- Benzeno	0,3	353,2				
3- Tolueno	0,4	383,8	12/3	2,525	fácil	

 Tabela 8.1 Sistema ternário n-pentano/Benzeno/tolueno, vazões de alimentação e tipo de separação estudada.

O estudo da melhor condição térmica da alimentação foi feito através do perfil de perdas de exergia para o sistema n-pentano/benzeno/tolueno numa coluna operando com refluxo 10% acima do mínimo, o que corresponde a uma coluna de 20 estágios. Para a separação 1/23 a vazão de destilado é de 0,3 kgmol/h (mesmo valor da vazão do componente mais volátil na alimentação). Os resultados são mostrados na figura 8.1.

O perfil de perdas de exergia para alimentação líquido saturado é mostrado na figura 8.1.a. Esta alimentação promove uma configuração de vazões internas mais intensas na seção de exaustão da coluna, fazendo com que o perfil mostre maiores perdas de exergia nesta seção. Este perfil mostra que, para que a eficiência termodinâmica da coluna aumente, as perdas de exergia tem que ser redirecionadas para as seção de retificação. A vaporização da alimentação aumenta as vazões na seção de retificação produzindo o efeito desejado. O formato mais simétrico é obtido para condições térmicas da alimentação próximas a q = 0.9 (alimentação 10% vaporizada, figura 8.1.b).

Vaporizando-se mais ainda a alimentação (figuras 8.1.c e 8.1.d), as vazões se tornam muito intensas na seção de retificação, aumentando o consumo de exergia da coluna e fazendo com que o perfil perca a simetria.

A exergia consumida pela coluna para cada condição térmica estudada é mostrada na tabela 8.2. Os valores tabelados comprovam que para o perfil mais simétrico obtido (valores próximos a q = 0,9), as perdas de exergia nas seções de retificação e exaustão possuem valores próximos (a razão entre as médias das perdas resulta em 1,11). Para este caso o consumo de exergia é menor do que para os outros casos.

			ΔEx_{Perdic}	_{ia} (kJ/kmol)					
			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de		
q	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão	
1,00	2718	888	347	52,1	501	43,4	55,7	0,78	
0,90	2706	876	344	150	397	49,1	44,1	1,11	
0,50	3175	1345	957	257	140	137	15,5	8,84	
0,00	4712	2782	2388	357	56,6	299	6,3	47,46	

Tabela 8.2 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes condições térmicas da alimentação. Colunas de 20 estágios (0,3/0,3/0,4 n-pentano/benzeno/tolueno).



Figura 8.1 - Perfis de perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação (0,3/0,3/0,4 n-pentano/benzeno/tolueno).

Para o sistema ternário estudado, dois fatores fazem com que os perfis de perdas de exergia nunca assumam formatos tão simétricos como os apresentados no estudo de diferentes condições térmicas para o sistema binário. Estes fatores são mostrados esquematicamente na figura 8.2.

O tipo de perfil de perdas de exergia que é esperado para a melhor condição térmica da alimentação é representado na figura 8.2.a, na qual a linha tracejada representa o estágio de alimentação. Quando o sistema binário equimolar foi estudado (item 6.1.1), um perfil de perdas de exergia com um formato

similar ao mostrado pela figura 8.2.a foi obtido para a melhor condição térmica da alimentação. A obtenção deste tipo de perfil ocorre porque, em sistemas binários, as frações molares dos dois componentes variam de maneira monotônica (figura 8.3). O diagrama mostrado na figura 8.3 corresponde a uma coluna de 40 estágios na qual ocorre a separação do sistema binário n-butano/i-pentano. A composição da corrente líquida da coluna é mostrada para cada estágio. O diagrama mostra que do estágio 1 (condensador) ao 40 (refervedor) a fração molar do n-butano aumenta e a do i-pentano diminui. Não há regiões na coluna onde este comportamento se inverta, portanto as curvas apresentam comportamentos monotônicos.



Figura 8.2 - Fatores que prejudicam a simetria do perfil de perdas de exergia em sistemas ternários:
 Figuras a), b) e c). Perfil de perdas de exergia para alimentação 10% vaporizada (sistema 0,3/0,3/0,4 n-pentano/benzeno/tolueno): Figura d)

Em sistemas ternários (sistema a/b/c por exemplo), é comum existirem seções da coluna onde o componente intermediário (componente b) muda de comportamento, ou seja, se a sua fração molar está aumentando, esta passa a diminuir ou vice versa. Esta mudança de comportamento apresentada pelo componente intermediário é chamada de "re-mistura".

Este tipo de comportamento faz com que exista uma *diminuição* de forças motrizes e de perdas de exergia nos estágios onde a re-mistura ocorre. Este fato é ilustrado em duas regiões no perfil da figura 8.2.b.

Outro fator que modifica o formato do perfil prejudicando o estudo da sua simetria para sistemas ternários é que a composição da alimentação raramente é a mesma do estágio de alimentação. Isto faz com que as perdas de exergia concentradas na região da alimentação sejam grandes. As grandes perdas da alimentação, juntamente com as duas regiões de re-mistura do componente intermediário são mostradas esquematicamente no perfil da figura 8.2.c.

Em conseqüência destes dois fatores o perfil de perdas de exergia obtido para a melhor condição térmica da alimentação para o sistema ternário (q = 0,9) apresenta o formato mostrado na figura 8.2.d. Este perfil mostra as grandes perdas de exergia na alimentação e as duas regiões de re-mistura do Benzeno.



Figura 8.3 - Composição da corrente líquida em cada estágio. Coluna com 26 estágios (sistema 0,5/0,5 n-butano/i-pentano)

A existência das regiões de re-mistura do componente intermediário e das elevadas perdas de exergia na alimentação para o sistema ternário pode ser provada pelos perfis mostrados na figura 8.4. As figuras 8.4.a, 8.4.c e 8.4.e mostram os perfis de perdas de exergia para o sistema n-pentano/benzeno/tolueno para colunas com 20, 40 e 100 estágios respectivamente. A coluna de 20 estágios opera com refluxo 10% acima do mínimo e a coluna de 100 estágio com refluxo mínimo. Para estes casos os perfis com a composição da corrente líquida de cada estágio da coluna são mostrados nas figuras 8.4.b, 8.4.d e 8.4.f.

Para este sistema, na seção de retificação ocorre a separação do n-pentano da mistura benzeno/tolueno. Portanto, do estágio 10 (alimentação) ao estágio 1 (condensador) a fração molar do n-pentano aumenta na corrente líquida. Nesta mesma seção era esperado que as frações molares tanto do benzeno como do tolueno diminuíssem. Porém, este comportamento monotônico só ocorre para o tolueno. O perfil da figura 8.4.b mostra que a fração molar do benzeno diminui entre os estágios 1 e 7 mas *aumenta* entre os estágios 8 e 10.

Esta mudança de comportamento do componente intermediário sempre ocorre para sistemas ternários, resultando em diminuição de forças motrizes na região em que o comportamento se inverte. Na seção de exaustão o mesmo ocorre, uma mudança de comportamento do benzeno causa uma queda nas forças motrizes (e de perdas de exergia) no estágio 18. Este fato pode ser mais claramente observado nos perfis das figuras 8.4.d e 8.4.f. Para estes casos, o número de estágios é maior e as duas regiões onde o componente intermediário sofre esta "re-mistura" é mais facilmente observável.

Os perfis de perdas de exergia mostram que para as regiões de re-mistura as forças motrizes diminuem, chegando a valores próximos de zero para as colunas de 40 e 100 estágios. Nos perfis de perdas de exergia para as colunas de 40 e 100 estágios a elevada perda de exergia no estágio de alimentação se torna mais facilmente observável.

Numa coluna com sistema binário que opera sob refluxo mínimo, a composição e temperatura do estágio de alimentação são iguais à composição e temperatura da própria alimentação. Nestes casos, não existem perdas de exergia no estágio de alimentação. Para sistemas ternários este fato somente ocorre para uma distribuição específica dos componentes intermediários entre os produtos (Zemp, 1994). Esta distribuição é única para cada sistema. Se a distribuição for outra qualquer, existirá um *pico* de perdas de exergia no estágio de alimentação. Em função da distribuição escolhida (n-pentano no topo e benzeno/tolueno no fundo) para o estudo dos sistemas ternários neste capítulo, sempre existirão perdas de exergia no estágio de alimentação.



pentano/benzeno/tolueno)

n-

Com as perdas de exergia na alimentação e a região de re-mistura sempre presentes, o estudo da simetria do perfil fica prejudicado. Mesmo assim, a análise do formato do perfil ainda permite prever modificações que trazem vantagens do ponto de vista de eficiência termodinâmica.

8.1.1.1 Refervedor intermediário para sistemas ternários

O estudo do perfil de perdas de exergia para o sistema n-pentano/benzeno/tolueno com diferentes condições térmicas da alimentação mostrou que o aumento das vazões na seção de retificação diminui o consumo de exergia da coluna. Um refervedor intermediário pode provocar esta mudança de vazões desejada. Neste capítulo não será feita uma análise extensiva para trocadores de calor intermediário como foi feito para o sistema binário, alterando ao mesmo tempo estágio e carga do trocador e analisando-se a uniformidade da distribuição das perdas de exergia. A aplicação do perfil de perdas de exergia será feita diretamente à coluna de 20 estágios estudada no item anterior, com um refervedor intermediário no estágio de alimentação para que a simetria do perfil possa ser estudada.

O perfil de perdas de exergia foi obtido para colunas com refervedor intermediário com diferentes cargas térmicas 500 kJ/kmol, 2000 kJ/kmol e 5000 kJ/kmol (figura 8.5). O perfil mais próximo do simétrico é o da figura 8.5.b o que mostra que a coluna consome menos exergia se o refervedor intermediário operar com cargas próximas a 2000kJ/kmol.

Para o refervedor intermediário com carga 500 kJ/kmol a área de perdas de exergia na seção de exaustão ainda é maior que para a seção de retificação e para 5000 kJ/kmol o caso inverso ocorre.



Figura 8.5 - Perfis de perdas de exergia para colunas com refervedor intermediário no estágio de alimentação com diferentes cargas térmicas (0,3/0,3/0,4 n-pentano/benzeno/tolueno).

Os valores de exergia fornecida à coluna pelo sistema de utilidades em cada caso estudado são mostrados na tabela 8.3. Os valores obtidos comprovam que o perfil mais simétrico (figura 8.5.b) está relacionado com menor consumo de exergia. Para a carga térmica de 2000 kJ/kmol também é mostrado que as perdas de exergia nas seções de retificação e exaustão possuem valores próximos. A razão entre as médias das perdas de exergia é igual a 1,05, mostrando uma simetria da distribuição de perdas de exergia.

			ΔEx_{Perdid}	a (kJ/kmol)				
			média					
Carga			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de	
térmica	$\Delta E x_{Util}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão
(kJ/kmol)								
500	2712	881	357	51,2	487	44,7	54,2	0,82
2000	2700	870	394	64,4	422	49,3	46,9	1,05
5000	2724	894	499	78,1	329	62,3	36,6	1,70

Tabela 8.3 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes cargas de refervedor intermediário. Colunas de 20 estágios (0,3/0,3/0,4 npentano/benzeno/tolueno).

O perfil de perdas de exergia mostra que, para o sistema ternário estudado, tanto a vaporização da alimentação quanto a utilização de refervedor intermediário diminuem a exergia gasta pela coluna. Apesar da perfeita simetria do perfil de perdas de exergia não poder ser alcançada, o perfil continua sendo capaz de mostrar as vantagens de alterações na coluna com relação à eficiência termodinâmica.

As duas configurações estudadas são mostradas na figura 8.6. A utilização de alimentação 10% vaporizada faz com que o consumo de exergia da coluna esteja em torno de 2706 kJ/kmol (figura 8.6.c) e a utilização de um refervedor intermediário com carga térmica 2000 kJ/kmol faz com que a exergia consumida pela coluna esteja próxima de 2700 kJ/kmol (figura 8.6.e). Estes valores de exergia consumida mostram que a vaporização da alimentação ou a utilização de um refervedor intermediário produzem resultados equivalentes. Esta mesma conclusão deveria ser obtida pela comparação entre o perfil de perdas de exergia para a coluna com alimentação 10% vaporizada (figura 8.6.d) e o perfil de perdas de exergia para a coluna com refervedor intermediário (figura 8.6.e), entretanto a análise da simetria de perfis de perdas de exergia para sistemas ternários não é trivial.



Figura 8.6 - Perfis de perdas de exergia para o sistema n-pentano/Benzeno/Tolueno: b) Alimentação líquido saturado; d) Alimentação 10% vaporizada; e) Alimentação líquido saturado e refervedor intermediário no estágio 10 com carga térmica 2000 kJ/kmol.

8.1.2 Separação 12/3

Outra possibilidade para o sistema ternário é a separação 12/3, ou seja, recuperação do tolueno no fundo. Este sistema foi estudado e os perfis de perdas de exergia são mostrados na figura 8.7. Para a recuperação de 98% do tolueno a vazão do produto de fundo foi escolhida como sendo 0,4 kgmol/h (igual à vazão de tolueno na alimentação).

Para este caso, a análise do perfil de perdas de exergia não é um procedimento simples e a determinação da exergia consumida pela coluna em cada caso tem que ser feita para que se consiga direcionar mudanças na coluna que aumentem a sua eficiência termodinâmica. A alimentação líquido saturado, por exemplo, promove uma configuração de vazões internas tais que as perdas de exergia são maiores na seção de exaustão (figura 8.7.a). Neste caso o perfil de perdas de exergia deveria mostrar uma maior área de perdas na seção de exaustão. Entretanto, a forma através da qual se distribuem as forças motrizes para este caso faz com que ocorra justamente o contrário. Uma análise do comportamento das vazões internas para este caso será realizado nos próximos itens, mostrando que o comportamento apresentado pelo perfil reproduz perfeitamente o que ocorre com a distribuição das forças motrizes no interior da coluna. Como esta distribuição é incomum o perfil se torna difícil de ser interpretado a primeira vista.

Analisando-se primeiro o perfil correspondente à alimentação líquido saturado através dos valores de perdas de exergia de cada seção, nota-se que as perdas tem que ser redirecionadas para a seção de retificação. Com a vaporização da alimentação as perdas na seção de retificação aumentam (figura 8.7.b) até se tornarem maiores que as perdas da seção de exaustão (figura 8.7.c).


c)

Perfis de perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação Figura 8.7 -(0,3/0,3/0,4 n-pentano/benzeno/tolueno).

q = 1,0

As perdas de exergia nas duas seções são muito próximas para q = 0.9, mesmo assim o perfil não mostra a simetria esperada. Os valores de exergia perdida em cada seção da coluna são mostrados na tabela 8.4. Para a condição térmica q = 0.8 o consumo de exergia é menor que para outras condições térmicas mas as perdas nas duas seções são muito diferentes. A razão entre as médias das perdas para este caso é 1,64.

			ΔEx_{Perdic}	x _{Perdida} (kJ/kmol)		$\Delta Ex_{Perdida}$ (kJ/kmol)		
					média			
			Seção de		Seção de	Seção de	Seção de	
q	$\Delta E x_{Unit}$	Coluna	Retificação	alimentação	Exaustão	retif.	exaust.	Razão
1,00	4885	2875	865	951	1094	108	122	0,89
0,90	4721	2711	923	887	933	132	104	1,27
0,80	4588	2578	1015	803	798	145	88,6	1,64

Tabela 8.4 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes condições térmicas da alimentação. Colunas de 20 estágios (0,3/0,3/0,4 npentano/benzeno/tolueno).

Os formatos apresentados pelos perfis de perdas de exergia para a separação 12/3 são de difícil interpretação. Entretanto, cada um destes perfis está perfeitamente associado a uma determinada distribuição de forças motrizes no interior da coluna. Isto pode ser mostrado pela análise dos perfis da figura 8.8. Nesta figura, os perfis mostrados correspondem à coluna com 20 estágios (refluxo 20% acima do mínimo, figura 8.8.a), 40 estágios (figura 8.8.c) e coluna de 80 estágios (refluxo mínimo, figura 8.8.e). Os gráficos das figuras 8.8.b, 8.8.d e 8.8.f mostram a composição da corrente líquida em cada estágio da coluna. Nestes gráficos as linhas tracejadas horizontais mostram os estágios onde ocorre a re-mistura do componente intermediário (benzeno).

No perfil da figura 8.8.b é possível observar que a composição do n-pentano diminui rapidamente entre o estágio 10 (estágio de alimentação) e o estágio 12. Abaixo do estágio 12 a composição do n-pentano

se aproxima de zero e este valor praticamente não se altera. Isto significa que durante quase toda a seção de exaustão a separação que ocorre é entre o binário benzeno/tolueno. As forças motrizes presentes numa seção de coluna onde ocorre a separação entre dois componentes são menores que as forças motrizes presentes numa seção de coluna onde ocorre a separação entre três componentes. Portanto, para praticamente toda seção de exaustão o perfil de perdas de exergia mostra valores baixos para as perdas (figura 8.8.a). Isto também ocorre na seção de retificação entre os estágios 10 e 4, onde novamente a composição do n-pentano quase não varia, fazendo com que as perdas de exergia sejam pequenas (figura 8.8.a). No estágio 3 inicia-se a re-mistura do componente intermediário e a composição dos três componentes varia muito, resultando num *pico* de perdas de exergia, que é mostrado em 8.8.b.

O *pico* de perdas de exergia que ocorre no estágio de alimentação é uma conseqüência da grande diferença entre a composição da alimentação e a composição das correntes internas da coluna no estágio de alimentação. Com estas grandes diferenças, as forças motrizes de transferência de massa são elevadas neste estágio, produzindo grandes perdas de exergia.

Para coluna com mais de 40 estágios uma nova região de re-mistura aparece, agora na seção de exaustão, causando uma queda nas perdas de exergia na região onde ocorre. Este fato é mostrado nas figuras 8.8.c a 8.8.f.

De maneira similar ao feito para a separação 1/23 o estudo da separação 12/3 com um refervedor intermediário foi realizado em comparação ao sistema com vaporização parcial da alimentação. Da mesma forma que para diferentes condições térmicas da alimentação, o formato do perfil de perdas de exergia é difícil de ser interpretado pois também para este caso as forças motrizes apresentam uma distribuição incomum. Alguns perfis para colunas com um refervedor intermediário no estágio de alimentação com diferentes cargas térmicas são mostrados na figura 8.9.



pentano/benzeno/tolueno)

n-

Para os casos estudados, apesar da presença de um refervedor intermediário mudar completamente a configuração interna de vazões, o perfil de perdas de exergia apresenta mudanças muito discretas no seu formato. Qualquer alteração a ser proposta na configuração da coluna tem que ser então baseada na análise exergética através dos valores da tabela 8.5.

			Δ <i>Ex_{Perdida}</i> (kJ/kmol)		Δ <i>Ex_{Perdida}</i> (kJ/kmol) média			
Carga térmica (kJ/kmol)	$\Delta E x_{Unit}$	Coluna	Seção de Retificação	alimentação	Seção de Exaustão	Seção de retif.	Seção de exaust.	Razão
1000	4877	2867	889	953	1055	111,17	117,24	0,95
2000	4866	2856	912	955	1025	113,97	113,84	1,00
4000	4856	2846	965	953	959	120,62	106,56	1,13
5000	4857	2847	993	964	925	124,14	102,75	1,21
6000	4859	2849	1018	968	899	127,20	99,89	1,27

Tabela 8.5 - Distribuição de exergia total fornecida pelas utilidades e perdas exergéticas, para diferentes cargas de refervedor intermediário. Colunas de 20 estágios (0,3/0,3/0,4 npentano/benzeno/tolueno).

A tabela acima mostra que cargas térmicas próximas a 2000 kJ/kmol produzem de perdas de exergia similares nas duas seções da colunas (q = 1,00). Entretanto, o mínimo valor para a exergia fornecida à coluna ocorre para cargas próximas a 4000 kJ/kmol. Isto mostra que mesmo para o caso da separações 12/3, na qual a configuração interna de forças motrizes (e consequentemente de perdas de exergia) é incomum, a análise exergética (valores apresentados na tabela acima) consegue identificar a faixa de valores para a utilização do trocador intermediário.



Figura 8.9 - Perfis de perdas de exergia para o sistema ternário n-pentano/benzeno/tolueno: Colunas com refervedor intermediário no estágio de alimentação com diferentes cargas térmicas.

Para a separação 12/3 os resultados relativos à coluna com refervedor intermediário e coluna com a condição térmica da alimentação otimizada podem ser comparados. O melhor resultado obtido para a coluna com trocador intermediário faz com que a coluna consuma 4856 kJ/kmol para uma carga térmica de 4000 kJ/kmol (tabela 8.5), quando a vaporização da alimentação é feita, para q = 0.8 obtémse um consumo de 4588 (tabela 8.4). Isto mostra que para a separação 12/3 a otimização da condição térmica da alimentação é mais vantajosa que o caso apresentado para o refervedor intermediário sob o ponto de vista de eficiência termodinâmica.

8.2 Comentários e conclusões

Neste capítulo o estudo do perfil de perdas de exergia para sistemas ternários mostrou que para estes sistemas o perfil de perdas de exergia sofre algumas "deformações" devido ao tipo de configuração de vazões internas existente. O estudo destas vazões internas mostra que existem regiões da coluna onde o componente intermediário sofre uma "re-mistura", fazendo com que as forças motrizes e as perdas de exergia nestas regiões diminuam. Este estudo mostra também que nos estágios muito próximos ao estágio de alimentação, a grande diferença entre a composição da alimentação e a composição das correntes internas da coluna faz com que existam forças motrizes suficientes para causar *picos* de perda de exergia, alterando o aspecto do perfil nestas regiões.

Tanto para a separação 1/23 quanto para 12/3 existem regiões da coluna onde a composição do ipentano se torna igual a zero. Isto significa que durante toda a seção onde a composição do i-pentano é nula a separação que ocorre é entre o binário benzeno/tolueno. As forças motrizes presentes numa seção de coluna onde ocorre a separação entre dois componentes são menores que as forças motrizes presentes numa seção de coluna onde ocorre a separação entre três componentes. Portanto, a perda de exergia por estágio em seções da coluna onde ocorre somente a separação de um binário é muito menor que a perda por estágio numa seção que separa um ternário. Este fato faz com que o perfil de perdas de exergia mostre formatos difíceis de serem analisados a primeira vista, mas que correspondem exatamente ao que acontece no interior da coluna.

Para todos estes casos, somente o estudo do perfil de perdas de exergia não é suficiente para direcionar mudanças de configuração na coluna que aumentem a sua eficiência termodinâmica. É necessário

também analisar no balanço de exergia da coluna, o valor numérico da perda total de exergia da coluna, das perdas em cada seção da coluna e da exergia fornecida pelas utilidades.

Tanto a separação 1/23 quanto a separação 12/3 foram estudadas, mostrado, para cada caso, quando o perfil de perdas de exergia era realmente capaz de direcionar mudanças na configuração da coluna que levam a uma maior eficiência termodinâmica.

Foram estudadas as regiões de re-mistura do componente intermediário e foi mostrado que o perfil de perdas de exergia consegue expressar, em função de uma única variável, as mudanças internas que ocorrem nas correntes líquida e vapor e as grandes perdas de exergia presentes próximas ao estágio de alimentação.

No próximo capítulo o perfil de perdas de exergia será aplicado a uma coluna com um sistema de cinco componentes. Este caso já foi estudado por Dhole (1993) e modificações foram propostas para a coluna estudada. O estudo com este sistema será realizado com o perfil de perdas de exergia e os resultados obtidos serão comparados com os obtidos por Dhole.

Capítulo 9 - Perfil de Perdas de Exergia para Destilação Multicomponente

Nos capítulos anteriores a análise exergética foi aplicada a diferentes sistemas binários e a um sistema ternário. Para todos estes casos foi mostrado quando o perfil de perdas de exergia consegue indicar a direção a ser seguida, na modificação da configuração das diversas colunas estudadas. No caso do sistema ternário o sistema n-pentano/benzeno/tolueno foi escolhido e foram estudadas as separações 1/23 e 12/3. Com relação à otimização de colunas pelo perfil de perdas de exergia foi mostrado que o estudo é prejudicado pela região em que o componente intermediário sofre uma re-mistura e pelas grandes perdas de exergia que ocorrem na alimentação.

Neste capítulo o método de otimização de colunas de destilação baseado no perfil de perdas de exergia será aplicado a uma coluna com um sistema de cinco componentes. De forma similar aos sistemas estudados nos capítulos anteriores o sistema de cinco componentes é composto somente por hidrocarbonetos. Este mesmo sistema já foi estudado por Dhole (1993), resultando numa coluna otimizada. O conceito do método proposto por Dhole será apresentado e as etapas do procedimento de otimização seguido serão descritas. Obtendo-se o perfil de perdas de exergia para a mesma coluna, uma comparação entre o procedimento de otimização proposto por Dhole e o procedimento proposto por Zemp (1994) será feita. Entretanto, como já foi feito no presente trabalho, o estudo do perfil de perdas de exergia será feito com maior profundidade do que o estudo original mostrado por Zemp.

9.1 Método do perfil entalpia-temperatura

Uma das metodologias mais recentes para a otimização de colunas de destilação com base na análise termodinâmica de colunas foi apresentada por Dhole (1992). A otimização de colunas de destilação está diretamente relacionada com a escolha mais conveniente de fatores como condição térmica da alimentação, razão de refluxo, pressão de operação da coluna e trocadores de calor intermediários. A metodologia apresentada por Dhole propõe que o estudo de um perfil *entalpia-temperatura* de uma coluna de destilação pode identificar, para os fatores anteriormente citados, qual a configuração da coluna que proporciona maior eficiência termodinâmica. A seguir o perfil *entalpia-temperatura* será mostrado para sistemas binários.

Para uma coluna que opera com refluxo acima do mínimo os diagramas estágio-composição e entalpiatemperatura são mostrados nas figuras 9.1.b e 9.1.c (maiores detalhes em Dhole, 1992). O diagrama entalpia-temperatura mostra as cargas térmicas do refervedor e condensador e as temperaturas de operação destes dois trocadores. Aumentando-se o número de estágios obtém-se uma coluna operando sob razão de refluxo mínima (figura 9.1.d). No capítulo 4 (item 4.2.1) foi mostrado que para uma coluna com sistema binário que opera sob refluxo mínimo, as linhas de operação "tocam" a linha de equilíbrio no estágio de alimentação (figura 9.1.e). Em conseqüência, existe um número infinito de estágios de equilíbrio próximos à região de alimentação e diz-se que, nesta região, um *pinch* foi criado. Para a coluna de refluxo mínimo as cargas térmicas do refervedor e condensador são mínimas (figura 9.1.f).

Se um refervedor intermediário for colocado na coluna de refluxo mínimo (figura 9.1.g) um novo *pinch* aparece, este agora, localizado no estágio em que o refervedor foi colocado (figura 9.1.h). Agora, uma certa parcela da carga térmica total do refervedor é fornecida a uma temperatura mais baixa (figura 9.1.i). Existem agora dois pontos nos quais a linha de operação toca a linha de equilíbrio (dois *pinches*). Se mais refervedores ou condensadores intermediários forem colocados na coluna, mais *pinches* aparecerão. A coluna de refluxo mínimo com vários condensadores e refervedores intermediários e os respectivos diagramas estágio-composição e entalpia-temperatura são mostrados nas figuras 9.1.j a 9.1.l.

Para um número infinito de trocadores de calor intermediários a coluna opera reversivelmente (figura 9.1.m), a linha de operação coincide com a linha de equilíbrio em todos os pontos (figura 9.1.n) e o perfil entalpia-temperatura para a coluna reversível assume o formato mostrado na figura 9.1.o.













g)

f) Ref. Principal Т Ref. int. у Condensador х Н

h)

e)



(Figura 9.1 - continua ...)



Figura 9.1 - Diagramas estágio-composição e Entalpia-Temperatura para colunas com refluxo acima do mínimo (b,c); com refluxo mínimo (e,f); com refluxo mínimo e um refervedor intermediário (h,i); com refluxo mínimo e vários trocadores de calor intermediários (k,l) e coluna reversível (n,o).

A sequência apresentada na figura 9.1 mostra como o perfil entalpia-temperatura para uma coluna reversível é obtido (figura 9.1.o). A metodologia proposta por Dhole mostra como o mesmo perfil pode ser obtido a partir de dados da simulação de uma coluna com um número pequeno de estágios sem nenhum trocador intermediário (figura 9.1.a), tanto para um sistema binário quanto multicomponente. Obtido o perfil, este permite a identificação de modificações na razão de refluxo, na condição térmica da alimentação e a identificação de cargas térmicas a serem utilizadas em trocadores de calor intermediários para o aumento da eficiência termodinâmica da coluna. A partir de agora toda vez que o

termo *perfil entalpia-temperatura* for citado este estará se referindo ao perfil entalpia-temperatura para a coluna *reversível*.

Foi mostrado por Zemp (1994) que o método proposto por Dhole apresenta erros conceituais e que por isso pode levar a resultados *errados* durante o processo de otimização da coluna. Dhole se baseia num perfil entalpia-temperatura obtido para uma coluna reversível, na qual não existem forças motrizes de transferência de massa e energia, para sugerir mudanças em colunas com um número pequeno de estágios, nas quais as forças motrizes estão sempre presentes. As limitações da metodologia proposta por Dhole quando aplicada a sistemas multicomponentes são ainda maiores e também foram apontadas por Zemp.

O conceito de coluna reversível só pode ser aplicado rigorosamente a colunas operando com sistemas binários. Para sistemas multicomponentes as forças motrizes presentes no estágio de alimentação não podem ser eliminadas pelo simples aumento do número de estágios da coluna (como pode ser feito no caso de sistemas binários). A aplicação da metodologia para sistemas multicomponentes exige ainda que sejam escolhidos os componentes "chave-leve" e "chave-pesado". Conforme o conjunto de componentes escolhidos o perfil entalpia-temperatura muda, ou seja, para uma mesma coluna podem ser obtidos diferentes perfis entalpia-temperatura, sem que sejam possível determinar-se qual dos perfis obtidos é o que deve ser utilizado na otimização da coluna.

9.1.1 Otimização de uma coluna com sistema multicomponente através do perfil entalpiatemperatura

O sistema estudado por Dhole é mostrado na tabela 9.1 e as modificações propostas pela aplicação do perfil entalpia-temperatura a uma coluna inicial com 18 estágios são mostradas na figura 9.2.

Propriedades	alimentação	Produto de Topo	Produto de Fundo
Vazão molar (kgmol/h)	1000,0	398,0	602,0
Pressão(bar)	2,0	2,0	2,0
Temperatura(K)	373,0	413,0	477,0
Fração de vapor	0,00	1,00	0,00
Frações molares			
n-Heptano	0,200000	0,502542	0,000003
n-Octano	0,200000	0,487419	0,010000
n-Nonano	0,200000	0,010000	0,325601
n-Decano	0,200000	0,000038	0,332186
n-C15	0,200000	0,000000	0,332211

Tabela 9.1 -Propriedades do sistema multicomponente n-Heptano/n-Octano/n-Nonano/n-Decano/nC15 (Dhole, 1993)

O procedimento de otimização descrito por Dhole é mostrado na figura 9.2 juntamente com o respectivo perfil entalpia-temperatura e com o perfil de perdas de exergia para que uma comparação seja feita. A figura 9.2.a mostra a coluna inicial, onde o perfil entalpia-temperatura identifica uma diminuição necessária na razão de refluxo e conseqüente aumento no número de estágios. Nas figuras 9.2.b e 9.2.c as alterações identificadas são o pré-aquecimento da alimentação e a utilização de dois trocadores de calor intermediários.



Figura 9.2 - Sequência de otimização pelo perfil reversível: a) até c).

A coluna final otimizada utilizando-se alimentação líquido saturado e dois trocadores de calor intermediários e o perfil de perdas de exergia correspondente são mostrados na figura abaixo.



Figura 9.3 - Coluna otimizada pelo perfil entalpia-temperatura

Com relação à primeira modificação proposta por Dhole (redução do refluxo), para qualquer coluna de destilação a redução do refluxo faz com que a coluna consuma menos energia, não sendo necessário uma análise termodinâmica para a identificação deste fato. A única vantagem do perfil entalpiatemperatura para este caso é que determina-se *quanto* o refluxo pode ser reduzido. Porém, através de uma única simulação com um elevado número estágios o valor da razão de refluxo mínima pode ser facilmente determinado, não havendo a necessidade do perfil entalpia-temperatura. O benefício obtido pelo aumento do número de estágios é identificado pelo perfil de perdas de exergia, que mostra perdas menores na alimentação, nas seções de exaustão e retificação. Além disto o balanço global de exergia da coluna mostra que a perda total de exergia diminui.

Com relação à condição térmica da alimentação, o perfil de perdas de exergia mostra que devido as grandes perdas próximo ao estágio de alimentação (2311 kJ/kmol para o caso inicial, quase a metade da perda total da coluna), a modificação que mais aumentaria a eficiência termodinâmica da coluna seria aquela que reduzisse as perdas de exergia da alimentação. No procedimento de Dhole a única atitude tomada em relação à alimentação é um pré-aquecimento (figura 9.2.c), o que sequer consegue fazer com que as perdas de exergia na alimentação sejam menores do que 1/3 da perda total.

Por fim, a coluna apresentada por Dhole como otimizada possui *trinta estágios* e utiliza *dois* trocadores de calor intermediários. A utilização destes dois trocadores aumenta as vazões nos estágios próximos à alimentação (figura 9.3), o que aumenta o trabalho de separação feito por esta parte da coluna. Isto

seria muito vantajoso numa coluna onde *não houvessem* grandes perdas de exergia no estágio de alimentação. Porém, para sistemas multicomponentes, estas perdas sempre estão presentes, e o aumento das vazões no região da alimentação volta a aumentar as perdas de exergia nesta região (que haviam sido diminuídas pelo pré-aquecimento da alimentação). Então, o benefício do aumento de trabalho de separação nos estágios entre os dois trocadores intermediários é prejudicado pelo aumento de perdas de exergia na alimentação e a diminuição da perda total que se consegue com a colocação dos dois trocadores de calor intermediários é muito pequena. O perfil de perdas de exergia consegue de antemão identificar em quais seções da coluna não se deve aumentar as vazões, o que o perfil entalpia-temperatura não consegue fazer.

9.2 Estudo do sistema de cinco componentes pelo perfil de perdas de exergia

A coluna inicial (de 18 estágios) estudada no item anterior pode ser otimizada pelo perfil de perdas de exergia. Para o caso inicial (figura 9.4.a) a alimentação está subresfriada e o perfil de perdas de exergia mostra grandes perdas na alimentação. Portanto, o primeiro recurso utilizado é o pré-aquecimento da alimentação a líquido saturado (figura 9.4.b). Este recurso praticamente reduz pela metade as perdas de exergia no estágio de alimentação.

Para a coluna com alimentação líquido saturado, as perdas de exergia na seção de exaustão são maiores do que as perdas na seção de retificação. Isto sugere um redirecionamento das perdas de exergia para a seção de retificação, através da vaporização da alimentação ou utilização de um refervedor intermediário. Alguns casos foram estudados com a alimentação 10% e 20% vaporizada, porém, isto só aumenta as perdas de exergia no estágio de alimentação e não traz diminuições significativas na perda total de exergia (figuras 9.4.c e 9.4.d).



Figura 9.4 - Perfil de perdas de exergia para diferentes condições térmicas da alimentação (sistema 0,2/0,2/0,2/0,2/0,2/0,2 n-Heptano/n-Octano/n-Nonano/n-Decano/n-C15)

A utilização de um refervedor intermediário foi testada para diferentes cargas térmicas em diferentes estágios. O melhor resultado, obtido para o refervedor intermediário no estágio 13 com carga térmica 10000 kJ/kmol, aumenta um pouco a perda de exergia na alimentação (tomando-se por base a coluna com alimentação líquido saturado da figura 9.4.b), porém reduz a perda total da coluna de 4054

kJ/kmol para 4001 kJ/kmol e a coluna otimizada é apresentada na figura 9.5. Por fim, a coluna otimizada pelo perfil de perdas de exergia apresenta 18 estágios e apenas um trocador de calor intermediário.

A seqüência de otimização baseada no perfil entalpia-temperatura seguida por Dhole resulta numa coluna de 30 estágios. Quando uma coluna é otimizada pelo perfil de perdas de exergia porém, o perfil não indica o número ótimo de estágios desta coluna porque qualquer aumento no número de estágios *sempre* faz com que a coluna consuma menos exergia pois reduz as vazões internas. O perfil de perdas de exergia identifica o quanto de exergia deixa de ser perdida a cada aumento do número de estágios, porém, a exata determinação de quantos estágios a coluna deve ter é uma conseqüência de um estudo econômico mais profundo do projeto da planta química como um todo, e não somente da simples análise de um perfil. Portanto, foi considerado que a coluna otimizada possui somente 18 estágios, como a coluna inicial. O perfil de perdas de exergia para este caso é mostrado abaixo.



Figura 9.5 - Coluna otimizada através da aplicação do perfil de perdas de exergia

Além da diferença no número de estágios, a otimização da coluna pelo perfil de perdas de exergia não identifica a necessidade da utilização de um condensador intermediário, visto que a sua utilização em conjunto com o refervedor intermediário já existente aumentaria muito as vazões nos estágios próximos à alimentação, fazendo com que as perdas no estágio de alimentação, que já são grandes, aumentassem ainda mais.

Ao contrário disto, o perfil de perdas de exergia mostra que a melhor alternativa para a otimização da coluna com o sistema multicomponente é a minimização das perdas de exergia da alimentação, perda esta que para alguns casos chega a ser metade da perda total de exergia da coluna. Para tanto, um estudo tem que ser feito e uma configuração conveniente para a coluna proposta. Poderiam ser estudadas diferentes alternativas para pré-fracionamento da alimentação, fazendo com que a grande perda que ocorre quando a alimentação é única fosse subdividida para as várias alimentações.

Para que uma comparação mais detalhada entre a coluna otimizada obtida por Dhole e a coluna otimizada obtida pela análise exergética seja feita as duas colunas devem ter o mesmo número de estágios. Portanto, o número de estágios da coluna otimizada com base no perfil de perdas de exergia será alterado de 18 para 30. Com o aumento do número de estágios diminui-se a exergia que a coluna requer do sistema de utilidades, do refervedor intermediário, a perda de exergia no estágio de alimentação e a perda total da coluna. A coluna obtida e o respectivo perfil de perdas de exergia são mostrados nas figuras 9.6.a. e 9.6.b respectivamente. Também são mostrados a coluna obtida por Dhole (figura 9.6.c) e o correspondente perfil de perdas de exergia (figura 9.6.d).

As mesmas conclusões da coluna de 18 estágios otimizada pelo perfil de perdas de exergia servem para a coluna da figura 9.6.a. A presença de um refervedor intermediário redireciona as perdas de exergia para a seção de retificação, diminuindo a perda de exergia da coluna para 1756 kJ/kmol.

A coluna obtida por Dhole apresenta uma perda de exergia igual a 1745 kJ/kmol. Esta perda de exergia é um pouco menor que a perda apresentada pela coluna de 30 estágios mostrada na figura 9.6.a, porém este ganho é pequeno quando comparado ao aumento do custo e da complexidade de controle da coluna quando esta opera com dois trocadores de calor intermediários.



Figura 9.6 - Colunas otimizadas e respectivos perfis de perdas de exergia: a) coluna obtida por Dhole (otimização feita pelo perfil entalpia-temperatura); b) perfil de perdas de exergia para coluna (a); c) coluna obtida neste trabalho (otimização feita pelo perfil de perdas de exergia); d) perfil de perdas de exergia para coluna (c)

A análise dos dois casos através do perfil de perdas de exergia mostra a mesma conclusão obtida para a coluna de 18 estágios. A principal fonte de perdas de exergia é o estágio de alimentação e a melhor modificação na configuração seria aquela que eliminasse estas perdas. A utilização de um condensador intermediário em conjunto com o refervedor intermediário já existente (figura 9.6.c) aumenta muito as vazões nos estágios próximos à alimentação. Isto faz com que o trabalho de separação realizado neste trecho da coluna aumente e como conseqüência a perda total da coluna diminui um pouco. Entretanto,

este *mesmo* aumento de vazões faz com que as perdas no estágio de alimentação, que já são grandes, aumentem ainda mais. Então, o benefício do aumento de trabalho de separação nos estágios entre os dois trocadores intermediários é prejudicado pelo aumento de perdas de exergia na alimentação e a diminuição da perda total que se consegue com a colocação dos dois trocadores de calor intermediários é muito pequena. O perfil de perdas de exergia consegue de antemão identificar em quais seções da coluna não se deve aumentar as vazões, o que o perfil entalpia-temperatura não consegue fazer.

9.3 Comentários e conclusões

Neste capítulo dois procedimentos de otimização de colunas de destilação baseados em análises termodinâmicas da coluna foram comparados. O procedimento proposto por Dhole serve somente para a determinação de *quanto* o refluxo de uma coluna está longe do seu refluxo mínimo e pode levar a resultados errados pois a teoria apresenta erros conceituais. O procedimento proposto por Zemp e analisada neste trabalho com mais profundidade mostra a coluna otimizada com menor número de estágios e com apenas *um* trocador de calor intermediário.

O perfil de perdas de exergia faz mais do que somente propor uma coluna otimizada. Por considerar a existência das forças motrizes de transferência de calor e massa na coluna, o perfil mostra que as grandes perdas de exergia presentes no estágio de alimentação para sistemas multicomponentes são as maiores causas da ineficiência termodinâmica da coluna, indicando que ainda existe otimização a ser feita e a direção a ser seguida nesta otimização.

Poderia ser estudada, por exemplo, a configuração mostrada na figura 9.7, onde uma coluna com poucos estágios é utilizada para um pré-fracionamento da alimentação, fazendo com que as duas alimentações que chegam à segunda coluna tenham composições e temperaturas tais que não causem as grandes perdas de exergia, como o que ocorre no estágio de alimentação para a coluna com uma única alimentação. Com menores perdas no estágio de alimentação a perda total da coluna diminui e também a exergia total fornecida pelo sistema de utilidades. Dentre as desvantagens da utilização desta nova configuração da coluna estão: O possível aumento do custo, pela adição de uma coluna para o pré-fracionamento e o aumento da complexidade do processo de otimização.



Figura 9.7 - Possível configuração para diminuição das perdas de exergia na alimentação

Capítulo 10 - Conclusões

O objeto de estudo desta tese foi a aplicação da análise exergética a colunas de destilação utilizando-se como "ferramenta fundamental" o perfil de perdas de exergia. Como conclusão geral, a análise termodinâmica é indiscutivelmente o parâmetro para definir-se o limite máximo para a eficiência de processos químicos. No contexto da análise termodinâmica, a função de estado *exergia* fornece condições para que sejam comparadas diferentes configurações para colunas de destilação de maneira simples e rápida, mesmo quando configurações comparadas apresentam trocadores de calor intermediários operando cada um a uma temperatura diferente ou pré-aquecimento da alimentação. Tal simplicidade não é apresentada por outros métodos.

No estudo das forças motrizes de colunas de destilação estágio a estágio, foi provado que de forma similar ao diagrama estágio-composição, o perfil de perdas de exergia permite visualizar-se a distribuição de forças motrizes ao longo da coluna e que esta distribuição se altera significativamente quando a coluna sofre alguma alteração nas vazões internas. Através da determinação das perdas de exergia em cada estágio de uma coluna, o perfil de perdas de exergia permite não somente identificar seções da coluna com grande ineficiência termodinâmica, mas também propor uma metodologia de estudo da uniformidade da distribuição de perdas de exergia, relacionando a distribuição de perdas com a eficiência da coluna. Conclui-se que a distribuição mais uniforme das perdas de exergia está associada ao menor consumo de exergia por parte da coluna. Mesmo nos casos em que o ponto de menor consumo não corresponde *exatamente* ao ponto de distribuição mais uniforme, o perfil mostra a região de operação na qual as perdas de exergia são menores.

Com relação ao estudo de sistemas binários através do perfil de perdas de exergia conclui-se que a tanto o estágio quanto a condição térmica da alimentação podem ser otimizados de maneira eficiente. Foi provado que para estes casos o perfil de perdas de exergia direciona o caminho a ser seguido na otimização da coluna e que a coluna otimizada é obtida quando o perfil é mais "simétrico". Com relação à utilização de refervedores e condensadores intermediários, o perfil de perdas de exergia também consegue direcionar as modificações que devem ser feitas. Entretanto, a identificação dos valores ótimos de cargas térmicas de refervedor e condensador intermediário somente são obtidos pelo estudo da uniformidade das perdas de exergia. Nestes casos a simetria do perfil não é tão simples de ser analisada quanto para os casos de otimização da condição térmica e estágio de alimentação. Para o sistema equimolar estudado, a simples alteração da condição térmica da alimentação, por si só, já

produz um perfil de perdas de exergia simétrico. A utilização de trocadores de calor intermediários neste caso é somente uma alternativa de otimização que foi comparada à alteração da condição térmica da alimentação para efeito de estudo.

Conclui-se que para certos sistemas binários não equimolares a simples alteração da condição térmica da alimentação ou do estágio de alimentação não é suficiente para levar o perfil de perdas de exergia à simetria como ocorre no caso equimolar. Para estes casos, a utilização de trocadores de calor intermediários não é somente uma alternativa de otimização em comparação com a alteração da condição térmica mas sim, o único recurso que produz um real aumento da eficiência termodinâmica da coluna.

Para sistemas ternários o perfil consegue identificar fatores como a grande perda de exergia que ocorre no estágio de alimentação, que é geralmente a principal causa da ineficiência termodinâmica da coluna. Portanto o perfil de perdas de exergia mostra que as alterações na configuração da coluna que realmente podem aumentar a sua eficiência termodinâmica são aquelas que minimizem as perdas de exergia no estágio de alimentação. O perfil também identifica para sistemas ternários as regiões da coluna onde ocorre re-mistura do componente intermediário, mostrando que nestas seções ocorre uma diminuição das perdas de exergia. Entretanto, ao expressar todas estas variáveis em função das perdas de exergia, o perfil assume formatos difíceis de serem analisados isoladamente, necessitando-se dos valores de exergia consumida pela coluna para que a otimização seja feita.

No estudo de sistemas multicomponentes, o perfil mostra que fatos similares aos observados para o sistema ternário ocorrem. As grandes perdas de exergia presentes no estágio de alimentação são as maiores causas da ineficiência termodinâmica da coluna, indicando onde as perdas de exergia tem que ser minimizadas. Neste caso sugere-se que uma coluna de tamanho reduzido seja utilizada para um pré-fracionamento da alimentação, fazendo com que as duas alimentações que chegam à segunda coluna tenham composições e temperaturas tais que não causem grandes perdas de exergia nos estágios de alimentação da segunda coluna. A possível vantagem deste pré-fracionamento seria a diminuição do consumo de exergia em relação à coluna inicial. Dentre as desvantagens estão os fatos de que o custo aumenta pela adição de uma coluna para o pré-fracionamento e o processo de otimização se torna mais complexo.

A comparação feita entre os métodos de otimização propostos por Dhole e por Zemp mostrou que a análise termodinâmica de colunas de destilação não pode ser baseada somente em conceitos de reversibilidade (coluna reversível). É necessário também um estudo através do conceito de processo irreversível, pois numa coluna de destilação real as forças motrizes de transferência de massa e de energia estão sempre presentes. É esta a principal razão pela qual a análise exergética pode ser aplicada a qualquer coluna real.

Sem dúvida nenhuma, a característica mais importante do perfil de perdas de exergia é que ele consegue expressar, em função de uma única variável (a perda de exergia), o impacto energético de qualquer alteração na configuração de uma coluna de destilação.

Tem-se, portanto, a disposição do engenheiro de processo, uma ferramenta que permite, de forma sistemática:

- A análise da eficiência energética de uma coluna em operação.
- A otimização de uma coluna, através da determinação do estágio ótimo de alimentação, condição térmica ótima e identificação de regiões da coluna para a utilização de utilidades intermediárias, bem como a faixa de valores para as cargas térmicas destes trocadores.
- A otimização da coluna tem como conseqüência direta a melhor integração energética desta com o processo químico.
- Auxílio no desenvolvimento e projeto de sistemas de destilação, visando a sua eficiência energética, com benefícios econômico e ambiental.

Apêndice A - Exergia Térmica e de Composição

No capítulo 3 a função de estado *exergia* é apresentada. A definição termodinâmica de *exergia* é dada por:

$$Ex = H - T_0 S \tag{A.1}$$

Se um sistema sofre uma mudança de um estado termodinâmico 1 para um estado termodinâmico 2, então a variação de exergia deste sistema é dado por:

$$\Delta E x_{l-2} = \Delta H_{l-2} - T_0 \Delta S_{l-2} \tag{A.2}$$

Portanto, a variação de exergia do sistema fica definida se forem conhecidos as variações de entalpia e entropia do sistema entre os estados inicial e final.

Considere-se o processo de separação isotérmico mostrado na figura A.1. No capítulo 3, a aplicação da primeira e segunda leis da termodinâmica para este caso resultou na definição de trabalho mínimo de separação (equação 3.5):

$$-W_{min} = \Delta H_{1-2} - T_0 \Delta S_{1-2} \tag{3.5}$$

A equação acima mostra que entre os estados 1 (correntes de entrada) e 2 (correntes de saída) da figura A.1 houve uma variação de exergia que é igual ao trabalho fornecido ao processo pelo ambiente (- W_{min}). O valor total da exergia dos produtos é maior que a exergia das correntes de entrada, o que mostra que exergia foi fornecida às correntes (figura abaixo).



Figura A.1 - Exergia de composição

Entretanto a mudança de estado ocorrida entre os estados 1 e 2 na figura acima foi unicamente uma mudança de composição das correntes. Portanto, define-se a variação de exergia ocorrida neste caso como uma variação na *exergia de composição*.

A.1 - Exergia térmica

Considere-se o processo de separação não-isotérmico mostrado na figura A.2. Aplicando-se a definição de exergia para as três etapas do processo mostrado abaixo, tem-se:

$$\Delta Ex_{1-4} = \Delta Ex_{1-2} + \Delta Ex_{2-3} + \Delta Ex_{3-4}$$
(A.3)

Esta equação mostra que nas três etapas do processo de separação da figura A.2 existe uma troca de exergia entre o ambiente e o processo entre cada uma das etapas mostradas no processo.



Figura A.2 - Variação de exergia de composição e térmica

Entretanto, entre os estados 1-2 e 3-4 só existe uma alteração de temperatura das correntes em função da troca térmica realizada. Portanto diz-se que que a variação de exergia ocorrida entre estes estados são variações de *exergia térmica*.

Apêndice B - Publicações

- Sérgio H.B. de Faria, Roger J. Zemp, "Thermodynamic Analysis of Distillation Colums", XVI Congreso Interamericano de Ingenieria Quimica, Cartagena, Colombia, setembro de 1995
- Roger J. Zemp, Sérgio H.B. de Faria, Maria de Lourdes O. Maia, "Otimização energética de colunas de destilação utilizando Análise Exergética", 1º Encontro Rhodia-Paulínia de Engenheiros de Processos, Rhodia, Paulínia, 28 de novembro de 1995
- 3. Roger J. Zemp, Sérgio H.B. de Faria, "Improving Thermal Efficiency of Distillation Columns using Exergy Analysis", XVI CILAMCE, Curitiba, dezembro de 1995
- Roger J. Zemp, Sergio H.B. de Faria, Maria de Lourdes Oliveira Maia and Victorio Gomiero, "Thermodynamic Analysis of Distillation Columns: Driving Force Distribution and Exergy Loss", aceito para publicação na Jordanian Chemical Engineering Conference II, Irbid - Jordânia, setembro 1996

ABSTRACT

Distillation is undoubtedly the most used separation process in the chemical industry, also being the most energy intensive. Much work has been done to improve the energy efficiency of distillation columns. Besides stand-alone optimisation, methods that provide a systematic procedure for a better heat integration of columns with the background process have also been sought for. Changes in feed stage location, feed condition and the benefit of using side-condensers or/and side-reboilers have a very strong effect on the energy efficiency of a column, and its suitability to be integrated with other processes.

In this work a new procedure for the improvement of the energetic efficiency of distillation processes is presented. The method is based on the analysis of the distribution of driving forces in the column. Driving forces are calculated using a 2nd Law analysis based on the exergy content of each stream. Heat and mass transfer driving forces are considered by using appropriate exergy balances. The direct relationship between column efficiency and driving force distribution is shown.

A procedure for the optimisation of the column through the improvement of the distribution of driving forces is developed. The only data required is a converged column profile. The optimum feed stage and the optimum feed thermal condition can be identified, as well as the possible benefits of using intermediate reboilers and/or intermediate condensers in place of changes in the thermal condition of the feed.

Compared to traditional methods of analysing column performance, the driving force distribution analysis based on exergy is very simple, and can be applied to a distillation column regardless of complexity caused by large number of components, number of trays, number of feeds and sidestreams, and use of intermediate heating or cooling. The only requirement is the computation of consistent physical properties.

The main advantage of the new method is that it readily identifies process sections that are inefficient. The design engineer can then combine the results of the exergy analysis with his own experience and existing process restrictions and choose the most suitable column modifications to lead to higher column efficiency and/or a better heat integration with the background process. Both will lead to a lower energy consumption of the process, and a lower burden on the environment. The advantage over pure mathematical optimisation is clear when subjective restrictions have to be considered, like operability, safety and controllability.

Referências bibliográficas

- Denbigh, K.G., 1956, "The Second-law Efficiency of Chemical Processes", Chemical Engineering Science, 6,1-9.
- Dhole, V.R., 1991, "Distillation Column Integration and Overall Desing of subambient Plants", Tese de Doutorado, UMIST, Inglaterra
- Dhole, V.R., e Linnhoff, B., 1993, "Distillation Columns Targets", Comput. Chem. Eng., Vol. 17, No. 5/6, pp. 549-560
- Douglas, J. M., 1988, Conceptual Design of Chemical Processes, McGraw-Hill Book Company
- Fonyo, Z., e Mizey, P., 1994, 'Economic Applications of Heat Pumps in Integrated Distillation Sistems'', Heat Recovery Systems & CHP, Vol 14, No. 3, pp. 249-263
- Fredenslund et al, 1977, Vapour Liquid Equilibria using Unifac, Eselvier Scientifc Publishing Company
- Henley, E.J., Seader, J.D., 1981, Equilibrium-Stage Separation Operation in Chemical Engineering, John Wiley.
- King, C. J., 1980, Separation Processes, Mc Graw-Hill Book Company
- Kotas, T.J., 1985, The Exergy Method of Thermal Plant Analisys, Butterworths, London.
- Linnhoff, 1983, New Concepts in Thermodynamics, Chem Eng. Res. Des. Vol. 61, July
- Linnhoff, B., 1993, "Pinch Analysis: A State-of-the-art Review", Trans IChemE, Vol. 71, 503-522
- Linnhoff, B., et al., 1982, "User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy", IChemE, Rugby, UK
- 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
- Mah, R.S.H., Nicholas Jr., J.J. e Wodnik, R.B., 1977, "Distillation with Secondary Reflux and Vaporization: A Comparative Evaluation", AIChE Journal, Vol. 23, No. 5, 651-658
- Manley, D.B., Chan, P.S., Crawford, D.B., 1992, "Thermodynamic Analysis of Ethylene Plant Distillation Columns", AIChE Spring National Meeting, New Orleans, Louisiana
- Ognisty, T.P., 1993, "Thermodynamic Analysis of Distillation Columns", AIChE Spring National Meeting, New Orleans, Louisiana
- Ognisty, T.P., 1995, "Analyze Distillation Columns With Thermodynamics", Chemical Engineering Progress, p 40-46

Rose, L.M., 1985, Distillation Design in Practice, Elsevier Science Publishers B.V., p 63-65

- Smith, J.M., Van Ness, H.C., 1987, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 4th edition, McGraw-Hill Inc., New York.
- Smith, R., Linnhoff, B., 1988, "The Design of Separators in The Context of Overall Processes", Chem Eng Res Des, Vol. 66, pp. 195-228
- Tondeur e Kwaalen 1987, Equipartition of Entropy Production. An Optimality Criterion for Transfer and Separation Processes, Ind. Eng. Chem. Res. vol 26, 50-58
- Viswanathan J., and Grossmann I.E., 1993, "An alternative MINLP model for finding the number of trays for a specified separation objective", Comput. Chem. Eng., Vol. 17, pp. 949-955
- Zemp, R.J, 1994, "Thermodynamic Analysis of Separation Systems", Tese de Doutorado, UMIST, Inglaterra