



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação de Eficiência Energética da Coluna Desbutanizadora em uma UPGN

Autor: Janine Gandini Scherer

Orientador: Prof. Dr. Eng. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Porto Alegre, 6 de julho de 2016

SUMÁRIO

SUMÁRIO	ii
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE SÍMBOLOS	vii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Abordagem termodinâmica	3
2.1.1 Eficiência energética baseada na 1ª Lei da Termodinâmica	3
2.1.2 Eficiência energética baseada na 2ª Lei da Termodinâmica	5
2.2 Abordagens <i>short-cut</i>	10
2.3 Abordagem de otimização matemática	12
3 DESCRIÇÃO DO ESTUDO DE CASO	15
3.1 O processamento de gás natural	15
3.1.1 Sistema de resfriamento de gás natural	16
3.1.2 Sistema de desetanização	17
3.1.3 Sistema de desbutanização	17
3.1.4 Sistema de despropanização	18
4 METODOLOGIA	19
4.1 Simulação da Unidade	19
4.2 Método termodinâmico para eficiência exergética	20
4.3 Método <i>short-cut</i> para energia mínima requerida	21
4.3.1 As equações de Underwood	22
4.3.2 Procedimento de resolução das equações	22
4.3.3 Construção do diagrama de V_{\min}	24
4.3.4 Obtenção de índice de eficiência energética	24
4.4 Método baseado em simulação	24
4.5 Geração de Mapa de Eficiência	25
5 RESULTADOS	27
5.1 Eficiência termodinâmica	27
5.2 Método <i>short-cut</i>	28
5.3 Método baseado em simulação	31
5.4 Geração de mapas de eficiência	33
6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	35
7 REFERÊNCIAS	37

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo apoio e dedicação incondicionais dedicados a mim, não só no período da graduação. Agradeço por terem me inspirado a ser uma pessoa melhor, por me incentivarem e confiarem em minhas escolhas. Agradeço ao meu irmão, pelo apoio, carinho e interesse por tudo o que faço. Agradeço ao meu namorado pela paciência, pela disposição em me ajudar e por acreditar no meu potencial. Obrigada a todos vocês pelo amor e tempo dedicados para realização deste objetivo.

Agradeço aos amigos de longa data e à minha família, pela compreensão da minha ausência neste período, pelo apoio e pelo carinho dedicados.

Agradeço aos colegas e amigos do curso, sem os quais a jornada teria sido ainda mais difícil e muito menos alegre. Obrigada pela companhia, pelas horas de estudos, pelos ensinamentos e pelos momentos de descontração. Agradeço especialmente às amigas Élen e Natana, que me acompanharam no período final, vivenciando juntas as maiores tensões e alegrias da graduação.

Agradeço aos professores com os quais tive oportunidade de aprender, especialmente aos do Departamento de Engenharia Química, que compartilharam seu conhecimento e estiveram disponíveis para auxiliar. Agradeço ao professor Pedro R. Bolognese Fernandes, que me orientou neste trabalho, pela paciência, dedicação e confiança, durante a execução do mesmo.

Agradeço também à UFRGS, por proporcionar um ensino de qualidade, o qual me transformou profissionalmente e pessoalmente.

Por fim, agradeço a Deus, por me iluminar, por não permitir que eu perdesse a fé e a esperança em tantos momentos difíceis e por ter colocado em minha vida tantas pessoas especiais e inspiradoras.

RESUMO

O processo de separação mais utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas é a destilação. Entretanto, este processo é conhecido por possuir baixo desempenho no que diz respeito ao consumo energético. O apelo pela diminuição do consumo de energia é cada vez maior, por conta de aspectos ambientais e pela elevação da demanda energética mundial. Com isso, é essencial que as colunas de destilação em operação e em fase de projeto sejam avaliadas do ponto de vista de desempenho energético, a fim de otimizar sua operação e buscar alternativas para arranjos mais eficientes. Neste contexto, é apresentado um estudo sobre as diferentes abordagens utilizadas para a avaliação da eficiência energética de colunas de destilação. Os métodos de avaliação foram utilizados para verificar o desempenho de uma coluna desbutanizadora de uma UPGN, utilizando dados obtidos a partir de simulação estacionária da mesma. Foram estudadas três abordagens diferentes: uma delas referente a análises termodinâmicas rigorosas, que resultaram em um índice de eficiência exergética de 23,94%; outra que faz uso do método *short-cut* de Underwood para a obtenção de um diagrama de V_{\min} , com o qual foi possível verificar oportunidade de redução de 35,4% na vazão de vapor de topo da coluna, sem modificar a especificação dos produtos. Por fim, foi proposta uma abordagem que utiliza a simulação da coluna para obtenção de dados de operação de forma a gerar gráficos de nível que possibilitam relacionar a recuperação de produtos e a eficiência exergética com a vazão de vapor no topo e com a vazão de produto destilado. Os métodos estudados mostraram que o consumo energético da coluna desbutanizadora pode ser reduzido, para o ponto de operação do caso base.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama de curvas compostas para um processo genérico (Retirado de Moussa, 2001).	4
Figura 2.2: Grande Curva Composta de um processo (Retirado de Moussa, 2001).	4
Figura 2.3: Volume de controle para balanço material e de energia em uma coluna de destilação.....	7
Figura 2.4: Diagrama para perdas de exergia (Adaptado de Izyan e Shuhaimi, 2014).	9
Figura 2.5: Diagrama número de pratos versus perda de exergia (Adaptado de Shin <i>et al.</i> , 2015).	9
Figura 2.6: Número de estágios versus razão de refluxo (Adaptado de Koehler, 1995). ...	10
Figura 2.7: Diagrama de V_{\min} para mistura ternária (Adaptado de Halvorsen e Skogestad, 2003).	12
Figura 3.1: Esquema simplificado da UPGN.	16
Figura 3.2: Fluxograma do sistema de resfriamento e da coluna desetanizadora da UPGN.	17
Figura 3.3: Fluxograma dos sistemas de desbutanização e despropanização.....	18
Figura 4.1: <i>Flowsheet</i> da simulação da coluna desbutanizadora.....	19
Figura 5.1: Razão L_n/V_n para cada estágio da coluna desbutanizadora.	28
Figura 5.2: Variação da volatilidade relativa normalizada por componente por estágio (volatilidades calculadas com relação ao pentano).	29
Figura 5.3: Diagrama de V_{\min} para a coluna desbutanizadora.	30
Figura 5.4: Curvas de nível de recuperação de butano na corrente de fundo.	32
Figura 5.5: Curvas de nível de recuperação de pentano na corrente de topo.	32
Figura 5.6: Mapa de eficiência exérgica em função das vazões de vapor e de produto de topo normalizadas pela alimentação.	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição da corrente de alimentação de gás natural da UPGN.	15
Tabela 3.2: Composição da alimentação da T-02.	18
Tabela 4.1: Dados obtidos via Aspen Plus para a coluna desbutanizadora.....	20
Tabela 4.2: Composições das correntes de produto de topo, produto de fundo e alimentação da coluna desbutanizadora.	20
Tabela 4.3: Consistência matemática do modelo.....	23
Tabela 4.4: Intervalos de variabilidade das variáveis independentes.	25
Tabela 5.1: Valores de exergia de saída e de entrada do sistema.....	27
Tabela 5.2: Denominação e volatilidades relativas dos componentes da alimentação.	29
Tabela 5.3: Raízes de Underwood.....	30
Tabela 5.4: Valores de V_T/F e D/F para o ponto de operação do caso base e de energia mínima da coluna desbutanizadora.	31
Tabela 5.5: Valores obtidos na intersecção das curvas de nível e através de simulação...	33
Tabela 5.6: Valores de V_T/F , D/F , eficiência exergética (η_1), recuperação de butano no topo e recuperação de pentano no fundo para o ponto de operação do caso base.	34

LISTA DE SÍMBOLOS

- a - Exergia específica
- B - Vazão molar da corrente de fundo
- CF - Fator de Carnot
- D - Vazão molar da corrente de topo
- Ex - Exergia
- F - Vazão molar da corrente de alimentação
- h - Entalpia específica
- L - Vazão molar fase líquida
- m - Vazão molar de uma corrente qualquer
- n - Número do estágio
- N - Número de mols total do sistema
- N_c - Número total de componentes
- N_d - Número total de componentes distribuídos
- N_a - Número de raízes ativas
- P - Pressão de dada corrente
- P_0 - Pressão das vizinhanças
- q - Fração de líquido na alimentação
- Q - Taxa de transferência de calor de dada corrente
- r - Recuperação de dado produto
- R - Constante dos gases ideais (8,314kJ/kmol.K)
- s - Entropia específica
- S_{ger} - Taxa de geração de entropia
- T - Temperatura de dada corrente
- T_0 - Temperatura das vizinhanças
- u - Energia interna específica
- V - Vazão molar fase vapor
- W - Trabalho

W_e - Trabalho de eixo

x - Fração molar de dado componente

z - Fração molar da alimentação

α - Volatilidade relativa

η - Índice de eficiência

θ - Raiz de Underwood

Subíndices

B - Produto de fundo

C - Condensador

cp - Componente chave-pesado

d - Componente distribuído

D - Produto destilado

F - Alimentação

i - Componente

j - Corrente

mis - Mistura

$mín$ - Mínimo

R - Refervedor

T - Topo

1 INTRODUÇÃO

A participação do gás natural na matriz energética nacional vem aumentando nas últimas décadas. Isso ocorre pois o mesmo possui aplicações variadas como combustível, além de ser utilizado como matéria-prima em diferentes setores industriais. Seu processamento ocorre em plantas industriais conhecidas como Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs) e visa separar suas frações em produtos de maior valor agregado para venda, dentre eles a gasolina natural.

A destilação é a técnica de separação mais comum nas indústrias de processos químicos e petroquímicos. Sua importância reside no fato de prover a melhor relação entre a quantidade de produtos obtidos e pureza dos mesmos frente as demais tecnologias existentes. Entretanto, as colunas de destilação são equipamentos energeticamente ineficientes, uma vez que calor é provido no refeedor e removido no condensador (Javaloyes-Antón *et al.*, 2013). Tendo em vista o aumento da demanda energética mundial, é de suma importância que o projeto de novas colunas de destilação e a operação das colunas já instaladas sejam avaliados e otimizados, de forma a aumentar o desempenho destes equipamentos.

Existe na literatura uma série de ferramentas/metodologias que podem ser utilizadas para avaliar a eficiência energética de colunas de destilação em fase de projeto e em operação. Dentre elas encontram-se análises termodinâmicas, que utilizam modelos rigorosos, envolvendo balanços de massa e energia e relações de equilíbrio, além da necessidade de se conhecer muitos parâmetros da coluna. Como a energia consumida pelo processo de destilação é dada basicamente pelo consumo de utilidades no refeedor e no condensador, pode-se estimar a energia mínima requerida para dada separação através das menores vazões de vapor e refluxo necessários para que esta seja efetuada (Muller, 2012). Existem métodos que fazem uso de abordagens *short-cut* os quais, através de simplificações, permitem uma avaliação da energia mínima requerida para a operação da coluna, necessitando apenas de informações sobre a condição da alimentação e a pressão de operação da coluna. É possível ainda a avaliação de desempenho de colunas através da otimização matemática e simulação das unidades em *softwares* apropriados.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência energética da coluna desbutanizadora de uma UPGN através de três abordagens distintas. Um dos métodos apresentados é baseado na análise exérgica da coluna realizada por meio de balanços de energia e entropia, resultando em um índice de eficiência que relaciona o trabalho mínimo necessário para a operação da coluna com o trabalho perdido (destruição de exergia). O segundo método abordado faz uso das relações de Underwood para a obtenção de um diagrama de vazão de vapor mínima (V_{\min}), a partir do qual é possível determinar a mínima energia requerida para a operação da coluna como função da distribuição da alimentação da mesma. Por fim, foi proposta uma abordagem que resulta em gráficos de superfície de nível da recuperação de dado produto em função das vazões de vapor e de destilado. Tais gráficos foram obtidos através de simulação para geração de um conjunto de dados e posterior interpolação matemática dos mesmos.

Além disso, neste trabalho foram testados dois índices de eficiência simplificados, um deles relacionado à análise exérgica, e o outro obtido a partir da comparação da mínima vazão de vapor requerida (V_{\min}) com a vazão de vapor do ponto de operação do

caso base estudado. Além disso, foi obtido um mapa de eficiências, que relaciona estas variáveis com a vazão de vapor no topo da coluna e a vazão de produto de topo, e permite estimar a eficiência exergética da coluna para diferentes valores destes parâmetros.

O presente trabalho é constituído por seis capítulos, sendo que o segundo capítulo contém uma revisão bibliográfica acerca das principais abordagens para avaliação de eficiência energética de colunas de destilação. No Capítulo 3 é apresentada uma descrição da UPGN à qual pertence a coluna desbutanizadora estudada. O Capítulo 4 apresenta a metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho, desde a obtenção de dados até as equações utilizadas para os cálculos de eficiência. No quinto capítulo são expostos os resultados obtidos e as discussões dos mesmos. No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões obtidas e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Existem na literatura diferentes métodos para a avaliação do desempenho energético de colunas de destilação. Tais métodos podem ser baseados em uma abordagem termodinâmica, em métodos *short-cut* ou em métodos que fazem uso de otimização a partir de um modelo da coluna. Neste capítulo serão apresentados diferentes métodos de avaliação de eficiência energética de colunas de destilação para cada tipo de abordagem citado anteriormente.

2.1 Abordagem termodinâmica

A abordagem termodinâmica para a determinação da eficiência baseia-se na descrição fenomenológica do processo de separação em termos dos fluxos de calor e/ou trabalho e das variações de energia envolvidas. Os fenômenos podem ser descritos utilizando apenas a Primeira Lei da Termodinâmica ou, de forma mais completa, através da Segunda Lei da Termodinâmica. Desta forma, segundo Moussa (2001), os métodos termodinâmicos utilizam conceitos tais como separação reversível, separação irreversível ou separação quase-reversível para caracterizar os processos de destilação e assim estabelecer padrões de gasto energético.

Quando se fala em uma separação reversível, quer-se dizer que a coluna está livre de quaisquer tipos de irreversibilidades, tais como a existência de forças motrizes para transferência de calor e massa. A separação irreversível leva em conta as irreversibilidades da coluna, tornando o equacionamento mais complexo. Já o conceito da separação quase-reversível considera que a coluna opera de forma isotérmica (Moussa, 2001).

Uma das metodologias utilizadas para avaliar a eficiência termodinâmica de colunas de destilação é a CTT (*Column Targeting Tool*), a qual é baseada numa aproximação da mínima condição termodinâmica, que representa a coluna operando de forma próxima a reversibilidade. A partir da CTT a coluna é analisada no que diz respeito à eficiência térmica, exérgica e hidráulica. Dessa forma, são identificadas possibilidades de modificações no projeto e na operação da coluna como posição do estágio de alimentação, razão de refluxo, introdução de condensador e/ou refeedor laterais e condição da alimentação, a fim de reduzir custos de utilidades e aumentar a eficiência energética (Alhajji e Demirel, 2016).

2.1.1 Eficiência energética baseada na 1ª Lei da Termodinâmica

De acordo com a primeira Lei da Termodinâmica, a eficiência de um processo é a razão entre a energia útil de saída e a energia necessária para que este processo ocorra, ou seja, trata-se da eficiência global do processo puramente do ponto de vista do consumo de energia.

Uma análise térmica pode ser feita através das cargas térmicas do refeedor e do condensador (White, 2012; Pinto *et al.*, 2011), pois estas representam o consumo e a rejeição de energia na coluna, respectivamente. Essa abordagem foi adotada por Moussa (2001), a fim de propor metodologia para avaliação de eficiência energética de colunas de diversos processos, e por Alhajji e Demirel (2016), para propor melhorias para uma coluna de etileno. Em ambos os estudos, os autores fizeram avaliações do estágio ótimo para a alimentação, da razão de refluxo ótima, da necessidade de condensadores/refeederes laterais e da melhor condição térmica da alimentação.

A análise energética leva à obtenção de uma Curva Composta Quente e uma Curva Composta Fria, que representam, respectivamente, as correntes quentes e frias da coluna e conseqüentemente as necessidades energéticas da mesma. A união das curvas compostas em um único diagrama gera a Grande Curva Composta da Coluna (GCCC) para a destilação, na qual são relacionadas temperatura e entalpia (Moussa, 2001). Segundo Linnhoff e Flower (1983), existe um ponto de estrangulamento (ponto de *pinch*) no qual a posição relativa entre as curvas compostas é mínima e determinada pela variação mínima de temperatura (ΔT_{\min}) para a ocorrência de troca térmica.

Conforme Moussa (2001), a Grande Curva Composta divide-se em dois sistemas, um acima e outro abaixo do ponto de estrangulamento. No sistema acima do *pinch* há um déficit de energia, ou seja, calor deverá ser adicionado para satisfazer o balanço energético. Já que no sistema abaixo do *pinch* há energia em excesso, sendo necessária remoção de calor para satisfazer o balanço energético. A Figura 2.1 representa os sistemas que compõem a GCC.

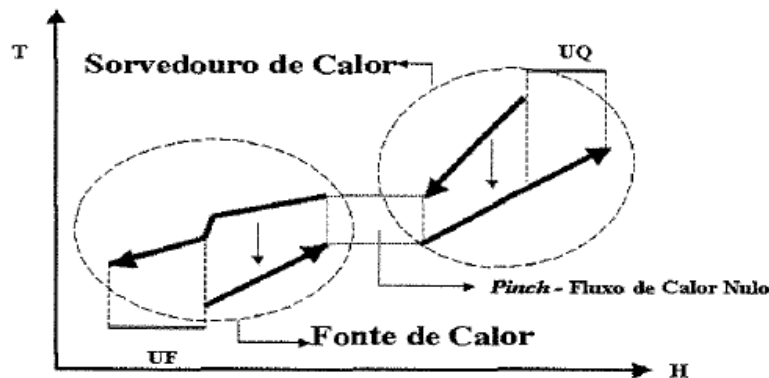


Figura 2.1: Diagrama de curvas compostas para um processo genérico (Retirado de Moussa, 2001).

As curvas compostas podem ser deslocadas ao longo do eixo através da variação de ΔT_{\min} . Caso haja um aumento em ΔT_{\min} , as curvas se afastarão, aumentando a demanda energética, contudo diminuindo a área de troca térmica dos equipamentos. O oposto é observado caso haja uma diminuição em ΔT_{\min} . Para a construção da GCC, ajustes nas temperaturas das curvas compostas são necessários, nos quais se aumenta a temperatura da curva composta fria e diminui-se a temperatura da curva composta quente por fatores de ΔT_{\min} . Os ajustes provocam o encontro das curvas no ponto de estrangulamento, como mostra a Figura 2.2, sem alterar a ΔT_{\min} entre as utilidades do processo (Moussa, 2001).

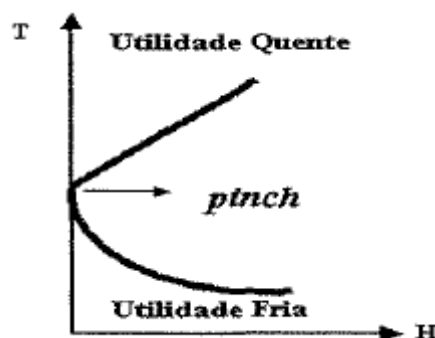


Figura 2.2: Grande Curva Composta de um processo (Retirado de Moussa, 2001).

É possível obter a configuração da coluna de maior eficiência termodinâmica através da avaliação do perfil obtido em uma GCCC, uma vez que as curvas compostas representam as mínimas condições de aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura da operação de destilação (Alhajji e Demirel, 2016). O que torna essa abordagem interessante é que se trata de uma ferramenta gráfica baseada no modelo de cálculo estágio-a-estágio, além de conduzir a orientações quantitativas e qualitativas no que diz respeito a potenciais modificações na coluna (Alhajji e Demirel, 2016).

2.1.2 Eficiência energética baseada na 2ª Lei da Termodinâmica

A análise de exergia é baseada na Segunda Lei da Termodinâmica e vem sendo largamente aplicada no projeto e otimização de diferentes processos da indústria química, pois é capaz de determinar o grau de irreversibilidade de um processo, ou seja, de ineficiência (Shin *et al.*, 2015). Exergia é definida como a quantidade máxima de trabalho obtido de um sistema e pode ser expressa em termos de quatro contribuições: cinética, potencial, física e química (Nguyen *et al.*, 2014).

Suleiman *et al.* (2014) utilizam a análise exérgica para avaliar, sob aspectos econômicos e termodinâmicos, seis arranjos de colunas para purificação de bioetanol, de forma a obter a melhor configuração. Nguyen *et al.* (2014) propuseram uma análise exérgica para plantas *offshore*, a fim de obter uma análise mais acurada da eficiência termodinâmica dos processos de separação de petróleo.

Suleiman *et al.* (2014), Zavala-Loría e Narváez-García (2012), Nguyen *et al.* (2014), Alhajji e Demirel (2016), entre outros autores, utilizam para compor a exergia apenas as parcelas referentes à exergia física e química, considerando as demais parcelas de exergia potencial e cinética negligenciáveis. A parcela física, representada pela Equação 2.1, pode ser definida como a máxima energia útil que pode ser obtida quando o sistema está em equilíbrio físico (interações térmicas e mecânicas) com as vizinhanças (Vatani *et al.*, 2014).

$$Ex_{fis} = [h_j(T_j, P_j) - h(T_0, P_0)] - T_0[s_j(T_j, P_j) - s_j(T_0, P_0)] \quad (2.1)$$

onde h e s são, respectivamente, a entalpia e a entropia específicas da corrente j , T_0 é a temperatura das vizinhanças, P_0 é a pressão das vizinhanças e T e P são temperatura e pressão da corrente j , respectivamente.

A parcela referente à exergia química envolve as transferências de massa com as vizinhanças e processos de mudança de composição (Zavala-Loría e Narváez-García, 2012). Nguyen *et al.* (2014) subdivide a exergia química para um dado componente em dois termos: o primeiro representa a exergia do componente puro e o segundo representa a exergia que considera os efeitos da mistura:

$$\begin{aligned} Ex_{mis}^{quím} &= N_c \sum x_i Ex_{i,mis}^{quím} \\ &= N_c \sum x_i Ex_{i,0}^{quím} + \left(N_c \sum x_i (h_{i,mis} - h_{i,0}) \right) - T_0 \left(N_c \sum x_i (s_{i,mis} - s_{i,0}) \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde $Ex_{mis}^{quím}$ é a exergia química de dada mistura, $Ex_{i,0}^{quím}$ é a exergia química de um componente puro i , x_i é a fração molar do componente i , $h_{i,mis}$ e $s_{i,mis}$ são a entalpia e a entropia do componente i na mistura, respectivamente, $h_{i,0}$ e $s_{i,0}$ são a entalpia e a

entropia do componente i puro, respectivamente, e N_c é o número total de componentes.

Shin *et al.* (2015), Suilman *et al.* (2014), Alhajji e Demirel (2016), entre outros autores, utilizam o balanço de exergia em estado estacionário, ou seja, a diferença entre o trabalho efetuado pelo sistema e o trabalho reversível, para representar o trabalho perdido ($W_{perdido}$), que pode ser associado com a perda de exergia do sistema. Para um processo qualquer, esta pode ser calculada da seguinte forma, segundo Shin *et al.* (2015):

$$Ex_e + Ex_{Qe} = Ex_s + Ex_{Qs} + W_e + W_{perdido} \quad (2.3)$$

onde Ex_e e Ex_s são as exergias entrando e saindo do sistema, respectivamente, Ex_{Qe} e Ex_{Qs} são as exergias térmicas de entrada e saída do sistema, respectivamente, e W_e é o trabalho de eixo.

A parcela de exergia referente à transferência de calor é representada da seguinte forma (Shin *et al.*, 2015):

$$Ex_Q = Q_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \quad (2.4)$$

onde Q_j é a energia térmica da corrente j e T_j é a temperatura da mesma.

Zavala-Loría e Narváez-García (2012) desenvolveram uma metodologia baseada na Primeira e na Segunda Leis para estimar a eficiência termodinâmica de colunas em batelada, tanto para misturas ideais quanto para misturas não ideais. Metodologia similar foi proposta por Demirel (2004) para a avaliação da eficiência termodinâmica de colunas de destilação contínuas. Segundo Demirel (2004), o balanço de energia para a coluna, para o volume de controle apresentado na Figura 2.3, em que ocorrem fluxos de matéria e de energia, as energias potencial e cinética são negligenciáveis e o trabalho de eixo é considerado nulo, é dado por:

$$\frac{d(Nu)_{sist}}{dt} = Q_R - Q_C - Dh_D - Bh_B + Fh_F \quad (2.5)$$

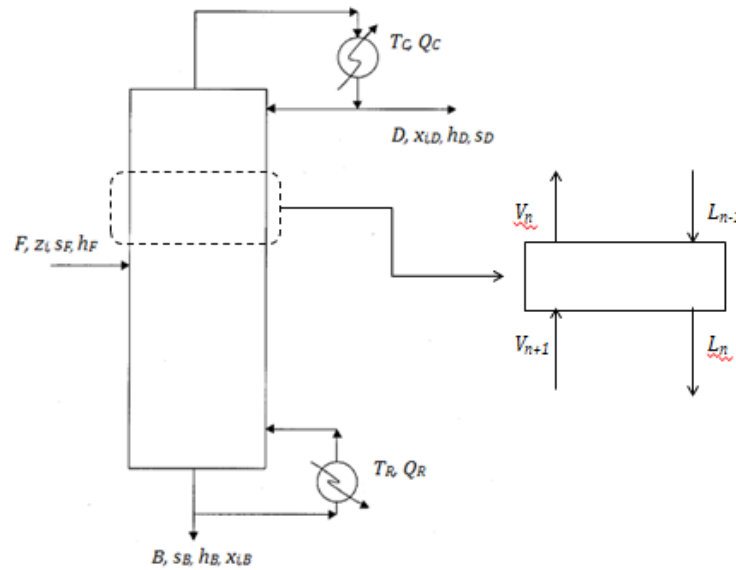


Figura 2.3: Volume de controle para balanço material e de energia em uma coluna de destilação.

onde u representa a energia interna específica, N é o número de mols total do sistema, Q_R e Q_C são as taxas de transferência de calor no reator e no condensador, respectivamente (consideradas em módulo), D , B e F são as vazões molares de destilado, de produto de fundo e de alimentação, respectivamente, e h_D , h_B e h_F são as entalpias molares destas mesmas correntes.

O balanço de entropia para o mesmo volume de controle (Figura 2.3), de acordo com a 2ª Lei da Termodinâmica, é representado por (Demirel, 2004):

$$\frac{d(Ns)_{sist}}{dt} = \frac{Q_R}{T_R} - \frac{Q_C}{T_C} - Ds_D - Bs_B + Fs_F + S_{ger} \quad (2.6)$$

Em que s representa a entropia molar de cada corrente j , T_R e T_C são as temperaturas do reator e condensador, respectivamente, e S_{ger} é a taxa de geração de entropia devido às irreversibilidades dentro do volume de controle.

A exergia representa a capacidade de o sistema fornecer trabalho e, quando destruída, é proporcional à geração de entropia. Quando um processo ocorre de forma reversível, é dito como ideal, enquanto que processos reais apresentam irreversibilidades que fazem com que nem toda energia fornecida ao sistema possa ser aproveitada de forma útil (Paim, 2013). Assim, define-se como trabalho perdido:

$$W_{perdido} = W_{real} - W_{ideal} = T_0 S_{ger} \quad (2.7)$$

É possível obter o balanço de exergia quando a Equação 2.6 for multiplicada pela temperatura das vizinhanças, T_0 , e posteriormente subtraída da equação 2.5 (Paim, 2013). A equação resultante é dada por:

$$\frac{d(N(h-sT_0))_{sist}}{dt} = Q_R \left(1 - \frac{T_0}{T_R}\right) - Q_C \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) - D(h_D - s_D T_0) - B(h_B - s_B T_0) + F(h_F - s_F T_0) - T_0 S_{ger} \quad (2.8)$$

O termo $h-T_0s$, no lado esquerdo da Equação 2.8, é definido como a exergia específica, ou disponibilidade a (Zavala-Loría e Narváez-García, 2012). Conforme descrito anteriormente, contribuições de exergia potencial e cinética podem ser consideradas nulas, de forma que a exergia específica é dividida em uma parcela física e uma parcela química. Entretanto, a parcela física é relativamente menor do que a parcela química, fazendo com que a primeira seja considerada constante para todos os componentes da mistura. A maior contribuição para a parcela química é dada pelos efeitos de mistura e pode ser estimada pelo potencial químico a baixas pressões (Zavala-Loría e Narváez-García, 2012). Com isso, tem-se para a variação de exergia específica de uma mistura ideal (Zavala-Loría e Narváez-García, 2012):

$$\frac{da}{dt} = RT_0 \sum_{i,j} [(1 + \ln x_{i,j}) \frac{dx_{i,j}}{dt}] \quad (2.9)$$

onde R é a constante dos gases ideais.

Conforme Demirel (2004), na maior parte dos sistemas de destilação contínua, há um aumento na exergia específica líquida, por conta do calor fornecido no refeedor, e a diferença entre a disponibilidade dos produtos e das alimentações determina o mínimo trabalho requerido para a separação, em que m é a vazão molar das correntes:

$$W_{\min} = \sum_{\text{saí}} m \cdot a - \sum_{\text{entra}} m \cdot a \quad (2.10)$$

Finalmente, chega-se ao índice de eficiência baseado na exergia utilizado por Zavala-Loría e Narváez-García (2012) e Demirel (2004):

$$\eta_{Ex} = \frac{W_{\min}}{W_{\text{total}}} = \frac{W_{\min}}{(W_{\min} + W_{\text{perdido}})} \quad (2.11)$$

onde W_{\min} é o trabalho mínimo, considerado como aquele consumido por um processo reversível executando a mesma separação, e W_{perdido} é o trabalho perdido (na forma de exergia) pelo processo real.

Suilman *et al.* (2014) calculam a eficiência exergética total definindo-a como a razão de toda exergia das saídas e entradas:

$$\eta_{Ex} = \frac{\sum(Ex_{\text{saída}})}{\sum(Ex_{\text{entrada}})} \quad (2.12)$$

Nguyen *et al.* (2014) utiliza a mesma abordagem, incluindo a possibilidade de calcular a eficiência considerando apenas a exergia útil (excluindo as exergias de produtos perdidos e relativas ao resfriamento). A abordagem de eficiência total leva em conta todos os fluxos de exergia que entram e saem do sistema sem, no entanto, considerar que estas são utilizadas nas transformações termodinâmicas que ocorrem durante a separação. A exergia associada ao trabalho, ao contrário, é a razão entre a exergia associada a produtos gerados no interior do sistema e a exergia necessária para a geração destes produtos (Nguyen *et al.*, 2014).

A eficiência energética baseada na segunda lei da termodinâmica é avaliada através de métodos gráficos por Izyan e Shuhaimi (2014) e por Shin *et al.* (2015). A abordagem de Izyan e Shuhaimi (2014) para avaliar o desempenho de uma unidade de destilação de óleo cru considera um diagrama que relaciona o Fator de Carnot ($CF = 1 - T_0/T$) com a entalpia, representado na Figura 2.4, na forma de uma curva composta quente e uma

curva composta fria. A área abaixo da curva quente representa a exergia das fontes, enquanto que a área abaixo da curva fria representa a exergia dos sumidouros. O espaço entre as duas curvas é a exergia perdida, dessa forma, a maior contribuição de perda de exergia será dada na temperatura de maior diferença entre as curvas compostas quente e fria. O fator de Carnot é uma medida do nível de exergia de uma corrente, pois indica sua qualidade termodinâmica (Izyan e Shuhaimi, 2014).

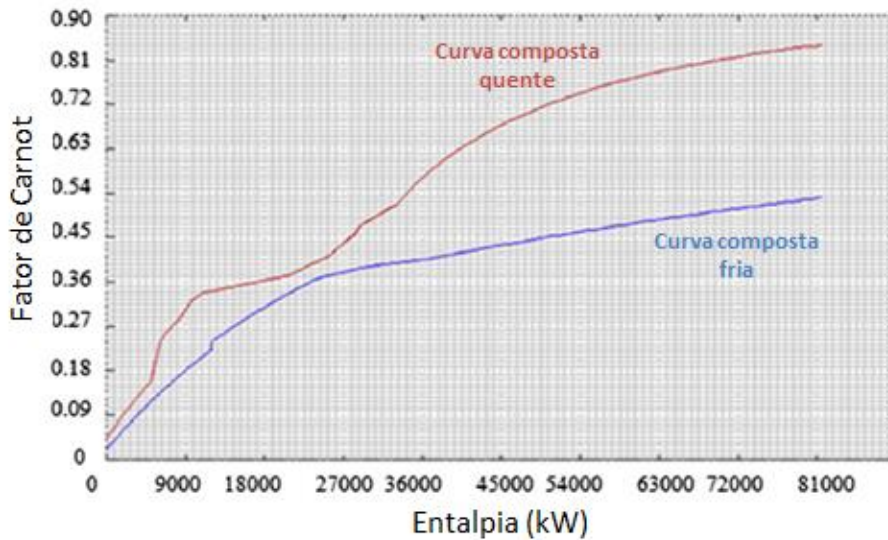


Figura 2.4: Diagrama para perdas de exergia (Adaptado de Izyan e Shuhaimi, 2014).

Shin *et al.* (2015) avaliaram o perfil da perda de exergia versus número de pratos da coluna, para um processo de recuperação de líquido de gás natural. Esse perfil mostra o comportamento interno da coluna, ou seja, onde há a maior ocorrência de perda de exergia, ou seja, maior grau de irreversibilidade do sistema. A Figura 2.5 mostra um dos diagramas obtidos por Shin *et al.* (2015) para avaliar seu estudo de caso, no qual observa-se maior perda de exergia na região de esgotamento (estágios a partir do número 20). Observa-se também na Figura 2.5, que a perda de exergia mudou ligeiramente para o caso base estudado pelos autores e para o caso otimizado.

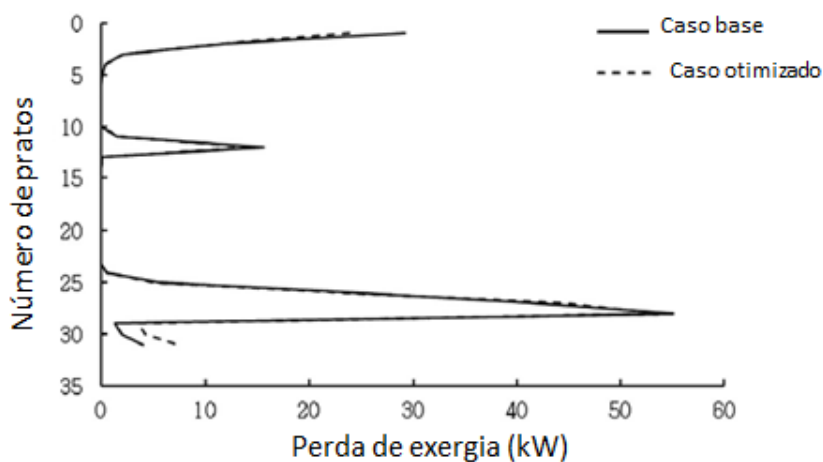


Figura 2.5: Diagrama número de pratos versus perda de exergia (Adaptado de Shin *et al.*, 2015).

2.2 Abordagens *short-cut*

Os métodos *short-cut* são métodos que permitem uma avaliação de viabilidade e uma eficiente e robusta análise da demanda mínima de energia de uma coluna de destilação sem a necessidade de especificações da mesma, além da condição da alimentação, das composições e estado dos produtos e da pressão de operação (Kraemer *et al.*, 2011). São métodos práticos de utilizar, por conta das simplificações consideradas, entretanto tendem a não corresponder à realidade do processo, apresentando resultados aproximados em relação àqueles obtidos através dos métodos rigorosos, representando boa estimativa inicial para estes.

É sabido que a energia mínima requerida para separação em uma coluna simples corresponde ao refluxo ou refluvo mínimos, para um número infinito de estágios de equilíbrio (Koehler, 1995). Conforme a Figura 2.6, observa-se que para quatro diferentes graus de separação, no caso-limite do mínimo refluxo, o número de estágios de separação e, conseqüentemente, o investimento de instalação da coluna, tendem ao infinito. E, para o caso-limite de máximo refluxo, tem-se número mínimo de estágios necessários para a separação requerida.

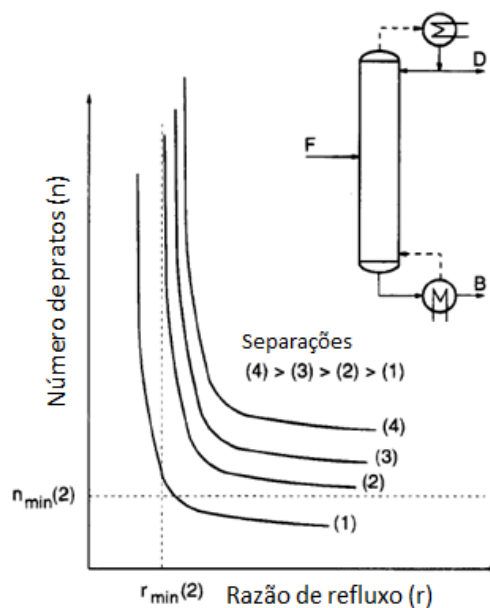


Figura 2.6: Número de estágios versus razão de refluxo (Adaptado de Koehler, 1995).

Em tais condições mínimas, há ocorrência de um ou mais pontos de *pinch*, de forma que a maior parte dos métodos de determinação da energia mínima de separação está baseada na determinação destes pontos (Lucia *et al.*, 2008). Muitos autores utilizam a proposta de Underwood como forma de estimar a energia mínima requerida, para casos em que se pode considerar volatilidade relativa constante. Koehler (1995), em sua revisão de métodos propostos para avaliação da energia mínima, mostrou que muitas das técnicas que envolvem pontos de *pinch* estão relacionadas com o método original de Underwood. Os métodos para determinação dos pontos de *pinch* e, conseqüentemente, de energia mínima requerida, incluem os métodos de valor de fronteira, modelos de destilação reversível, modelos de autovalores, métodos de separação por força-motriz, abordagem do perfil de retificação e diagramas de V_{\min} (Lucia e Amale, 2006).

O método *short-cut* mais utilizado para avaliação energética de colunas de destilação envolve a determinação das raízes de Underwood (Underwood, 1948). Underwood obteve uma solução geral para o problema de energia mínima requerida, sujeita às simplificações de volatilidade relativa constante e vazão molar constante ao longo da coluna. Este método é uma forma simples de, dentre um grande número de pontos de *pinch* (zonas de composição constante), determinar em qual deles a separação é efetuada com o menor consumo energético. A solução mostra que, para condição de mínimo refluxo, dois parâmetros (raízes), ϕ e ψ , para as seções de retificação e esgotamento, respectivamente, são coincidentes e devem possuir valores entre as volatilidades relativas dos componentes chaves (Koehler, 1995). Nas zonas da coluna que apresentam ponto de *pinch*, líquido e vapor estão em equilíbrio, ou seja, para que as concentrações sejam alteradas infinitesimalmente um número infinito de estágios se faz necessário.

Este método foi utilizado, entre outros, por Yoo *et al.* (2016) para determinar a sequência mais eficiente para um sistema de colunas de destilação de separação de gás natural. Similarmente, Halvorsen e Skogestad (2003) utilizaram a abordagem que envolve a resolução de raízes de Underwood para estimar o consumo de energia mínima/vazão mínima de vapor (V_{\min}) para uma série de arranjos de colunas. Koehler (1995) utilizou o método de Underwood para avaliar a energia mínima requerida para destilação de misturas reais e ideais.

Halvorsen e Skogestad (2003) utilizaram as relações obtidas por Underwood para propor uma visualização gráfica da energia mínima requerida para a operação da coluna como função da distribuição da alimentação. As relações de Underwood produzem um sistema linear de equações, que pode ser representado na forma de matriz, a partir do qual são obtidas as recuperações dos componentes distribuídos e as vazões de vapor normalizadas (V/F), tendo como base duas especificações para uma coluna de destilação simples. Um componente é considerado distribuído quando está presente no produto de topo e de fundo da coluna ou está exatamente no limite de ser distribuído se o fluxo de vapor é reduzido infinitesimalmente (Halvorsen e Skogestad, 2003).

Para a construção do diagrama é necessário obter, para cada ponto de operação possível, a vazão de vapor normalizada pela alimentação (V/F), a vazão normalizada de produto de topo ou de fundo (D/F e B/F , respectivamente) e as recuperações $R=[r_1, r_2, \dots, r_{Nc}]$ (Halvorsen e Skogestad, 2003). É possível expressar qualitativamente as relações mencionadas, para a seção de topo (subscrito T), como:

$$\left[\frac{V_T}{F}, \frac{D}{F}, R_T \right] = f(\text{espec}_1, \text{espec}_2, \text{alimentação}) \quad (2.13)$$

Underwood (1948) assume em seu trabalho número infinito de estágios, vazões molares constantes ($L=L_n=L_{n-1}$ e $V=V_n=V_{n+1}$) e volatilidades relativas ($\alpha_{i,cp}$) constantes ao longo da coluna para cada componente. As volatilidades relativas para cada componente utilizam como referência o componente chave-pesado. Uma vez que o método proposto por Halvorsen e Skogestad (2003) faz uso das equações de Underwood, as simplificações também são consideradas nos cálculos realizados para construção do diagrama de V_{\min} .

No diagrama de vazão mínima de vapor (V_{\min}), exemplificado na Figura 2.7 para um sistema ternário A, B e C (em ordem de volatilidade), cada pico representa um ponto de operação de mínima energia para a separação “*sharp*” ($r_{i,T}=1$ e $r_{i+1,T}=0$) entre dois componentes de volatilidade adjacente (AB e BC). O ponto de vale, conhecido como

separação preferencial, representa a energia mínima para a separação de A e C, para uma distribuição específica do componente intermediário B. Em cada região na qual existe mais de um componente distribuído em ambos os produtos (ou seja, AB, ABC e BC), ao menos uma raiz de Underwood estará ativa e é possível se determinar as vazões e as distribuições dos componentes, utilizando um conjunto de relações determinada a partir dos balanços e das equações de equilíbrio (Halvorsen e Skogestad, 2003).

As linhas contínuas do diagrama na Figura 2.7 representam a fronteira na qual se tem a energia mínima para cada par possível de recuperações especificadas. Acima da fronteira a solução não é única, pois sempre é possível reduzir a vazão de vapor para V_{\min} , sem mudar as especificações das recuperações de produto (Halvorsen e Skogestad, 2003).

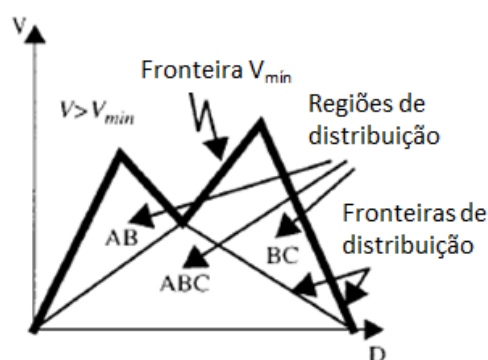


Figura 2.7: Diagrama de V_{\min} para mistura ternária (Adaptado de Halvorsen e Skogestad, 2003).

2.3 Abordagem de otimização matemática

A abordagem de otimização consiste na utilização de métodos matemáticos que manipulam um conjunto de variáveis de decisão a fim de maximizar ou minimizar uma determinada função objetivo. Em plantas industriais a função objetivo é o aumento de desempenho, traduzido por aumentar o rendimento dos produtos (pureza), reduzir o consumo de energia, elevar as vazões de produto, diminuir o custo de operação e aumentar o lucro (Edgar e Himmelblau, 1988). Quando o processo em estudo é a destilação, a estratégia típica envolve a melhor relação entre máxima recuperação de produtos e o mínimo consumo de energia, levando em conta o valor econômico destes dois fatores (White, 2012). A mínima energia requerida para a operação de uma coluna de destilação define o limite operacional da mesma e pode ser usada para a avaliação de arranjos de colunas (Koehler, 1995), além de prover informações para otimização das condições operacionais e servir como métrica de desempenho da coluna (Muller, 2012). A vantagem da utilização de métodos de otimização matemática para a obtenção da energia mínima requerida é que não há, em princípio, a necessidade das simplificações que são usadas nos métodos empíricos, tais como a consideração de mistura pseudo-binária, a idealidade do equilíbrio de fases ou de número infinito de estágios.

Muller (2012) propôs uma alternativa para estimar a energia mínima requerida para alcançar determinada especificação de produtos da destilação de mistura BTX (benzeno, tolueno e p-xileno), uma vez que os métodos tradicionais fazem uso de simplificações, que, muitas vezes, não representam colunas operando de forma real. Através de simulações estacionárias em softwares apropriados foram obtidas curvas de operação de energia requerida, que fornecem conjuntos de dados para diferentes especificações de

produtos e de carga. Modelos empíricos foram ajustados a partir dos dados, obtendo equações do tipo:

$$\frac{Q}{F} = f(\text{Especificação dos Produtos, Caracterização da Alimentação}) \quad (2.14)$$

em que Q representa a energia requerida para recuperação dos produtos. Essa análise pode ser realizada utilizando outras variáveis independentes como temperatura da carga, número de pratos da coluna, pressão da coluna, entre outras.

Uma vez mapeados os valores requeridos de consumo para dada especificação dos produtos e características da carga, a eficiência energética do processo (η) pode ser definida da seguinte forma (Muller, 2012):

$$\eta = \frac{Q_{requerido}}{Q_{real}} \cdot 100 \quad (2.15)$$

onde Q_{real} é a energia utilizada na coluna real. Em seu problema de otimização, Muller (2012) utilizou dois conjuntos de especificações para gerar os dados necessários para a avaliação da energia requerida. Em um deles, a variável especificada foi a composição de benzeno no topo e, no outro, composição de benzeno no fundo. Foram utilizadas a vazão de produto de topo e a carga térmica no refeedor como variáveis manipuladas para o primeiro e segundo casos, respectivamente. A partir do cálculo de eficiência energética baseado na energia mínima, é possível controlar a operação de colunas utilizando também esta variável, de forma a manter a operação o mais próximo possível do mínimo consumo (Muller, 2012).

Ramanathan *et al.* (2001) utilizaram métodos baseados em algoritmos randômicos de procura para otimizar o número de estágios, o prato de alimentação e a razão de refluxo de colunas de destilação contínuas. Esse tipo de método difere-se dos métodos determinísticos (programação não linear, por exemplo) pois envolve um componente aleatório em algum estágio durante a implementação. Foram abordadas duas técnicas distintas: algoritmos genéticos e perturbação estocástica simultânea. Em ambas as técnicas a função objetivo visava minimizar o custo anual total, composto por uma parcela relativa aos custos de energia referentes à razão de refluxo e ao calor do refeedor, e uma parcela relativa aos custos fixos, relativa ao número de estágios da coluna. Para uma coluna de destilação simples foram selecionadas como variáveis de decisão o número total de estágios, a razão de refluxo e a localização da alimentação. A função objetivo foi submetida a restrições de pureza das correntes de topo e de fundo, e a restrições relativas ao balanço de massa, balanço de energia e equilíbrio termodinâmico. Para uma coluna de destilação azeotrópica as variáveis de decisão foram as concentrações do componente i da mistura azeotrópica na corrente de fundo. E as restrições foram o balanço de massa e as equações de equilíbrio termodinâmico.

Em seu trabalho, Ramanathan *et al.* (2001), concluíram que as técnicas numéricas aplicadas foram satisfatórias, uma vez que tratam-se de algoritmos simples, toleram funções objetivo que possuam ruído e apenas as funções objetivos são necessárias para a resolução (e não os cálculos derivativos das mesmas).

Javaloyes-Antón *et al.* (2013), propuseram um algoritmo de otimização livre de derivadas combinado com um simulador de processos para avaliar o *design* ótimo de um processo de destilação complexo, utilizando o modelo rigoroso estágio a estágio. Esta abordagem é uma ferramenta alternativa aos métodos baseados em programação não linear. O algoritmo utilizado foi o PSO (*Particle Swarm Optimization*), por conta da

facilidade de implementação e da necessidade de poucos parâmetros de ajuste. A função objetivo a ser minimizada compreende os custos de investimento anualizados para construção da coluna e permutadores de calor, e os custos anuais relativos à produção de vapor e de água de resfriamento. O simulador de processos é utilizado para fazer uma estimativa inicial da estrutura complexa da coluna, que é ajustada através do algoritmo PSO. Esta estimativa considera que existam pratos através dos quais não haja transferência de massa ou de calor, ou seja, estes funcionam apenas como *by-pass* para as vazões de líquido e de vapor. Os autores concluíram que o método é eficaz para a otimização de colunas complexas pois, além de otimizar parâmetros de operação da coluna (recuperações de produtos, refluxo e razão do refeedor), são obtidas de forma otimizada as posições da alimentação e das retiradas de produtos, e o número de estágios de equilíbrio necessário.

3 DESCRIÇÃO DO ESTUDO DE CASO

Os métodos descritos no Capítulo 2 foram utilizados para estimar a eficiência energética de uma coluna de destilação desbutanizadora, presente em uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN). O gás natural é processado a partir dos poços de produção nas UPGNs, separando-o inicialmente da fase condensada, que é composta de água e hidrocarbonetos líquidos. Posteriormente o gás é desidratado, resfriado e fracionado em produtos com maior valor agregado. As etapas de separação são responsáveis pela produção de gás residual (metano e etano), etano, propano, GLP e gasolina natural (C5+).

3.1 O processamento de gás natural

O processamento de gás natural consiste na diminuição de sua temperatura e/ou pressão, promovendo a condensação dos compostos mais pesados. A composição do gás natural varia conforme a jazida da qual é extraído. Em geral, é composto por uma mistura de hidrocarbonetos que contém desde metano até decano, além de alguns contaminantes como CO₂ e H₂S. A Tabela 3.1 apresenta a composição carga de gás natural utilizada na UPGN em estudo.

Tabela 3.1: Composição da corrente de alimentação de gás natural da UPGN.

Componente	Composição molar (%)
Nitrogênio	1,9
Dióxido de carbono	1,1
Metano	76,5
Etano	11,0
Propano	5,1
Isobutano	1,1
Butano	1,6
Isopentano	0,4
Pentano	0,6
Hexanos	0,5
Heptanos	0,2
Octanos	0,03
Nonanos	0,01

A unidade em estudo, pertencente a uma refinaria brasileira, tem como principal objetivo recuperar e separar as frações dos hidrocarbonetos mais pesados presentes na alimentação. O gás natural passa por uma etapa de resfriamento, que utiliza uma série de trocadores de calor e um turbo-expansor, e pelas etapas de separação. As etapas de separação fazem uso de três colunas de destilação: desetanizadora, desbutanizadora e despropanizadora. O esquema simplificado desta unidade pode ser visto na Figura 3.1 a seguir.

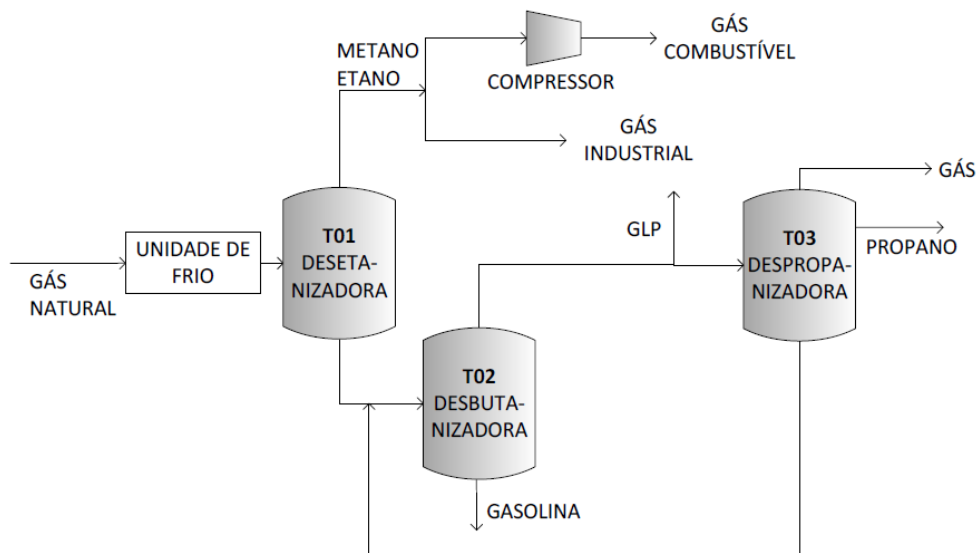


Figura 3.1: Esquema simplificado da UPGN.

3.1.1 Sistema de resfriamento de gás natural

Na Figura 3.2 é apresentado o fluxograma do sistema de resfriamento da unidade. A primeira etapa do processamento do gás natural é o seu resfriamento. O objetivo é liquefazer parcialmente o gás natural, de forma que a alimentação do turbo-expansor tenha a menor temperatura possível. O sistema é projetado de forma a reaproveitar algumas correntes do processamento como fluidos de resfriamento, otimizando a energia consumida.

A corrente de alimentação da unidade passa pela sequência de resfriadores P-01, P-02, P-03 e P-04. No trocador P-01, o gás natural é resfriado com uma corrente de gás residual proveniente do topo da torre desetanizadora (T-01). A seguir, a corrente efluente do P-01 alimenta o trocador P-02, no qual é resfriada utilizando propano refrigerante condicionado em um ciclo separado. O efluente do P-02 segue para o P-03, onde é resfriado novamente com gás residual. E, por fim, o gás natural flui para o P-04 onde é resfriado pela ação de propano refrigerante.

Após os trocadores de calor, o gás natural segue para o turbo-expansor (TE-01), no qual é expandido e tem sua temperatura diminuída. A expansão provoca liquefação das frações mais pesadas e formação do gás natural liquefeito (GNL), que alimenta a T-01 (corrente 76). O trabalho produzido no turbo-expansor é aproveitado pela própria unidade, por exemplo, na compressão do gás combustível.

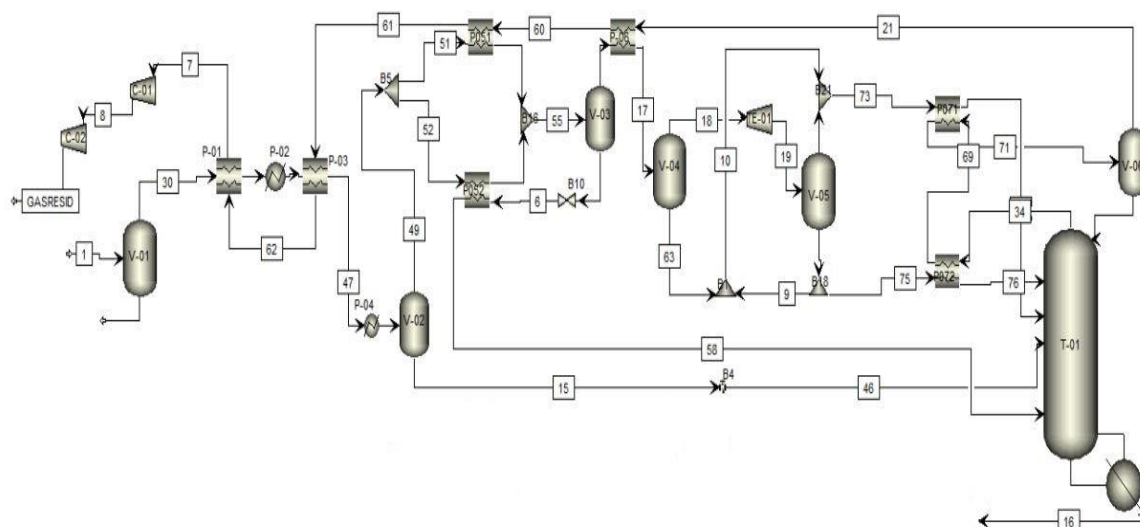


Figura 3.2: Fluxograma do sistema de resfriamento e da coluna desetanizadora da UPGN.

3.1.2 Sistema de desetanização

A coluna desetanizadora (T-01), mostrada na Figura 3.2, é responsável pela separação de metano e etano das frações mais pesadas, de forma a maximizar a concentração de etano no topo, possibilitando o processamento do produto de fundo na coluna desbutanizadora. A coluna desetanizadora possui 44 pratos e opera numa pressão de 26,3 kgf/cm².

A corrente de topo, composta por metano e etano, é enviada para trocadores de calor e para compressores, onde é comprimida e enviada a um vaso separador. Uma parte da corrente de topo é destinada para gás combustível, enquanto a outra é utilizada como gás industrial. O gás combustível pode ser utilizado para aquecer o óleo térmico responsável pelo calor cedido às colunas de destilação do processo. A corrente de fundo da T-01, chamada de gás natural liquefeito (GNL), alimenta a coluna desbutanizadora.

3.1.3 Sistema de desbutanização

O sistema de desbutanização consiste em uma coluna de destilação (T-02), vaso, bombas e trocadores de calor. Ele é responsável pelo fracionamento do GNL proveniente da coluna desetanizadora em GLP (corrente leve) e gasolina natural (corrente pesada). Outro objetivo do sistema é otimizar a corrente de GLP, incorporando o teor máximo de etano e frações pesadas (C5+) respeitando as especificações do Conselho Nacional do Petróleo (CNP).

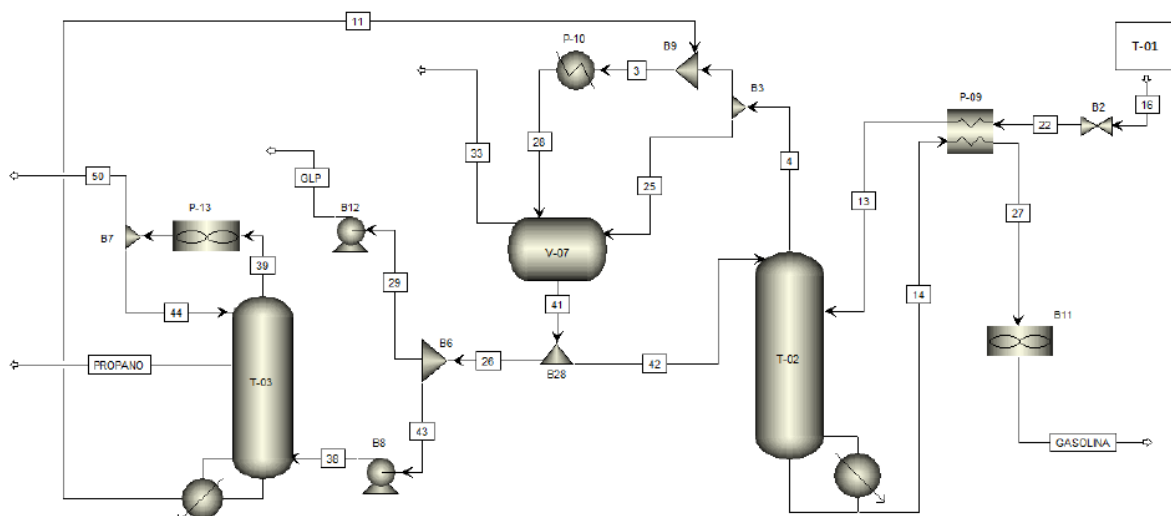
A coluna possui 28 pratos e opera a pressão constante de 14,8kgf/cm². A carga térmica necessária ao processo de destilação é fornecida pelo refeedor, através de troca de calor com óleo térmico aquecido em forno a gás. A carga da torre (corrente 13) é pré-aquecida pelo permutador P-09, que utiliza a gasolina natural proveniente do fundo da coluna T-02 como fluido quente. A composição da corrente de alimentação da T-02 do caso base pode ser vista na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição da alimentação da T-02.

Componente	Composição Molar (%)
Etano	6,163
Propano	50,081
Isobutano	10,691
Butano	15,840
Isopentano	4,157
Pentano	6,040
Hexanos	4,751
Heptanos	1,880
Octanos	0,297
Nonanos	0,100

Uma parte da corrente de GLP é misturada com a corrente de fundo da coluna despropanizadora (T-03), condensada no *air-cooler* P-10 e enviada para o vaso acumulador V-07, enquanto que outra parte alimenta diretamente o V-07. Do V-07 saem três correntes distintas: uma que envia parte do GLP como refluxo para a T-02, uma que envia o GLP para armazenamento e uma que alimenta a T-03.

O sistema de desbutanização pode ser visto na Figura 3.3, juntamente com o sistema de despropanização.

**Figura 3.3:** Fluxograma dos sistemas de desbutanização e despropanização.

3.1.4 Sistema de despropanização

O objetivo do sistema de despropanização é produzir propano refrigerante especificado, que é utilizado como fluido refrigerante no sistema de resfriamento da UPGN. O sistema conta com coluna de destilação (T-03), refeedor, condensador de topo e bombas. A alimentação da coluna é constituída pelo GLP obtido na coluna desbutanizadora. A coluna possui 30 pratos e opera à pressão de 21,8kgf/cm². Existem três correntes de saída: corte de propano e etano (C2 e C3) no topo, que é reincorporado à carga da T-03; corte de C4 (GLP), que é incorporado ao refluxo da T-02; e uma saída lateral de propano especificado, que é utilizado no sistema de refrigeração.

4 METODOLOGIA

Neste trabalho, é feita a avaliação da eficiência energética da coluna desbutanizadora da UPGN, apresentada no Capítulo 3, através de três métodos. O primeiro destes foi utilizado por Demirel (2004) e Zavala-Loría e Narváez-García (2012) e propõe uma análise termodinâmica (exergética) do sistema. Outro método utilizado é o método *short-cut* proposto por Halvorsen e Skogestad (2003), baseado em equações simplificadas para obtenção gráfica da energia mínima requerida para a operação da coluna. Por fim, a eficiência energética será avaliada através de método baseado em simulação, no qual é obtida a mínima vazão de vapor requerida através de simulação estacionária da coluna de destilação.

4.1 Simulação da Unidade

Utilizou-se uma simulação estacionária da coluna desbutanizadora no software Aspen Plus V7.2 para a geração dos dados necessários à aplicação dos métodos mencionados para avaliação da eficiência energética da mesma. A simulação foi desenvolvida e validada pelo grupo GIMSCOP do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Foi utilizado como modelo termodinâmico a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura clássica para ambas as fases, que representa adequadamente o sistema, uma vez que a mistura analisada é composta de hidrocarbonetos. Foram obtidos dados tais como composição, vazões molares, entalpias molares, entropias, taxas de transferência de calor e temperaturas para cada uma das correntes de interesse (topo, fundo e alimentação).

A Figura 4.1 mostra o *flowsheet* da simulação da coluna desbutanizadora, em que o sistema formado pelo trocador P-10 e pelo vaso V-07 funciona como condensador da corrente de topo da coluna. Dessa forma, as correntes de entrada/saída da coluna são: alimentação *F* (13), produto de fundo *B* (14) e produto de topo *D* (26). As vazões das correntes 11 e 33 são pequenas e serão desconsideradas na análise a seguir. A coluna foi simulada similarmente ao estudo de caso, com pressão de operação de 14,8 atm, utilizando 28 pratos e alimentação posicionada no prato 11.

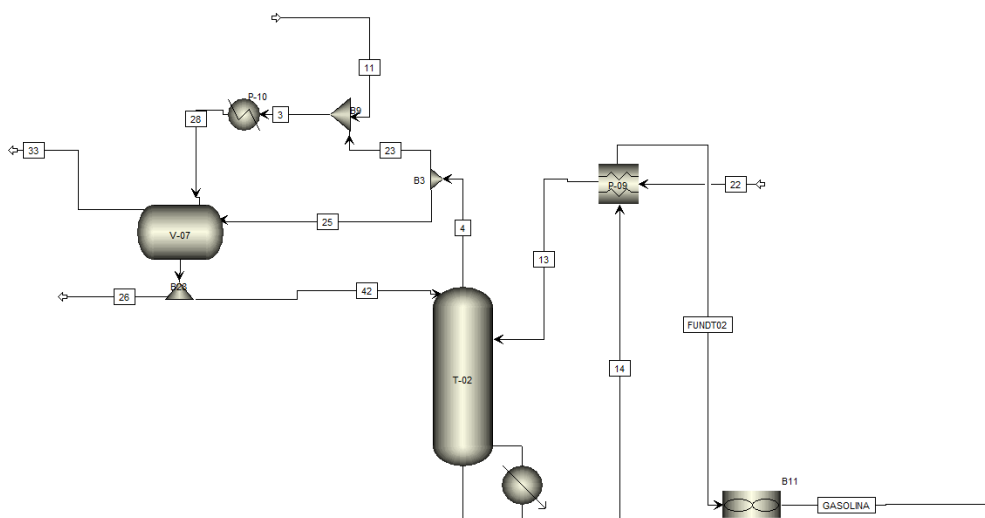


Figura 4.1: Flowsheet da simulação da coluna desbutanizadora.

A Tabela 4.1 apresenta os dados obtidos através da simulação para os principais parâmetros das correntes de produto de topo, produto de fundo e alimentação.

Tabela 4.1: Dados obtidos via Aspen Plus para a coluna desbutanizadora.

Parâmetro	Valor da simulação	Unidade
D	0,0919	kmol/s
B	0,0167	kmol/s
F	0,0972	kmol/s
V_T	0,1654	kmol/s
Q_R	2079,51	kJ/s
Q_C	-2728,51	kJ/s
T_B	434,558	K
T_C	305,913	K
h_D	-126706,290	kJ/kmol
h_B	-159592,362	kJ/kmol
h_F	-125600,416	kJ/kmol
s_D	-354,288	kJ/kmol.K
s_B	-516,299	kJ/kmol.K
s_F	-356,657	kJ/kmol.K

A seguir, na Tabela 4.2, são apresentados os dados referentes às composições das correntes de produto de topo ($x_{D,i}$), produto de fundo ($x_{B,i}$) e de alimentação (z_i) da coluna desbutanizadora, obtidos através da simulação.

Tabela 4.2: Composições das correntes de produto de topo, produto de fundo e alimentação da coluna desbutanizadora.

Componente	z_i	$x_{D,i}$	$x_{B,i}$
Etano	0,0616	0,0666	0,0000
Propano	0,5008	0,5862	0,0000
Isobutano	0,1069	0,1395	0,0002
Butano	0,1584	0,2057	0,0048
Isopentano	0,0416	0,0014	0,2362
Pentano	0,0604	0,0007	0,3491
Hexanos	0,0475	0,0000	0,2769
Octanos	0,0030	0,0000	0,0173
Nonanos	0,0010	0,0000	0,0058

4.2 Método termodinâmico para eficiência exergética

A análise termodinâmica permite identificar a parcela da energia alimentada ao sistema que é empregada de forma útil (no caso, para a separação de componentes da mistura), e também, indica possibilidades para reduzir a ineficiência. Neste tipo de análise é calculada a produção de entropia devido às irreversibilidades do sistema, o que é diretamente proporcional à dissipação de energia disponível.

Obtém-se a partir das Equações 2.8 e 2.9 a taxa de geração de entropia:

$$S_{ger} = Q_R \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_R} \right) - Q_C \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_C} \right) - DR \sum_i x_{i,D} \ln x_{i,D} - BR \sum_i x_{i,B} \ln x_{i,B} + FR \sum_i z_i \ln z_i - R \sum_j N_j \sum_i \left[(1 + \ln x_{i,j}) \frac{dx_{i,j}}{dt} \right] - N_D R \sum_i \left[(1 + \ln x_{i,D}) \frac{dx_{i,D}}{dt} \right] - N_B R \sum_i \left[(1 + \ln x_{i,B}) \frac{dx_{i,B}}{dt} \right] \quad (4.1)$$

onde $x_{i,D}$, $x_{i,B}$ e z_i representam, respectivamente, as composições molares das correntes de produto de topo, produto de fundo e alimentação.

Para a coluna de destilação operando em estado estacionário, considerando que a mistura é ideal e que não há variação das frações molares com o tempo, a Equação 4.1 pode ser reescrita:

$$S_{ger} = Q_R \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_R} \right) - Q_C \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_C} \right) - DR \sum_i x_{i,D} \ln x_{i,D} - BR \sum_i x_{i,B} \ln x_{i,B} + FR \sum_i z_i \ln z_i \quad (4.2)$$

Com os dados apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, a taxa de geração de entropia é calculada através da Equação 4.2 que, multiplicada pela temperatura das vizinhanças, resulta no trabalho perdido, dado pela Equação 2.7. Em seguida, é calculado o trabalho mínimo requerido, através da Equação 2.10, para o qual são utilizados os dados de entalpia e entropia molares de cada corrente de saída (D e B) e entrada (F).

Por fim, a eficiência termodinâmica baseada na exergia pode ser dada pela Equação 2.11, onde são relacionados o trabalho mínimo e o trabalho perdido (Zavala-Loría e Narváez-García, 2012):

$$\eta_1 = \frac{W_{min}}{W_{total}} = \frac{W_{min}}{(W_{min} + W_{perdido})} \quad (4.3)$$

Neste trabalho, foi testada a estimativa da eficiência exergética substituindo o trabalho total calculado (W_{total}) apenas pela parcela de trabalho referente às trocas térmicas, ou seja, utilizando somente o primeiro e o segundo termo da Equação 4.2:

$$\eta_2 = \frac{W_{min}}{W_{total}} = \frac{W_{min}}{\left[Q_R \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_R} \right) - Q_C \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_C} \right) \right] T_0 + W_{min}} \quad (4.4)$$

O objetivo desta proposta é verificar o efeito no índice de eficiência quando os termos envolvendo a exergia química são desprezados, uma vez que análises de composição em muitas aplicações industriais não estão disponíveis.

4.3 Método *short-cut* para energia mínima requerida

A distribuição dos componentes entre os dois produtos para uma coluna de destilação simples com alimentação multicomponente pode ser dada utilizando as equações de Underwood. Neste caso, em estado estacionário, existirão dois graus de liberdade de operação, que podem ser utilizados para especificar a distribuição dos componentes-chave e, dessa forma, determinar a distribuição dos demais componentes.

4.3.1 As equações de Underwood

A recuperação do componente i no topo da coluna ($r_{i,T}$) é dada pela razão entre a quantidade de determinado componente transportada e a quantidade do mesmo na alimentação:

$$r_{i,T} = \frac{Dx_{i,D}}{z_{i,F}F} \quad (4.5)$$

Underwood (1948) demonstrou que, na condição de mínima vazão de vapor, a seguinte equação é satisfeita para um conjunto de raízes, chamadas de raízes de Underwood (θ):

$$1 - q = \sum_i \frac{\alpha_i z_i}{\alpha_i - \theta} \quad (4.6)$$

onde q representa a fração de líquido na corrente de alimentação.

As $N_c - 1$ soluções da Equação 4.6 satisfazem as seguintes condições:

$$\alpha_1 > \theta_1 > \alpha_2 > \theta_2 > \dots > \theta_{N_c - 1} > \alpha_{N_c} \quad (4.7)$$

Definindo as raízes coincidentes para a solução de mínima vazão de vapor nas seções de topo e de fundo como raiz ativa ($\phi_k = \theta_k = \psi_{k+1}$), é possível calcular a vazão mínima de vapor necessária para determinada distribuição (especificação) dos produtos como:

$$V_{T,mín} = \sum_i \frac{\alpha_i r_{i,T} z_i F}{\alpha_i - \theta_k} \quad (4.8)$$

4.3.2 Procedimento de resolução das equações

Para cada par de especificações, deve-se determinar as N_c recuperações e as vazões na coluna. Para tanto, é necessário que sejam identificados os componentes $i = d_1, d_2, \dots, d_{N_d}$ da alimentação que serão distribuídos entre produto de topo e de fundo, ou que estejam no limite de distribuição quando a vazão de vapor é mínima. A recuperação no topo ($r_{i,T}$) é igual a 1 para cada um dos componentes leves não-distribuídos ($i < d_1$) e igual a 0 para cada um dos componentes pesados não-distribuídos ($i < d_{N_d}$). Dessa forma, pode-se calcular as $N_c - N_d$ recuperações dos componentes não distribuídos para determinada distribuição da seguinte forma: para qualquer solução de vazão de vapor mínima, as raízes de Underwood ativas serão apenas aquelas que respeitem o intervalo de volatilidades relativas dos componentes distribuídos, ou seja, $\alpha_{d1} > \theta_k > \alpha_{dN_d}$. Dados N_d componentes distribuídos, tem-se $N_a = N_d - 1$ raízes ativas. Fazendo-se uma análise de consistência matemática deste método, verifica-se, através da Tabela 4.3, que o sistema é sub-especificado, restando dois graus de liberdade. Para determinar a solução completamente, pode-se especificar, por exemplo, duas recuperações.

Tabela 4.3: Consistência matemática do modelo.

Variáveis	Quantidade
Total de variáveis (R_T, V_T)	N_c+1
Componentes não distribuídos	N_c-N_d
Variáveis Desconhecidas	N_d+1
Equações (Raízes ativas)	$N_a=N_d-1$
Graus de liberdade	2

Definindo-se o vetor X como o vetor coluna das N_d+1 variáveis desconhecidas, composto pelas recuperações dos N_d componentes distribuídos, a vazão de vapor normalizada na seção de topo e da taxa de destilado normalizada:

$$X = \left[r_{d_1,T}, r_{d_2,T}, \dots, r_{d_{N_d},T}, \frac{V_T}{F}, \frac{D}{F} \right]^T \quad (4.9)$$

Dessa forma, pode-se determinar as variáveis desconhecidas através do sistema linear representado por

$$M \cdot X = Z \quad (4.10)$$

onde

$$M \equiv \begin{bmatrix} \frac{\alpha_{d_1} z_{d_1}}{\alpha_{d_1} - \theta_{d_1}} & \frac{\alpha_{d_2} z_{d_2}}{\alpha_{d_2} - \theta_{d_1}} & & \frac{\alpha_{d_{N_d}} z_{d_{N_d}}}{\alpha_{d_{N_d}} - \theta_{d_1}} & -1 & 0 \\ \frac{\alpha_{d_1} z_{d_1}}{\alpha_{d_1} - \theta_{d_2}} & \frac{\alpha_{d_2} z_{d_2}}{\alpha_{d_2} - \theta_{d_2}} & \dots & \frac{\alpha_{d_{N_d}} z_{d_{N_d}}}{\alpha_{d_{N_d}} - \theta_{d_2}} & -1 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & -1 & 0 \\ \frac{\alpha_{d_1} z_{d_1}}{\alpha_{d_1} - \theta_{d_{N_d-1}}} & \frac{\alpha_{d_2} z_{d_2}}{\alpha_{d_2} - \theta_{d_{N_d-1}}} & \dots & \frac{\alpha_{d_{N_d}} z_{d_{N_d}}}{\alpha_{d_{N_d}} - \theta_{d_{N_d-1}}} & -1 & 0 \\ Z_{d_1} & Z_{d_2} & & Z_{d_{N_d}} & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

e

$$Z \equiv \begin{bmatrix} -\sum_{i=1}^{d_1-1} \frac{\alpha_{d_i} z_{d_i}}{\alpha_i - \theta_{d_1}} \\ -\sum_{i=1}^{d_1-1} \frac{\alpha_{d_i} z_{d_i}}{\alpha_i - \theta_{d_2}} \\ \dots \\ -\sum_{i=1}^{d_1-1} \frac{\alpha_{d_i} z_{d_i}}{\alpha_i - \theta_{d_{N_d-1}}} \\ -\sum_{i=1}^{d_1-1} z_i \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

Este conjunto de equações é obtido separando-se na Equação 4.8 a parcela associada aos componentes distribuídos e leves não-distribuídos, uma vez que para os componentes pesados não-distribuídos tem-se recuperação nula no topo. Para a taxa de destilado normalizada pela carga, tem-se a seguinte relação decorrente do balanço de massa:

$$\frac{D}{F} = \sum_i r_{i,T} z_i \quad (4.13)$$

4.3.3 Construção do diagrama de V_{\min}

Para se construir o diagrama de V_{\min} para um sistema multicomponente, é necessário resolver o sistema em 4.10 para cada distribuição possível dos produtos. Cada solução corresponderá à recuperação dos componentes, à vazão mínima de vapor normalizada e à taxa de destilado normalizada. Existem, no máximo, $N_c \cdot (N_c - 1) / 2$ pontos $P_{i,j+1}$ que correspondem as distribuições de componentes e que geram os picos e os vales do diagrama.

Existe no diagrama uma região chamada de inviável, na qual se tem vazões molares negativas em algum ponto da coluna destilação. Essa região é formada pela interseção de duas linhas:

$$V_T = D \quad (4.14)$$

$$V_T = (1 - q)F \quad (4.15)$$

A Equação 4.15 é obtida considerando-se que, na seção de retificação, os componentes apenas sobem, ou seja, $V_B = 0$. A Equação 4.14 surge do balanço de massa no topo, onde $D = V_T - L_T \geq 0$, dessa forma, quando $L_T = 0$, tem-se $V_T = D$. Existem ainda dois pontos assintóticos, P_0 e P_1 , que representam os pontos em que todas as recuperações no topo são iguais a zero e um, respectivamente, ou seja, uma coluna na qual não há separação dos componentes.

4.3.4 Obtenção de índice de eficiência energética

A partir dos resultados da simulação, é possível representar o ponto correspondente à operação da coluna no diagrama de V_{\min} em termos das variáveis V_T/F e D/F . De posse do valor de V_{\min} para dada especificação dos produtos, é definido neste trabalho o seguinte índice de eficiência:

$$\eta_3 = \frac{(V_{T,\min}/F)}{(V_{T,op}/F)} \quad (4.16)$$

4.4 Método baseado em simulação

A fim de avaliar a mínima energia requerida para a operação da coluna desbutanizadora, foi empregada a ferramenta *Sensitivity* do simulador Aspen Plus com o modelo da coluna. Tal ferramenta possibilita efetuar a análise de sensibilidade das variáveis dependentes em relação a parâmetros ou especificações através de repetidas simulações. Neste trabalho deseja-se analisar o comportamento da vazão de vapor da corrente de topo, V_T , de modo a minimizá-la para uma dada pureza dos produtos de topo e fundo. Deseja-se, ainda, comparar os valores obtidos através de simulação com os valores obtidos no método *short-cut* de Halvorsen e Skogestad (2003).

As variáveis escolhidas como independentes foram a razão de refervimento mássica (*boilup ratio*) e o calor removido no condensador (P-10), pois ambas são especificações da coluna na simulação. As variáveis de interesse são a composição de butano no fundo, a composição de pentano no topo, que são controladas em função da especificação dos produtos, a vazão de vapor do topo, a vazão de destilado e a vazão de produto de fundo. Os intervalos utilizados para cada variável independente foram determinados com base no caso base da simulação estacionária da coluna. A Tabela 4.4 apresenta os intervalos de variação dos parâmetros e o valor especificado na simulação estacionária.

Tabela 4.4: Intervalos de variabilidade das variáveis independentes.

Parâmetro	Intervalo	Ponto de operação nominal
Razão de refervimento (-)	6 a 7	6,3
Calor no condensador (cal/s)	-550000 a -670000	-651693,4

Uma vez que cada especificação foi variada 80 vezes dentro dos intervalos determinados, a análise de sensibilidade resultou em 6400 pontos. De posse destes dados, foi calculada, para cada ponto, a recuperação de butano no fundo e de pentano no topo, através da Equação 4.4. A relação entre as recuperações e as vazões de vapor no topo e de destilado foi obtida através de interpolação numérica (método de *splines tpaps*) dos dados no *software* MATLAB 7.8.0, de forma a permitir a comparação direta com o diagrama de V_{\min} . Isso teve de ser feito pois as especificações permitidas na simulação da coluna não contemplavam estas duas variáveis. Após as interpolações, um gráfico de curvas de nível é gerado, no qual cada nível representa um valor de recuperação em função das razões V_T/F e D/F .

Uma vez que a simulação emprega valores numéricos (finitos) para as variáveis, considerou-se um valor de recuperação de 0,003 como limítrofe entre a distribuição/não-distribuição dos produtos (butano e pentano). Este valor foi escolhido de forma a representar baixas recuperações sem, no entanto, inviabilizar as conclusões em função do erro numérico decorrente da simulação e do procedimento de interpolação. Dessa forma, a mínima vazão de vapor na corrente de topo, e consequentemente o consumo energético da coluna, é determinada pela intersecção entre as curvas de nível de recuperação de pentano e de butano igual a 0,003, correspondente ao menor valor de V_T/F . Estes resultados foram verificados na simulação da coluna utilizando a ferramenta *Design Specification* do simulador tendo como especificações os valores de V_T/F e D/F determinados graficamente.

As ferramentas *Sensitivity* e *Design Specification* foram utilizadas como alternativa à ferramenta *Optimization* do simulador. Estes recursos foram utilizados pois as especificações disponíveis na simulação não permitiam manipular V_T e D diretamente.

4.5 Geração de Mapa de Eficiência

A partir do cruzamento dos dados de eficiência exérgica com as vazões de vapor e de produto de topo, pode-se gerar um mapa de eficiência para a operação da coluna. A partir das curvas de nível de eficiência, é possível estimar a eficiência para os valores da vazão de vapor e de produto de topo, os quais estão diretamente associados ao consumo energético, necessários para se atingir a pureza especificada dos produtos. A relação entre a eficiência exérgica e a recuperação de produtos pode ser obtida quando se associa o mapa de eficiências aos gráficos de curva de nível de recuperação obtidos conforme a Seção 4.4 deste trabalho. Dessa forma, para dada recuperação de produtos pode-se avaliar a vazão de destilado obtida, vazão de vapor necessária no topo e ainda estimar qual será a eficiência exérgica da coluna neste ponto.

Para a obtenção do gráfico de curvas de nível de eficiência exérgica foram simulados diversos pontos de operação em torno do caso base. Com os dados obtidos foram realizados os cálculos de eficiência exérgica (η_1) conforme descrito na Seção 4.2 deste trabalho. De posse destes valores, foi obtida a relação entre as eficiências e a vazão

de vapor no topo e vazão de destilado através de interpolação numérica (*splines*) utilizando a função *tpaps* presente no *software* Matlab 7.8.0. A acurácia do método pode ser verificada ao se identificar a eficiência referente ao ponto de operação do caso base no mapa obtido, a partir dos valores de V_T/F e D/F deste ponto.

5 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através da análise de eficiência exergética da coluna desbutanizadora (índices η_1 e η_2), o diagrama de V_{\min} produzido e o índice η_3 , os gráficos de curvas de nível de recuperação de butano na seção de esgotamento e de recuperação de pentano na seção de retificação, bem como o mapa de eficiências exergéticas.

5.1 Eficiência termodinâmica

Para a avaliação da eficiência exergética da coluna desbutanizadora foram utilizados os dados presentes na Tabela 4.1, a fim de calcular a taxa de geração de entropia estacionária e o trabalho mínimo conforme equacionamento apresentado na Seção 4.2. A taxa de geração de entropia estacionária também é dependente das frações molares dos componentes nas correntes de produto de topo, produto de fundo e alimentação, apresentadas na Tabela 4.2. A temperatura das vizinhanças, T_o , foi considerada igual a 298K.

A taxa de geração de entropia estacionária calculada através da Equação 4.2 foi de 1,713 kJ/s.K, e o trabalho perdido, calculado pela Equação 2.7, foi de 510,418 kJ/s. A parcela da taxa de variação de entropia referente à exergia química é de 0,243 kJ/s.K, enquanto que a parcela referente às trocas térmicas é de 1,956 kJ/s.K. Esta diferença demonstra que a capacidade do sistema de realizar trabalho através da diferença entre a composição química do sistema e a do meio é pequena, em relação à capacidade de realizar trabalho através das trocas térmicas.

O trabalho mínimo para esta separação é dado pela diferença entre as exergias específicas de entrada e saída do sistema, conforme Equação 2.10. Os valores calculados para a exergia das correntes de saída (produto de topo e de fundo) e das correntes de entrada (alimentação) são mostrados na Tabela 5.1, a partir dos dados de entalpia e entropia molares de cada corrente. E o trabalho mínimo necessário para a transição entre um estado inicial e o estado de equilíbrio com as vizinhanças foi de 160,650 kJ/s.

Tabela 5.1: Valores de exergia de saída e de entrada do sistema.

Exergia de saída		
Produto de topo	-1943,034	kJ/s
Produto de fundo	-95,667	kJ/s
Exergia de entrada		
Alimentação	-1878,052	kJ/s

O índice de eficiência exergética η_1 para a coluna desbutanizadora, calculado através da Equação 4.3, é de 23,94%. Zavala-Loría e Narváez-García (2012) encontraram eficiência exergética de 17,58% para destilação batelada de benzeno, hexano e clorobenzeno, e 36,96% para destilação batelada de etanol e água. Da mesma forma, o estudo de Demirel (2004) resultou em eficiência exergética de 14% para uma coluna fracionadora de petróleo e 31,5% para o arranjo com duas colunas.

O cálculo da eficiência termodinâmica modificando o índice proposto por Zavala-Loría e Narváez-García (2012), ao considerar apenas a parcela do trabalho perdido referente as trocas térmicas (η_2) resulta em uma eficiência de 21,61%. A diminuição no índice de eficiência é observada pelo fato de que, neste caso, o trabalho perdido é considerado

apenas aquele necessário para que haja troca térmica no sistema, sem levar em conta a exergia específica das correntes. Este valor é matematicamente consistente, uma vez que a taxa de geração de entropia fica maior, aumentando o trabalho total. Sob aspectos físicos, pode-se considerar que a parcela pode ser removida (ser igualada à zero) quando os produtos obtidos são puros ou, ainda, quando a coluna não realiza a separação.

5.2 Método *short-cut*

Uma das chaves do método proposto por Halvorsen e Skogestad (2003) é a determinação dos componentes chave-leve e chave-pesado da separação. Com base nos dados obtidos através da simulação estacionária da coluna, define-se como chave-leve o butano e como chave-pesado o pentano, uma vez que ambos encontram-se no limite de distribuição e são os componentes especificados na unidade. O método *short-cut* abordado neste trabalho utiliza as equações de Underwood, que é baseado na hipótese de que as vazões molares de líquido e de vapor são constantes ao longo da coluna de destilação. A fim de testar a validade desta consideração, a Figura 5.1 mostra as vazões internas obtidas para na simulação da coluna desbutanizadora. Observa-se que a razão L_n/V_n varia na seção de retificação apenas 3,1% e na seção de esgotamento apenas 1,52%, o que mostra que a simplificação proposta pelo autor pode ser considerada neste trabalho.

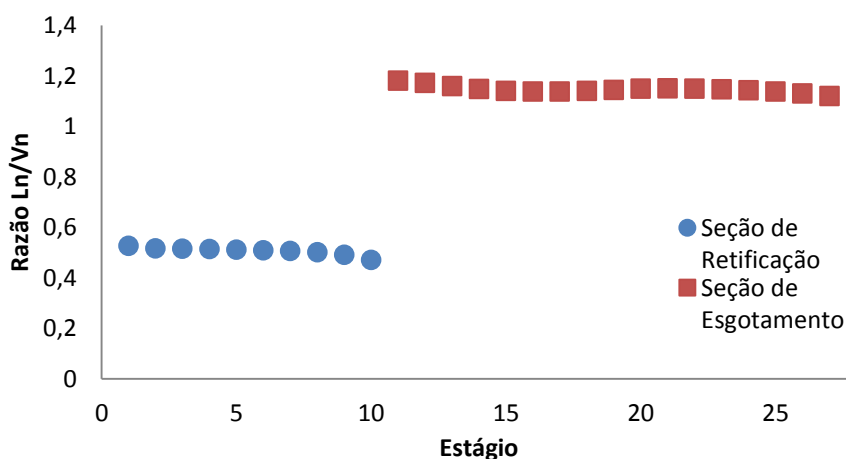


Figura 5.1: Razão L_n/V_n para cada estágio da coluna desbutanizadora.

Outra simplificação proposta por Underwood (1948) é que as volatilidades relativas são constantes para cada componente ao longo da coluna. A Figura 5.2 mostra a variação das volatilidades relativas por componente por estágio, calculadas com relação ao componente chave-pesado e normalizadas por seu valor na alimentação, utilizando as constantes de equilíbrio líquido-vapor por componente por estágio obtidas via simulação. Observa-se, pela variabilidade dos valores normalizados ao longo da coluna, que a aproximação é ruim para componentes como etano, propano, hexanos, heptanos, octanos e nonanos, que não se distribuem. No entanto, pode-se considerar a aproximação razoável para os componentes distribuídos ou no limite de distribuição.

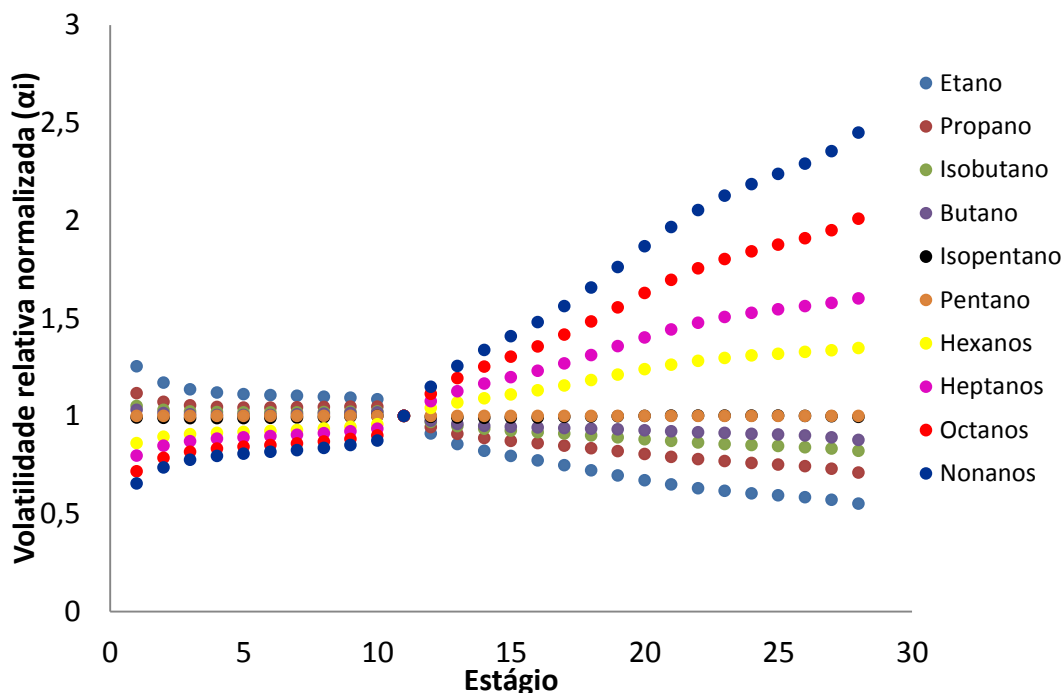


Figura 5.2: Variação da volatilidade relativa normalizada por componente por estágio (volatilidades calculadas com relação ao pentano).

A Tabela 5.2 apresenta a volatilidade relativa média de cada componente, calculadas através da média geométrica das volatilidades relativas de cada estágio. São apresentadas também as denominações de cada componente, a fim de facilitar a identificação dos mesmos.

Tabela 5.2: Denominação e volatilidades relativas dos componentes da alimentação.

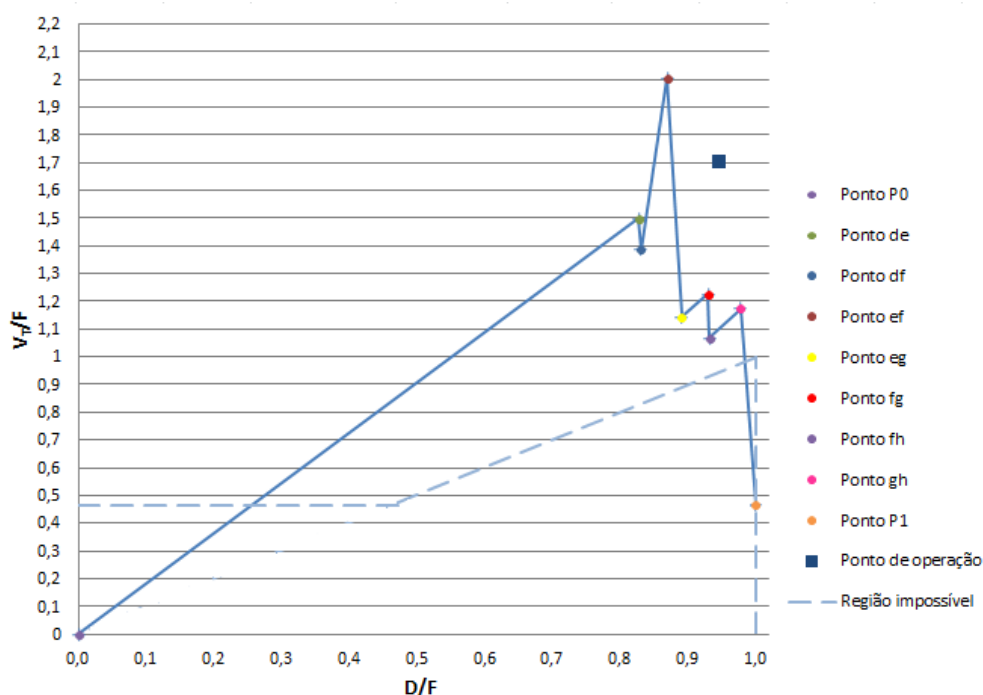
Componente	Denominação	Volatilidade relativa (α_i)
Etano	a	7,038
Propano	b	3,641
Isobutano	c	2,133
Butano	d	1,837
Isopentano	e	1,111
Pentano	f	1,000
Hexanos	g	0,498
Heptano	h	0,280
Octano	i	0,149
Nonano	j	0,082

As raízes de Underwood foram calculadas no Matlab 7.8.0 através da Equação 4.6, para uma a fração de líquido da alimentação (q) é igual a 0,5337 e composição da alimentação conforme a Tabela 4.2. Foram obtidas nove raízes ($N_c - 1$), que constam na Tabela 5.3. Deve-se observar, entretanto, que o intervalo estabelecido pela Equação 4.7 não é respeitado. Isso pode ter ocorrido pelo fato de que as volatilidades relativas não podem ser consideradas constantes para alguns dos componentes.

Tabela 5.3: Raízes de Underwood

Raízes (θ)
2,4798
1,9784
1,1811
1,0406
0,5301
0,2880
0,1494
0,0826
-2,8830

A partir dos valores das raízes de Underwood, é possível resolver o sistema linear da Equação 4.10 para as distribuições de interesse. Neste trabalho, o diagrama de V_{\min} foi construído utilizando os pontos P_{de} , P_{df} , P_{ef} , P_{eg} , P_{fg} , P_{fh} e P_{gh} , conforme a Figura 5.3. Os três primeiros pontos são referentes aos componentes considerados distribuídos na coluna desbutanizadora e, portanto, tratam-se das separações de interesse na unidade. Os demais pontos foram calculados para completar o diagrama, uma vez que o ponto de operação da coluna encontra-se à direita no diagrama dos citados anteriormente e deseja-se obter a energia mínima necessária para a coluna efetuar a separação.

**Figura 5.3:** Diagrama de V_{\min} para a coluna desbutanizadora.

As linhas cheias do diagrama representam as fronteiras para uma dada especificação de recuperação. As linhas tracejadas delimitam a região inviável de operação. O maior pico no diagrama de energia mínima requerida ocorre para a separação de isopentano e pentano. Isso ocorre pois o isopentano é um dos isômeros do pentano e suas volatilidades relativas são próximas, o que dificulta sua separação. Pelas mesmas razões, as vazões mínimas de vapor para a separação completa butano-isopentano e butano-pentano são semelhantes, resultando em pontos próximos no diagrama.

O ponto de operação da coluna desbutanizadora foi determinado a partir da simulação estacionária da mesma, através dos valores de D/F e V_T/F correspondentes. Observa-se que este ponto encontra-se acima da fronteira de V_{\min} , ou seja, o gasto energético é maior do que o mínimo necessário para que esta recuperação seja obtida. Deste modo, energia é perdida. Mantendo-se a razão D/F constante, é possível diminuir em 35,4% da vazão de vapor utilizada, alcançando a vazão de vapor mínima, e mantendo a mesma especificação de recuperações. A Tabela 5.4 apresenta os valores das vazões normalizadas para o ponto de operação do caso base da coluna desbutanizadora e o valor referente à V_{\min} .

Tabela 5.4: Valores de V_T/F e D/F para o ponto de operação do caso base e de energia mínima da coluna desbutanizadora.

Parâmetro	Ponto caso base	Ponto de V_{\min}
V_T/F	1,70	1,10
D/F	0,95	0,95

De acordo com o ponto de operação apresentado no diagrama da Figura 5.3, o índice de eficiência energética para a coluna desbutanizadora proposto na Equação 4.16 da Seção 4.3.4 deste trabalho (η_3), é de 0,646. Este valor indica que a coluna não opera de forma eficiente energeticamente, uma vez que o consumo energético pode ser diminuído sem acarretar em modificações nos produtos obtidos.

Ao comparar-se o índice de eficiência exergética (η_1) baseado em Zavala-Loría e Narváez-García (2012), apresentado na Seção 5.1, com o índice mencionado acima, percebe-se que o segundo é, aproximadamente, 170% maior. Isso ocorre pelo fato de que no método de Halvorsen e Skogestad (2003) são feitas diversas simplificações, tais como que o número de estágios é infinito, enquanto que a eficiência exergética leva em conta as irreversibilidades do sistema.

5.3 Método baseado em simulação

A interpolação numérica dos dados obtidos na análise de sensibilidade resultou em gráficos de curvas de nível distintos: o primeiro que relaciona a recuperação de butano na corrente de fundo com as razões V_T/F e D/F , e o outro que relaciona a recuperação de pentano na corrente de topo com as mesmas variáveis. A Figura 5.4 mostra as curvas de nível para a recuperação de butano no fundo, com destaque para o ponto cuja curva de nível representa recuperação de 0,002964. A barra de cores à direita representa a escala das recuperações de acordo com as cores das curvas de nível. Deve-se que observar que valores negativos não apresentam significado físico e se devem à precisão numérica da simulação e da interpolação.

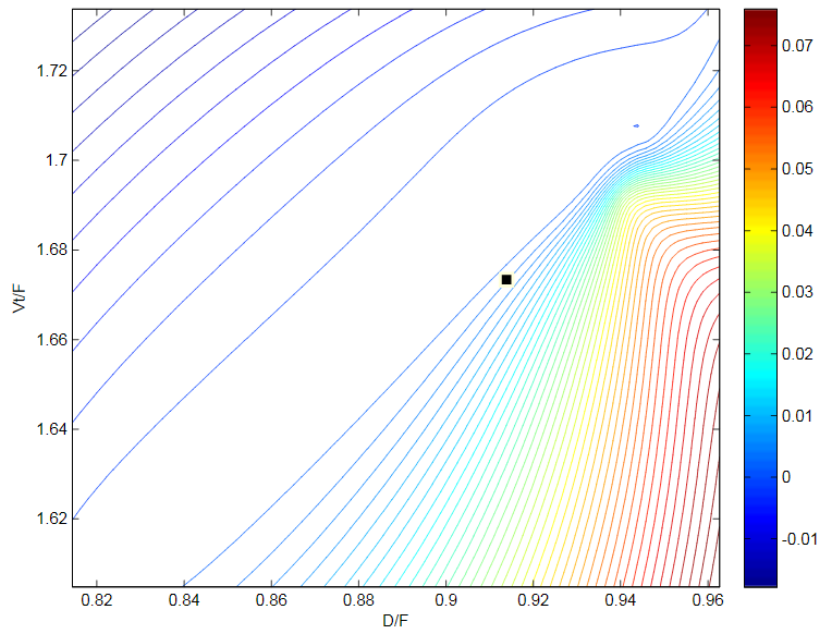


Figura 5.4: Curvas de nível de recuperação de butano na corrente de fundo.

A Figura 5.5 representa a recuperação de pentano na corrente de topo, no qual o ponto destacado refere-se à recuperação de 0,0031648.

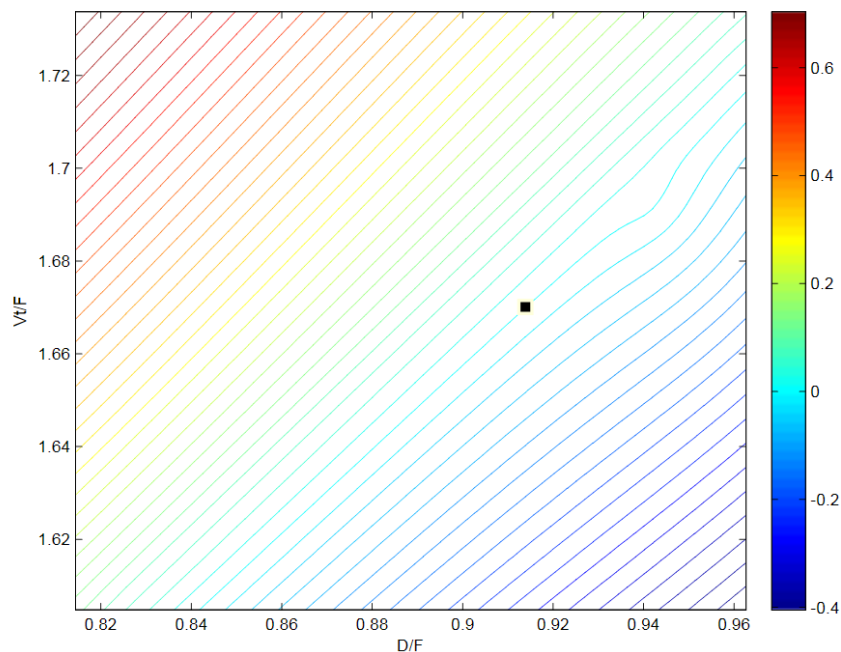


Figura 5.5: Curvas de nível de recuperação de pentano na corrente de topo.

Os pontos em destaque nos gráficos das Figuras 5.4 e 5.5 se referem à intersecção das curvas de nível de recuperação de ambos componentes para o valor de, aproximadamente, 0,003, e representam o menor valor de V_T/F que garante a separação e a obtenção de produto destilado desejadas, conforme valores apresentados na Tabela 5.5. Nesta tabela também são mostrados os valores validados na simulação utilizando a ferramenta *Design Specification*. Apesar das diferenças entre as razões obtidas pela intersecção das curvas de nível e as obtidas através de simulação serem muito pequenas, observa-se que há um grande erro no que diz respeito às recuperações avaliadas. Este

erro se deve ao procedimento de interpolação numérica dos dados e também à precisão numérica da simulação na geração dos mesmos.

Tabela 5.5: Valores obtidos na intersecção das curvas de nível e através de simulação.

Parâmetro	Valor curvas de nível	Valor <i>Design Spec.</i>
V_T/F	1,672	1,67142
D/F	0,914	0,91393
Rec. Butano	0,00296	0,01101
Rec. Pentano	0,00316	0,01234

Comparando-se os valores apresentados na Tabela 5.4 para os pontos de mínima energia com os valores obtidos através de simulação/curvas de nível, observa-se que o valor de $V_{T,min}/F$ é 52% maior para o segundo método. A diferença pode estar associada ao fato de que o método *short-cut* abordado faz uso de muitas simplificações para a construção do diagrama de V_{min} , principalmente a de que o número de estágios de equilíbrio é infinito, resultando em menor vazão de vapor requerida. Outro fator relevante é que a vazão mínima dada através do diagrama de V_{min} (Figura 5.3) representa a separação “*sharp*” entre pentano e heptano, enquanto que o ponto de intersecção entre os gráficos de curva de nível representa a separação “*sharp*” entre butano e pentano. Entretanto, quando se compara a razão D/F, o método das curvas de nível gera valores 3,79% menores em comparação ao *shortcut*. Este resultado é consistente pois, para ambos os métodos, deseja-se obter a mínima energia requerida mantendo-se as vazões de produtos constantes.

5.4 Geração de mapas de eficiência

Para a obtenção do mapa de eficiência exérgica, de acordo com o procedimento descrito na Seção 4.5 deste trabalho, foram simulados 13 pontos de operação distintos. A Figura 5.6 mostra o gráfico de curvas de nível obtido, em que a barra de cores mostra a escala das curvas para cada valor do índice η_1 .

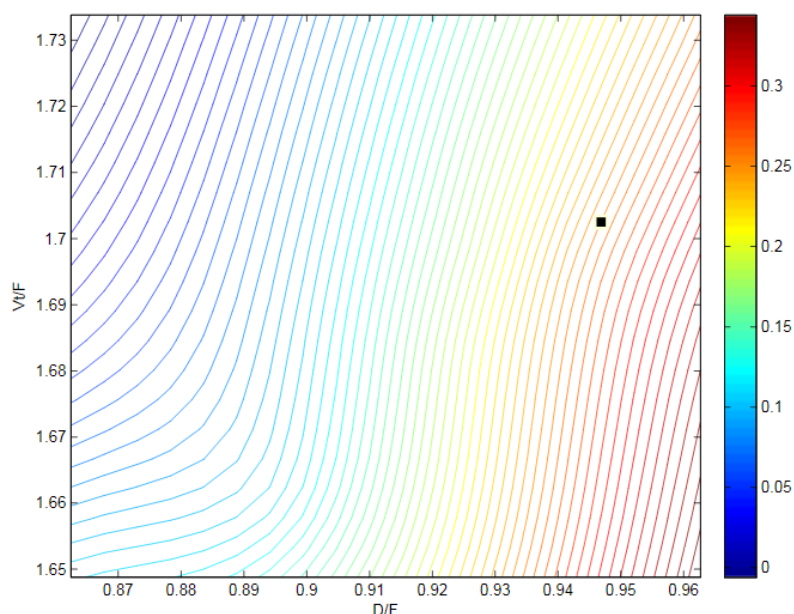


Figura 5.6: Mapa de eficiência exérgica em função das vazões de vapor e de produto de topo normalizadas pela alimentação.

O ponto em destaque na Figura 5.6 foi obtido através de valores aproximados de V_T/F e D/F referentes ao ponto de operação do caso base, representando a eficiência exergética da coluna. Observam-se nos dados da Tabela 5.6 que o erro associado aos valores de D/F e V_T/F do ponto em destaque no mapa com relação aos valores obtidos através da simulação da coluna é inferior a 0,11%, permitindo que os mesmos sejam considerados iguais. Observa-se também que a eficiência exergética obtida é maior do que a eficiência η_1 calculada na Seção 5.1 deste trabalho, apresentando erro de 6,69%. Este erro pode ser considerado pequeno, uma vez que o mapa é obtido através de interpolação.

Tabela 5.6: Valores de V_T/F , D/F , eficiência exergética (η_1), recuperação de butano no topo e recuperação de pentano no fundo para o ponto de operação do caso base.

Parâmetro	Valor curvas de nível	Valor simulação	Erro (%)
D/F	0,947	0,946	0,11
V_T/F	1,703	1,702	0,06
η	0,255	0,239	6,69
Rec. Butano	0,00470	0,00518	10,21
Rec. Pentano	0,00823	0,01030	25,11

Com os valores obtidos para D/F e V_T/F no mapa de eficiências, buscou-se nos gráficos de curva de nível apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5 os respectivos valores de recuperação de butano na corrente de fundo e pentano na corrente de topo. Estes valores também estão apresentados na Tabela 5.6, juntamente com os valores obtidos pela simulação estacionária do caso base. Observa-se que os erros relativos às recuperações não são tão elevados quanto os observados na Tabela 5.5, isso pode estar relacionado ao fato de que para baixos valores de recuperações, as interpolações são bastante imprecisas.

6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram estudadas diferentes abordagens para avaliação da eficiência energética da coluna desbutanizadora de uma UPGN. Foi possível observar que, para o mesmo ponto de operação base, os métodos apresentaram diferenças em seus cálculos de eficiência. Contudo, em todos os casos foi possível observar oportunidades de diminuição do consumo energético da coluna estudada.

A abordagem de determinação da eficiência exergética da coluna é a mais completa e rigorosa dentre as estudadas. Para esta avaliação foi necessária obtenção dos valores de diversos parâmetros do caso base, incluindo entalpia e entropia das correntes, além da composição das mesmas. Na prática, esta metodologia torna-se de difícil aplicação, uma vez que nem sempre se tem todos os dados disponíveis na planta industrial. A coluna desbutanizadora apresentou índice de eficiência exergética η_1 de 23,94%, o que significa que, para este ponto de operação, muito trabalho na forma de exergia é perdido, caracterizando a irreversibilidade do sistema. A eficiência obtida através do índice η_2 proposto neste trabalho, demonstrou-se uma ferramenta de avaliação útil, uma vez que as informações referentes às composições das correntes não são necessárias para sua obtenção.

O diagrama de V_{\min} é uma ferramenta prática que permite a visualização da mínima energia requerida para que seja atingida dada especificação de produtos, pois além dessa estimativa ser feita graficamente, o diagrama é produzido utilizando apenas dados da alimentação, que são de fácil obtenção. Entretanto, o método faz uso de simplificações que o tornam menos confiável. No caso estudado a simplificação de que as volatilidades relativas são constantes para todos os componentes ao longo da coluna não é consistente pois, como foi observado, isso não ocorre para seis dos dez componentes presentes na alimentação da coluna. Por conta disso, as raízes de Underwood obtidas não respeitaram os intervalos de volatilidades relativas conforme propõe o método, o que pode ter influenciado na construção do diagrama e, conseqüentemente, no valor de energia mínima requerida para a separação. O índice de eficiência η_3 mostrou-se uma boa alternativa para estimar a eficiência energética da coluna, uma vez que as vazões de vapor na corrente de topo estão diretamente relacionadas ao consumo energético do condensador. Para a coluna desbutanizadora, o índice η_3 foi de 0,646 (64,6%), o que demonstra que, para o caso base, a vazão de vapor do topo poderia ser reduzido obtendo a mesma especificação de produto destilado. Mais estudos seriam necessários para verificar qual a redução possível no caso da coluna ter número finito de estágios.

Os gráficos de curva de nível de recuperações demonstram a obtenção de mapas da vazão de vapor mínima requerida para dada recuperação de produto e vazão de destilado, utilizando simulação em *software* apropriado e tratamento de dados via métodos numéricos. Para o caso em estudo, os gráficos obtidos não produziram resultados confiáveis, uma vez que foi obtida grande diferença entre os valores lidos para as recuperações limítrofes da distribuição/não-distribuição dos componentes chave e os valores das mesmas obtidas através da ferramenta *Design Specification* do simulador. Este erro está associado às interpolações numéricas utilizadas para a obtenção das relações diretas entre os dados, que resultaram em muitas curvas de nível sem significado físico, e também à precisão da simulação. Contudo, o método é interessante uma vez que permite relacionar variáveis similares as utilizadas na obtenção do diagrama de V_{\min} sem, no entanto, fazer uso de simplificações como número infinito de estágios e volatilidades relativas constantes ao longo da coluna.

O mapa de eficiência exergética demonstrou-se uma abordagem confiável, uma vez que para as especificações de V_T/F e D/F do caso base da coluna desbutanizadora obteve-se eficiência 6,69% maior do que a calculada diretamente. Quando este mapa é associado aos gráficos de curva de nível de recuperação, é possível obter uma relação entre a eficiência exergética da coluna para dada recuperação de produtos, permitindo uma ampla avaliação da operação.

Em trabalhos futuros seria interessante desenvolver outras formas de relacionar os dados obtidos através da análise de sensibilidade, de maneira a produzir gráficos de curvas de nível de recuperações mais confiáveis do que os obtidos através de interpolações. Outra proposta seria produzir um novo diagrama de V_{min} , considerando apenas os componentes da alimentação que possam ter suas volatilidades relativas consideradas constantes ao longo da coluna, a fim de verificar o impacto dessa consideração no diagrama obtido. Seria interessante também verificar a resposta dos métodos utilizados frente a alterações na alimentação da coluna e nas cargas térmicas do refeedor e do condensador.

7 REFERÊNCIAS

Alhajji, M.; Demirel, Y. Energy intensity and environmental impact metrics of the back-end separation of ethylene plant by thermodynamic analysis. **Int. J. Energy Environ. Eng.**, 7, 45-59, 2016.

Demirel, Y. Thermodynamic analysis of separation systems. **Sep. Sci. Technol.**, 39, 3897–3942, 2004.

Edgar, T.F.; Himmelblau, D.M. The Nature and Organization of Optimization Problems. In: _____. **Optimization of Chemical Processes**. McGraw-Hill, 1988. Cap. 1, p.3-26.

Halvorsen, I.; Skogestad, S. Minimum energy consumption in multicomponent distillation. 1. V_{\min} diagram for a two-product column. **Ind. Eng. Chem.**, 42, 596-604, 2003.

Izyan, Z.; Shuhaimi, M. Exergy analysis for fuel reduction strategies in crude distillation unit. **Energy.**, 66, 891-89, 2014.

Javaloyes-Antón, J.; Ruiz-Femenia, R.; Caballero, J.A. Rigorous Design of Complex Distillation Columns Using Process Simulations and Particle Swarm Optimization Algorithm. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 52, 15621-15634, 2013.

Koehler, Juergen. A review on minimum energy calculations for ideal and nonideal distillations. **Ind. Eng. Chem.**, 34, 1003-1020, 1995.

Kraemer, K.; Harwardt, A.; Skiborowski, M.; Mitra, S.; Marquardt, W. Shortcut-based design of multicomponent heteroazeotropic distillation. **Chem. Eng. Research and Design.**, 89, 1168-1189, 2011.

Linnhoff, B; Flower, J. R. Synthesis of heat Exchanger Networks - Part I e II. **ICHEME.**, 24(4), 633-654, 1983.

Lucia, A.; Amale, A. Energy Efficient Hybrid Separation Processes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45, 8319-8328, 2006.

Lucia, A.; Amale, A.; Taylor, R. Distillation pinch points and more. **Computers and Chemical Engineering**, 32, 1342-1364, 2008.

Moussa, L. S. **Análise termodinâmica de colunas de destilação visando à otimização energética**. 2001. Dissertação (mestrado). Universidade de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Campinas, 2001.

Muller, G. **Energia requerida para a separação como ferramenta de otimização operacional e controle de colunas de destilação**. 2012. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Porto Alegre, 2012.

Nguyen, T.; Voldsund, M.; Elmegaard, B.; Ertesvag, I.; Kjelstrup, S. On the definition of exergy efficiencies for petroleum systems: Application to offshore oil and gas processing. **Energy.**, 73, 264-281, 2014.

- Paim, A. **COBET: Abordagem termodinâmica para a otimização e o controle de processos**. 2013. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Porto Alegre, 2013.
- Pinto, F.S.; Zemp, R.; Jobson, M.; Smith, R. Thermodynamic optimization of distillation columns. **Chem. Eng. Sci.**, 66, 2920–2934, 2011.
- Ramanathan, S.P.; Mukherjee, S.; Dahule, R.K.; Ghosh, S.; Rahman, I.; Tambe, S.S. Ravetkar, D.D; Kulkarni, B.D. Optimization of continuous distillation columns using stochastic optimization approaches. **ICHEME.**, 79, Part A, 2001.
- Shin, J.; Yoon, S.; Kim, J. Application of exergy analysis for improving energy efficiency of natural gas liquids recovery processes. **Applied Thermal Engineering.**, 75, 967-977, 2015.
- Suleiman, B.; Olawale, A.S.; Waziri, S.M. Exergetic and Economic Assessment of Distillation Hybrid Configurations for Bioethanol Refining. **International Journal of Thermodynamics.**, v.17, 221-231, 2014.
- Underwood, A. J. V. Fractional Distillation of Multicomponent Mixtures. **Chem. Eng. Prog.**, 44, 6, 03-614, 1948.
- Vatani, A.; Mehrpooya, M.; Palizdar, A. Energy and exergy analyses of five conventional liquefied natural gas processes. **Int. J. Energy Research.**, 38, 1843-1863, 2014.
- White, D.C. Optimize energy use in distillation. **Chem. Eng. Prog.**, 108, 35–41, 2012.
- Yoo, H.; Binns, M.; Jang, M.; Cho, H.; Kim, J. A design procedure for heat-integrated distillation column sequencing of natural gas liquid fractionation processes. **Korean J. Chem. Eng.**, 33(2), 405-415, 2016.
- Zavala-Loría, J.C.; Narváez-García, A. Batch Distillation: Thermodynamic Efficiency, Distillation – Advances from Modeling to Applications. **InTech**, 91-106, 2012.