

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



Análise Energética de uma Coluna Fracionadora de Eteno

Autor: Luis Augusto Giacon Deitos

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Farenzena

Porto Alegre, novembro de 20

Sι	umário	ii				
Ag	iii					
Re	esumo	iv				
Lis	sta de F	v				
Lis	sta de T	vi				
Lis	sta de S	vii				
1	Introd	1				
2	Revisã	3				
	2.1 Destilação		3			
	2.1.1 2.1.2 2.1.3 2.2	1 Equilíbrio líquido vapor 2 Colunas de destilação 3 Razão de refluxo Performance de Colunas de Destilação	3 5 7 8			
	2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4	 Diagrama V_{min} Zonas Pinch Curvas de Operação Exergia 	8 11 12 14			
3	Metodologia e Estudo de Caso		17			
	3.1	Estudo de Caso	17			
	3.2	Simulação em Aspen Plus	19			
	3.3	Curvas de operação	20			
	3.4	Análise exergética	20			
4	Result	22				
	4.1	Simulação do sistema	22			
	4.2 Análise exergética		24			
	4.3	Curvas de operação	27			
5	Conclu	31				
Re	Referências					

Sumário

Agradecimentos

Aos meus pais, Edilson e Marilu, e minha irmã, Izabbela, por terem me apoiado em todas as minhas escolhas, por estarem presentes ao longo de minha graduação, apesar da distância física, e por terem fornecido todas as condições necessárias para a minha formação pessoal e profissional.

À minha namorada, Bruna, por ter se mostrado presente em todas as situações que precisei, por ter me apoiado nas minhas escolhas, e pelo carinho e companheirismo.

À equipe de Olefinas I da Braskem, por terem me proporcionado uma experiência incrível de estágio na Engenharia de Produção, e por todo o aprendizado que tive ao longo do período em que trabalhamos juntos.

Ao meu orientador, professor Marcelo, por ter sempre se mostrado acessível e disponível para me auxiliar, por compartilhar seus conhecimentos e por sua excelente atuação junto ao corpo docente da UFRGS.

Aos meus amigos de UFGRS, pelo companheirismo e amizade verdadeira, e por todos momentos que compartilhamos juntos ao longo da graduação.

Resumo

Ao longo dos últimos anos, a indústria petroquímica vem observando sucessivas reduções no preço de um de seus principais produtos, o eteno. Tal cenário acaba pressionando as margens de lucratividade das empresas produtoras, tornando necessário empregar esforços para reduzir os custos de produção, com o intuito de minimizar o impacto financeiro causado pela redução das margens de lucratividade. Dentro desse cenário, e considerando o elevado consumo de energia na produção de petroquímicos de primeira geração, a aplicação de ferramentas de melhoria operacional pode exercer um impacto positivo no aumento de eficiência dos processos produtivos. A destilação, principal processo industrial de separação de misturas, é largamente utilizada dentro da cadeia produtiva do eteno, e foi a operação unitária escolhida para que fossem aplicadas as técnicas apresentadas no decorrer desse trabalho, devido ao seu elevado consumo energético. Nesse estudo, foram aplicadas metodologias de análise termodinâmica e energética em uma coluna fracionadora de uma mistura contendo eteno, etano e, em menores quantidades, propeno, metano e hidrogênio. As análises envolveram a simulação do sistema no software Aspen Plus V10, e posteriormente foram elaborados perfis de exergia para diferentes condições de operação. Uma peculiaridade do sistema em questão é a presença de um pumparound, que utiliza uma corrente oriunda do processo para referver uma porção intermediária da coluna de destilação. Os efeitos desse refervedor na coluna foram um dos principais interesses do estudo em questão, visto que o fornecimento de energia nesse trocador em detrimento do refervedor de fundo pode resultar em uma menor perda de exergia na coluna e em redução do consumo energético global da unidade, por meio da integração energética entre diferentes correntes do processo. Além disso, foram elaboradas curvas de performance para a coluna de destilação, com o objetivo de auxiliar na determinação das condições de operação ótimas para diferentes cenários operacionais. As curvas foram obtidas através de análises de sensibilidade realizadas através do software Aspen Plus V10, para diferentes valores de vazão de alimentação, pressão de operação e razão de recuperação. Através da aplicação das metodologias acima descritas, foi possível identificar oportunidades de aumento da eficiência termodinâmica da coluna em aproximadamente 10% através do uso do pumparound em detrimento do refervedor de fundo. Já as curvas de operação revelaram um potencial de redução no consumo de energia da coluna, por meio de uma redução na vazão de refluxo em mais de 30%, quando utilizado como base de comparação os valores observados na operação do equipamento.

Lista de Figuras

Figura 1: Rendimento em petroquímicos básicos para diferentes matérias-primas. (Extraído de braskem.com.br/ri)1
Figura 2: Representação esquemática de uma coluna de destilação. (Extraído de THOMAS 1999)
Figura 3: Fluxo de líquido e gás em um prato com borbulhadores. (Extraído de FOUST, 1980)6
Figura 4: Prato de destilação valvulado. (Extraído de FOUST, 1980)
Figura 5: Relação entre custos de operação e razão de refluxo. (Extraído de GORAK; SORENSES, 2014)
Figura 6: Diagrama de Vmin para uma mistura de três componentes. (Extraído de HALVORSEN; SKOGESTAD, 2003)
Figura 7: Diagrama Vmin para diferentes arranjos de colunas de destilação. (Extraído de ENGELIEN; SKOGESTAD, 2005)11
Figura 8: Zonas <i>pinch</i> para uma mistura contendo benzeno, clorofórmio e acetona. (Extraído de KOEHLER <i>et al,</i> 1995)11
Figura 9: Curvas de operação para uma coluna fracionadora de benzeno. (Extraído de (TURTON <i>et al.,</i> 2009)13
Figura 10: Curva IRS para perda exergética. (Extraído de BANDYOPADHYAY, 2002)16
Figura 11: Representação da coluna fracionadora de eteno
Figura 12: Perfil de composição obtido na simulação com dados de projeto
Figura 13: Perfil de temperatura obtido na simulação com dados de projeto22
Figura 14: Perfil de composição obtido na simulação com dados de operação23
Figura 15: Perfil de temperatura obtido na simulação com dados de operação23
Figura 16: Relação entre a energia total requerida e a vazão de refervimento pelo <i>pumparound</i> 25
Figura 17: Perfil de perda exergética em função da vazão de refervimento pelo <i>pumparound</i> 25
Figura 18: Perfil reduzido de perda exergética em função da vazão de refervimento pelo pumparound26
Figura 19: Relação entre a perda exergética total e a vazão de refervimento pelo <i>pumparound</i> 26
Figura 20: Curvas de operação para diferentes razões de recuperação27
Figura 21: Carga térmica requerida para diferentes razões de recuperação28
Figura 22: Potencial de redução na vazão de refluxo para diferentes vazões de alimentação
Figura 23: Curvas de operação para diferentes pressões de topo
Figura 24: Relação entre a carga térmica requerida e a pressão de operação

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resultados obtidos na simulação com dados de projeto	22
Tabela 2: Resultados obtidos na simulação com dados de operação	23

Lista de Símbolos

- F: Número de graus de liberdade
- C: Número de componentes de uma mistura
- P: Número de fases em uma mistura
- μ_a : Potencial químico do componente a
- R: Constante universal dos gases
- T: Temperatura
- P: Pressão total
- Pa: Pressão parcial do componente a
- x_a: Fração molar do componente a na fase líquida
- ya: Fração molar do componente a na fase gasosa
- K: Constante de equilíbrio
- *f*_a^G: Fugacidade do componente a na fase gasosa
- *f*_a^L: Fugacidade do componente a na fase líquida
- φ: Coeficiente de fugacidade
- R_{min}: Razão mínima de refluxo
- N_{min}: Número mínimo de estágios para uma coluna de destilação
- Ropt: Razão ótima de refluxo
- V_{min}: Vazão mínima de vapor
- α: Volatilidade relativa
- φ: Raiz de Underwood para a seção de topo
- Ψ: Raiz de Underwood para a seção de fundo
- θ: Raiz comum de Underwood
- w_{i,T:} Vazão molar do componente i na seção de topo
- w_{i,B:} Vazão molar do componente i na seção de fundo
- N_c: Número de componentes
- V_T: Vazão de vapor na seção de topo

- V_B: Vazão de vapor na seção de fundo
- V: Vazão mássica de vapor
- h^v: Entalpia da fase vapor
- h^L: Entalpia da fase líquida
- L: Vazão mássica de produto de fundo
- D: Vazão mássica de destilado
- Q_c: Calor de condensação
- P_D: Pressão definida
- E: Exergia disponível em uma corrente
- E_{K:} Exergia cinética
- E_P: Exergia potencial
- E_{PH}: Exergia física
- E_{CH}: Exergia química
- T₀: Temperatura ambiente
- s₁: Entropia do sistema
- s₀: Entropia do ambiente
- g: Aceleração da gravidade
- z1: altura do sistema em relação à um referencial inercial
- z₀: altura de um referencial inercial
- v1: velocidade do sistema
- v₀: velocidade de um referencial inercial
- $\Delta g_{1,0}$: Variação da energia livre de Gibbs em relação ao ambiente
- c1: Concentração do componente 1 no sistema
- c_{1,0}: Concentração do compoente 1 no ambiente
- Γ: Razão de recuperação

- ΔT_{ml}: Diferença de temperatura média logarítmica
- A: Vazão mássica de alimentação
- $x_{e,A}$: Concentração mássica de eteno na corrente de alimentação
- D: Vazão mássica de destilado
- $x_{e,D}$: Concentração mássica de eteno na corrente de destilado
- L: Vazão mássica de produto de fundo
- $x_{e,L}$: Concentração mássica de eteno na corrente de fundo

1 Introdução

O processo de separação de compostos químicos através da destilação é amplamente utilizado industrialmente, sendo responsável pela separação de diversos produtos fundamentais dentro da sociedade atual, como combustíveis, asfalto e compostos orgânicos utilizados na produção de polímeros. As colunas de destilação são utilizadas para aproximadamente 90% de todo o fracionamento de líquidos e consomem cerca de 3% de energia a nível global (HOEVEN, 2011).

Um dos principais produtos das indústrias petroquímicas é o eteno, utilizado na produção de resinas termoplásticas, como o polietileno. A produção de eteno em nível global se dá, essencialmente, através do processo de craqueamento térmico da nafta petroquímica, que converte moléculas de cadeia longa e saturada em moléculas menores insaturadas, ou do craqueamento do gás etano, resultando em moléculas como eteno, metano e hidrogênio.

Com o advento do *shale gas*, que possibilitou um aumento na oferta de etano no mercado, novas plantas produtoras de eteno foram instaladas, utilizando como matériaprima gás etano em detrimento de nafta petroquímica. O etano, por ser um componente de menor massa molecular, possui um rendimento em eteno muito superior do que o obtido em plantas que utilizam como matéria-prima a nafta. O rendimento obtido em produtos petroquímicos para diferentes matérias-primas considerando a produção de uma unidade de eteno como referência pode ser visto na Figura 1.





Somente nos Estados Unidos, entre 2017 e 2018, a capacidade de produção instalada de eteno aumentou em 8,18 milhões de toneladas por ano, com previsão de aumento de mais 8,3 milhões de toneladas. Na Ásia, a previsão de aumento é de 2,9 milhões de toneladas por ano, entre 2019 e 2020. Esse efeito de aumento na capacidade instalada, somado à redução nos preços do etano, acarretou em uma queda nos preços de eteno a nível global (GLOBAL PETROCHEMICAL TRENDS H1 2020, 2020).

A redução nos preços globais do eteno resultou em menores margens para as empresas produtoras, em decorrência dos efeitos anteriormente citados. Nesse contexto, reduzir os custos de produção para minimizar os impactos nas margens de lucratividade se tornou uma das prioridades para o setor. Devido ao alto consumo energético do processo de destilação, essa operação unitária acaba sendo intensivamente estudada com o objetivo de reduzir os custos envolvidos na sua operação.

Dessa forma, esse trabalho tem como objetivo analisar energeticamente e termodinamicamente o processo de separação por destilação de uma mistura etenoetano, presente em uma planta petroquímica de primeira geração que utiliza nafta como matéria-prima e que possui elevado consumo de energia e consequentemente custos operacionais elevados, com o intuito de aumentar sua eficiência energética e termodinâmica através de alterações nas variáveis de operação do equipamento, sem que haja a implementação de modificações físicas em planta. Para isso, o simulador comercial *Aspen Plus V10* foi utilizado para realizar simulações em estado estacionário da coluna de destilação. Com o uso do *software* foram obtidas curvas de operação para diferentes condições de planta, e realizadas análises do sistema de refervimento da coluna, bem com seu impacto na eficiência energética e termodinâmica do equipamento.

Visando atingir o objetivo geral desse trabalho, alguns objetivos específicos, abaixo listados, precisam ser atingidos:

- 1. Obtenção de um modelo em *Aspen Plus* que reproduza com uma boa precisão o processo de destilação utilizado como estudo de caso;
- 2. Entendimento quantitativo da influência do refervimento através do *pumparound* no consumo de energia total e na perda de exergia da coluna;
- 3. Elaboração de curvas de operação para diferentes condições de operação;
- 4. Quantificação da redução do consumo de energia e das perdas de exergia com as ferramentas desenvolvidas.

O presente trabalho está dividido da seguinte forma: no capítulo 2, foi feita uma revisão dos conceitos mais importantes envolvendo o processo de destilação e de algumas metodologias existentes para avaliar energeticamente e termodinamicamente a eficiência desses equipamentos. No capítulo 3, foi apresentada a metodologia e os módulos utilizados no simulador para a obtenção dos resultados, bem como uma breve descrição da unidade petroquímica na qual o trabalho foi desenvolvido. No capítulo 4, é feita uma discussão com base nos resultados obtidos através das simulações e uma comparação com os valores observados na operação da coluna.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Destilação

A destilação consiste em uma operação unitária de separação de misturas em dois ou mais compostos que possuem pontos de ebulição distintos. Quando uma mistura de dois ou mais componentes voláteis é aquecida, o vapor resultante do processo estará mais concentrado nos compostos mais voláteis do que o líquido da qual o vapor foi obtido. De forma análoga, se o vapor é condensado, os componentes menos voláteis tendem a condensar em maior proporção do que os mais voláteis (KISTER, 1992).

Ao longo do tempo, a destilação se mostrou um processo versátil e largamente estudado, apresentando um papel fundamental em diversos processos químicos. Essa situação é improvável de ser alterada mesmo no longo prazo, porque outras operações unitárias geralmente não são tecnicamente viáveis ou competitivas comercialmente (KOEHLER et al, 1995).

Essa operação unitária consiste no principal método de separação de misturas líquidas, e tamanha popularidade pode ser explicada por fenômenos cinéticos e termodinâmicos. Do ponto de vista cinético, a transferência de massa na destilação é limitada somente pelas resistências em cada lado da interface líquido-vapor. Em praticamente todos os outros processos de separação, há a presença de compostos inertes ou de estruturas sólidas presentes, o que aumenta a resistência à transferência de massa (KISTER, 1992).

Do ponto de vista termodinâmico, a eficiência típica de um processo de destilação é de aproximadamente 10%, podendo ser aumentado com o uso de *pumparounds* ou colunas diabáticas. Embora tal valor possa parecer baixo, outros processos de separação dificilmente apresentam valores superiores. A destilação é, geralmente, o melhor método para separar componentes de uma mistura líquida, exceto quando:

- I. A diferença de volatilidade entre os componentes é muito pequena;
- II. A mistura é termodinamicamente instável, mesmo sob condições de vácuo;
- III. A mistura é muito corrosiva ou causa incrustações;
- IV. Uma pequena quantidade do componente de maior ponto de ebulição precisa ser recuperada da alimentação (KISTER, 1992).

2.1.1 Equilíbrio líquido vapor

O conceito de equilíbrio entre fases é a essência do processo de destilação. Assume-se que, em cada estágio de uma coluna de destilação, é atingido o estágio de equilíbrio entre a fase vapor ascendente e a fase líquida descendente. Essa premissa não é válida em colunas reais, sendo necessário incluir parâmetros de eficiência, como a eficiência de Murphree (FOUST, 1980).

De acordo com a Regra das Fases de Gibbs, em um sistema contendo C componentes e P fases, o número de graus de liberdade (F) é dado por:

$$F = C - P + 2 \tag{1}$$

Quando se aplica a regra de Gibbs para um sistema binário contendo duas fases, obtémse F = 2. Ou seja, pode-se escolher arbitrariamente duas variáveis que o sistema como um todo será definido. Por exemplo, ao fixar a pressão e temperatura, a composição será determinada (FOUST, 1980).

Se a pressão e o número de componentes na fase líquida ou frações molares (x) são usados como graus de liberdade, então a fração molar (y) na fase vapor e a temperatura (T) são definidas, considerando-se que duas fases estão presentes (FOUST, 1980).

Gibbs mostrou que, a definição do estado de equilíbrio em um sistema é baseada na igualdade de potenciais químicos entre as fases. O potencial químico exprime, qualitativamente, a tendência de um componente abandonar a fase, ou o estado químico, em que está. Assim obtém-se, para o equilíbrio entre fases de um único componente (FOUST, 1980):

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1'' \tag{2}$$

Pode-se expressar o potencial químico em termos de fugacidade, definida pela equação:

$$\mu_a = R.T.\ln f_a + \theta_a \tag{3}$$

sendo θ função da temperatura. Dessa forma, tem-se:

$$f_a^G = f_a^L \tag{4}$$

sendo f_a^G a fugacidade do componente a na fase gasosa, e f_a^L a fugacidade do componente a na fase líquida (FOUST, 1980).

No caso em que a pressão assume valores muito baixos, pode-se considerar comportamento ideal e aproximar a fugacidade pela pressão parcial. Nos demais casos, é inserido o coeficiente de fugacidade φ , definido como a razão entre a fugacidade do componente i e a pressão total do sistema. Dessa forma, é possível expressar a fugacidade do componente a na fase gasosa como uma função da pressão parcial e do coeficiente de fugacidade (FOUST, 1980):

$$f_a^G = \phi. P. x_a \tag{5}$$

sendo P a pressão do sistema e x_a a fração molar do componente a.

Para a fase líquida, na pressão Pa de equilíbrio, a fugacidade será igual à fugacidade da fase vapor. Considerando que a fração molar relaciona a fugacidade de um componente puro com a fugacidade do componente numa mistura ideal, e definindo o coeficiente de atividade γa, obtém-se a equação que define a fugacidade na fase líquida (FOUST, 1980):

$$f_a^L = P_a \cdot x_a \cdot \gamma_a \tag{6}$$

Combinando as equações da fugacidade na fase líquida e na fase gasosa, o resultado obtido é a equação que define o equilíbrio entre fases (FOUST, 1980):

$$\phi. P. y_a = P_a. x_a. \gamma_a \tag{7}$$

Considerando o comportamento do gás como ideal, $\phi = 1$, e a fase líquida sendo uma solução ideal, $\gamma a = 1$, obtém-se a Lei de Rault:

$$P. y_a = P_a. x_a \tag{8}$$

A Lei de Raoult mostra que o vapor proveniente de uma mistura líquida será mais rico no componente que tenha a pressão de vapor mais elevada na temperatura de vaporização, embora também seja proporcional à fração molar de cada componente na mistura líquida. Essa relação só fornece bons resultados quando o sistema é constituído por um gás ideal em equilíbrio com uma solução ideal (FOUST, 1980).

Normalmente, utiliza-se a constante de equilíbrio, K, para definir a relação entre as fases, que mensura a tendência do componente i de vaporizar, e é uma função da temperatura, pressão e composição da mistura:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{9}$$

Se o valor de K for elevado, o componente tende a se concentrar na fase vapor; se for baixo, tende a se concentrar na fase líquida. Se o valor for igual à unidade, o componente se distribui igualmente entre as fases líquida e vapor (FOUST, 1980).

2.1.2 Colunas de destilação

O processo de destilação, quando realizado em escala industrial é, em grande parte, realizado em colunas de destilação. Tais equipamentos são constituídos por unidades responsáveis por possibilitar a transferência de calor e massa entre as fases, como:

- I. Um casco vertical através da qual os componentes são carregados;
- II. Estruturas internas, como pratos ou recheios, destinadas a promover o contato entre as fases;
- III. Um refervedor, que fornece a carga térmica necessária para vaporizar o fundo da coluna;
- IV. Um condensador, que condensa o vapor proveniente da seção de topo da coluna;
- V. Um vaso de refluxo, que armazena o vapor condensado no topo da coluna.

Uma representação esquemática de uma coluna de destilação contendo os itens acima descritos é feita na Figura 2.

Internamente, uma coluna de destilação e composta de pratos ou recheios, estruturas responsáveis por promover o contato entre o líquido e o vapor. Nas colunas com pratos, o líquido percorre a seção longitudinal do prato, enquanto o vapor, que ascende transversalmente na coluna, é borbulhado na fase líquida, promovendo transferência de calor e massa. Na sequência, o líquido flui por uma estrutura denominada *downcomer*, responsável por levar o líquido até o prato abaixo. Os pratos de uma coluna de destilação apresentam um ou mais *downcomers*, dependendo da quantidade de líquido que precisa ser escoado. Pratos com múltiplos passes podem possuir diferentes geometrias, de acordo com a posição dos *downcomers*, o que definirá o padrão de escoamento do líquido na área

de contato do prato (SPEIGHT, 2011). A Figura 3 ilustra os fluxos internos de líquido e vapor em uma coluna de destilação.



Figura 2: Representação esquemática de uma coluna de destilação. (Extraído de THOMAS, 1999)



Figura 3: Fluxo de líquido e gás em um prato com borbulhadores. (Extraído de FOUST, 1980)

Os pratos de uma coluna de destilação podem ser classificados, de acordo com sua superfície de contato, em pratos perfurados, valvulados ou com borbulhadores. Os pratos com borbulhadores foram, durante vários anos, os mais utilizados em colunas de destilação. A função dessa estrutura é dispersar a fase gasosa em bolhas finas no interior

do líquido, além de impedir que o líquido escoe pelas passagens do gás quando este fluir com baixas velocidades. Entretanto, seu custo mais elevado fez com que os pratos perfurados ganhassem popularidade, por sua simplicidade construtiva e baixo custo. Nesse tipo de prato, o escoamento do gás em baixas velocidades pode acarretar em perda de eficiência de separação, visto que líquido passa a escoar não somente pelo *downcomer*, mas também pelos orifícios. Dessa forma, acabam sendo menos suscetíveis a variações de carga na coluna (FOUST, 1980).

Uma modificação mais moderna nos pratos perfurados é a bandeja valvulada. As perfurações do prato perfurado tradicional são cobertas por estruturas móveis, que se movimentam de acordo com o fluxo de gás, possibilitando um intervalo de velocidades de escoamento mais amplo que nos pratos perfurados. O custo dessas bandejas é intermediário entre os pratos perfurados e os com borbulhadores, e possuem alta eficiência num amplo intervalo de velocidades (FOUST, 1980). Uma representação desse tipo de prato é apresentada na Figura 4.



Figura 4: Prato de destilação valvulado. (Extraído de FOUST, 1980)

A eficiência de um prato é influenciada pela composição da mistura a ser fracionada. Para sistemas multicomponentes, a eficiência pode ser diferente para cada um dos componentes presentes na mistura. A vazão de vapor também é um fator que influencia a eficiência do prato. Geralmente, um aumento na vazão de vapor acarreta em um aumento na taxa de transferência de massa, ao mesmo tempo que diminui o tempo de contato entre as fases. Esses efeitos antagônicos resultam em uma eficiência de separação aproximadamente constante para um prato em função da vazão de vapor, quando mantida dentro de sua faixa normal de operação. Entretanto, à medida que a vazão de vapor se aproxima de seu limite inferior, pode ocorrer perda do nível de líquido do prato, acarretando em perda de eficiência (SPEIGHT, 2011).

2.1.3 Razão de refluxo

A razão de refluxo é definida como a razão entre a vazão que retorna à coluna como refluxo, e vazão retirada como destilado. Uma redução na razão de refluxo diminui as cargas térmicas de refervimento e condensação requeridas para atingir uma dada separação (GORAK; SORENSES, 2014).

A razão de refluxo mínima, R_{min} , é definida como aquela que resultará em um infinito número de estágios para uma determinada separação, e não é utilizada como um ponto de operação, sendo que a maior parte das colunas existentes operam entre 1.1 e 1.5 vezes R_{min} . Em contrapartida, define-se também o refluxo total $R = \infty$, como sendo aquele que todo o produto de topo é retornado para a coluna como refluxo. Nesse caso, obtemos o número mínimo de estágios, N_{min} , para uma dada separação. Novamente, não é utilizado como referência para a operação de uma coluna (GORAK; SORENSES, 2014).

Em um valor intermediário entre R_{min} e $R = \infty$ encontra-se a razão de refluxo ótima, R_{opt} , definida como a razão de refluxo que minimiza os custos totais para uma coluna real. A razão de refluxo possui uma forte correlação com o consumo de energia da coluna, visto que um aumento nessa gera, por consequência, maiores vazões de refervimento em detrimento da maior vazão de líquido presente, como pode ser visto na Figura 5 (GORAK; SORENSES, 2014).



Figura 5: Relação entre custos de operação e razão de refluxo. (Extraído de GORAK; SORENSES, 2014)

2.2 Performance de Colunas de Destilação

2.2.1 Diagrama V_{min}

Uma ferramenta para analisar o consumo de energia em colunas de destilação é o diagrama V_{min}, que fornece uma visualização da relação entre o consumo mínimo de energia, representado pelo fluxo interno de vapor na coluna e a distribuição dos componentes da corrente de alimentação entre o topo e o fundo da coluna. Por possuir apenas dois graus de liberdade, é possível visualizar diversos cenários operacionais em duas dimensões, independentemente do número de componentes na corrente de alimentação. O diagrama V_{min} representado na Figura 6 apresenta a vazão mínima de vapor requerida (V) diferentes condições de distribuição dos componentes A, B e C presentes em uma mistura ternária, em função da vazão de destilado (D) (HALVORSEN; SKOGESTAD, 2003).



Figura 6: Diagrama de Vmin para uma mistura de três componentes. (Extraído de HALVORSEN; SKOGESTAD, 2003)

No diagrama, é possível identificar três regiões distintas, que são representadas pela distribuição dos componentes na corrente de destilado. Para uma dada recuperação, existe uma única solução que leva à energia mínima, localizado nas retas que separam as diferentes regiões do diagrama, ou abaixo dessas. Qualquer ponto localizado acima das retas não possui uma solução única, pode ser reduzido até chegar à V_{min}. Pontos de operação situados dentro dos polígonos representados indicam diferentes composições de A, B e C na corrente de destilado, apresentando uma única solução de vazão de vapor V_{min} para cada ponto.

A escolha das variáveis a serem representeadas no diagrama é arbitrária. Uma representação interessante se dá escolhendo a vazão de vapor por unidade de alimentação como variável independente, e a vazão de destilado por unidade de alimentação como variável dependente. Essa combinação fornece uma visualização do consumo de energia da coluna, representado pela vazão de vapor, em função da recuperação desejada (HALVORSEN; SKOGESTAD, 2003).

A obtenção do diagrama se dá através da resolução das raízes de Underwood, relacionando a distribuição dos compostos presentes como função dos graus de liberdade do sistema. O método de Underwood consiste na resolução de uma equação que relaciona a composição da carga, a condição térmica da carga e as volatilidades relativas dos componentes presentes (α) para a temperatura média da coluna em função de um fator θ , que está numericamente localizado entre as volatilidades relativas dos componentes distribuídos. Posteriormente esse fator θ é utilizado em uma segunda equação que relaciona a vazão mínima de vapor que percorre a coluna para uma dada vazão de destilado (WINKLE, 1967).

Underwood mostrou diversas propriedades das raízes ($\phi e \psi$) para uma coluna com dois produtos e um único refervedor e condensador. Para um processo com Nc componentes, as soluções das equações respeitam as seguintes relações: (HALVORSEN; SKOGESTAD, 2003)

$$\alpha_1 > \Phi_1 > \alpha_2 > \Phi_2 > \alpha_3 > \dots > \alpha_{N_C} > \Phi_{N_C} \tag{10}$$

$$\psi_1 > \alpha_1 > \psi_2 > \alpha_2 > \psi_3 > \dots > \psi_{N_C} > \alpha_{N_C} \tag{11}$$

Quando a vazão de vapor na coluna é reduzida, as raízes da seção superior (ϕ) serão reduzidas, enquanto as raízes da seção inferior (ψ) irão aumentar. Underwood mostrou que, na situação de vazão mínima de vapor, um ou mais pares de raízes chegam à uma raiz comum (θ), de modo que: (HALVORSEN; SKOGESTAD, 2003)

$$\varphi_i = \psi_{i+1} = \theta_i \tag{12}$$

As raízes de Underwood na seção de topo (ϕ) são definidas pelas soluções da equação 13, que relaciona a vazão de vapor em cada estágio (V_T), com a volatilidade relativa (α_i) e a vazão molar de cada componente ($w_{i,T}$), para cada um dos componentes presentes (N_c) (HALVORSEN; SKOGESTAD, 2003).

$$V_T = \sum_{i=1}^{N_C} \frac{\alpha_i \cdot w_{i,T}}{\alpha_i - \varphi}$$
(13)

Na seção de fundo, existe um outro conjunto de raízes (ψ), que, de maneira análoga à seção de topo, relaciona a vazão de vapor em casa estágio (V_B) com a volatilidade relativa (α_i) e a vazão molar de cada componente ($w_{i,B}$) para cada um dos componentes presentes (N_c). A relação entre essas variáveis está representada na equação 14 (HALVORSEN; SKOGESTAD, 2003).

$$V_B = \sum_{i=1}^{N_C} \frac{\alpha_i \cdot w_{i,B}}{\alpha_i - \Psi}$$
(14)

Resolvendo as equações anteriores para o cenário de mínimo consumo de vapor e representando graficamente os resultados obtidos, obtém-se o diagrama representado na Figura 6, para qualquer mistura multicomponente (HALVORSEN; SKOGESTAD, 2003).

ENGELIEN; SKOGESTAD (2005) utilizaram as equações de Underwood para arranjos distintos de colunas de destilação multiefeito com integração energética entre elas, e para sistemas distintos de colunas sem integração energética. O diagrama de V_{min} foi utilizado como ferramenta gráfica para comparar os diferentes arranjos com base na vazão de vapor requerida. Foi mostrado que o diagrama pode ser utilizado para arranjos convencionais sem integração energética, e também para sistemas multiefeito. Uma comparação entre arranjos distintos é representada na Figura 7, que relaciona a razão entre a vazão mínima de vapor, dada por V_T, e a vazão de alimentação (F) com um fator η , definido pela razão entre a vazão de destilado na coluna de pré-fracionamento (D^{C1}) que compõe os sistemas multiefeito, e a vazão de alimentação (F). Os diferentes arranjos entre as colunas de destilação são representados no diagrama pelos índices ISF/ISB, DSF/DSB e PF/PB e *Petlyuk*.



Figura 7: Diagrama Vmin para diferentes arranjos de colunas de destilação. (Extraído de ENGELIEN; SKOGESTAD, 2005)

2.2.2 Zonas Pinch

As zonas pinch são caracterizadas por regiões da coluna em que, sob a condição de refluxo mínimo, um número infinito de estágios de separação se tornaria necessário para efetivar a separação desejada. Essas zonas são caracterizas por perfis de composição constantes para as fases líquido e vapor, de modo que a ausência de força motriz acaba por exigir um número infinito de estágios para efetivar a separação dos componentes. A Figura 8 apresenta graficamente a composição da fase líquida em uma situação de mínimo refluxo, para a separação de uma mistura contendo acetona, clorofórmio e benzeno. As zonas *pinch* podem ser identificadas por um grande número de pontos concentrados em uma dada região do diagrama, presentes na região de alimentação e na seção de retificação. A visualização gráfica das zonas *pinch* para uma mistura ternária pode está representada na Figura 8 (KOEHLER *et al*, 1995).



Figura 8: Zonas *pinch* para uma mistura contendo benzeno, clorofórmio e acetona. (Extraído de KOEHLER *et al*, 1995)

A obtenção dos pontos *pinch* é feita, inicialmente, através da divisão da coluna nas seções de esgotamento e retificação. Na sequência, são calculados os perfis de composição para as seções superior e inferior da coluna, partindo dos extremos de cada seção, para uma dada composição dos produtos e cargas térmicas definidas. O cálculo é feito através de variações muito pequenas em relação ao estágio anterior. Quando a diferença nas composições obtidas para os estágios de separação cai abaixo de um valor mínimo estabelecido, é obtido um ponto *pinch*. Para cada razão de refluxo estabelecida, é obtida uma solução para o sistema de equações em cada uma das seções da coluna. As equações de balanço utilizadas para a resolução do sistema na seção de retificação estão descritas abaixo: (KOEHLER *et al*, 1995)

Balanço de massa por componente:

$$V. y_i = L. x_i + D. x_{D,i} (i = 1, ..., C)$$
(15)

Restrição de composição:

$$\sum_{i=1}^{c} x_i = 1 , \sum_{i=1}^{c} y_i = 1$$
 (16)

Condição de equilíbrio:

$$y_i = K_i . x_i \ (i = 1, ..., C)$$
 (17)

Balanço de energia:

$$V. h^{V} - L. h^{L} - D. h^{L}_{D} = Q_{C}$$
(18)

Pressão constante:

$$P = P_D \tag{19}$$

Propriedades físicas:

$$K_i = K_i(x_i, y_i, T, P) \ (i = 1, ..., C)$$
(20)

$$h^{L} = h^{L}(x_{i}, T, P), \ h^{V} = h^{V}(y_{i}, T, P)$$
 (21)

Uma equação adicional, que caracteriza a ocorrência de um ponto *pinch*, é a condição de equilíbrio entre as fases líquido e vapor. De maneira análoga ao apresentado, pode-se estabelecer um sistema de equações equivalente para a região de esgotamento. Na sequência, cabe determinar qual o par de soluções para os pontos *pinch* fornece a menor carga térmica necessária para efetivar a separação dos componentes. KOEHLER *et al.* (1995) apresentaram, para misturas ideais e reais, diferentes metodologias para a obtenção dos pontos *pinch* que resultam no menor consumo de energia.

2.2.3 Curvas de Operação

De maneira geral, as condições de operação de um equipamento apresentam algum grau de variação ao longo do tempo, fazendo com que seja necessário operar fora do intervalo de valores previstos no projeto do equipamento. Para se manterem competitivas, as operações industriais precisam ser capazes de absorver essas mudanças de forma eficiente. TURTON *et al.* (2009) sugere o uso de curvas de operação como um artifício gráfico para lidar com as variações acima descritas.

Curvas de operação, ou curvas de performance, representam um conjunto de respostas de um sistema a mudanças em suas variáveis, e servem de base para predizer o comportamento de um dado equipamento. Dessa forma, consistem em uma ferramenta intuitiva e bastante versátil, que pode ser utilizada para analisar a operação de um equipamento ou prever seu comportamento frente a alguma variação operacional (TURTON *et al*, 2009).

As aplicações dessa ferramenta são variadas. TURTON *et al.* (2009) apresentou curvas de performance para problemas de transferência de calor, para sistemas de transporte de fluidos (bombas e compressores) e para processos de separação de componentes, como a destilação. Para essa operação unitária, foi utilizado como base uma coluna fracionadora de uma mistura contendo benzeno e tolueno, sujeita a variações na composição molar de benzeno na alimentação. As curvas de operação, apresentadas na Figura 9, representam a vazão de refluxo necessária para atingir diferentes razões de recuperação de benzeno, mantendo-se constante a vazão de destilado e a concentração de benzeno no destilado. Além disso, fornecem informações importantes sobre os extremos superior e inferior do intervalo de operação.



Figura 9: Curvas de operação para uma coluna fracionadora de benzeno. (Extraído de (TURTON *et al.*, 2009)

MÜLLER; TRIERWEILER; FERNANDES (2011) apresentaram curvas de operação baseadas na energia requerida para uma coluna de recuperação de benzeno. As curvas foram apresentadas na forma de uma superfície de calor requerido, relacionando a especificação da corrente de produto, a composição da carga e a quantidade de calor requerido por unidade de carga. Com a aplicação das curvas de operação no estudo de caso apresentado, foi possível reduzir o consumo de vapor em certa de 20% mantendo-se especificado o produto de topo, enquanto a eficiência energética da coluna aumentou de 82% para 97%.

2.2.4 Exergia

O conceito de exergia pode ser interpretado como uma medida da capacidade de gerar mudanças da energia presente em um sistema, e a mesma depende tanto da forma na qual a energia está armazenada (química, térmica, cinética, etc) quanto dos parâmetros da corrente transportadora dessa energia e do ambiente. Uma das principais aplicações desse conceito é através de um balanço exergético de um sistema. Diferentemente dos balanços de energia, que são baseados em leis de conservação, a exergia total do sistema não se conserva, visto que as irreversibilidades presentes em processos reais são responsáveis por gerar perdas exergéticas (TJ, 1995).

Outra maneira de definir exergia é pela máxima quantidade de energia presente em um dado sistema que pode ser convertida em trabalho útil se o sistema for levado até o estado de referência (LUIS, 2013). Matematicamente, a exergia (E) disponível em uma corrente pode ser representada pela soma de seus componentes, abaixo descrito:

$$E = E_{K} + E_{P} + E_{PH} + E_{CH}$$
(22)

sendo E_K o termo associado à exergia cinética, E_P à exergia potencial, E_{PH} à exergia física e E_{CH} à exergia química (TJ, 1995).

A exergia física específica (EPH) representa o transporte de exergia por um fluido devido ao seu movimento, e é representado por:

$$E_{PH} = h_1 - h_0 - T_0 (s_1 - s_0)$$
⁽²³⁾

sendo h_1 a entalpia do sistema, h_0 a entalpia do ambiente, T_0 a temperatura do ambiente, s_1 a entropia do sistema e s_0 a entropia do ambiente (LUIS, 2013).

A exergia específica potencial e cinética são equivalentes à energia potencial e cinética, e são resultantes da posição do fluido em relação ao campo gravitacional e da sua velocidade em relação à um referencial fixo. Cada uma dessas parcelas é dada, respectivamente, por: (LUIS, 2013)

$$E_P = g. (z_1 - z_0) \tag{24}$$

$$E_K = \frac{v_1^2 - v_0^2}{2} \tag{25}$$

sendo g a intensidade do campo gravitacional, z_1 a altura do sistema, z_0 a altura do referencial utilizado, v_1 a velocidade do sistema e v_0 a velocidade do referencial.

Por fim, a exergia química específica é resultante de uma diferença de composição do sistema em relação ao ambiente. Seu cálculo é mais complexo visto que é necessário considerar uma composição de referência. A composição de referência é normalmente considerada como o produto mais provável da interação dos elementos do sistema com os presentes na atmosfera. Esse termo pode ser calculado pela seguinte relação: (LUIS, 2013)

$$E_{CH} = \Delta g_{1,0} + R.T_0.\ln\frac{c_1}{c_{1,0}}$$
(26)

sendo $\Delta g_{1,0}$ a variação da energia livre de Gibbs do sistema em relação ao ambiente, R a constante universal dos gases, T_0 a temperatura do ambiente, c_1 a concentração do

componente 1 no sistema, e $c_{1,0}$ a concentração do componente 1 no ambiente (LUIS, 2013).

Os métodos tradicionais de análise energética de um processo envolvem, em geral, a aplicação da Primeira Lei da Termodinâmica e o cálculo de indicadores de performance. Entretanto, tais métodos não fornecem uma diferenciação quanto aos diferentes tipos de energia disponíveis. Dessa forma, a inclusão de métricas de análise baseadas em uma combinação da Segunda Lei da Termodinâmica com a Primeira Lei da Termodinâmica é capaz de fornecer informações mais amplas sobre a eficiência de um processo, visto que também é considerada a ideia da qualidade da energia disponível, que é um sinônimo para a sua capacidade de realizar uma mudança no sistema (ARAÚJO; BRITO; VASCONCELOS, 2007).

Para uma coluna de fracionamento criogênico de ar KINGSTON; WILHELMSEN; KJELSTRUP (2020) mostraram, através de um modelo em estado estácionário, que a entropia total pode ser reduzida em até 50% com o uso de uma coluna diabática, com trocas térmicas em cada posição espacial. Isso se traduziu em uma redução de 30% e 50% nas cargas térmicas de aquecimento e resfriamento, respectivamente. Os resultados foram comparados considerando-se um modelo baseado no equilíbrio dos estágios com um modelo *rate based*, no qual não é necessário especificar eficiências para os estágios de equilíbrio. Observou-se que para o caso de equilíbrio, a redução na entropia total acarretou em um aumento nas cargas térmicas de aquecimento e refrigeração, enquanto no modelo *rate based*, a redução na entropia gerada acompanhou uma redução nas cargas térmicas. Tais diferenças podem ser explicadas por limitações no modelo de equilíbrio.

Diversos estudos foram realizados com aplicações da análise exergética na destilação. ATKINSON (1987) desenvolveu uma representação gráfica da perda de exergia em uma coluna de destilação. RATKJE *et al.* (1995) mostrou analiticamente que a geração de entropia em atinge um ponto de mínimo quando as forças motrizes para a separação de uma mistura multicomponente, dadas pelas diferenças de concentração dos componentes entre as fases líquida e vapor, são distribuídas uniformemente ao longo da coluna. AGRAWAL; HERRON (1997) forneceram equações para quantificar a eficiência termodinâmica de uma coluna de destilação que separa uma mistura binária ideal, com volatilidade relativa constante, em componentes puros. TAPRAP; ISHIDA, (1996) fizeram o uso de diagramas EUD (*energy-utilization diagram*) para analisar as transformações energética e perdas exergéticas em uma coluna de destilação, através da decomposição da perda exergética total em seis diferentes categorias, decorrentes dos processos de mistura, troca de calor, condensação e evaporação nas fases líquida e vapor.

Colunas de destilação são, geralmente, adiabáticas, onde calor pode ser transferido somente no condensador e no refervedor. Uma maneira de aumentar sua eficiência é permitir que as trocas de calor sejam distribuídas ao longo da coluna, tornando-a diabática (DE KOEIJER; RIVERO, 2003). O potencial de aumento de eficiência é grande, RØSJORDE; KJELSTRUP (2005) mostraram que, as economias em um típico processo de separação propano/propeno chegam a ser da ordem de 1-2 GWh por ano. SAUAR; SIRAGUSA; ANDRESEN (2001) mostraram que para uma coluna de benzeno-tolueno, a geração de entropia pode ser reduzida por 37,3% com um adequado gerenciamento das trocas térmicas.

DE KOEIJER; RØSJORDE; KJELSTRUP (2004) desenvolveram uma metodologia para minimizar a produção de entropia em uma coluna de destilação diabática, com trocadores de calor ligados aos pratos. O modelo se baseava em distribuir a carga térmica total ao longo da coluna, minimizando a função objetivo que descreve a geração de entropia no processo de destilação, que contém termos relacionados a transferência de calor e massa ao longo dos pratos, a transferência de calor nos trocadores de calor, e aos fluxos de massa que entram e saem da coluna. À medida que os gradientes de temperatura eram minimizados devido ao aumento no número de trocadores, a área de cada trocador passou a exercer efeito significativo na redução da entropia gerada. Os melhores resultados foram obtidos quando a força motriz em cada trocador foi mantida constante ao longo da coluna.

BANDYOPADHYAY (2002) fez o uso de curvas IRS (*invariant rectfying-stripping*) para analisar o efeito de diferentes condições de alimentação na eficiência termodinâmica da coluna. As curvas IRS não variam com a configuração da coluna (prato de carga, número de estágios) e, dessa maneira, são úteis para definir energía mínima de separação, prato de carga ideal, condições de alimentação, dentre outros. A relação entre as curvas IRS e a perda de exergia em uma coluna de destilação pode ser estabelecida analiticamente, e sua representação gráfica pode ser feita representando as curvas IRS em um diagrama Fator de Carnot x Entalpia. As curvas IRS estão representadas na Figura 10.



Entalpia, H_R



DALCIN (2009) analisou o efeito da adição de estágios de troca térmica intermediários na quantidade de exergia destruída pelo processo. No primeiro estudo de caso, considerouse a aplicação de trocadores de calor para o aquecimento lateral da seção de esgotamento, enquanto no segundo estudo de caso, considerou-se a aplicação de trocadores de calor para o resfriamento da seção de retificação. Uma coluna padrão, com somente um condensador e um refervedor foi utilizada como base de comparação. Foi possível observar que a adição de cargas térmicas nos pratos contribuiu para a reduzir a geração de entropia e a destruição de exergia, sendo que o maior potencial de redução nas perdas exergéticas foi observado quando utilizados trocadores para remover calor na seção de retificação.

3 Metodologia e Estudo de Caso

Com o objetivo de analisar pontos de melhoria na operação de fracionamento de uma mistura etano/eteno, foram aplicadas metodologias computacionais por meio do software *Aspen Plus V10*. Primeiramente, foi realizado um estudo do *pumparound* existente, analisando a influência da vazão de refervimento nos demais parâmetros energéticos da coluna (carga térmica no refervedor e condensador). Na sequência, a perda exergética estágio a estágio foi acompanhada em função da variação na vazão de refervimento pelo *pumparound*. Por fim, foram elaboradas curvas de operação para a coluna, visando obter curvas de refluxo para diferentes razões de recuperação, em função da vazão mássica de alimentação e pressão de operação.

3.1 Estudo de Caso

O estudo do presente trabalho foi realizado em uma planta petroquímica de primeira geração, que produz compostos como eteno, propeno, hidrogênio, gasolina, a partir de nafta petroquímica, utilizando um processo de craqueamento térmico para produzir os componentes em questão. A planta petroquímica é dividida em 5 principais áreas, cada uma com uma função específica para a obtenção dos petroquímicos desejados.

Primeiramente, é feito o processamento de nafta em fornos de pirólise, em um processo denominado craqueamento a vapor, responsável por converter moléculas maiores e saturadas em compostos insaturados e de cadeia mais curta. O gás resultante desse processo passa por uma primeira etapa de fracionamento para que haja a separação das frações mais pesadas, como gasolina e compostos "oleosos", além de remover a água presente. Na sequência ocorre a etapa de compressão e tratamento químico, onde ocorre a elevação da pressão do gás até a pressão requerida para o fracionamento dos compostos mais leves, bem como a lavagem cáustica do gás, com o intuito de remover contaminantes como H₂S e CO₂.

O gás resultante dessa etapa é direcionado para a área de fracionamento, para que seja feita a separação dos componentes mais leves. Nessa área são fracionados compostos como eteno, propeno, hidrogênio, GLP e gás combustível, além de promover a hidrogenação de subprodutos indesejados. O processo de craqueamento térmico gera compostos "excessivamente" insaturados, como acetileno, metilacetileno e propadieno, que possuem baixo valor agregado. Através de reatores de hidrogenação, é feita a conversão desses compostos em eteno e propeno, aumentando o rendimento do processo produtivo nesses produtos, que são os de maior interesse na planta petroquímica.

Para o fracionamento dos componentes de menor massa molar, como hidrogênio, metano e eteno, é necessário um sistema de refrigeração para prover as cargas térmicas necessárias para o fracionamento de tais compostos. Para isso, são utilizados compressores centrífugos para fornecer fluidos refrigerantes (eteno e propeno) em diferentes níveis de pressão e temperatura.

Uma das principais consumidoras de energia do processo é a unidade fracionadora de eteno/etano, coluna na qual foram aplicadas as metodologias apresentadas nesse trabalho. Essa coluna é responsável por fornecer eteno com 99,5% de pureza molar e possui um sistema de condensação e refervimento que consome propeno refrigerante em dois níveis de temperatura: 3°C no refervedor e -38°C no condensador. Além disso, possui um *pumparound* que utiliza gás oriundo do processo para referver uma fração

intermediária da coluna, servindo como um sistema de reaproveitamento energético e reduzindo o consumo total de energia nas etapas de fracionamento.

Essa coluna possui 147 pratos, e recebe como carga no prato 117 uma mistura contendo eteno, etano e, em menores concentrações, metano, hidrogênio e propeno. Pelo fundo é retirada uma fração rica em etano, que é utilizada como matéria-prima nos fornos de pirólise. A corrente de topo consiste em uma parcela denominada de "incondensáveis", i.e compostos com pontos de ebulição muito baixos, que não condensam nas condições de operação da coluna. Essa corrente é composta por hidrogênio e metano, que precisam ser removidos do processo pois são contaminantes do eteno produto, e seu acúmulo resultaria em um aumento na pressão da coluna. Já o eteno é retirado em uma corrente lateral, no prato 10, visto que na corrente de topo sua pureza é menor devido à presença de metano e hidrogênio. A baixa volatilidade relativa entre os componentes e o elevado teor de pureza requisitado faz com que a operação da coluna necessite de altas vazões de refluxo e por consequência elevada demanda energética. Como não há retirada de líquido pelo vaso de condensado, todo o vapor que é liquefeito no condensador acaba retornado para a coluna na forma de refluxo.

No prato 129 há uma corrente de refervimento intermediário, correspondente ao *pumparound* da coluna. Esse trocador, do tipo *kettle*, utiliza o gás proveniente do processo, isento de água e das frações de hidrocarbonetos mais pesados, como fluido quente. Dessa forma, o resfriamento do gás de processo, que seria realizado em trocadores de calor utilizando propeno refrigerante, é parcialmente realizado no *pumparound*. A vazão mássica do fluido quente do trocador não é uma variável manipulável, visto que depende da carga processada na unidade. O controle do refervimento no *pumparound* é feito pelo controle da altura de coluna de líquido presente no mesmo, em uma estratégia de controle do tipo cascata. À medida que se torna necessário aumentar a troca térmica, o *setpoint* de nível do trocador (malha mestra) é alterado, fazendo com que a válvula de controle de vazão de fluido frio (malha escrava) abra, aumentando o nível de líquido no trocador e, por sua vez, aumentando a área de troca térmica. O aumento na área de troca acarreta em uma maior troca de calor no trocador. A coluna de destilação e seus principais componentes estão representados na Figura 11.



Figura 11: Representação da coluna fracionadora de eteno.

3.2 Simulação em Aspen Plus

Em primeiro momento, foi construída uma simulação em estado estacionário do sistema, utilizando o software *Aspen Plus V10*. Para isso, foi utilizado o bloco RADFRAC, recomendado para cálculos rigorosos de destilação, em conjunto com o modelo termodinâmico *Peng-Robinson*.

Dentre os parâmetros de construção da coluna, foram especificados o número de estágios, estágio de carga, estágio de retirada de produto, e estágio de retirada e retorno da corrente de *pumparound*. O refervedor utilizado é do tipo termossifão, e o condensador, do tipo kettle, com condensação parcial e retirada de vapor. O pumparound foi simulado como um trocador de calor externo, através da criação de duas novas correntes na coluna. A primeira delas, correspondente à retirada da coluna, declarada como uma sidestream, e a segunda, correspondente ao retorno do trocador para a coluna, declarada como uma feed stream. Para o pumparound, foram especificados o coeficiente global de transferência de calor e a área de troca térmica, além da temperatura, vazão mássica, pressão e composição do fluido quente na entrada do trocador, informações provenientes das folhas de dados da coluna de destilação, do condensador, refevedor e pumparound. A eficiência dos estágios de separação foi especificada em 70%, utilizando a abordagem de Murphree, que é definida como a razão entre o aumento na fração molar de um componente na fase gasosa e o aumento na fração molar do mesmo componente em uma situação de equilíbrio líquido-vapor (KISTER, 1992). Por uma questão de sigilo industrial, as especificações anteriormente descritas não serão divulgadas.

Inicialmente, com o intuito de validar a assertividade do modelo, foram feitas simulações com os dados de projeto do equipamento. Para isso, foi necessário especificar parâmetros adicionais para igualar os graus de liberdade do sistema à zero. Foram especificados a vazão mássica de alimentação, a composição molar de alimentação, a pressão e temperatura de corrente de alimentação, a pressão do condensador, a vazão mássica de refluxo, a vazão mássica de retirada de produto e a vazão mássica de refervimento pelo fundo e pelo pumparound. A perda de carga na coluna também foi especificada, embora não fosse um parâmetro necessário para convergir o modelo. Os resultados obtidos foram comparados com as informações presentes na folha de dados do equipamento.

Na sequência, foram feitas novas simulações, dessa vez com os dados provenientes da operação do equipamento. Para escolher os pontos de operação a serem utilizados, analisou-se no histórico recente momentos em que a coluna estivesse sendo operada na sua capacidade máxima e que fosse identificada a condição de estado estacionário. Para isso, foram procurados momentos em que a coluna não sofreu alteração em seus parâmetros operacionais, como vazão de alimentação, vazão de retirada lateral e de fundo, pressão de operação e vazão de refervimento. Após a identificação desses períodos, foi possível validar a condição de estado estacionário observando momentos de constância nas temperaturas medidas ao longo da coluna. As variáveis a serem especificadas foram as mesmas escolhidas para o modelo de projeto, anteriormente descritas, com exceção dos parâmetros do refervedor, em que a vazão mássica de refervimento foi substituída pela temperatura de saída, de modo a adequar o modelo aos dados da instrumentação existente em planta.

3.3 Curvas de operação

Para a obtenção das curvas de operação com base da energia mínima requerida, foi utilizado o módulo *Design Specification* em conjunto com *Sensitivity Analysis*, presentes no software *Aspen Plus V10*. A ferramenta *Design Specification* permite definir o valor de uma variável que normalmente seria calculada pelo simulador. Quando o módulo *Design Specification* é utilizado, é possível especificar o valor desejado para uma dada variável. Para cada especificação realizada, é necessário selecionar uma outra variável para que seja utilizada como variável manipulada, de modo a satisfazer a especificação desejada. Dessa forma, *Design Specification* pode ser utilizado para simular o efeito em estado estacionário de um controlador do tipo *feedback*.

Já a ferramenta *Sensitivity Analysis* é utilizada para determinar a resposta do processo a variações em uma variável manipulada. Dessa maneira, é estabelecido um intervalo de valores no qual o parâmetro desejado deve variar, e o número de pontos desejados para que sejam feitas as simulações. Quando utilizada em conjunto com *Design Specification*, é possível analisar se, por exemplo, a especificação determinada é satisfeita dentro de um intervalo de valores possíveis de uma variável manipulada. Também pode-se realizar simples otimizações no processo (ASPEN PLUS USER GUIDE, 2000).

Em primeiro momento, definiu-se a pureza da corrente de eteno produto como especificação a ser atingida, de 99,6% em teor molar. A variável manipulada utilizada para atingir a especificação desejada foi a carga térmica no refervedor da coluna, para que fosse obtida a carga térmica necessária para atingir uma dada separação. Na sequência, foram feitas análises de sensibilidade variando-se parâmetros operacionais, descritos a seguir, com o objetivo de analisar a vazão mássica de refluxo requerida para atingir a pureza desejada, em cenários operacionais distintos. Foi utilizada a vazão mássica de alimentação como variável na análise de sensibilidade, para diferentes razões de recuperação e diferentes pressões. A razão de recuperação (Γ) é definida pela razão entre a vazão mássica de eteno na corrente de produto e a vazão mássica de alimentação:

$$\Gamma = \frac{\text{vazão mássica de eteno na corrente de produto}}{\text{vazão mássica de eteno na corrente de alimentação}}$$
(24)

3.4 Análise exergética

O simulador Aspen Plus possui um módulo destinado ao cálculo de exergia. O modelo utilizado pelo software considera exergia como uma função da entalpia e da entropia. Dessa forma, calor, pressão, trabalho, etc. gerado ou consumido pelas interações existentes no sistema são caracterizados por suas representações na forma de entalpia e entropia. A exergia de uma dada corrente é calculada usando as diferenças entre entalpia e entropia nas condições do sistema e nas condições ambientes: (GRAY; SCHLUP, 2019)

$$Ex_{corrente} = (h - h_{0, T, P \text{ ambientes}}) - T_{0, T, P \text{ ambientes}} . (s - s_{0, T, P \text{ ambientes}})$$
(25)

A existência de um *pumparound* na coluna faz com que seja possível aumentar a eficiência termodinâmica da destilação, à medida que as cargas térmicas passam a ser fornecidas não somente pelo refervedor. Inicialmente, foi utilizada a ferramenta *Sensitivity Analysis* em conjunto com *Design Specification* para analisar se o aumento na eficiência termodinâmica, decorrente da distribuição do calor total fornecido, influenciaria na carga térmica total requerida. Para isso, a composição molar de eteno na corrente de produto foi fixada, por meio da ferramenta *Design Specification*, e a carga térmica no refervedor

estabelecida como variável manipulada para atingir a especificação requerida. Na sequência, foram feitas variações na vazão de refervimento pelo *pumparound* através da ferramenta *Sensitivity Analysis*, com o intuito de verificar a energia requerida em cada um dos cenários. Dessa forma, como o calor fornecido através do *pumparound* foi especificado, é possível obter o calor requerido pelo refervedor para atingir o nível de pureza desejado.

Para analisar as perdas exergéticas na coluna, foram feitas variações na vazão de refervimento pelo *pumparound* existente, mantendo-se especificada a composição de eteno na corrente de produto com a ferramenta de *Design Specification*. A carga térmica no refervedor foi utilizada como variável manipulada para que fosse atingida a pureza desejada. Dessa forma, um aumento na carga térmica fornecida pelo *pumparound* seria acompanhado de uma redução na carga térmica fornecida pelo refervedor, de modo que o calor total fornecido se manteve constante. Foram obtidos perfis de perda exergética na coluna para diferentes valores de vazão mássica pelo *pumparound*, bem como a eficiência exergética obtida para os diferentes cenários.

4 Resultados

4.1 Simulação do sistema

O *software Aspen Plus* foi utilizado para reproduzir os dados provenientes do projeto da coluna de destilação, com o intuito de validar as respostas fornecidas pelo simulador. Os resultados obtidos, quando comparado com os dados de projeto, estão apresentados na Tabela 1.

Parâmetro	Projeto	Simulação	Erro Relativo
Temperatura de topo (°C)	-28,75	-28,86	0,4%
Temperatura retirada lateral (°C)	-28,61	-28,23	1,3%
Temperatura estágio pumparound (°C)	-17,81	-16,22	8,9%
Temperatura de fundo (°C)	-5,78	-5,42	6,2%
Concentração molar de eteno na corrente de produto (%)	99,94%	99,93%	0,01%

Tabela 1: Resultados obtidos na simulação com dados de projeto.

As Figuras 12 e 13 apresentam, respectivamente, os perfis de composição e temperatura obtidos.



Figura 12: Perfil de composição obtido na simulação com dados de projeto.



Figura 13: Perfil de temperatura obtido na simulação com dados de projeto.

Os resultados obtidos na simulação apresentaram erros baixos quando comparado aos parâmetros informados na folha de dados do equipamento. Dessa forma, tendo-se confirmado a assertividade do modelo, foi feita uma nova simulação, agora com os dados provenientes da operação do equipamento. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Parâmetro	Operação	Simulação	Erro Relativo
Temperatura de topo (°C)	-27,55	-29,59	7,4%
Temperatura retirada lateral (°C)	-26,72	-27,97	4,7%
Temperatura estágio pumparound (°C)	-10,15	-10,27	1,2%
Temperatura de fundo (°C)	-3,99	-4,90	22,7%

Tabela 2: Resultados obtidos na simulação com dados de operação.

As Figuras 14 e 15 apresentam, respectivamente, os perfis de composição e temperatura obtidos.



Figura 14: Perfil de composição obtido na simulação com dados de operação.





Uma possível causa de erro nos resultados é a composição de alimentação da coluna. Como só há disponível a concentração molar de etano na alimentação, as concentrações dos demais componentes (eteno, propeno, metano e hidrogênio) foram estimadas. Observa-se que o perfil de temperatura, em geral, apresentou valores abaixo das temperaturas verificadas em planta, podendo ser uma consequência das estimativas realizadas na composição da carga. Além disso, os medidores de temperatura existentes no equipamento são do tipo termopar, havendo uma imprecisão nas medições, que é uma característica dessa classe de instrumentos.

Para o *pumparound*, obteve-se uma temperatura de saída do fluido frio maior do que a observada em planta, e uma temperatura de saída do fluido quente menor do que a observada. A composição do fluido quente pode variar significativamente com base nas condições de operação e na característica da matéria-prima processada. Entretanto, essas variações não foram consideradas na simulação, sendo utilizada a composição média do fluido. Dessa forma, tais diferenças de composição podem impactar o cálculo de calor específico, justificando as divergências encontradas entre os valores simulados e os valores observados.

A concentração molar de eteno obtida na corrente de retirada lateral foi de 99,85%, atendendo a especificação de pureza do produto. A perda de eteno pelo fundo ficou em 0,22%, acima da concentração observada de 0,10%. Essa diferença pode ser justificada pelos ajustes realizados no balanço de massa da coluna, visto que as medições de vazão provenientes da instrumentação existente apresentavam uma leve imprecisão.

4.2 Análise exergética

Após ter sido verificada a aderência do modelo aos dados reais provenientes da operação do equipamento, foi analisada a influência do *pumparound* no consumo de energia total da coluna. Para isso, a concentração molar de eteno na corrente de produto foi especificada através da ferramenta *Design Specification*, e a carga térmica no refervedor estabelecida como variável manipulada para atingir a especificação desejada. Por meio de uma análise de sensibilidade, variando a vazão de refervimento pelo *pumparound* de 13 t/h até 55 t/h, foi possível verificar que a carga térmica do refervedor foi reduzida na mesma proporção do aumento na carga térmica fornecida pelo *pumparound*. A carga térmica no condensador e o refluxo requerido também não tiveram alterações. Ou seja, a energia requerida para atingir a especificação desejada na corrente de produto não foi influenciada pela distribuição da carga térmica fornecida na coluna. A Figura 16 apresenta a situação anteriormente descrita.

Na sequência, foi analisada a influência da vazão de refervimento pelo *pumparound* nas perdas exergéticas da coluna. Para isso a vazão foi variada entre 2 t/h e 56 t/h, com a composição molar de eteno no produto especificada, tendo como variável manipulada a carga térmica do refervedor. Foi obtido um perfil de perda exergética, estágio a estágio. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 17, 18.

O perfil de perda exergética mostra regiões da coluna em que a perda de exergia é mais acentuada. Essas regiões correspondem aos pontos de troca térmica (condensador, refervedor, pumparound) e à seção de esgotamento. Nos trocadores de calor, as perdas observadas se devem as irreversibilidades presentes nos fenômenos de troca térmica sob um gradiente de temperatura finito. Quanto maior for a diferença de temperatura entre as utilidades e o processo, maior será a perda de exergia.



Figura 16: Relação entre a energia total requerida e a vazão de refervimento pelo *pumparound*.



Figura 17: Perfil de perda exergética em função da vazão de refervimento pelo *pumparound*.

Pelo perfil de composição obtido para a coluna, observa-se que a variação na concentração dos componentes ocorre de maneira mais acentuada na seção de esgotamento. Isso se deve a maiores vazões de líquido e vapor nessa região, quando comparado ao resto da coluna. A existência do *pumparound* faz com que a vazão de vapor necessária para o processo de destilação, que seria inteiramente suprida pelo refervedor, agora seja fornecida por mais um trocador de calor. Dessa forma, uma maior distribuição dos fluxos de massa na coluna, bem como das trocas térmicas, contribui para reduzir as perdas exergéticas do sistema.



Figura 18: Perfil reduzido de perda exergética em função da vazão de refervimento pelo pumparound.

A perda exergética total apresentou uma redução de 10,3% quando comparados os cenários de vazão mínima e máxima, mostrando que o aumento do fornecimento de calor pelo *pumparound* acompanhado de redução no refervimento pelo fundo da coluna tem efeitos significativos no aumento da eficiência termodinâmica do processo. Essa redução na perda de exergia corresponde a um valor de 60,3 kcal/s, para um cenário de operação em altas vazões de alimentação, que representa a quantidade de energia disponível para realizar trabalho. A conversão dessa energia em trabalho útil depende de outros fatores, como a integração energética das correntes de utilidade com outras etapas do processo. A Figura 19 apresenta a perda exergética total em função da vazão de refervimento pelo *pumparound*.



Figura 19: Relação entre a perda exergética total e a vazão de refervimento pelo *pumparound*.

4.3 Curvas de operação

Para a obtenção das curvas de operação, foram realizadas análises de sensibilidade variando a vazão de alimentação da coluna de 52 t/h até 115 t/h, para diferentes razões de recuperação (Γ). A concentração molar de eteno na corrente de produto foi especificada, e a carga térmica no refervedor estabelecida como variável manipulada para atingir a especificação requerida. A corrente de topo da coluna, responsável por remover os componentes "incondensáveis", foi especificada como um percentual da vazão de alimentação, definido com base na média observada no histórico de operação do equipamento. As curvas foram elaboradas em função da vazão de refluxo, pois se trata de um dos principais parâmetros acompanhados na operação de colunas de destilação, por possuir uma forte correlação com o consumo de energia e com a especificação desejada para o produto. A maior razão de recuperação foi definida como 99,4% pois valores acima deste não são possíveis de serem atingidos para o teor de eteno especificado, devido às restrições existentes no balanço de massa do sistema, dadas pela Equação 26:

$$A. x_{e,A} = D. x_{e,D} + L. x_{e,L}$$
(26)

sendo A a vazão mássica de alimentação, $x_{e,A}$ a concentração mássica de eteno na alimentação, D a vazão mássica de produto, $x_{e,D}$ a concentração mássica de eteno na corrente de produto, L a vazão mássica da corrente de fundo e $x_{e,L}$ a concentração mássica de eteno na de eteno na corrente de fundo.

As curvas de operação relacionando vazão de alimentação, vazão de refluxo e carga térmica fornecida, para diferentes razões de recuperação, estão apresentadas na Figura 20 e 21, respectivamente.



Figura 20: Curvas de operação para diferentes razões de recuperação.



Figura 21: Carga térmica requerida para diferentes razões de recuperação.

O refluxo obtido para os cenários simulados apresentou valores abaixo dos observados em planta. Comparando o cenário de mais alta recuperação (99,4%) com os dados provenientes da operação da coluna, verifica-se um potencial significativo de redução na vazão de refluxo. Para baixas vazões de alimentação, os resultados das simulações mostram um potencial de redução de mais de 30%. Esse valor tende a reduzir à medida que a carga processada na coluna aumenta, mostrando que o equipamento opera com uma eficiência energética maior em condições de altas vazões de alimentação. A Figura 22 apresenta os resultados obtidos para a diferença percentual entre a vazão de refluxo média observada na operação do equipamento e a vazão de refluxo obtida nas simulações considerando uma recuperação de 99,4%. Observa-se que para todo o intervalo de vazões de alimentação, a vazão de refluxo simulada ficou abaixo da vazão de refluxo observada na operação do equipamento.



Figura 22: Potencial de redução na vazão de refluxo para diferentes vazões de alimentação.

A vazão da corrente de topo apresentou bastante influência nos parâmetros energéticos da coluna, para altas razões de recuperação. Um aumento de 0,45% para 0,5% na razão entre a vazão mássica de topo e a vazão mássica de alimentação acarretou em um aumento de 5% no refluxo requerido para atingir e especificação desejada, considerando uma recuperação de 99,4%. Isso se deve ao fato de que a energia necessária para separar os componentes é função da recuperação desejada, de modo que para elevadas razões de recuperação, a perda de eteno pelo topo, na corrente de incondensáveis, passa a ser significativa no balanço de massa da coluna. Dessa forma, uma elevada quantidade de energia precisa ser fornecida para satisfazer as condições de pureza e recuperação impostas. Assim, o controle das perdas pela seção de topo passa a ser um parâmetro bastante relevante para operar a coluna em altas razões de recuperação.

A pressão da coluna também é um parâmetro que oscila de acordo com a condição operacional. Em situações de menor vazão de alimentação, é possível operar com pressões mais baixas. Já em cenários em que o equipamento opera em sua capacidade máxima, a pressão acaba atingindo patamares mais elevados por limitações no sistema de condensação. Dessa forma, foram elaboradas curvas de operação para diferentes pressões de operação, mantendo-se a razão de recuperação em 99,4%. As curvas de operação relacionando vazão de alimentação e vazão de refluxo, para diferentes pressões de operação, estão apresentadas na Figura 23. Já a variação das cargas térmicas do refervedor e do condensador para diferentes pressões de operação, estão apresentadas na Figura 24.



Figura 23: Curvas de operação para diferentes pressões de topo.

A redução na pressão da coluna implica em um aumento na volatilidade relativa dos componentes, facilitando a separação. As cargas térmicas do condensador e refervedor reduziram com a diminuição da pressão da coluna, mostrando que o aumento na volatilidade relativa implicou em uma menor necessidade de energia para atingir a especificação desejada. Entretanto, o principal custo atrelado à operação do equipamento está relacionado com o sistema de condensação, pois o mesmo consome propeno refrigerante a baixas temperaturas. Uma redução na pressão reduz, consequentemente, as temperaturas observadas na coluna, de modo que o $\Delta T_{\rm ml}$ entre o processo e o fluido de refrigeração seja reduzido, diminuindo a troca de calor. Dessa forma, a seleção da pressão



Figura 24: Relação entre a carga térmica requerida e a pressão de operação.

ótima de operação deve ser calculada de modo a obter a menor vazão de fluido refrigerante possível, conciliando os efeitos de redução na carga térmica requerida e redução no $\Delta T_{\rm ml}$, ambos resultados da diminuição da pressão na coluna.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

As metodologias aplicadas nesse trabalho cumpriram os objetivos de analisar a eficiência energética e termodinâmica da operação de uma coluna fracionadora de eteno, além de oferecer ferramentas para aumentar esses indicadores através de modificações nas variáveis operacionais do equipamento. O *pumparound* existente possibilita um aumento na eficiência termodinâmica do processo quando o mesmo é utilizado em prol da redução do refervimento pelo fundo da coluna, mantendo-se constante a carga térmica total fornecida, devido à redução nas perdas exergéticas. A distribuição dos fluxos de calor, bem como dos fluxos de líquido e vapor da coluna, resultou em uma redução de até 10% na perda exergética total. Do ponto de vista energético, a soma da carga térmica fornecida pelo *pumparound* com a carga térmica fornecida pelo *reboiler* se manteve constante para diferentes vazões de refervimento pelo *pumparound*. Isto é, não foi observado um aumento na eficiência energética da coluna quando aumentou-se a carga térmica fornecida pelo *pumparound* em detrimento da redução da carga térmica fornecida pelo *reboiler*.

As curvas de operação para diferentes vazões de alimentação e razões de recuperação constituem uma ferramenta intuitiva e de simples visualização para a operação da coluna. Os resultados obtidos mostraram que é possível reduzir a energia consumida na coluna mantendo-se os requisitos de especificação de produto e de vazão mássica de produção. Isso pode ser visto comparando-se a vazão de refluxo observada na operação do equipamento com os valores obtidos pelas curvas de operação, que mostram um potencial de redução de mais de 30% para baixas vazões de alimentação.

Além disso, o modelo do sistema em *Aspen Plus* entregou resultados bastante satisfatórios, apresentando uma boa aderência tanto em relação aos dados provenientes do projeto da coluna, quanto aos valores observados em planta. Dessa forma, essa ferramenta serve como base para futuras análises que venham a ser realizadas no processo de destilação de eteno.

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se analisar eventuais limitações na hidráulica da coluna ocasionadas pelo uso do *pumparound*. Um aumento considerável na vazão de vapor na coluna pode limitar o fluxo de líquido através dos pratos, podendo acarretar em inundação e arraste de líquido nos pratos acima do *pumparound*, e em perda de nível de líquido nos pratos abaixo deste, resultando em uma possível perda de especificação da corrente de produto.

Propõe-se também uma análise para a definição da pressão ótima de operação da coluna. Para isso, deve-se considerar a carga térmica requerida no condensador, para diferentes pressões, e também a variação no ΔT_{ml} . Como resultado dessa otimização, será obtida a pressão que resulta no menor consumo de fluido refrigerante, para uma dada composição da corrente de produto.

Referências

AGRAWAL, R.; HERRON, D. M. Optimal thermodynamic feed conditions for distillation of ideal binary mixtures. **AIChE Journal**, *[S. l.]*, v. 43, n. 11, p. 2984–2996, 1997. Disponível em: https://doi.org/10.1002/aic.690431111. Acesso em: 4 ago. 2020.

ARAÚJO, A. B.; BRITO, R. P.; VASCONCELOS, L. S. Exergetic analysis of distillation processes-A case study. **Energy**, *[S. l.]*, v. 32, n. 7, p. 1185–1193, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.003

Aspen Plus User Guide. In: [S. I.]: Aspen Technology, Inc, 2000. p. 520–525. E-book.

ATKINSON, T. D. Second law analysis of cryogenic processes using a three term model. **Gas Separation and Purification**, *[S. l.]*, v. 1, n. 2, p. 84–89, 1987. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0950-4214(87)80015-4

BANDYOPADHYAY, S. Effect of feed on optimal thermodynamic performance of a distillation column. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 88, n. 1–3, p. 175–186, 2002. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00303-5

DALCIN, F. M. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO BASEADA EM EXERGIA. [S. l.: s. n.].

DE KOEIJER, G.; RIVERO, R. Entropy production and exergy loss in experimental distillation columns. **Chemical Engineering Science**, *[S. l.]*, v. 58, n. 8, p. 1587–1597, 2003. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00627-9

DE KOEIJER, G.; RØSJORDE, A.; KJELSTRUP, S. Distribution of heat exchange in optimum diabatic distillation columns. *In*: 2004, **Energy**. : Elsevier Ltd, 2004. p. 2425–2440. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.034

ENGELIEN, H. K.; SKOGESTAD, S. Minimum energy diagrams for multieffect distillation arrangements. **AIChE Journal**, *[S. l.]*, v. 51, n. 6, p. 1714–1725, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1002/aic.10453. Acesso em: 12 out. 2020.

FOUST, A. S. Princípios de Operações Unitárias. In: [S. I.: s. n.]. p. 25–27. E-book.

Global petrochemical trends H1 2020. S&P Global, [s. l.], 2020

GRAY, T. D.; SCHLUP, J. An introduction to exergy and its evaluation using Aspen Plus. [S. l.: s. n.].

HALVORSEN, I. J.; SKOGESTAD, S. Minimum Energy Consumption in Multicomponent Distillation. 1. V min Diagram for a Two-Product Column . **Industrial & Engineering Chemistry Research**, *[S. l.]*, v. 42, n. 3, p. 596–604, 2003. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie010863g

HENRY Z. KISTER. Distillation Design. In: [S. I.: s. n.]. p. 2–3. E-book.

HOEVEN, M. International energy outlook 2011: with projections to 2035. E. I. A. (U.S.), [S. I.], 2011.

KINGSTON, D.; WILHELMSEN, Ø.; KJELSTRUP, S. Minimum entropy production in a

distillation column for air separation described by a continuous non-equilibrium model. **Chemical Engineering Science**, *[S. l.]*, v. 218, p. 115539, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115539

KOEHLER, J.; POELLMANN, P.; BLASS, E. A Review on Minimum Energy Calculations for Ideal and Nonideal Distillations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, *[S. l.]*, v. 34, n. 4, p. 1003–1020, 1995. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie00043a001. Acesso em: 23 ago. 2020.

LUIS, P. **Exergy as a tool for measuring process intensification in chemical engineering**. *[S. l.: s. n.]* Disponível em: https://doi.org/10.1002/jctb.4176

MÜLLER, G. H.; TRIERWEILER, J. O.; FERNANDES, P. R. DETERMINAÇÃO DE CURVAS DE OPERAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO BASEADAS NA ENERGIA REQUERIDA. *[S. l.]*, 2011.

RATKJE, S. K. *et al.* Analysis of Entropy Production Rates for Design of Distillation Columns. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, *[S. l.]*, v. 34, n. 9, p. 3001–3007, 1995. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie00048a011. Acesso em: 4 ago. 2020.

RØSJORDE, A.; KJELSTRUP, S. The second law optimal state of a diabatic binary tray distillation column. **Chemical Engineering Science**, *[S. l.]*, v. 60, n. 5, p. 1199–1210, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.059. Acesso em: 4 ago. 2020.

SAUAR, E.; SIRAGUSA, G.; ANDRESEN, B. Equal thermodynamic distance and equipartition of forces principles applied to binary distillation. **Journal of Physical Chemistry A**, *[S. l.]*, v. 105, n. 11, p. 2312–2320, 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1021/jp003555p

SPEIGHT, J. G. 4 Distillation Part 2. **The Refinery of the Future**, *[S. l.]*, p. 10004, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2041-2.10004-9. Acesso em: 11 ago. 2020.

TAPRAP, R.; ISHIDA, M. Graphic exergy analysis of processes in distillation column by energy-utilization diagrams. **AIChE Journal**, *[S. l.]*, v. 42, n. 6, p. 1633–1641, 1996. Disponível em: https://doi.org/10.1002/aic.690420615. Acesso em: 4 ago. 2020.

THOMAS, P. Two-phase systems: boiling, condensing and distillation. *In*: **Simulation of Industrial Processes for Control Engineers**. *[S. l.]*: Elsevier, 1999. p. 117–134. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1016/b978-075064161-6/50013-4

TJ, K. The exergy method of thermal plant analysis. [S. l.]: Krieger Publishing Company, 1995. *E-book*.

TURTON, R. *et al.* Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. 3^a ed. [S. l.: s. n.]. E-book.

WINKLE, M. V. Distillation. [S. I.: s. n.]. E-book.