

ANTONIO CARLOS BRANDÃO DE ARAÚJO

**ANÁLISE EXERGÉTICA COMO FERRAMENTA PARA OTIMIZAÇÃO
DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

2002

**ANÁLISE EXERGÉTICA COMO FERRAMENTA PARA OTIMIZAÇÃO
DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO**

ANTONIO CARLOS BRANDÃO DE ARAÚJO

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Campina Grande como parte
dos requisitos exigidos para obtenção do
título de Mestre em Engenharia
Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

ORIENTADORES: PROF DR ROMILDO PEREIRA BRITO

PROF DR LUÍS GONZAGA SALES VASCONCELOS

CAMPINA GRANDE – PB

2002



A663a Araujo, Antonio Carlos Brandao de
Análise exergetica como ferramenta para otimizacao do
processo de destilacao / Antonio Carlos Brandao de Araujo.
- Campina Grande, 2002.
74 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Química) -
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias
e Tecnologia.

1. Termodinamica - 2. Exergia 3. Destilacao 4.
Dissertacao I. Brito, Romildo Pereira, Dr. II. Vasconcelos,
Luis Gonzaga Sales, Dr. III. Universidade Federal de
Campina Grande - Campina Grande (PB)

CDU 66.012.3(043)

Análise Exergética como Ferramenta para Otimização do Processo de Destilação

ANTONIO CARLOS BRANDÃO DE ARAÚJO

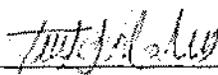
DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 04 / 10 / 2002

BANCA EXAMINADORA:



PROF DR ROMILDO PEREIRA BRITO

ORIENTADOR



PROF DR LUIZ GONZAGA SALES VASCONCELOS

ORIENTADOR



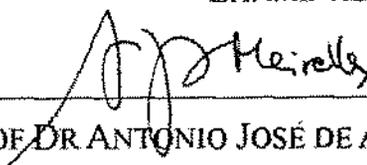
PROF DR MICHEL FRANÇOIS FOSSY

EXAMINADOR



PROF DRA SANDRA HELENA VIEIRA DE CARVALHO

EXAMINADOR



PROF DR ANTONIO JOSÉ DE ALMEIDA MEIRELLES

EXAMINADOR

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos meus pais e a minha tia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Braskem Unidade de Negócios Vinícolas pela oportunidade de realizar este curso de Mestrado.

Agradecimentos especiais aos Orientadores e amigos Prof. Dr. Romildo Brito e Prof. Dr. Luiz Gonzaga da futura UFCG (parabéns pela conquista!) pelo entusiasmo, dedicação e compreensão; aos Engenheiros Leopoldo Braga e John Brooman da Braskem Unidade de Negócios Vinícolas de Marechal Deodoro/Al pela excelente orientação racional e à Aluna de Mestrado Adriana Rocha da UFPb pelos ensinamentos em Aspen Plus.

SUMÁRIO

NOMENCLATURA

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO	1
2	MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	3
3	AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DE PROCESSOS	5
3.1	CONCEITOS FUNDAMENTAIS DA TERMODINÂMICA	6
3.1.1	Primeira Lei da Termodinâmica	6
3.1.2	Equações para uma Região de Controle	7
3.1.3	Segunda Lei da Termodinâmica	8
3.1.4	Irreversibilidade e Reversibilidade	10
3.1.5	Produção de Entropia em um Sistema	11
3.2	FUNDAMENTOS DA EXERGIA	12
3.3	ANÁLISE DO BALANÇO EXERGÉTICO DE UMA REGIÃO DE CONTROLE	16
3.4	CRITÉRIOS DE DESEMPENHO	19
4	ANÁLISE EXERGÉTICA DE PROCESSOS INDUSTRIAIS	21
4.1	PROCESSO DE COMPRESSÃO	21
4.2	PROCESSO DE TROCA DE CALOR	22
4.3	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO	24
5	OTIMIZAÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO EM PROCESSOS DE DESTILAÇÃO	28
6	ESTUDO DE CASO	33
6.1	SIMULAÇÃO DE PROCESSOS	33
6.2	PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CLORETO DE VINILA	33
6.3	MODELAGEM DO PROCESSO	36
6.4	SIMULAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO ORIGINAL	38
6.5	SIMULAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA	41

6.6	AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DAS CONFIGURAÇÕES	46
6.6.1	Avaliação das Exergias das Correntes Envolvidas nas Configurações	47
6.6.2	Avaliação das Irreversibilidades e Eficiências da Configuração Original	49
6.6.3	Avaliação das Irreversibilidades e Eficiências da Configuração Otimizada	49
6.7	AVALIAÇÃO ECONÔMICA DAS CONFIGURAÇÕES	55
7	CONCLUSÃO	62
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIA	64
	APÊNDICE A	66
	APÊNDICE B	69
	APÊNDICE C	72
	APÊNDICE D	73
	APÊNDICE E	74

NOMENCLATURA

v	Volume específico ou coeficiente estequiométrico
η	Eficiência, eficiência termodinâmica por Seader (1981)
ψ	Eficiência racional por Kotas (1995)
γ	Coeficiente de atividade
Δ	Operador de variação
Σ	Somatório
Π, π	Entropia total de um sistema
$\dot{}$	Taxa de variação com o tempo
$^{\circ}$	Superescrito que se refere às condições de referência à T_0 e P_0
A	Área
B	Função disponibilidade
C	Velocidade referente a energia cinética ou custo
d	Diferencial que depende da trajetória de um processo
d	Operador diferencial
E	Energia
E, ε	Exergia
f	Fugacidade
F_c	Fator de correção para cálculo do custo de capital
G	Energia de Gibbs
H, h	Entalpia
I	Irreversibilidade segundo Kotas (1995)
L	Fração de líquido em uma corrente
LW	Irreversibilidade segundo Henley e Seader (1981)
m	Massa
M&S	Índice de Custo de Equipamento de Marshall e Swift
n	Número de componentes ou fluxo molar de uma corrente
P	Pressão
Q	Calor
R	Constante universal
S, s	Entropia

T	Temperatura
U, u	Energia interna
V	Volume ou fração de vapor em uma corrente
W	Trabalho
W_x	Trabalho no eixo
x	Fração mássica do componente na fase líquida ou representação da fração mássica de um componente
y	Fração mássica do componente na fase vapor
Z	Quota referente a energia potencial
z	Fração molar

SUBSCRITOS

α, β	Representações de fases
B	Corrente de fundo da coluna de destilação
C	Compressão
CR	Região de controle
CS	Superfície de controle
CSN	Trabalho líquido devido a variação de volume
e	Saída
f	Energia de formação de Gibbs
FT	Fonte térmica
i	Entrada, componente puro
IN	Entrada do sistema
Inst	Custo de instalação
irr	Irreversibilidade
j	Componente
k	Corrente de processo
K	Exergia cinética
l	Fase líquida
M	Mistura
min	Mínimo
MIX	Exergia de mistura
OUT	Saída do sistema

P	Exergia potencial ou corrente de produto
PH	Exergia física
REV	Indica algum processo reversível
ST	Sumidouro de trabalho
T	Corrente de topo da coluna de destilação
TR	Exergia em trânsito
v	Fase vapor
0	Condições ambientes ou exergia química ou propriedade do componente puro à T_0 e P_0
1, 2, a, b	Correntes de processo

RESUMO

Há muito que nos preocupamos com a temática energética na nossa vida cotidiana. Este sempre foi, e parece que permanecerá sendo, um assunto extremamente complexo e bastante polêmico. Talvez um consenso pode ser estabelecido quando se trata acerca da limitada disponibilidade de energia que, uma vez degradada, não mais poderá ser aproveitada. Desta forma, o uso correto e otimizado deste insumo essencial para a humanidade, torna-se imperativo se quisermos continuar aperfeiçoando a vida neste planeta.

Preocupados com este cenário, muitos estudiosos procuraram entender quais fenômenos estavam relacionados com as trocas de energia que ocorriam na natureza e nos processos criados pelo homem. Surgiu então a ciência Termodinâmica e suas leis fundamentais. A perfeita combinação destas leis tornou possível o aperfeiçoamento e a otimização de processos sob a ótica energética. Deste casamento de leis, surgiu o conceito de exergia. Este padrão de qualidade de energia, conforme pregado por seus desenvolvedores/seguidores, tornou-se uma ferramenta fundamental na cruzada a favor do melhor uso da energia. Passou-se a falar abertamente em degradação de energia e não somente em conservação de energia. A investigação das perdas exergeticas, mostrou-se de grande importância para a análise de balanços energéticos através do aprofundamento do conceito de irreversibilidade que, juntamente com as definições de medição de eficiência, permitiu a elaboração de um método extremamente eficaz e objetivo para a maximização do uso da energia em processos em geral.

Mas, não se pode falar em otimização sem se tratar do custo com o capital envolvido na melhoria do processo. De forma geral, um segue a tendência do outro, ou seja, processos mais eficientes geralmente se relacionam a custos mais elevados ou menores taxas de retorno de investimento.

Neste trabalho foram estudadas as diversas formas de avaliação termodinâmica de processos, disponíveis na literatura, com base no conceito de exergia. Em uma primeira instância, procurou-se desenvolver as definições gerais sobre o assunto. Passou-se então a aplicação destes conceitos a sistemas mais específicos, culminando em um estudo de caso de um processo real de destilação em uma planta petroquímica, onde os resultados das análises termodinâmicas e econômicas da proposta de otimização foram

comparados ao caso base, de forma a balizar a escolha da melhor alternativa para o acionista.

ABSTRACT

It has been a long time since we have been interested in energetic issues in our way of life. This was always, and seems that it will continue being, an extremely complex and polemic subject. Maybe a convergence point can be reached when it comes to the energy limited availability which, once destroyed, it can never be used again. So, the correct and optimized use of this essential resource utilized by humankind makes it imperatively important if we want to continue improving life in this planet.

Concerned about this matter, a lot of researchers looked for understanding what phenomena have been related with energy exchanges in the environment and in processes made by mankind. Because of that, Thermodynamic science and its fundamental laws were developed. The perfect combination of these laws made possible processes enhancement and optimization according to an energetic point of view. By joining these laws, it has been arisen the exergy concept. This quality standard of energy, as preached by its developers and followers, became an important tool to improve the best use of energy. It began to talk freely about degradation of energy and not only about conservation of energy. The investigation of the exergetic losses showed to be a very important part in energetic balances through the deepest concept of irreversibility which allowed, along with efficiency definitions, that an extremely efficient and objective method could be developed in order to maximize the use of energy for general processes.

But we can't talk about optimization without talking about capital costs that have everything to do with process improvements. Generally speaking, one follows the tendency of the other, viz., invariably more efficient processes are related with higher capital costs or smaller interest return rates.

In this work various forms of process thermodynamic analysis were investigated based on the concept of exergy. In the first instance, general definitions about the subject were developed. As of this point, applications of those concepts were employed in some specific systems leading to a case study extracted from a real distillation process in a petrochemical plant from which the results of the thermodynamic and economic analysis of the optimized case were compared with the basic case in order to allow to the shareholders to choose the best alternative.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1	Esquema de um processo de compressão.	21
Figura 4.2	Esquema de um processo de troca de calor.	23
Figura 5.1	Esquema proposto por King (1971) para recompressão mecânica.	30
Figura 5.2	Esquema proposto para o caso de recompressão mecânica de vapor.	32
Figura 6.1	Principais etapas de produção de cloreto de vinila.	34
Figura 6.2	Fluxograma esquemático da área de purificação do 1,2-EDC.	34
Figura 6.3	Configuração original do sistema da T-1302.	38
Figura 6.4	Comparação dos perfis de temperatura entre o caso real e o simulado.	40
Figura 6.5	Curvas características do compressor.	42
Figura 6.6	Esquema do refeedor da configuração otimizada.	42
Figura 6.7	Variação da pressão de descarga do compressor com a diferença de temperatura no refeedor.	44
Figura 6.8	Área de troca térmica no refeedor e potência no compressor.	44
Figura 6.9	Comportamento do calor trocado no refeedor.	45
Figura 6.10	Comportamento da temperatura de saída da corrente de aquecimento do refeedor.	46
Figura 6.11a	Comportamento da irreversibilidade e eficiência para o compressor nas subconfigurações otimizadas.	50
Figura 6.11b	Comportamento da irreversibilidade e eficiência para o refeedor nas subconfigurações otimizadas.	51
Figura 6.11c	Comportamento da irreversibilidade e eficiência para o condensador nas subconfigurações otimizadas.	52
Figura 6.12	Comportamento da irreversibilidade e eficiência global para o sistema nas subconfigurações otimizadas.	52
Figura 6.13	Distribuição das irreversibilidades para as configurações estudadas.	53
Figura 6.14	Eficiência global para o sistema nas subconfigurações otimizadas.	54
Figura 6.15	Comparação das eficiências das configurações estudadas.	55
Figura 6.16	Variação dos custos de capital para as subconfigurações otimizadas.	57
Figura 6.17	Variação dos custos operacionais para a configuração original e as subconfigurações otimizadas.	58

Figura 6.18	Varição do ganho anual para as subconfigurações otimizadas.	59
Figura 6.19	Relação entre investimento requerido e valor da TIR.	60
Figura 6.20	Relação entre eficiência termodinâmica (Kotas, 1995) e TIR.	61
Figura B.1	Esquema de um estágio de não equilíbrio	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1	Resultados das configurações proposta pela Badger Pan América.	31
Tabela 6.1	Concentrações típicas das correntes na coluna T-1302.	35
Tabela 6.2	Características da T-1302 (valores típicos).	36
Tabela 6.3	Características das correntes (valores médios) de alimentação da T-1302.	39
Tabela 6.4	Resultados da simulação da configuração atual da T-1302.	40
Tabela 6.5	Valor das exergias das correntes da configuração original.	48
Tabela 6.6	Resultados da avaliação termodinâmica para a configuração original.	49

1 INTRODUÇÃO

Desde os tempos pré-históricos a temática sobre o uso da energia já fazia parte do cotidiano do homem primitivo quando ele usava o fogo para aquecê-lo e às suas vizinhanças. Com o passar dos séculos, o uso da energia tornou-se mais nobre e por vezes destrutivo. A descoberta de que os fenômenos térmicos podiam produzir trabalho motriz provou ser de vital importância, pois uma pequena fonte de suprimento de combustível excedia de longe todo o esforço que homens, animais, vento e força das águas podiam produzir. Começou então a Revolução Industrial.

A ciência da termodinâmica surgiu como uma forma de elucidar as relações que existiam entre os fenômenos químicos, térmicos e mecânicos. A princípio a aplicação pura e simples da Primeira Lei parecia bastante satisfatória para a resolução de problemas de balanço energético. A Segunda Lei era utilizada como uma forma subsequente de avaliação da exequibilidade do processo. Geralmente, na primeira tentativa de implementar um processo, algumas contradições à Segunda Lei eram encontradas e tornava-se necessário uma reestruturação do sistema. Porém, com o aumento da complexidade dos processos industriais, uma análise termodinâmica mais minuciosa tornou-se imperativo para otimizar o uso dos recursos energéticos. Por esta razão, muitos estudiosos da ciência termodinâmica têm trabalhado para evoluir formas de análise que combinem a Primeira e Segunda Lei simultaneamente de forma a obter os mais precisos resultados da avaliação.

De acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica, calor e trabalho são formas equivalentes de energia em trânsito. A partir deste ponto de vista, calor e trabalho tem apenas uma característica quantitativa e a Primeira Lei assume uma natureza puramente energética. Na prática, entretanto, observa-se que diferentes quantidades de energia são necessárias para realizar uma mesma tarefa quando se utilizam diferentes fontes de energia (Kotas, 1995). Esta observação levou ao conceito de qualidade da energia ou disponibilidade de energia ou ainda exergia.

Técnicas tradicionais para avaliação da efetividade energética de um processo envolvem basicamente dois caminhos: uso de balanços de energia para o sistema e o cálculo de critérios de desempenho deste sistema. Os balanços energéticos não fazem distinção entre os "diferentes tipos de energia" envolvidos em um dado processo, além do mais, eles não informam acerca das perdas internas do sistema. Assim, processos como o de troca de calor ou alguma reação química podem parecer imunes a perdas energéticas.

O cálculo de critérios de desempenho pode ser de grande ajuda para a avaliação do grau de perfeição termodinâmica de um processo. Contudo, muitos processos carecem de um padrão coerente de avaliação. Apesar de alguns critérios de desempenho serem utilizados para medir a efetividade de um processo, incondicionalmente eles geram informações incompletas ou inadequadas. Por exemplo, a efetividade de um trocador de calor não leva em consideração o efeito das perdas de pressão do sistema.

Estes métodos tradicionais para avaliação das eficiências de um processo são baseados principalmente na primeira lei da termodinâmica. Métodos mais precisos para medir estas eficiências são baseados na segunda lei da termodinâmica que define os limites para trocas entre as diferentes formas de energia além de determinar a qualidade destas formas de energia.

Assim surgiu o método exergético para estabelecer um padrão universal de qualidade para a energia em relação a um dado meio ambiente. Um balanço exergético informa quanto da energia útil suprida a um sistema é convertida pelo processo. A perda exergética, ou mais comumente, a irreversibilidade do processo, torna-se uma medida fundamental de sua ineficiência, além de ser baseada firmemente nas duas leis da termodinâmica.

Desta feita, a diferença fundamental entre balanço energético e balanço exergético está no fato do primeiro levar em consideração somente a conservação da energia, enquanto o segundo leva em conta a degradação da energia.

2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Energia é sempre um assunto extremamente polêmico e que traz a tona questões de grande relevância em termos de sua disponibilidade. Especula-se com grande frequência em futuras racionalizações do consumo de energia em suas diversas formas (elétrica, térmica, atômica, etc), o que limitaria bastante o desenvolvimento da humanidade.

Por isso, a possibilidade de se criar processos energeticamente mais eficientes ou otimizar os já existentes através da minimização de perdas são grandes motivos para o desenvolvimento de um número crescente de trabalhos na área.

A termodinâmica é a maior aliada nesta empreitada tecnológica. Particularmente a segunda lei é a mola mestra que gerencia as possibilidades das trocas energéticas, servindo como ferramenta fundamental na análise de processos.

Além do mais, o enunciado da primeira lei é um forte elemento motivador. A declaração de que na natureza nada se cria nem se perde, tudo se transforma, se aplica também a energia, ou seja, na natureza a energia não se cria, nem se perde, ela apenas se transforma. E é exatamente aí onde reside o seguinte problema: de que forma pode-se aproveitar ao máximo a energia disponível para um processo?

O aumento da eficiência no uso da energia implica invariavelmente no aumento do custo com o capital investido no processo, o que obviamente depende da consciência e disposição das partes interessadas. Dispositivos para minimização de perdas custam caro. Em contrapartida, uma redução nas necessidades energéticas no limite de bateria do sistema reduz os custos variáveis de produção. Assim fecha-se o ciclo: de forma a resolver a questão deve buscar um ponto de equilíbrio que depende de várias outras variáveis, tais como, momento econômico global, nível de especulações, estabilidade mundial e políticas energéticas. Tudo isto torna o assunto energia, conforme já foi mencionado, ainda mais excitante.

Este trabalho se limitará ao caso específico da avaliação energética de processos químicos com foco na indústria petroquímica, sem dúvida uma enorme consumidora de energia. Particularmente, tratar-se-á do processo de produção do cloreto de vinila ou MVC, matéria-prima para fabricação do cloreto de polivinila ou PVC. O sistema em questão é o da purificação de correntes que contém o 1,2-EDC, um dos intermediários na fabricação do MVC. Este produto deve ser obtido com elevada pureza de forma a

garantir eficiência nas operações subsequentes.

O objetivo do estudo é avaliar energeticamente a configuração atual do sistema e propor uma configuração otimizada tanto do ponto de vista ambiental, através redução do consumo energético, quanto da ótica econômica, vislumbrando ganhos financeiros advindos do uso racional de energia.

Dentro deste contexto podem-se delinear as seguintes metas específicas:

- Obtenção do ponto de referência através da avaliação das irreversibilidades e eficiências termodinâmicas do sistema original. Denomina-se de original o sistema tradicionalmente utilizado.
- Validação dos resultados obtidos para o sistema original com dados reais (extraídos da planta).
- Avaliação das irreversibilidades e eficiências termodinâmicas da configuração proposta.
- Avaliação econômica comparativa das configurações.

3 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DE PROCESSOS

Na indústria química, na etapa de desenvolvimento de um processo químico, as atenções estão voltadas, principalmente, para a qualidade do produto, a capacidade de produção e os custos de investimento e operação. Entretanto, a cobrança cada vez maior sobre o consumo de combustível fóssil e a preocupação com o meio ambiente, têm levado as indústrias químicas e petroquímicas a procurarem processos que sejam mais eficientes energeticamente.

A análise exérgica torna possível comparar diferentes processos em uma base termodinâmica consistente, utilizando a exergia como medida e mostrando as etapas do sistema que são mais suscetíveis à otimização. Bruzzi et al. (1998) relatam a aplicação da análise exérgica ao sistema de purificação de MVC de uma planta da European Vinyl Chloride. Neste caso, a partir do resultado da análise exérgica, uma modificação do sistema de separação foi realizada com sucesso (seqüência de colunas e integração energética).

Graveland e Gisolf (1998) apresentam os resultados da aplicação da análise exérgica ao processo de produção de MVC de uma planta da Akzo Nobel. De acordo com os autores: i) a análise exérgica para otimização apresenta melhor resultado se aplicada na fase de desenvolvimento do processo; ii) para processos existentes a análise exérgica apresenta-se como uma ferramenta eficiente para examinar criticamente o consumo de energia em cada etapa.

O segundo item apontado por Graveland e Gisolf (1998) é de fundamental importância para qualquer indústria; independentemente se a mesma já está em operação, pois em uma planta a busca por melhoria deve ser contínua. É a partir de uma visão crítica que o engenheiro pode identificar as melhores oportunidades. No caso de haver intenção de ampliação da capacidade de produção, este conhecimento detalhado se torna ainda mais importante, pois é um momento ímpar de colocar em prática as oportunidades identificadas.

3.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DA TERMODINÂMICA

Alguns conceitos da termodinâmica clássica devem ser abordados previamente ao desenvolvimento da teoria exergetica, pois, conforme já citado anteriormente, toda a base de conhecimento da exergia deriva dos conceitos da segunda e primeira leis.

3.1.1 PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

A primeira lei da termodinâmica estabelece que existe uma propriedade extensiva chamada energia interna (U) na qual qualquer mudança em seu valor, para um sistema estático, é dada pela diferença entre o calor (Q) e o trabalho (W) trocado pelo sistema. Ou seja:

$$\Delta U = Q - W \quad (3.1)$$

Se o sistema está em movimento a equação acima sofre uma pequena modificação de forma a considerar os efeitos da energia cinética e potencial, tornando-se:

$$\Delta E = Q - W \quad (3.2)$$

onde,

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p \quad (3.3)$$

E_k é a energia cinética e E_p é a energia potencial.

A forma diferencial da equação acima pode ser representada como segue:

$$dE = dQ - dW \quad (3.4)$$

onde o símbolo d indica que, para se determinar os valores de Q e W , deve-se conhecer a trajetória do processo, pois Q e W não são propriedades do sistema.

Outra definição menos formal da primeira lei declara que a energia de um sistema e de suas vizinhanças, considerados juntos, é constante, ou a energia não pode ser criada nem destruída, somente transformada. Assim, o princípio da conservação da energia, como é conhecido, fica:

$$\Delta E_{\text{sistema}} + E_{\text{vizinhança}} = 0 \quad (3.5)$$

Para o caso de um processo cíclico, onde a variação do valor das propriedades do sistema é sempre zero, a equação (3.4) toma a seguinte forma:

$$\oint dQ = \oint dW \quad (3.6)$$

Ou seja, a Primeira Lei para processos cíclicos estabelece que o calor e o trabalho trocado com as vizinhas são iguais.

A principal limitação do uso da primeira lei reside no fato de que ela apenas lida com as várias formas de energia transferidas entre o sistema e as suas vizinhanças. Não existe qualquer menção acerca da possibilidade ou não de um processo acontecer. Além do mais, nada pode ser deduzido sobre a diferença de qualidade entre energia mecânica e energia térmica.

3.1.2 EQUAÇÕES PARA UMA REGIÃO DE CONTROLE

Neste trabalho, entende-se por região de controle ou volume de controle ou sistema aberto qualquer região no espaço previamente definida para análise. O contorno da região de controle é definido pela superfície de controle. Em um sistema como este, matéria e energia podem fluir através dele.

O balanço de massa diferencial através de uma região de controle é dado por:

$$dm_{CR} + dm_e = dm_i \quad (3.7)$$

Onde dm_{CR} é a massa que acumula na região de controle; m_e é a massa que sai da região de controle e m_i é a massa que entra na região de controle.

Dividindo a equação (3.7) por dt , tem-se:

$$\frac{dm_{CR}}{dt} + \frac{dm_e}{dt} - \frac{dm_i}{dt} = 0 \quad (3.8)$$

Para o caso de estado estacionário, $\frac{dm_{CR}}{dt} = 0$ e, conseqüentemente:

$$m'_e = m'_i \quad (3.9)$$

O sobrescrito ' representa taxa de variação com o tempo, ou seja, neste caso vazão mássica ou molar.

No balanço diferencial de energia através de uma região de controle assume-se que o volume da região de controle pode variar, de forma a se obter um dos componentes da equação do balanço que define o trabalho efetuado pelo sistema no pistão ou dW_{CS} . Desta forma tem-se:

- Trabalho no eixo, dW_x ;
- Trabalho devido a variação de pressão, $P_e v_e dm_e - P_i v_i dm_i$;
- Trabalho devido a variação de volume da região de controle, dW_{CS} .

Onde P é a pressão e v é o volume específico.

Dai, a equação (3.4) aplicada a este sistema fica:

$$dQ - dW_x - dW_{CS} = dE_{CR} + [(u_e + P_e v_e) + 1/2 C_e^2 + g Z_e] dm_e - [(u_i + P_i v_i) + 1/2 C_i^2 + g Z_i] dm_i \quad (3.10)$$

Onde C é a velocidade referente a energia cinética e Z a quota referente a energia potencial.

Definindo entalpia como:

$$h = u + P v \quad (3.11)$$

dividindo (3.10) por dt e considerando que, para efeito de generalidade, existem várias fontes de troca de calor e várias correntes de matéria circulando através do sistema, tem-se:

$$\Sigma Q' - W'_x - W'_{CS} = \frac{dE_{CR}}{dt} + \Sigma [h_e + 1/2 C_e^2 + g Z_e] m'_e - \Sigma [h_i + 1/2 C_i^2 + g Z_i] m'_i \quad (3.12)$$

3.1.3 SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

O postulado da entropia pode ser assim enunciado:

Existe uma propriedade extensiva chamada entropia (S) que, para um sistema isolado, nunca pode decrescer, isto é:

$$\Delta S_{ISOL} \geq 0 \quad (3.13)$$

Um sistema é considerado isolado quando mudanças nas vizinhanças não afetam o sistema em estudo. Se o sistema é uma combinação de um sistema em particular e suas vizinhanças ele é freqüentemente chamado universo. Neste caso a equação (3.13) torna-se:

$$\Delta S_{sistema} + \Delta S_{vizinhanças} = 0 \quad (3.14)$$

Uma implicação direta do postulado da entropia é a verificação da exequibilidade de um determinado processo, ou seja, da sua possibilidade ou não de realização. Além do mais, este postulado determina os limites das conversões entre as

diferentes formas de energia, levando ao conceito de qualidade da energia.

De forma a poder aplicar o postulado da entropia a um sistema é necessário expressá-la em termos numéricos. Considerando o sistema formado por uma substância simples e compressível em equilíbrio, quaisquer duas propriedades independentes deste sistema podem gerar uma terceira. Assim, para o caso da entropia:

$$U = U(S, V) \quad (3.15)$$

Efetuada a diferenciação total, vem:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (3.16)$$

Definindo a temperatura e pressão termodinâmica como segue:

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad (3.17)$$

$$P \equiv -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (3.18)$$

a equação (3.16) fica:

$$dU = T dS - P dV \quad (3.19)$$

fornecendo:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (3.20)$$

que é conhecida como a equação de Gibbs. Utilizando a Primeira Lei através da equação (3.1) e sabendo-se que para um processo infinitesimal o trabalho é dado por:

$$dW = P dV \quad (3.21)$$

Tem-se:

$$dQ_{REV} - P dV = dU \quad (3.22)$$

Onde Q_{REV} é a transferência de calor em um processo reversível.

Comparando (3.20) com (3.22), formula-se matematicamente a expressão para o cálculo da entropia de um processo reversível de troca de calor, ou seja:

$$dS = \frac{dQ_{REV}}{T} \quad (3.23)$$

A máxima eficiência obtida em uma máquina térmica operando em um processo cíclico é aquela na qual a seguinte relação se estabelece (Kotas, 1995):

$$\frac{Q_{IN}}{Q_{OUT}} = \frac{T_{HOT}}{T_{COLD}} \quad (3.24)$$

Onde Q_{IN} é o calor adicionado à máquina térmica do reservatório quente,

Q_{OUT} é o calor transferido da máquina térmica para um reservatório frio (ou sumidouro de calor), T_{HOT} é a temperatura do reservatório quente e T_{COLD} é a temperatura do reservatório frio.

Da primeira lei para um processo cíclico tem-se que:

$$W_{NET} = Q_{IN} - Q_{OUT} \quad (3.25)$$

onde W_{NET} é o trabalho efetuado pela máquina térmica.

A eficiência energética do sistema é dada por:

$$\eta = \frac{W_{NET}}{Q_{IN}} \quad (3.26)$$

Dai, a eficiência do sistema pode ser calculada da combinação das equações (3.24), (3.25) e (3.26):

$$\eta = \frac{Q_{IN} - Q_{OUT}}{Q_{IN}} \quad (3.27)$$

Ou para um processo reversível:

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_{HOT} - T_{COLD}}{T_{HOT}} \quad (3.28)$$

A equação (3.28) é conhecida como a eficiência de Carnot.

3.1.4 IRREVERSIBILIDADE E REVERSIBILIDADE

Conforme já foi citado anteriormente, o cálculo das irreversibilidades das partes que compõe um processo ou sistema é de vital importância para o entendimento da natureza das perdas do sistema. A definição dos conceitos de irreversibilidade e reversibilidade torna mais convidativa a busca por melhorias.

Do ponto de vista microscópico, um processo irreversível é sucedido por uma mudança na organização molecular das substâncias envolvidas, ou seja, o sistema passa de um estado energeticamente mais organizado para outro mais randômico.

Um tipo de fenômeno associado a processos irreversíveis é aquele no qual ocorre uma dissipação de trabalho na forma de energia interna do sistema, isto é, trabalho como uma forma mais organizada de energia é convertido em outra forma mais randômica de energia associada à movimentação das moléculas.

O outro tipo de fenômeno associado a processos irreversíveis é aquele no

qual processos em estado espontâneo de não equilíbrio têm uma tendência de passar deste para um estado de equilíbrio de uma forma não controlada. Um exemplo clássico deste fenômeno é a transferência de calor através de uma diferença finita de temperatura.

Processos reversíveis, por outro lado, são ideais, servindo apenas como referência. Eles se caracterizam por passarem através de vários estados de equilíbrio durante um processo qualquer e serem isentos do fenômeno dissipativo.

3.1.5 PRODUÇÃO DE ENTROPIA EM UM SISTEMA

Considerando um universo formado por um sistema, uma fonte térmica fornecendo calor ao sistema e um sumidouro onde o trabalho efetuado pelo sistema é entregue, sua variação infinitesimal de entropia pode ser expressa da seguinte forma:

$$d\pi = dS + dS_{FT} + dS_{ST} \quad (3.29)$$

Onde FT é a fonte térmica e ST é o sumidouro de trabalho.

Imaginando que toda a irreversibilidade é deixada para o sistema, as outras duas partes são consideradas sofrendo processos reversíveis, ou seja:

$$dS_{FT} = -\frac{dQ}{T} \quad (3.30)$$

$$dS_{ST} = 0 \quad (3.31)$$

Esta duas equações junto com a equação (3.29) fornecem:

$$d\pi = dS - \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad (3.32)$$

Ou, seguindo uma trajetória finita à temperatura constante:

$$\pi = (S_1 - S_2) - \frac{dQ}{T} \quad (3.33)$$

Considerando que pode haver mais de uma fonte térmica, a equação (3.33) pode ser reescrita como:

$$\pi = (S_1 - S_2) - \sum \frac{dQ}{T} \quad (3.34)$$

Aplicando o conceito da produção de energia para uma região de controle onde ocorre um processo associado a um fluxo não estacionário de matéria para o sistema durante um intervalo de tempo dt , a equação (3.29) pode ser estendida para:

$$d\pi = dS + dS_{IN} + dS_{OUT} + dS_{FT} + dS_{ST} \quad (3.35)$$

onde IN e OUT se referem ao fluxo de matéria entrando e deixando o sistema, respectivamente. Os termos dS_{IN} e dS_{OUT} são respectivamente $-s_{IN} dm_{IN}$ e $s_{OUT} dm_{OUT}$, onde s_{IN} é a entropia específica da corrente de entrada com massa dm_{IN} e s_{OUT} é a entropia específica da corrente de saída com massa dm_{OUT} .

Considerando que pode existir mais de uma corrente entrando e mais de uma saindo do sistema e várias fontes térmicas e sumidouros de trabalho e ainda dividindo pela base de tempo dt durante o qual o processo se realiza, tem-se:

$$\Pi = \frac{dS}{dt} + \sum s_{IN} \cdot m'_{IN} - \sum s_{OUT} \cdot m'_{OUT} - \sum \frac{Q}{T} \geq 0 \quad (3.36)$$

Se o sistema opera em estado estacionário, o termo $\frac{dS}{dt} = 0$ e a equação (3.36) fica:

$$\Pi = \sum s_{IN} \cdot m'_{IN} - \sum s_{OUT} \cdot m'_{OUT} - \sum \frac{Q}{T} \geq 0 \quad (3.37)$$

3.2 FUNDAMENTOS DA EXERGIA

Segundo Kotas (1995) qualidade de energia é uma expressão da capacidade de causar mudanças.

A qualidade da energia, ainda segundo este autor, depende do seu modo de "estocagem". Este modo pode ser ordenado ou desordenado. No primeiro caso, verificam-se as seguintes características:

- A conversão de uma forma de energia para outra ocorre de forma reversível;
- A transferência deste tipo de energia entre dois sistemas se manifesta exclusivamente sob a forma de trabalho (exemplo: energia elétrica);
- Devido à reversibilidade do processo de transferência, a sua análise termodinâmica pode fazer uso apenas da primeira lei, sem levar em conta a segunda lei;
- Os parâmetros do meio ambiente não são levados em conta no cálculo das taxas de transferência de energia.

No caso do modo desordenado de energia, o que realmente interessa é o seu

potencial máximo de conversão para uma forma ordenada de energia, onde se verificam as seguintes características:

- O processo usado para conversão deve ser completamente reversível;
- limite superior de conversão depende dos parâmetros termodinâmicos do sistema e do meio ambiente;
- A segunda lei é fundamental para sua análise;
- A conversão é geralmente acompanhada por mudanças nas entropias dos sistemas que estão interagindo.

Desta forma, percebe-se que a melhor qualidade da energia está quando ela se apresenta na forma ordenada. Para o caso desordenado, pode-se então definir uma escala de qualidade de energia. Para isto necessita-se criar um padrão de qualidade. Fica até certo ponto evidente que o padrão não poderia ser outro senão aquele relacionado a energia envolvida num processo reversível, ou seja, o máximo trabalho que se pode obter de uma dada forma de energia tomando o meio ambiente como estado de referência. Este padrão de qualidade de energia convencionou-se chamar de **exergia**.

Alguns conceitos são fundamentais para o entendimento da teoria exergética. Um deles é o de meio ambiente. No método exergético, meio ambiente é um corpo extremamente grande que se caracteriza por apresentar um comportamento completamente inerte, ou seja, não ocorrem interações em seu interior. Se algum sistema fora do meio ambiente tem alguma característica que cause um gradiente com ele, esta diferença invariavelmente está relacionada com uma capacidade de produzir trabalho. Em termos práticos, o meio ambiente é o ar, são os oceanos e a crosta terrestre. Existem três formas de interação com o meio ambiente: térmica, mecânica e química. Estes três tipos de interações determinam os estados de referência zero para pressão, temperatura e potencial químico para o meio ambiente.

Um sistema que se encontra em equilíbrio térmico e mecânico com o meio ambiente é dito estar em **estado ambiental**. Neste caso, não há troca de matéria entre o sistema e o meio ambiente.

Se além dos equilíbrios térmico e mecânico existir equilíbrio químico, este sistema é dito estar em **estado morto**.

Na análise de uma região de controle três tipos de transferência de energia são considerados: transferência de trabalho, transferência de calor e transferência de

energia por transferência de massa.

No caso do trabalho, a expressão da exergia é a mesma da energia pois as duas formas são equivalentes, ou seja:

$$E^W = W \quad (3.38)$$

A exergia associada ao processo de transferência de calor é determinada pelo máximo trabalho que poderia se obter tendo o meio ambiente como referência. Se uma quantidade Q de calor é transferida a temperatura T de uma fonte de térmica para o sistema, então o trabalho máximo pode ser definido usando as equações (3.26) e (3.28):

$$W_{NET} = E^Q = Q \cdot \left(\frac{T - T_0}{T} \right) \quad (3.39)$$

onde T_0 é a temperatura do meio ambiente e E^Q é a respectiva exergia associada à transferência de calor.

A exergia associada ao fluxo estacionário de uma corrente de matéria é definida como a quantidade máxima de trabalho que poderia ser obtida quando a corrente é trazida de seu estado original para o estado morto em processos de interação somente com o meio ambiente. Mais adiante será discutido este assunto.

A exergia de uma corrente de matéria, a exemplo da energia, apresenta seus componentes particulares: cinético, potencial, físico e químico, ou seja:

$$E = E_K + E_P + E_{PH} + E_0 \quad (3.40)$$

onde E_K é a exergia cinética, E_P exergia potencial, E_{PH} exergia física e E_0 exergia química.

Os componentes cinético e potencial da exergia são formas similares ao trabalho, isto é, formas ordenadas, por isso possuem as mesmas expressões do cálculo energético:

$$E_K = m \cdot \frac{C_0^2}{2} \quad (3.41)$$

$$E_P = m g Z_0 \quad (3.42)$$

onde C_0 e Z_0 são a velocidade líquida da corrente de fluido e sua cota em relação a superfície da Terra, respectivamente.

A componente física da exergia é definida como a máxima quantidade de trabalho que se poderia obter quando uma corrente de matéria é trazida reversivelmente de seu estado inicial para o estado de meio ambiente à T_0 e P_0 através de processos físicos de interação somente com o meio ambiente.

Considerando uma corrente de matéria sofrendo tal processo físico, ou seja,

de P_1 e T_1 à P_0 e T_0 (estado do meio ambiente), a única interação associada a este processo é a transferência de calor de forma reversível (máxima quantidade de trabalho), ou seja:

$$Q_{REV} = T_0 (S_0 - S_1) \quad (3.43)$$

Mas, da Primeira Lei vem:

$$Q_{REV} - W_{REV} = (H_0 - H_1) \quad (3.44)$$

Substituindo (3.43) em (3.44), vem:

$$W_{REV} = E_{PH} = (H_1 - T_0 S_1) - (H_0 - T_0 S_0) \quad (3.45)$$

A componente química da exergia é definida como a máxima quantidade de trabalho que se poderia obter quando uma corrente de matéria é trazida reversivelmente do seu estado de meio ambiente (à P_0 e T_0) para o estado morto por um processo envolvendo transferência de massa com o meio ambiente, ou seja, baseado na diferença de potencial químico entre a corrente e o meio ambiente, buscando-se o equilíbrio químico.

De forma a avaliar a exergia química, as propriedades dos elementos químicos que compõe a corrente devem ser referenciadas àquelas de algumas substâncias selecionadas que existem naturalmente no meio ambiente. Estas substâncias são chamadas substâncias de referência. O CO_2 é uma delas e serve para referenciar, por exemplo, o CO. A definição da escolha de uma substância de referência é baseada principalmente no seu potencial químico, ou seja, são escolhidas as de mais baixo potencial. Além do mais a sua concentração no meio ambiente deve ser conhecida com certa precisão. Kotas (1995) traz uma listagem de substâncias de referência com suas respectivas exergias químicas específicas.

Quando a corrente em questão é uma mistura de componentes, tanto líquidos quanto gasosos, existe uma expressão que define a exergia química. Segundo Kotas (1995) e Cornelissen (1997) esta expressão é a seguinte:

$$\varepsilon_{0M} = \sum_i x_i \cdot \varepsilon_{0i} + R \cdot T_0 \cdot \sum_i x_i \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i) \quad (3.46)$$

onde ε é a exergia química específica da mistura (subscrito M) ou da substância pura (subscrito 0) e γ é o coeficiente de atividade do componente puro i . O segundo termo desta equação pode ser interpretado como sendo o mínimo trabalho necessário para separar esta corrente nos seus constituintes. Este assunto será tratado mais adiante quando se descrever a avaliação exergética do processo de destilação.

3.3 ANÁLISE DO BALANÇO EXERGÉTICO DE UMA REGIÃO DE CONTROLE

Segundo Kotas (1995), o balanço exergético de uma região de controle submetida a um processo estacionário é dado por:

$$E_i + E^Q = E_e + W + I \quad (3.47)$$

onde E_i e E_e são as exergias das correntes de entrada e saída, respectivamente; W é o trabalho envolvido no processo; I é a irreversibilidade associada ao processo e E^Q é parcela exergética referente ao fluxo de calor no processo. O Apêndice A apresenta a dedução desta equação.

I e E^Q são expressos da seguinte forma:

$$I = T_0 \cdot (\sum s_{OUT} \cdot m'_{OUT} - \sum s_{IN} \cdot m'_{IN} - \sum \frac{Q}{T}) \quad (3.48)$$

$$E^Q = Q \cdot \left(\frac{T - T_0}{T} \right) \quad (3.49)$$

A equação (3.48) é chamada relação de Gouy-Stodola para região de controle e a equação (3.49) é igual à equação (3.39).

A equação que descreve a irreversibilidade pode ser utilizada para um número qualquer de sub regiões em análise e a soma dessas irreversibilidades é a irreversibilidade de todo o sistema em estudo.

Nesta abordagem, o cálculo da exergia das correntes de entrada e saída é fundamental. Hinderink et al. (1996) desenvolveram um procedimento bastante didático para o cálculo de exergia de correntes. Em linhas gerais, ele divide a exergia de uma corrente multicomponente, líquida, vapor ou de duas fases e não-eletrolítica em três componentes: um físico, outro químico e um de mistura. Ou seja:

$$E = E_0 + E_{PH} + E_{MIX} \quad (3.50)$$

O componente químico é expresso da seguinte forma:

$$E_0 = L_0 \cdot \sum_{i=1}^n x_{0i} \cdot E_{0i}^{0l} + V_0 \cdot \sum_{i=1}^n y_{0i} \cdot E_{0i}^{0v}, \text{ à } T_0 \text{ e } P_0. \quad (3.51)$$

Sendo que:

$$E_{0i}^{0v} = \Delta_f C_{p,i}^{0v} - \sum_j \nu_j \cdot E_{0j}^{0l}, \text{ à } T_0 \text{ e } P_0. \quad (3.52)$$

O termo E_{0i}^{0l} para uma fase pode ser calculado tendo-se os valores para a outra fase da seguinte maneira:

$$E_{0,i}^{oa} = E_{0,i}^{ob} + \Delta_{\beta \rightarrow \alpha} G_i^o \quad (3.53)$$

onde:

$$\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} G_i^o = \Delta_f G_i^{oa} - \Delta_f G_i^{ob} \quad (3.54)$$

Nas equações de (3.51) à (3.54), o subscrito 0 se refere à propriedade do componente puro à T_0 e P_0 ; o superescrito o se refere às condições de referência à T_0 e P_0 ; os superescritos l e v denotam a fase líquida e vapor, respectivamente; x e y são as frações dos componentes na corrente nas fases líquida e gasosa, respectivamente; L e V são as frações de líquido e vapor da corrente, respectivamente; $E_{0,i}^o$ é a exergia química de cada componente na mistura; $\Delta_f G_i^o$ é a energia de Gibbs de formação daquela componente; ν_i é o coeficiente estequiométrico dos constituintes na reação de formação do componente i; $E_{0,i}^o$ é a exergia padrão do constituinte na reação de formação do componente j e $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} G_i^o$ é a energia de Gibbs na mudança de fase.

Desta forma, para se calcular a exergia química de uma corrente um flash se faz necessário para levá-la de sua condição inicial à condição à T_0 e P_0 .

A parcela física da exergia da corrente é dada pela equação:

$$E_{PH} = \Delta_{P_1, T_1 \rightarrow P_0, T_0} [L \cdot (\sum_{i=1}^n x_i \cdot H_i^l - T_0 \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot S_i^l) + V \cdot (\sum_{i=1}^n y_i \cdot H_i^v - T_0 \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot S_i^v)] \quad (3.55)$$

onde $\Delta_{P_1, T_1 \rightarrow P_0, T_0}$ é a diferença entre o cálculo da expressão entre colchetes do estado P_1 e T_1 e no estado P_0 e T_0 ; H e S são a entalpia e entropia, respectivamente, do componente i.

Um flash da corrente original se faz necessário para calcular as propriedades da corrente nas condições de referência.

A exergia de mistura é calculada na pressão e temperatura original da corrente e é expressa por:

$$E_{MIX} = \Delta_{MIX} H - T_0 \cdot \Delta_{MIX} S \quad (3.56)$$

onde:

$$\Delta_{MIX} M = L \cdot (M^l - \sum_{i=1}^n x_i \cdot M_i^l) + V \cdot (M^v - \sum_{i=1}^n y_i \cdot M_i^v) \quad (3.57)$$

M na equação (3.57) pode se entalpia (H) ou entropia (S). A expressão (3.57) é bastante explorada em Smith et al. (2000).

O procedimento geral para o cálculo da exergia de uma corrente segundo Hinderink et al. (1996) pode ser sintetizado da seguinte forma:

- Definir as substâncias de referência.
- Calcular ou encontrar em tabelas as exergias químicas das substâncias de referência.
- Montar as reações de formação dos componentes.
- Determinar as energias de Gibbs de formação padrão (à T_0 e P_0) destas reações.
- Calcular as exergias dos componentes pela equação (3.52) à (3.54).
- Efetuar um flash da corrente do estado original ao estado à T_0 e P_0 , obtendo as frações das fases vapor e líquida, e as respectivas composições nestas fases.
- Calcular, pela equação (3.51), a exergia química da corrente.
- Determinar a entalpia e entropia dos componentes da corrente no estado original e à T_0 e P_0 (após o flash), nas suas fases (líquida e gasosa).
- Calcular a exergia física pela equação (3.55).
- Determinar, nas condições originais da corrente, a entalpia e entropia total da corrente.
- Calcular a exergia de mistura pelas equações (3.56) e (3.57).
- Calcular a exergia total pela equação (3.50), multiplicando-a pela vazão da corrente.

Segundo Kotas (1995) é importante notar que a irreversibilidade de um sistema é uma medida de extrema importância na análise exergética. A sua determinação para as diversas partes de um processo industrial fornece uma visão geral das maiores perdas. Contudo, a irreversibilidade por si só não determina quais destas partes podem ser otimizadas energeticamente. O potencial para otimização é função de sua taxa de irreversibilidade em relação a uma irreversibilidade mínima levando-se em consideração os limites impostos por restrições físicas, tecnológicas e econômicas, esta última principalmente. A irreversibilidade mínima citada anteriormente é chamada irreversibilidade intrínseca que é a diferença entre a irreversibilidade total e a irreversibilidade evitável. As restrições que podem contribuir para na sua formação são:

- Transferência de calor através de uma diferença finita de temperatura.
- Reações químicas.
- Restrições econômicas.

De forma geral pode-se afirmar que uma unidade industrial complexa é mais eficiente, mas seu alto investimento e custo de manutenção, aliado a sua baixa

confiabilidade e disponibilidade, podem tornar o projeto inviável.

3.4 CRITÉRIOS DE DESEMPENHO

De acordo com Cornelissen (1997), um padrão para medição do desempenho de diferentes processos é imperativo na análise exergética, juntamente com a avaliação das perdas pelo cálculo das irreversibilidades das diferentes partes deste processo. Kotas (1995) cita que existem basicamente dois critérios tradicionais de desempenho, ambos baseados somente na Primeira Lei da Termodinâmica. São eles:

- Razões de conversão de energia.
- Razões entre a energia real e ideal envolvidas no processo.

Desta forma, em desenvolvimentos recentes alguns autores tem proposto critérios de desempenho baseados na análise exergética, conhecidos com eficiência exergética.

Cornelissen (1997) descreve três tipos de critérios de desempenho baseados na análise exergética. O primeiro conhecido como eficiência simples relaciona todas as saídas de exergia no processo com todas as entradas de exergia neste processo. Ou seja:

$$\eta = \frac{E_{OUT}}{E_{IN}} \quad (3.58)$$

O segundo tipo de critério descrito por Cornelissen (1997) é devido a Kotas (1995) e é conhecido como eficiência racional. Neste tipo, as transferências de exergia podem ser agrupadas naquelas que representam a saída desejada do processo e naquelas que formam a entrada de exergia necessária para obter a saída desejada. Estas transferências de exergia podem ser devidas ao trabalho, à exergia associada a transferência de calor, à exergia associada ao fluxo de matéria pelo sistema ou devidas à mudança de exergia de uma corrente passando pelo sistema. Se as entradas e saídas de exergia estão bem definidas em relação à região de controle de forma a considerar todas as irreversibilidades do processo, então todas as transferências de exergia são levadas em conta. Desta forma:

$$\sum \Delta E_{IN} = \sum E_{OUT} + I \quad (3.59)$$

onde $\sum \Delta E_{IN}$ é a soma de todas as exergias que compõe a entrada do sistema e $\sum \Delta E_{OUT}$ é

a soma de todas as exergias que compõe a saída do sistema. O operador Δ indica que podem haver variações na entrada e/ou saída do sistema.

Mas, de acordo com a Segunda Lei, $I \geq 0$ e então:

$$\psi = \frac{\sum \Delta E_{OUT}}{\sum \Delta E_{IN}} \leq 1 \quad (3.60)$$

O terceiro critério de desempenho é aquele que envolve o conceito de “exergia em trânsito”, descrito por Cornelissen (1997). A “exergia em trânsito” pode ser considerada como a parte da exergia que atravessa o sistema sem tomar parte nas modificações mecânica, térmica ou química que acontecem no sistema. Como a “exergia em trânsito” não afeta a eficiência termodinâmica do processo ela pode ser subtraída do fluxo de exergia que entra no sistema e do fluxo que sai do sistema antes que a eficiência seja calculada. Assim:

$$\eta = \frac{E_{OUT} - E_{TR}}{E_{IN} - E_{TR}} \quad (3.61)$$

Onde E_{TR} é a “exergia em trânsito”.

À primeira vista, a forma que parece mais conveniente e prática para se avaliar a eficiência termodinâmica de um processo é através do cálculo da eficiência racional definida por Kotas (1995). Um ponto muito importante nesta abordagem é que deve ficar bastante claro quais são as saídas desejadas no processo.

Especialmente em processos de separação, alguns autores como King (1971) e Henley e Seader (1981) descrevem procedimentos diferentes para o cálculo das eficiências termodinâmicas dos apresentados pelos autores citados nesta seção.

Na verdade, o que parece ser importante é a estipulação de um critério único de desempenho para um conjunto de processos semelhantes de forma a se poder julgá-los em uma mesma base. Neste trabalho serão apresentadas duas formas para a avaliação termodinâmica de um caso de estudo de um processo de destilação em duas situações: na condição original e numa condição otimizada. O esperado é que ambas as avaliações apresentem as mesmas tendências de resultado.

4 ANÁLISE EXERGÉTICA DE PROCESSOS INDUSTRIAIS

Na indústria química pode-se verificar o uso de diversas operações unitárias no processo produtivo. O uso de trocadores de calor, compressores e torres de destilação são exemplos de processos extremamente comuns em unidades de produção químicas e/ou petroquímicas. Neste item serão abordados estes três processos, principalmente porque eles serão alvo da avaliação termodinâmica posterior no estudo de caso.

4.1 PROCESSO DE COMPRESSÃO

No processo de compressão uma corrente gasosa é levada de uma condição de baixa pressão para outra de mais alta pressão através de um compressor. Além da utilização tradicional de compressores como meios de transporte de gases, uma aplicação muito interessante é o seu uso como bomba de calor pois, invariavelmente, ocorre um aumento de temperatura da corrente gasosa a jusante do compressor. A Figura 4.1 apresenta um esquema de um processo de compressão.

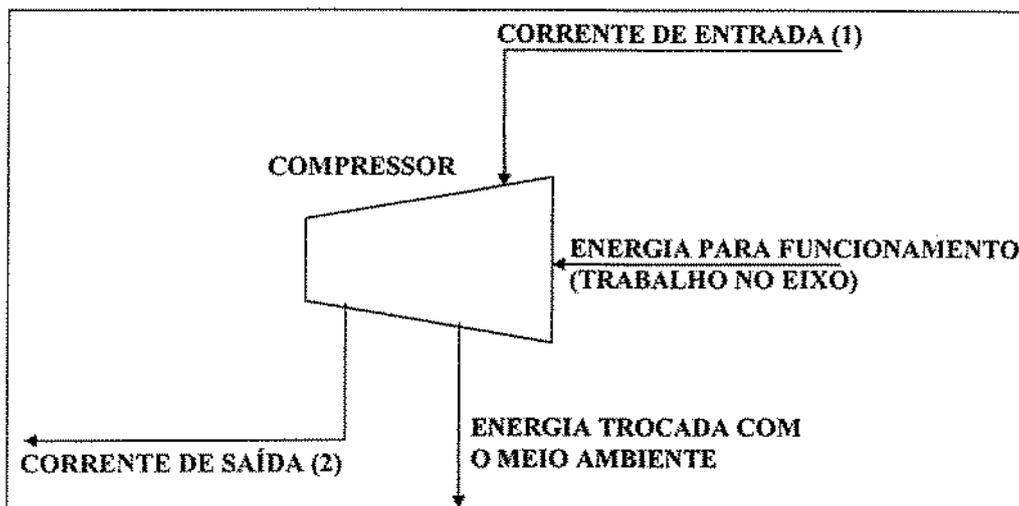


Figura 4.1 – Esquema de um processo de compressão.

Um balanço exergético para um processo de compressão é expresso pela seguinte relação:

$$E_1 + W_C = E^Q + E_2 + I \quad (4.1)$$

onde os subscritos 1 e 2 se referem a corrente gasosa na entrada e na saída do compressor; W_C é o trabalho de compressão e E^Q é a exergia associada à troca de calor com o meio

ambiente.

Na ausência de troca de calor com o meio ambiente (processo adiabático), $E^Q = 0$ e a equação (4.1) fica:

$$W_C = E_2 - E_1 + I \quad (4.2)$$

Neste caso, a saída desejada do processo é o aumento da exergia da corrente, isto é, $(E_2 - E_1)$ e a entrada necessária para efetuar este aumento é W_C . Daí a expressão da eficiência racional do processo é a seguinte:

$$\psi = \frac{E_2 - E_1}{W_C} \quad (4.3a)$$

Substituindo a equação (4.2) em (4.3a) para se levar em conta a irreversibilidade do processo, a equação acima toma a seguinte forma equivalente:

$$\psi = 1 - \frac{I}{W_C} \quad (4.3b)$$

4.2 PROCESSO DE TROCA DE CALOR

Será tratado o processo de troca de calor entre duas correntes de processo utilizando-se trocador de calor.

Segundo Kotas (1995), existem basicamente quatro formas de irreversibilidade associadas a processos de troca de calor. São elas:

- Troca de calor através de uma diferença finita de temperatura.
- Perda de carga ao longo do trocador.
- Interação térmica com o meio ambiente.
- Correntes de condução através das paredes do trocador de calor.

Será discutida apenas a primeira das irreversibilidades por ser de longe a mais importante. Mais ainda, o processo pode ser considerado adiabático, as perdas de carga reduzidas e a parcela de irreversibilidade relativa às correntes de condução desprezadas escolhendo-se um processo que ocorra em grandes trocadores de calor e envolvendo altas temperaturas (Kotas, 1995).

Existe, na verdade, uma redução da qualidade da exergia conforme ela é transferida de um nível de temperatura mais alto para outro mais baixo. Esta perda

exergética é intrínseca ao processo e não pode ser evitada.

Considere um trocador de calor onde a corrente a ser resfriada é a corrente **a** e a corrente que é aquecida é a corrente **b**, conforme a Figura 4.2.

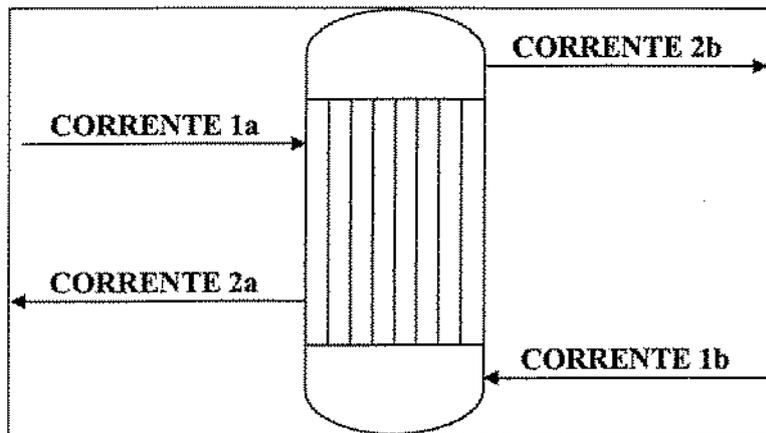


Figura 4.2 - Esquema de um processo de troca de calor.

Sob condições isobáricas as variações de exergia das correntes que cruzam o trocador de calor são as componentes térmicas da exergia, ou seja:

$$\Delta E_a^{dT} = E_{1a} - E_{2a} \quad (4.4)$$

$$\Delta E_b^{dT} = E_{2b} - E_{1b} \quad (4.5)$$

Sendo $E^Q = 0$ e $W = 0$, o balanço exergético deste processo fica:

$$I = (E_{1a} - E_{2a}) - (E_{2b} - E_{1b}) \quad (4.6)$$

Baseado nesta equação, a saída desejada do processo é o aumento da exergia da corrente que está sendo aquecida e a exergia necessária para este processo é a da corrente que está sendo resfriada. Dai a eficiência racional é a que segue:

$$\psi = \frac{E_{2b} - E_{1b}}{E_{1a} - E_{2a}} \quad (4.7a)$$

Substituindo a equação (4.6) em (4.7a) para se levar em conta a irreversibilidade do processo, a equação acima toma a seguinte forma equivalente:

$$\psi = 1 - \frac{I}{E_{1a} - E_{2a}} \quad (4.7b)$$

Segundo Kotas (1995), uma outra forma de expressar a irreversibilidade de um processo de troca de calor pode ser representada pela seguinte equação:

$$I = Q \cdot T_0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.8)$$

Esta equação é importante pois exprime a irreversibilidade em termos das

temperaturas das correntes de entrada no trocador de calor (T_1 sendo a temperatura de entrada da corrente de aquecimento e T_2 sendo a temperatura de entrada da corrente a ser aquecida).

4.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

Um processo de separação é aquele em que uma ou mais correntes de mistura devem ser separadas em correntes que apresentem um ou mais componentes de interesse. Na indústria, diversos são os processos de separação existentes, mas sem dúvida, o mais importante continua sendo o de destilação.

Genericamente, o balanço exergético de um processo qualquer de separação pode ser descrito como segue:

$$\sum_P E_P - \sum_M E_M = E_H^Q + W - I \quad (4.9)$$

onde E_P é a exergia das correntes de produto; E_M é a exergia das correntes a serem separadas; E_H^Q é a exergia associada ao fluxo de calor para o processo e W é o trabalho envolvido no processo.

Considerando que a saída desejada do sistema é a diferença entre as exergias das correntes de entrada e àquelas de produto e que a entrada requerida é a exergia transferida por calor e trabalho, tem-se:

$$\psi = \frac{\sum_P E_P - \sum_M E_M}{E_H^Q + W} \quad (4.10)$$

O numerador da equação (4.10) é o mínimo trabalho necessário para efetuar o processo de separação. Geralmente este valor é muito pequeno em comparação a quantidade real de exergia fornecida ao processo.

Particularmente para o processo de destilação adiabático, Kotas (1995) propõem uma eficiência racional. O balanço exergético da coluna é o seguinte:

$$E_B^Q + E_T^Q = E_T + E_B - \sum_M E_M + I \quad (4.11)$$

onde E_B^Q e E_T^Q são as exergias relativas ao calor trocado no fundo e no topo da coluna, respectivamente; E_T e E_B são as exergias das correntes de topo e fundo, respectivamente e E_M é a exergia de uma corrente de entrada.

Considerando a saída desejada e a entrada necessária iguais àquelas

definidas para a equação (4.10), a eficiência racional pode ser escrita como:

$$\psi = \frac{E_T + E_B - \sum_M E_M}{E_B^Q + E_T^Q} \quad (4.12a)$$

Onde novamente o numerador desta expressão é o trabalho mínimo de separação.

Se for levada em conta a irreversibilidade na equação da eficiência, a substituição de (4.11) em (4.12a) fornece:

$$\psi = 1 - \frac{I}{E_B^Q + E_T^Q} \quad (4.12b)$$

Henley e Seader (1981) propõem outra forma para a avaliação da eficiência de processos de separação, enfatizando principalmente colunas de destilação.

Nesta abordagem, o trabalho mínimo de separação das correntes é dado por:

$$-W_{min} = \Delta G = \Delta H - T_o \cdot \Delta S \quad (4.13)$$

que após alguns arranjos se torna:

$$-W_{min} = R \cdot T_o \cdot \left[\sum_{out} n_k \cdot \left(\sum_i z_{ik} \cdot \ln(f_{ik}) \right) - \sum_{in} n_j \cdot \left(\sum_i z_{ij} \cdot \ln(f_{ij}) \right) \right] \quad (4.14)$$

onde n é o fluxo molar da corrente; k refere-se a uma das correntes de saída; j se refere a uma das correntes de entrada; i se refere a um dos componentes das correntes; z é a fração molar do componente i na corrente e f é a fugacidade do componente i na corrente.

O trabalho real de separação para um processo que envolve troca de calor é dado por:

$$-W_{net} = \sum_i \left(1 - \frac{T_o}{T_i} \right) \cdot Q_i + \sum (-W_s) \quad (4.15)$$

onde W_s é o trabalho envolvido no processo e o subscrito i refere-se as fontes de calor disponíveis para troca.

Henley e Seader (1981) também definem a função disponibilidade (ou exergia) como sendo:

$$\Delta B = \Delta H - T_o \cdot \Delta S = \sum_i \left(1 - \frac{T_o}{T_i} \right) \cdot Q_i + \sum (-W_s) - T_o \cdot \Delta S_{irr} \quad (4.16)$$

ou:

$$-W_{net} = \Delta B + LW \quad (4.17)$$

onde LW é a irreversibilidade do processo e é expressa como:

$$LW = T_o \cdot \Delta S_{irr} \quad (4.18)$$

Desta forma, a eficiência termodinâmica do processo é dada por:

$$\eta = \frac{\Delta B}{(-W_{net})} \quad (4.19)$$

Observa-se que as equações (4.13) e (4.16) apresentam os mesmo resultados quando as condições de temperatura e pressão das correntes de entrada e saída são iguais. Dai a melhor expressão para a eficiência termodinâmica fica:

$$\eta = \frac{(-W_{min})}{(-W_{net})} \quad (4.20)$$

Com base no procedimento proposto por Hinderink (1996), a estratégia definida por Henley e Seader (1981) foi a de eliminar a influência da exergia física das correntes, através da fixação das mesmas condições físicas nas correntes de entrada e saída do processo. Como a exergia química também é cancelada entre a entrada e saída do processo, pois o seu cálculo depende somente dos estados padrão das substâncias envolvidas no sistema¹, pode-se afirmar que a abordagem leva em consideração somente a exergia de mistura. Para isso deve-se “instalar” ao equipamento de separação uma série de trocadores de calor e compressores ou bombas, de forma a reduzir ou elevar a condição das correntes àquela definida como sendo a de referência, que geralmente é a condição do meio ambiente.

A abordagem descrita por Kotas (1995) para o cálculo da eficiência termodinâmica de processo é mais eficiente em relação àquela descrita por Henley e Seader (1981) no que concerne à identificação, dentro do processo, das irreversibilidades nas suas diversas contribuições, isto é, a identificação das partes do processo que mais contribuem para sua ineficiência. Esta informação é fundamental na medida que possibilita a otimização parcial do processo.

Agrawal e Woodward (1991) chamam a atenção para o fato de que um sistema pode possuir uma grande perda exergética (ou irreversibilidade) e ainda assim ser altamente eficiente. Neste caso o potencial para otimização do processo é muito baixo. O mesmo ocorreria no caso de sistemas com baixa eficiência e pequena perda exergética. O

¹ Para o cálculo da exergia química todas as correntes de entrada são misturadas, assim como todas as correntes de saída, formando uma pseudo-corrente de entrada e outra de saída. Ora, se ambas possuem a mesma composição, a suas exergias químicas são iguais.

caso mais favorável à otimização seria aquele onde a eficiência não fosse tão alta e a perda exergética fosse alta em relação às outras partes do sistema. Se focada somente a irreversibilidade ou a eficiência termodinâmica de forma separada, isto pode levar a conclusões precipitadas.

5 OTIMIZAÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO EM PROCESSOS DE DESTILAÇÃO

Obviamente, apenas a avaliação exergética do processo não é suficiente para definir qualquer modificação tanto na fase de projeto quanto durante a operação de um sistema já existente. A avaliação econômica é parte fundamental do estudo. Sempre existirá um ponto de equilíbrio entre a melhor configuração exergética e o melhor custo de implantação e manutenção do sistema proposto. Este ponto de equilíbrio é função do tempo já que depende da situação econômica, política e social do mundo globalizado naquele determinado momento.

De modo geral, Henley e Seader (1981) consideram um bom negócio otimizar processos de separação, pois o custo dos insumos energéticos tem crescido a uma taxa maior que o custo de equipamentos mais eficientes.

Conforme já percebido anteriormente, este estudo é focado em otimização exergética de sistemas de destilação, ou seja, procurar-se-ão modos e configurações mais eficientes em relação a configuração original de uma coluna.

A literatura sobre otimização energética (ou exergética em alguns casos) de sistemas de destilação proporciona vasta gama de escolha de configurações. Não é escopo deste trabalho tratar as centenas de opções disponíveis (pelo menos teoricamente).

Mix et al. (1980) listam várias técnicas para conservação de energia em sistemas de destilação. As opções são divididas em duas categorias: aquelas que não requerem modificações de tecnologia e aquelas que requerem. Cada opção pode ser subdividida em várias outras devido a refinamentos posteriores. A opção de uso de bomba de calor aparece como uma alternativa para utilização mais eficiente de energia.

Neste mesmo artigo, o autor define uma tabela com critérios para a escolha de uma ou mais das opções citadas que são passíveis de estudos posteriores.

Segundo Fonyo et al. (1995), "bombeamento de calor" pode ser uma tecnologia de integração energética bastante econômica na indústria de processos químicos, principalmente em sistemas de destilação, por diminuir o consumo de energia primária (uso de fontes energéticas não renováveis: combustíveis fósseis) e minimizar o impacto ambiental negativo advindo das grandes demandas por resfriamento e aquecimento no meio ambiente (geração de efluentes líquidos e gasosos com alta taxa de energia).

Neste mesmo artigo são tratados diferentes esquemas de bomba de calor em

sistemas de destilação. São apresentadas seis configurações:

1. Bomba de calor mecanicamente acionada através do uso de compressor envolvendo correntes do sistema:
 - 1.1. Recompressão do vapor de topo;
 - 1.2. Sistema flash na corrente de fundo da coluna;
 - 1.3. Operação em circuito fechado utilizando butano como fluido de trabalho.
2. Bomba de calor por absorção onde uma parte da energia necessária ao processo é obtida através do calor de dissolução em uma solução salina:
 - 2.1. Estágio simples de absorção com operação sequencial;
 - 2.2. Estágio simples de absorção com operação paralela;
 - 2.3. Duplo estágio de absorção.

Estas configurações foram simuladas e avaliadas economicamente para o caso específico de separação de propano-butano. Do ponto de vista econômico, a melhor configuração foi a de bomba de calor por absorção em duplo estágio.

Null (1976) aborda vários arranjos de bombas de calor acionadas mecanicamente para sistemas de destilação. O objetivo do estudo é verificar qual ou quais as configurações mais atrativas economicamente. Os três arranjos propostos são:

- Bomba de calor com uso de refrigerante externo;
- Bomba de calor com recompressão do vapor de topo da coluna;
- Bomba de calor com sistema de flash na corrente de fundo da coluna.

Henley e Seader (1981) fazem uma avaliação da eficiência termodinâmica e do custo variável do consumo de utilidades para as três configurações citadas acima para um caso particular do processo de separação da mistura propileno-propano. Os resultados mostraram que o melhor desempenho foi conseguida com a configuração de bomba de calor com flasheamento da corrente fundo da coluna.

Null (1976) tece alguns comentários acerca do uso de bombas de calor em processos de destilação:

- Se o fluido de trabalho for o fluido da própria coluna e se ele for um bom refrigerante é possível aumentar o desempenho do sistema.
- Bombas de calor têm extensiva aplicabilidade para destilação onde quer que

refrigeração direta ou água resfriada seja usada para condensação.

- A instalação de bomba de calor raramente é justificada se o vapor disponível na planta é usado para potência. Quando vapor é gerado somente para aquecimento, onde seu nível de pressão é mais baixo e ele se torna mais caro que vapor de alta pressão, a bomba de calor tem uma grande faixa de aplicação.
- Muitas aplicações de bombas de calor são atrativas em projetos de processos novos. A faixa de aplicação é severamente diminuída quando se trata de sua implantação em processos em operação.

Será tratado no caso de estudo deste trabalho, uma modificação de um processo de destilação pelo uso mais eficiente de energia através de bomba de calor utilizando recompressão de vapor.

Uma configuração de recompressão mecânica de vapor em colunas de destilação é sugerida por King (1971). A Figura 5.1 mostra um esquema desta configuração.

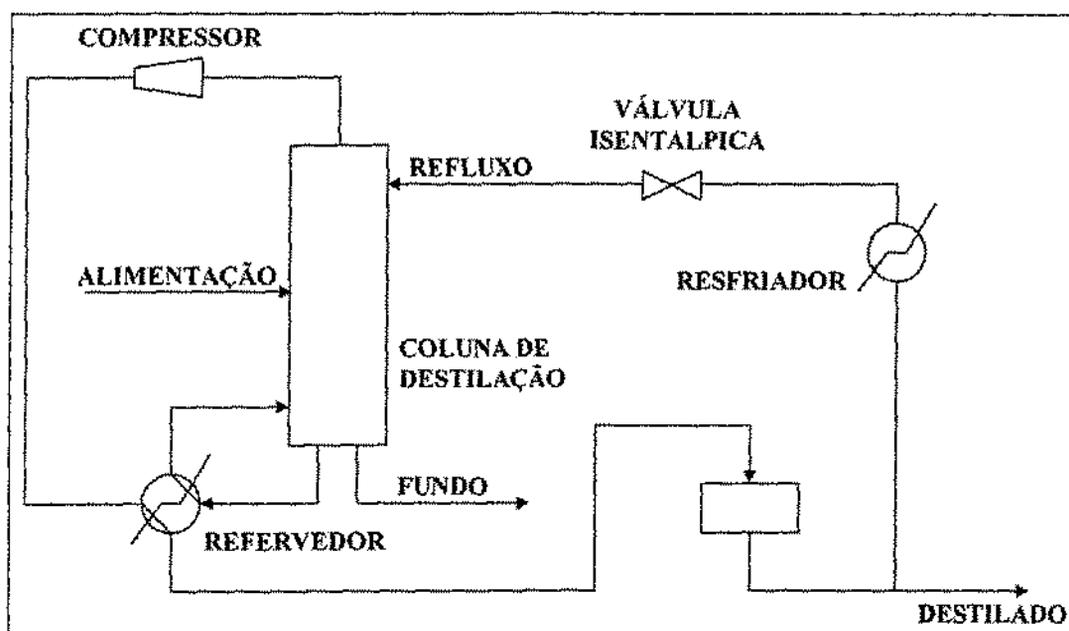


Figura 5.1 – Esquema proposto por King (1971) para recompressão mecânica.

De acordo com King (1971), o vapor de topo da coluna é comprimido à uma pressão na qual sua temperatura de condensação será maior que o ponto de ebulição da corrente de fundo. O calor de condensação do vapor de topo passa então a ser usado como fluido térmico no refeedor da coluna. O refluxo deve passar por uma válvula de expansão antes de retornar para a torre (na Figura 5.1, a válvula isentalpica). Um pouco de vapor será formado na expansão e será reciclado através do compressor, causando um

aumento da vazão do vapor de topo em relação a condição padrão de operação do sistema. O resfriador é geralmente necessário por causa do vapor extra que é formado na expansão e também porque o compressor supera aquece o vapor.

Ainda segundo King (1971), este tipo de arranjo é mais apropriado quando a diferença entre o ponto de ebulição da corrente de topo e da corrente de fundo é pequena. Uma desvantagem deste processo está no fato de que o compressor possui eficiência menor que 100% e desta forma, passa a requerer potência extra.

Em 1982 a Badger Pan America elaborou um relatório para a então Companhia Petroquímica Camaçari, hoje Braskem UPVC/Al, sugerindo otimizações em todas as partes do processo de produção de cloreto de vinila. A sugestão na área de purificação de 1,2-EDC foi a montagem de sistemas de bomba de calor na T-1302. Duas configurações foram apresentadas: **bomba de calor com recompressão do vapor de topo da coluna e bomba de calor com flash na corrente fundo da coluna**. A Tabela 5.1 apresenta os resultados do estudo, a partir de uma configuração da T-1302.

Tabela 5.1 – Resultados das configurações proposta pela Badger Pan América.

Sistema	Original	Com bomba de calor
Refrervedor		
Carga térmica (kW)	10.141	10.141
Superfície de troca térmica (m ²)	645	1.290
Condensador		
Carga térmica (kW)	12.060	3.012 (recompressão do vapor de topo)
		1.732 (flasheamento da corrente de fundo)
Superfície de troca térmica (m ²)	940	340
Compressor		
Fluxo de entrada (m ³ /h)	-	30.500
Pressão diferencial ao longo da coluna (kgf/cm ² g)	-	0,45
Potência do motor (kW)	-	894
Utilidades		
Vapor (kg/h)	17.830	0
Água de resfriamento (aumento de 8,3°C na temperatura) (m ³ /h)	1.245	311 (recompressão do vapor de topo)
		179 (flasheamento da corrente de fundo)
Energia elétrica (kW)	-	980 (compressor com eficiência de 0,91)

A Figura 5.2 ilustra uma configuração alternativa àquela proposta por King (1971) que será avaliada no estudo de caso. Nesta montagem todo o líquido pressurizado proveniente do refeedor é resfriado e despressurizado no resfriador.

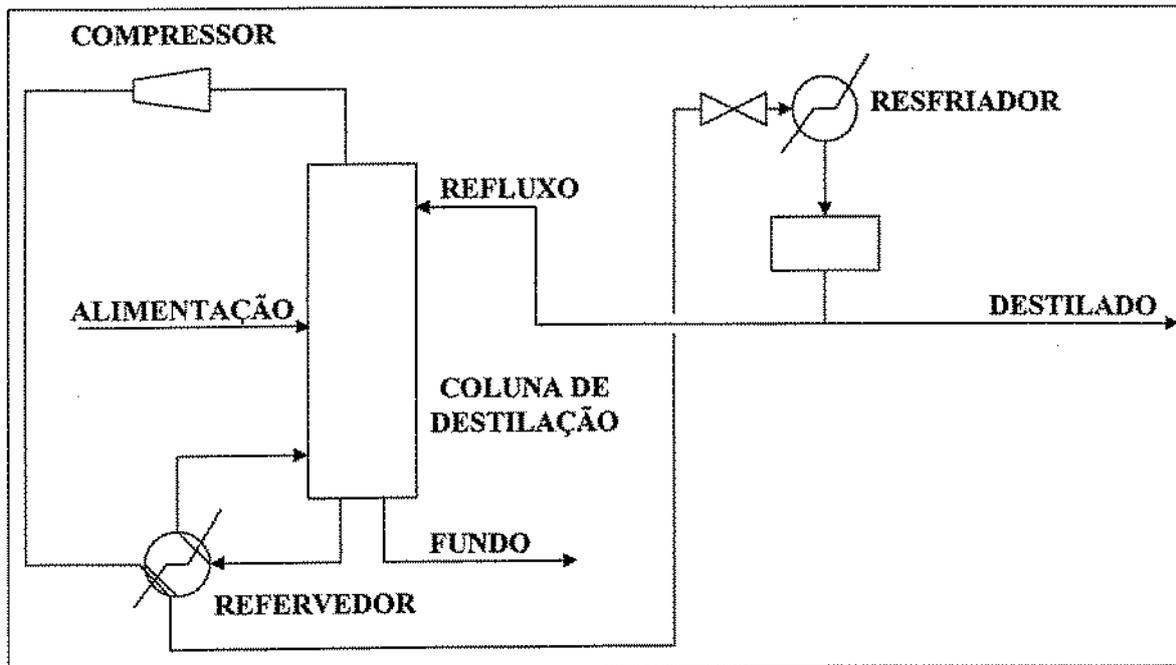


Figura 5.2 – Esquema proposto para o caso de recompressão mecânica de vapor.

6 ESTUDO DE CASO

6.1 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

O conceito de simulação está intimamente ligado à noção de modelo. O modelo pode ser considerado como sendo o bloco fundamental para se arquitetar qualquer sistema de simulação, do mais simples ao mais complexo.

Segundo Satyro et al. (1986), o conceito de modelo pode ser introduzido como sendo qualquer artifício que permita reproduzir a realidade física de um determinado sistema. A dimensão e a complexidade do sistema depende do grau de detalhe com o qual se deseja realizar o estudo, podendo ir desde um simples trocador de calor até um processo completo de unidade industrial. Com base nessa conceituação, serão definidos dois principais tipos:

- **Modelo físico:** é o modelo que reproduz o sistema fisicamente, ou seja, é uma reprodução do que já existe, ou irá existir, em escala diferente. Nesta categoria encaixam-se os protótipos e as plantas pilotos.
- **Modelo matemático:** é o modelo que reproduz o sistema abstratamente, ou seja, representa a realidade por meio de equações matemáticas.

Ainda segundo Satyro et al. (1986), simular nada mais é do que utilizar os modelos gerados, de maneira que os mesmos reproduzam o comportamento real do sistema e ainda permitam, extrapolações válidas desse comportamento.

Tendo em vista esses conceitos, será apresentado o processo industrial para caracterizar o modelo do sistema a ser desenvolvido para o estudo de caso.

6.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CLORETO DE VINILA

O processo de produção do monocloreto de vinila (MVC) usado na Unidade de PVC da Braskem em Alagoas é o processo de oxicloração do etileno com o cloreto de hidrogênio (HCl) para produzir o 1,2-dicloroetano (1,2-EDC), seguido por sua pirólise produzindo MVC e HCl. A Figura 6.1 apresenta um esquema simplificado das principais

etapas do processo. Quando comparado com o processo de cloração direta, o processo de oxicloração é caracterizado por um maior custo de investimento, maior custo operacional e menor pureza do 1,2-EDC produto. Entretanto, o uso do processo de oxicloração é reconhecido pela necessidade da recuperação de HCl gerado no craqueamento do 1,2-EDC (Kirk-Othmer, 1997). Na oxicloração, o etileno reage com o HCl proveniente da área de craqueamento e com o oxigênio do ar para produzir 1,2-EDC e água, na presença de um leito catalítico fluidizado. O 1,2-EDC produzido é purificado e segue para a área de craqueamento para a pirólise do 1,2-EDC em MVC e HCl.

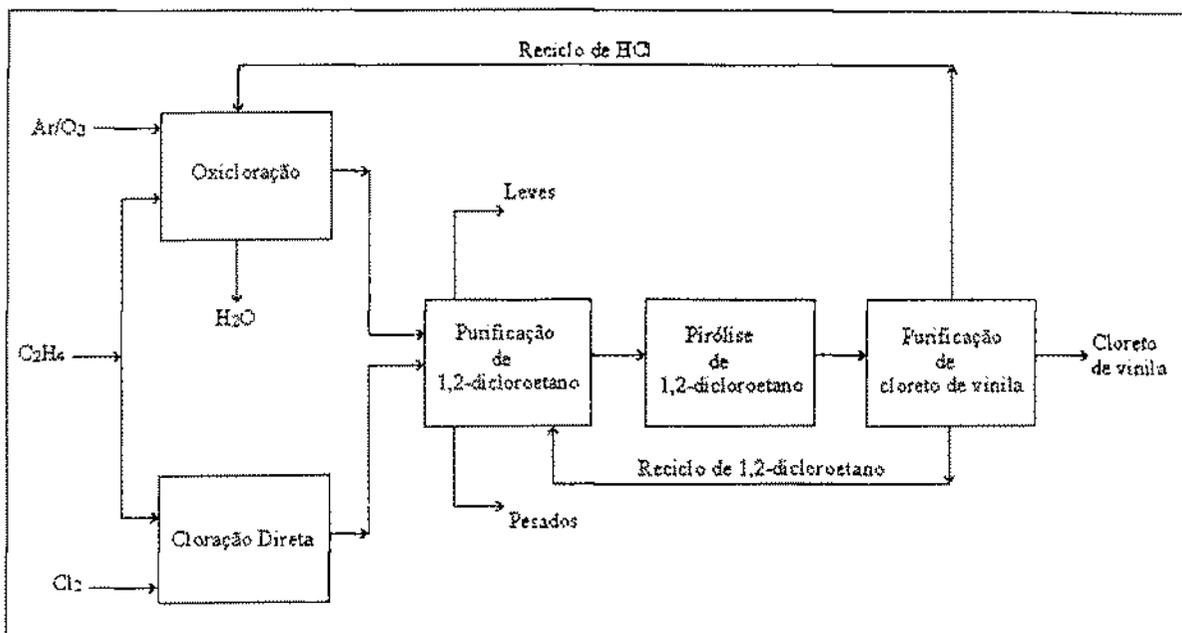


Figura 6.1 – Principais etapas de produção de cloreto de vinila.

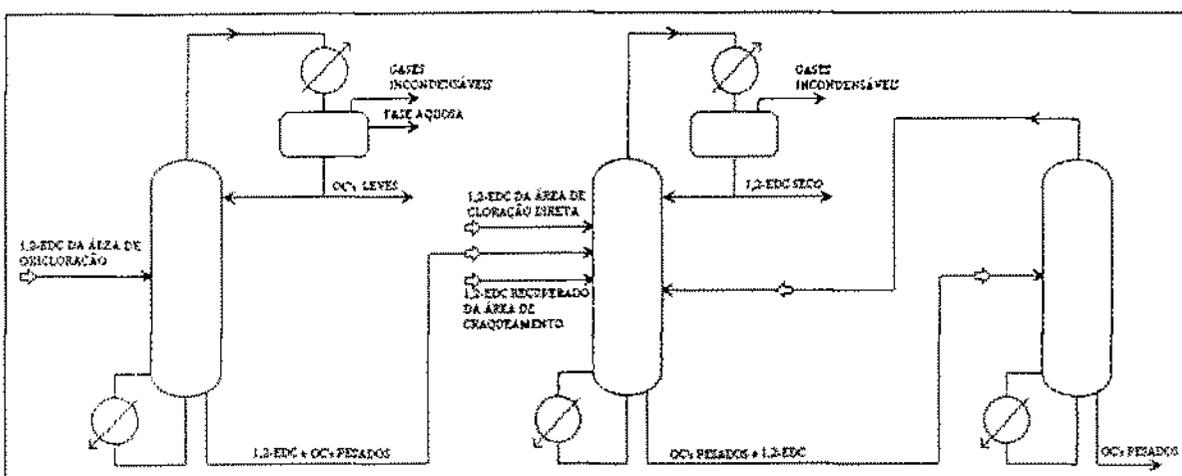


Figura 6.2 – Fluxograma esquemático da área de purificação do 1,2-EDC.

A área de purificação do 1,2-EDC é constituída, basicamente, de três colunas de destilação: a primeira torre recebe 1,2-EDC da área de oxicloração e tem a função de desidratar o 1,2-EDC e separar os organoclorados (OC) leves; a segunda torre é

projetada para remover impurezas de alto ponto de ebulição (organoclorados pesados) e produzir o 1,2-EDC adequado para pirólise na área de craqueamento; a terceira torre é projetada para concentrar os organoclorados pesados e recuperar o 1,2-EDC contido na corrente da base da segunda coluna. A Figura 6.2 ilustra o processo.

O estudo de caso está focado na segunda coluna da Figura 6.2, a coluna T-1302. Esta coluna de destilação recebe quatro correntes de alimentação com alta concentração de 1,2-EDC de diversas áreas do processo produtivo. Conforme citado, sua função é produzir uma corrente de 1,2-EDC com um mínimo de impurezas. Dentre essas impurezas, os constituintes de maior relevância são o tricloroetano ($C_2H_3Cl_3$) e o tetracloroetileno (C_2Cl_4) que, acima de certa concentração, causam prejuízo ao processo de craqueamento.

A corrente de 1,2-EDC é retirada no topo da coluna, onde após condensada é dividida entre refluxo e destilado. É conveniente ressaltar que se trata de uma coluna que recebe alimentações com alta pureza de 1,2-EDC e que gera, tanto no topo como no fundo, correntes também de alta pureza, conforme ilustrado na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Concentrações típicas das correntes na coluna T-1302.

Corrente de alimentação	Concentração de 1,2-EDC (% peso)
T-1301F (corrente de fundo proveniente da torre de separação de leves do 1,2-EDC)	98,2
T-1303T (corrente de topo proveniente da torre de recuperação de 1,2-EDC)	97,5
T-1503T (corrente de fundo proveniente da torre de recuperação de 1,2-EDC da área de purificação de cloreto de vinila)	99,0
EDC IMP (1,2-EDC proveniente da unidade de cloro e soda da Braskem)	99,8
Corrente de fundo	94,3
Corrente de topo	99,6

É irrelevante a presença de água no interior da coluna (níveis abaixo de 30 ppm).

As principais características operacionais da coluna T-1302 são descritas na Tabela 6.2. A contagem dos estágios ao longo da coluna é feita de cima para baixo, ou seja, o estágio 1 é o condensador da coluna e o estágio 42 é o refeedor.

Tabela 6.2 – Características da T-1302 (valores típicos).

Número de pratos	40
Tipo de prato	Valvulado de passe duplo
Diâmetro da coluna	3,6 m
Espaçamento entre pratos	450 mm
Pressão de topo	1,02 kgf/cm ² abs
Pressão de fundo	1,43 kgf/cm ² abs
Condensador	Casco (água) e tubo (corrente de processo), em aço carbono (1 passe em cada), horizontal
Refervedor	Casco (vapor) e tubo (corrente de processo), em aço carbono (1 passe em cada), termosifão
Fração vaporizada no refervedor	20% em massa
Vazão de recirculação no refervedor	660.000 kg/h
Vazão de topo	125.000 kg/h
Vazão de refluxo	45.000 kg/h
Vazão de base	17.000 kg/h
Vazão de vapor (fornecido a dois níveis de pressão: 4 e 9 kgf/cm ² abs)	20.000 kg/h (maior consumo de vapor de aquecimento da planta)

6.3 MODELAGEM DO PROCESSO

Foi escolhida a modelagem de estágios de não equilíbrio para o processo de separação na coluna de destilação de forma a representar o comportamento do sistema de uma forma mais realística.

Muitos modelos disponíveis para a simulação e o projeto de processo de separação multicomponente com múltiplos estágios são baseados no conceito idealizado de equilíbrio ou estágios teóricos (Aspen Technology, Inc., 2000). Esta abordagem assume que as fases líquido e vapor deixando o estágio estão em equilíbrio termodinâmico uma com a outra. Os perfis de composição, temperatura e fluxo de vapor e líquido são

calculados através da resolução das equações dos balanços material e energético e das relações de equilíbrio para cada estágio.

Na prática, colunas de separação raramente operam sob condições de equilíbrio termodinâmico. A separação alcançada em uma coluna multiestágio depende dos processos de transferência de massa e calor nesta interface.

Segundo Barros (1997) na consideração de estágios reais ou de não equilíbrio, o desvio do equilíbrio resulta da incompleta transferência de massa entre as fases nos estágios, pois fatores como parâmetros operacionais, hidráulicos, de projeto e de composição interagem com o sistema. O modelo pode ser representado por equações de balanço de massa e energia para cada fase e para cada componente; equações de transferência de massa e de energia na fase líquida e vapor e relações de equilíbrio que representam a composição e temperatura na interface. Ainda segundo Barros (1997), existe equilíbrio termodinâmico somente na interface líquido-vapor que separa as duas fases em contato. O Apêndice B apresenta as equações MESH (balanço de massa, relações de equilíbrio, somatório das frações molares e balanço de energia) para o modelo de estágios de não equilíbrio.

Neste estudo de caso, utilizou-se o simulador comercial Aspen Plus™, versão 10.2.1 da AspenTech e sua rotina interna RateFrac. Esta rotina é baseada em uma abordagem fundamental e rigorosa que evita incertezas que resultam quando a aproximação de equilíbrio é usada com a estimativa das eficiências de separação nos estágios. A rotina RateFrac inclui diretamente as taxas de transferência de massa e calor no sistema de equações que representa o processo, ou seja, ele descreve os fenômenos de transferência simultânea de calor e massa e contabiliza as interações multicomponentes entre as espécies em difusão, evitando o uso de eficiências no cálculo dos pratos da coluna.

Como procedimento para resolução do conjunto de equações não algébricas do modelo de não equilíbrio, o RateFrac utiliza o algoritmo de Correção Simultânea baseado no método de Newton-Raphson.

O modelo termodinâmico utilizado neste estudo de caso foi o de Wilson pois este modelo mostrou-se bastante representativo nas simulações efetuadas em relação aos dados extraídos da planta. Segundo Henley e Seader (1981), a equação de Wilson é muito hábil em representar sistemas fortemente não ideais, como é o caso das substâncias envolvidas no estudo de caso onde todas elas são altamente polares. O Apêndice C apresenta as equações que compõem o modelo de Wilson.

O objetivo das simulações será comparar a eficiência termodinâmica de um caso real de uma coluna de destilação em operação com uma proposta de configuração a princípio mais eficiente energeticamente. Será efetuada também uma avaliação econômica do investimento necessário para implementar esta configuração.

6.4 SIMULAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO ORIGINAL

A configuração atual do sistema de purificação de 1,2-EDC já foi discutida anteriormente. A Figura 6.3 mostra o sistema original da T-1302.

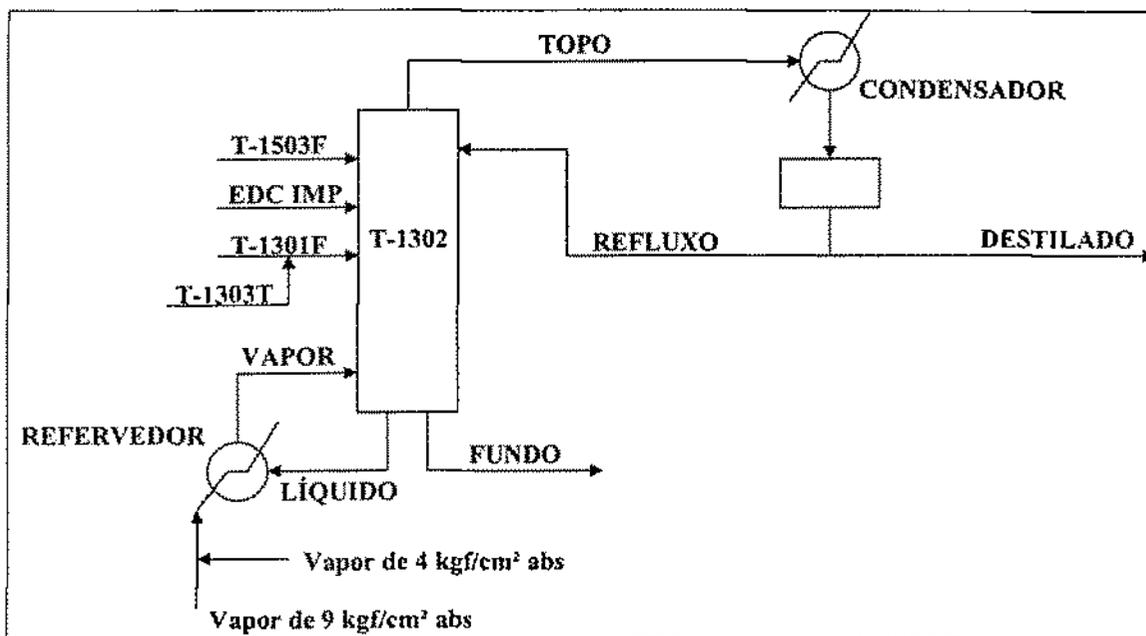


Figura 6.3 – Configuração original do sistema da T-1302.

A Tabela 6.3 mostra as características das quatro correntes de alimentação da T-1302 referentes a um período de 8 dias em que se verificaram as menores variações de processo na operação desta coluna.

As especificações para os dois graus de liberdade da coluna foram:

- Vazão de refluxo = 45t/h
- Retirada de fundo = 17,53t/h

O perfil de pressão foi assumido linear ao longo da coluna, com o condensador a uma pressão de 1,02kgf/cm² abs e o fundo a 1,43kgf/cm² abs. A temperatura no tambor de refluxo (saída da corrente do condensador) foi estipulada em 55°C.

Tabela 6.3 – Características das correntes (valores médios) de alimentação da T-1302.

Corrente	Unidade	T-1303T	T-1301F	T-1503F	EDC IMP
Prato de alimentação	-	34	34	22	26
Vazão	t/h	23,13	23,96	34,30	18,70
Temperatura	°C	45,14	93,36	97,14	74,71
Pressão	kgf/cm ²	4,6	5,82	4	3
Composição	Unidade				
1,2 EDC	%	97,430	98,259	99,006	99,798
Tricloroetileno	ppm	480,00	816,29	1.647,14	
1-bromo 2-cloro etano	ppm	29,00		76,00	70,00
Tetracloroetano	ppm	1.134,67	2.168,83	104,86	
Benzeno	ppm	746,00	417,71	3.440,86	
1,1 EDC	ppm	21,67	2,33	4,80	30,00
MVC	ppm	581,00	4,00		
Tetracloroeto de carbono	ppm	216,33	2.184,57	99,43	43,33
2-cloro butadieno	ppm	23,33	12,00	2,00	
Cloral	ppm	21,50		5,75	
2-cloro etanol	ppm	170,00	61,29		
Tetracloroetileno	ppm	4.295,00	1.399,33	266,00	
Tricloroetano	ppm	9.556,67	6.849,17	28,43	1.310,00
Clorofórmio	ppm		186,00	11,67	10,00
Clorobenzeno	ppm	220,00		102,43	
1,3 Dicloropropano	ppm				10,00
Diclorobutano	ppm				16,67
Água	ppm	39,15	37,86		8,86
NI	ppm	7.503,67	3.419,29	4.134,86	516,67

A Tabela 6.4 fornece os resultados da simulação deste sistema no simulador Aspen Plus™ em comparação com os resultados reais da operação da coluna no mesmo período para os parâmetros mais relevantes para o processo.

Tabela 6.4 – Resultados da simulação da configuração atual da T-1302.

	Unidade	Real		Simulação	
		Destilado	Fundo	Destilado	Fundo
Temperatura	°C	55,00	93,79	55,00	95,89
Composição					
1,2 EDC	%	99,618	94,291	99,606	96,312
Tetracloroetileno	ppm	140,566	7541,007	133,340	7528,010
Tricloroetano	ppm	14,799	21394,996	12,668	23502,150

A carga térmica do reservador obtida na simulação foi de 12.200kW e o valor real médio de operação no período foi de 11.600kW. A comparação entre o perfil de temperatura real em três pontos da coluna e o perfil simulado pode ser visto na Figura 6.4. O ponto representado pela abscissa Temp. #13 se refere ao valor de temperatura medido no estágio número 13 da coluna.

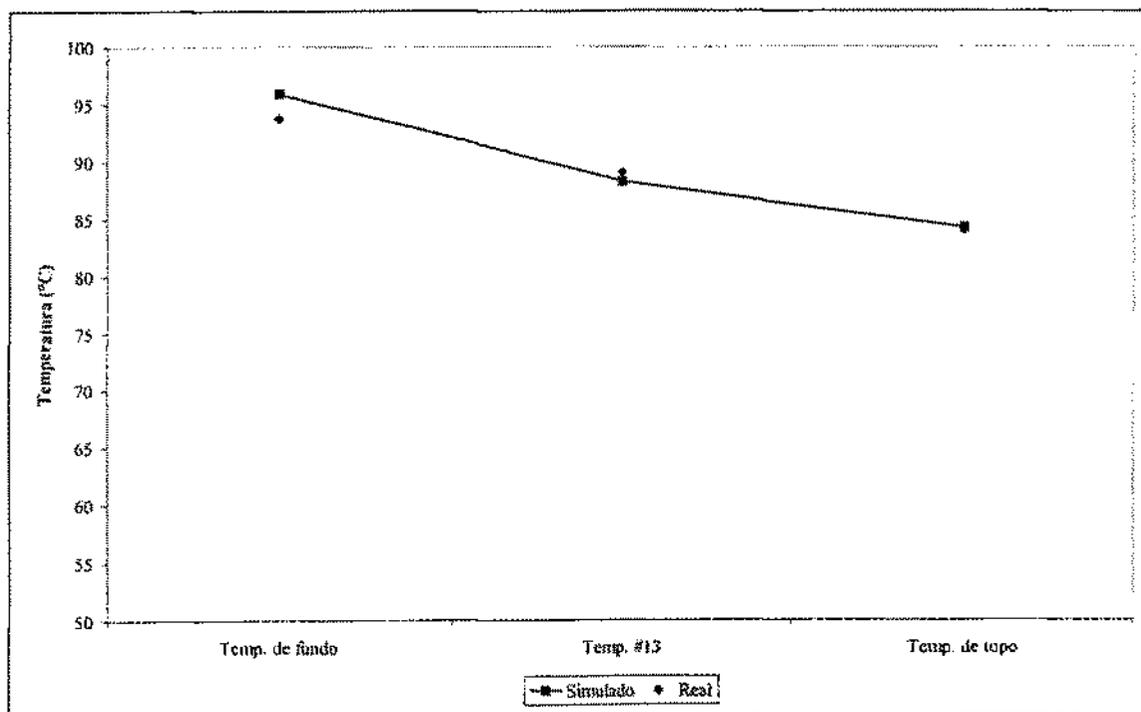


Figura 6.4 – Comparação dos perfis de temperatura entre o caso real e o simulado.

Todos os resultados mencionados na Tabela 6.4 e Figura 6.4 foram considerados apropriados para o objetivo do estudo de caso por apresentarem desvios menores que 10%. Ou seja, a simulação foi considerada válida.

6.5 SIMULAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA

Conforme já mencionado anteriormente, foi apresentada uma sugestão de configuração para o sistema de destilação da T-1302 com o objetivo de comparar sua eficiência termodinâmica com a do sistema original. A Figura 5.2 apresenta a proposta da configuração.

Considerou-se que a coluna de destilação opera em estado estacionário definido, ou seja, em nenhuma circunstância ocorrem variações nos parâmetros operacionais estabelecidos na simulação descrita no item 6.4 deste trabalho. Isto quer dizer que apenas o sistema de fornecimento ou remoção de calor na coluna sofre variações (compressor, refeedor e condensador).

Foi considerado um compressor adiabático com uma eficiência isentrópica de 0,72. Este valor está dentro da faixa de operação de compressores bem projetados que, segundo Smith et. al. (2000), varia entre 0,7 e 0,8. A ineficiência deste equipamento gera superaquecimento na corrente comprimida, ou seja, a descarga do compressor possui alguns graus de temperatura maior que seu estado de equilíbrio. Se por sua vez, este consumo a mais de energia tem um lado positivo na medida em que mitiga a formação de condensado no interior do compressor, fator extremamente prejudicial à sua operação, por outro lado, ele aumenta o custo variável de operação do sistema. O Apêndice D apresenta as equações para o modelo do compressor.

Este compressor tem o objetivo de comprimir a corrente de topo da coluna e descarregar o fluido pressurizado para a troca de calor no refeedor. É importante notar que a corrente de entrada no compressor possui características constantes (pressão, temperatura, vazão e composição) em qualquer situação de simulação devido ao estado estacionário definido da coluna de destilação. O que varia é a pressão e a temperatura na descarga do compressor. A Figura 6.5 apresenta as curvas características do compressor para diversos níveis de pressão de descarga para a vazão de 125.000kg/h do topo da coluna.

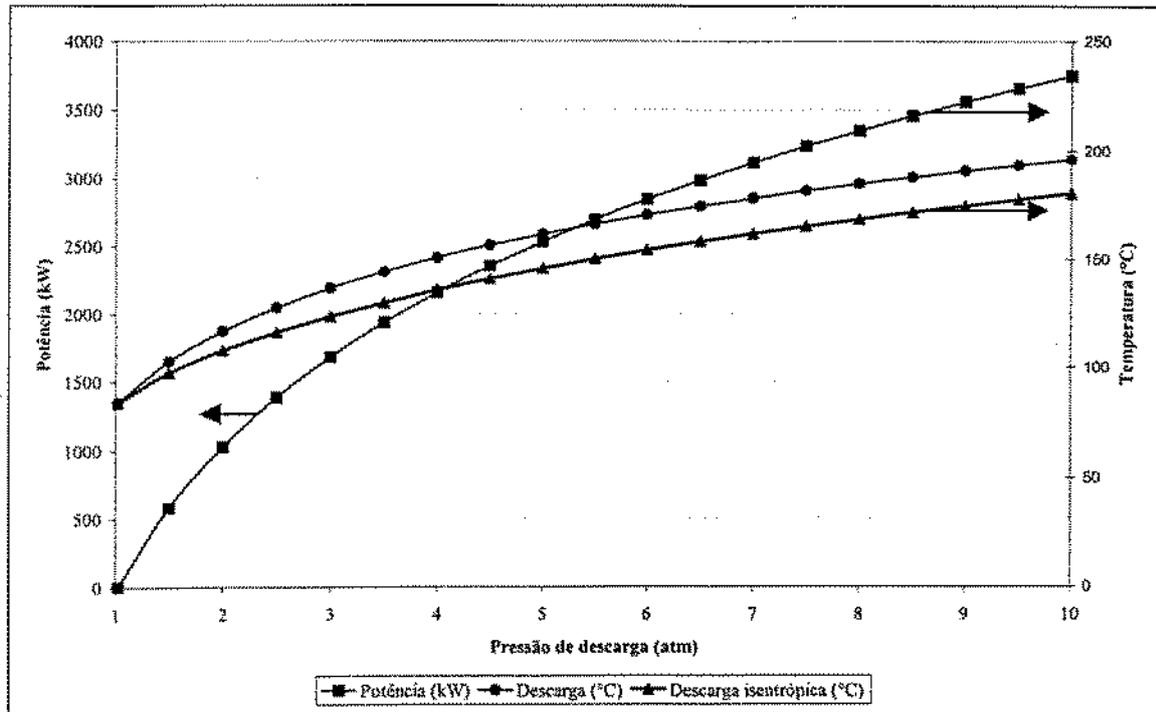


Figura 6.5 – Curvas características do compressor.

Foi sugerido um refeedor termosifão vertical do tipo casco e tubo com um passe em cada uma destas regiões. A Figura 6.6 mostra um esquema deste refeedor.

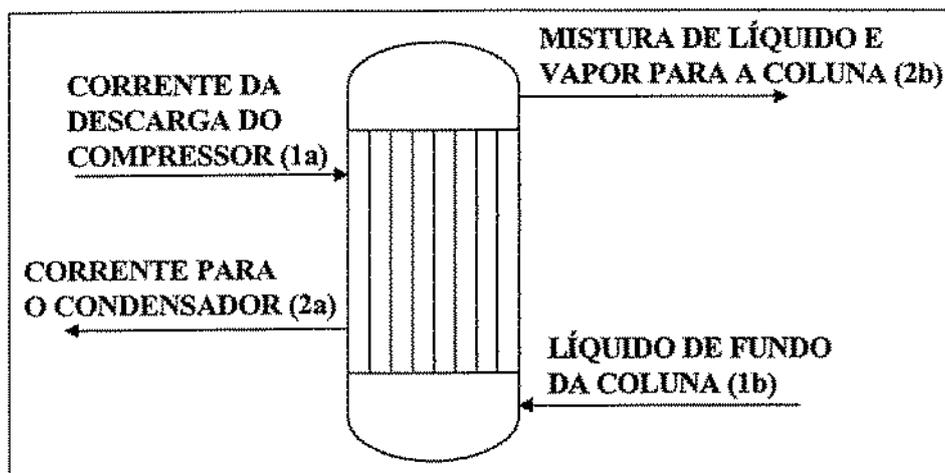


Figura 6.6 – Esquema do refeedor da configuração otimizada.

A fração de vapor da corrente de fundo da torre na saída deste refeedor (corrente 2b na Figura 6.6) foi mantida conforme configuração original (ver Tabela 6.2), ou seja, 20% em massa. Segundo Walas (1988), a fração de vapor desta corrente em refeedores deste tipo deve estar entre 10% e 35% em massa. Foi considerado que a corrente de saída do refeedor para o condensador (corrente 2a na Figura 6.6) possui fração de vapor igual a zero. Deve-se frisar novamente, que a corrente líquida do fundo da coluna e a de mistura de vapor e líquido que retorna para a coluna (respectivamente,

correntes 1b e 2b na Figura 6.6), possuem as mesmas características (composição, temperatura, pressão e vazão) em qualquer situação da simulação devido ao estado estacionário definido na coluna. Ou seja, as correntes que variam seus valores de pressão e temperatura para diferentes simulações neste equipamento são as de descarga do compressor (corrente 1a na Figura 6.6) e a corrente para o condensador (corrente 2a na Figura 6.6). O Apêndice E apresenta as equações do modelo para trocadores de calor.

Foi considerado o condensador horizontal casco e tubo atualmente em operação. Desta forma, para diversas simulações com diferentes configurações da temperatura e pressão da corrente de entrada neste equipamento (corrente de saída do retervedor), sua área permaneceu constante variando apenas a vazão de água de resfriamento no seu casco. Salienta-se novamente que a corrente de saída deste trocador possui características constantes qualquer que seja a simulação efetuada de forma a manter constante as condições da corrente de refluxo para a coluna (estado estacionário definido para a coluna de destilação).

Define-se a diferença de temperatura no retervedor como sendo a diferença entre a temperatura da corrente de saída para o condensador (corrente 2a na Figura 6.6) e a temperatura da corrente de líquido de fundo da coluna para o retervedor (corrente 1b na Figura 6.6). Esta diferença de temperatura é a força motriz das simulações subsequentes.

O procedimento para as simulações da configuração otimizada consiste na proposição de cinco subconfigurações que eliminem a necessidade do uso de retervedor a vapor. Quatro destas subconfigurações representam níveis de diferença de temperatura no retervedor. Estes níveis foram definidos em 1°C, 10°C, 20°C e 30°C. Ou seja, para cada valor de diferença de temperatura no retervedor existe uma subconfiguração representada por uma área de troca térmica no retervedor e uma potência no compressor. A quinta subconfiguração foi definida como aquela em que a área do retervedor foi a mesma do retervedor atualmente em operação. Neste caso a diferença de temperatura no retervedor calculada foi de 2,82°C.

A Figura 6.7 mostra como varia a pressão de descarga do compressor com a diferença de temperatura no retervedor. Como era de se esperar, à medida que se aumenta a diferença de temperatura no retervedor aumenta a potência requerida no compressor pois, considerando que a temperatura da corrente para o condensador aumenta (corrente 2a na Figura 6.6), o nível de temperatura requerido para a corrente de descarga do compressor (corrente 1a na Figura 6.6) na entrada do retervedor também tem que aumentar para

propiciar a troca térmica determinada.

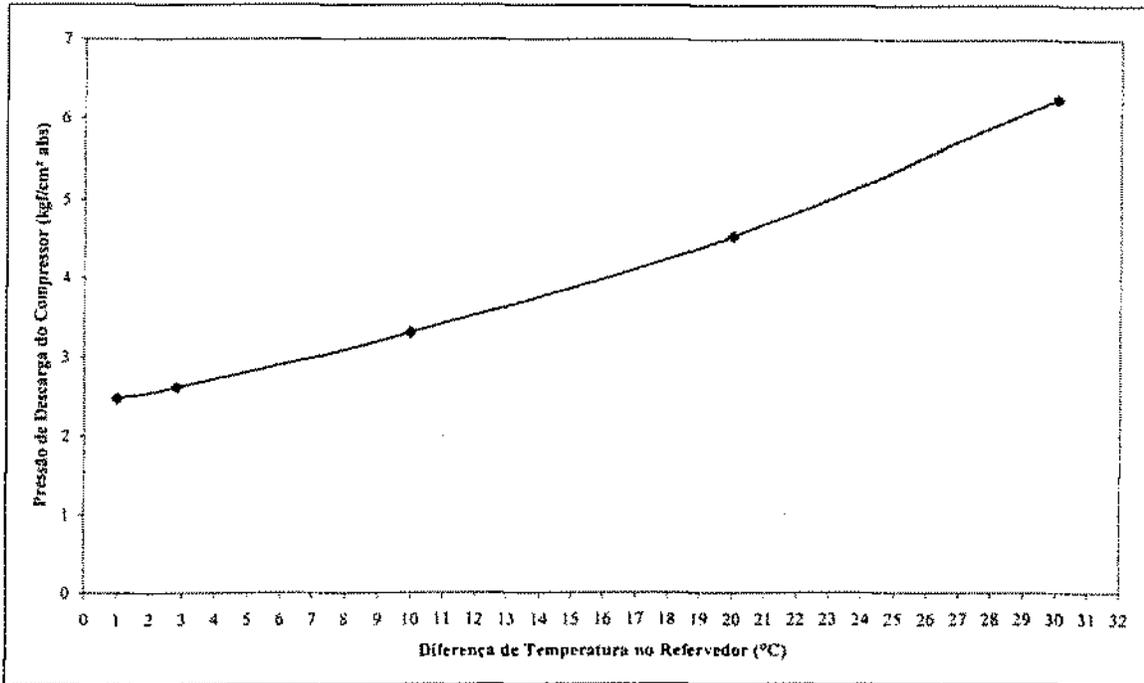


Figura 6.7 – Variação da pressão de descarga do compressor com a diferença de temperatura no reservador.

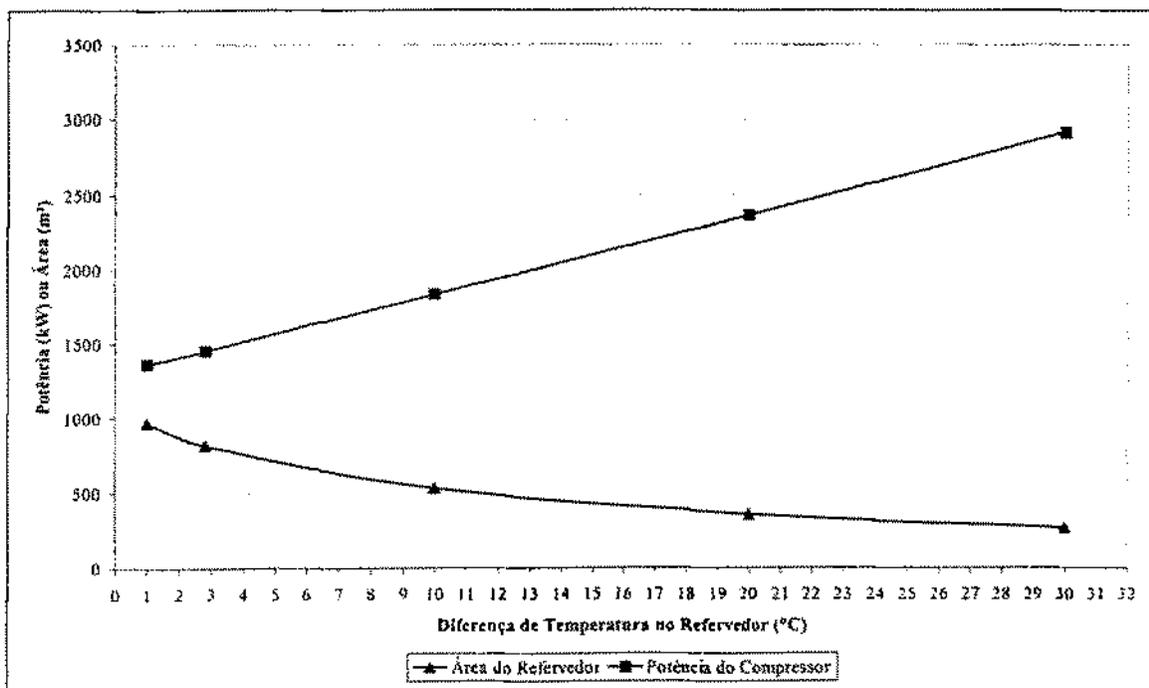


Figura 6.8 – Área de troca térmica no reservador e potência no compressor.

Na Figura 6.8 observa-se que à medida que aumenta a diferença de temperatura no reservador ocorre uma redução de sua área de troca térmica. Todas as curvas convergem para uma assíntota que representaria a área mínima de troca térmica das subconfigurações, mostrando que a estipulação de grandes diferenças de temperatura no

refervedor reduziria a uma taxa muito pequena a área de troca térmica e ao mesmo tempo aumentaria a uma taxa praticamente constante a potência do compressor. Ou seja, não se justifica o uso de grandes diferenças de temperatura com a intenção de se economizar no investimento do sistema.

Ocorrem três formas de troca de calor envolvendo a corrente proveniente do compressor dentro do refrervedor: troca de calor sensível da corrente gasosa de entrada devido ao seu superaquecimento na saída do compressor (inerente ao seu comportamento não isentrópico); troca de calor latente e consequente condensação e troca de calor sensível do líquido formado, de modo que a saída para o condensador está na condição de subresfriamento em todas as subconfigurações. A Figura 6.9 apresenta o comportamento das trocas térmicas no refrervedor.

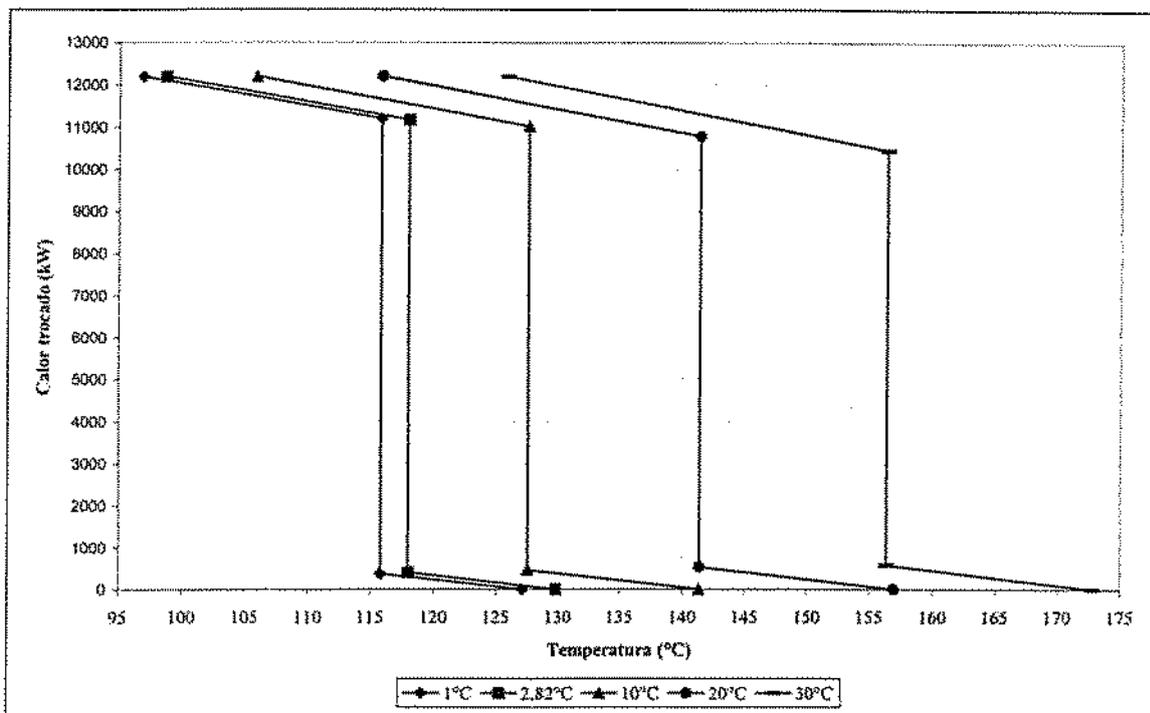


Figura 6.9 – Comportamento do calor trocado no refrervedor.

Pode-se perceber na Figura 6.9 que à medida que se aumenta a diferença de temperatura no refrervedor ocorre uma redução da troca de calor latente, representando o comportamento decrescente do calor latente de uma corrente com o aumento da temperatura. Consequentemente, o calor sensível trocado após a condensação da corrente de aquecimento tem um aumento (parte superior da Figura 6.9). Praticamente não se percebe variação significativa na parcela de calor sensível trocado na fase gasosa da corrente de aquecimento na entrada do refrervedor.

A escolha do uso de condensador teve sua razão no fechamento do balanço

material e de e

nergia do sistema. Algumas alternativas podem ser estudadas para o melhor aproveitamento da corrente de saída do refervedor. Conforme pode ser observado da Figura 6.10, esta corrente apresenta um grande potencial para intercambialidade com outras correntes de processo. Ou, o que é ainda melhor, esta corrente poderia ser alimentada diretamente à fornalha de craqueamento de 1,2-EDC (etapa que precede a purificação de 1,2-EDC), a qual, segundo Bruzzi et al. (1998), é o processo onde se verifica a maior perda exergética em plantas de MVC. Com isto, poderia se economizar no consumo de gás natural da planta. Esta proposta de otimização pode ser tema de estudo em outra ocasião.

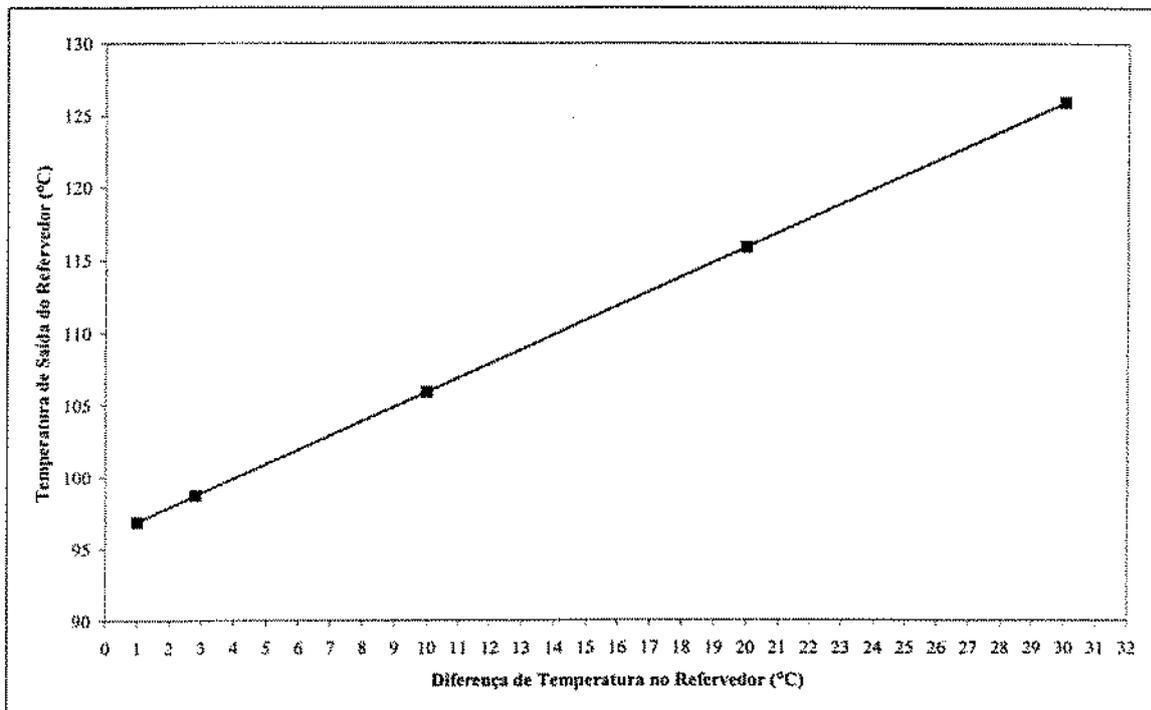


Figura 6.10 – Comportamento da temperatura de saída da corrente de aquecimento do refervedor.

6.6 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DAS CONFIGURAÇÕES

As avaliações termodinâmicas da configuração original e das subconfigurações da configuração otimizada foram efetuadas de forma a se poder comparar as propostas para melhoria do sistema.

As irreversibilidades e as eficiências dos equipamentos/processos

envolvidos e do sistema como um todo, foram calculadas através das equações descritas no capítulo 4. O cálculo da eficiência foi realizado utilizando-se as metodologias propostas por Kotas (1995) e Henley e Seader (1981) com o intuito de comparar o comportamento dos perfis dos dois métodos. Assim, foram utilizados os conceitos de eficiência racional e irreversibilidade, desenvolvidos por Kotas (1995) para os trocadores de calor, coluna de destilação e compressor, de acordo com as equações (4.2), (4.3), (4.6), (4.7), (4.11) e (4.12). Para o cálculo da eficiência termodinâmica proposta por Henley e Seader (1981) foi utilizada a equação (4.20).

O cálculo da exergia das correntes das duas configurações foi efetuado utilizando-se o procedimento proposto por Hinderink et. al. (1996), conforme discutido anteriormente.

Todos os valores das propriedades termodinâmicas das correntes e das grandezas envolvidas nos processos que fazem parte do sistema foram obtidos através de simulações efetuadas no simulador comercial Aspen Plus™.

Alguns programas de computador têm sido desenvolvidos para a avaliação exérgica de processos. A Stork Comprimo desenvolveu o ExerCom, um conjunto de subrotinas para calcular os valores da exergia dentro do simulador Aspen Plus. Sem a necessidade de nenhuma entrada de dados adicional é possível calcular a exergia química, a física e a de mistura. É também possível efetuar a análise exérgica completa de um processo e/ou fazer uso das opções de análise de sensibilidade e otimização disponíveis no Aspen Plus juntamente com a análise exérgica (Doldersum, 1998).

A Novem (a agência alemã para energia e meio ambiente) juntamente com a Stork Comprimo desenvolveu o Exan™Pro, uma rotina para geração de visualizações gráficas resultantes da análise exérgica. Este programa é incorporado como uma subrotina do Aspen Plus e utiliza o Exercom para efetuar os cálculos exérgicos. Pode-se visualizar, por exemplo, gráficos de balanço exérgico, perdas exérgicas primárias, perdas com troca de calor e fluxos energéticos (Graveland, 2000).

6.6.1 AVALIAÇÃO DAS EXERGIAS DAS CORRENTES ENVOLVIDAS NAS CONFIGURAÇÕES

Um dos pontos chave no cálculo das irreversibilidades e eficiências dos diversos esquemas das configurações estudadas é o cálculo da exergia das correntes

envolvidas em cada uma delas.

No presente estudo de caso, conforme já discutido anteriormente, a composição das correntes é bastante rica em 1,2-EDC. A corrente que apresenta a sua menor concentração tem seu valor em 94% em peso de 1,2-EDC. Consequentemente, a exergia das correntes apresenta algumas características peculiares:

- Praticamente toda a exergia química é devida ao 1,2-EDC;
- O valor da exergia de mistura é extremamente pequeno se comparado aos valores das demais parcelas da exergia total;
- Consequentemente, as trocas de exergia no sistema são devidas quase que exclusivamente à exergia física.

A Tabela 6.5 fornece os valores das parcelas da exergia total (química, física e de mistura) para a configuração original.

Tabela 6.5 – Valor das exergias das correntes da configuração original.

Corrente	Ex_{chem} (kW)	Ex_{phys} (kW)	Ex_{mix} (kW)	Ex_{total} (kW)
Condensado	479.696,08	69,27	-26,68	479.738,67
Refluxo	169.219,17	24,44	-9,41	169.234,20
Destilado	310.476,91	44,84	-17,27	310.504,47
Líquido para refeedor	2.480.398,42	1.968,61	-388,16	2.481.979,98
Vapor de topo	479.696,07	2.172,59	-28,33	481.840,32
“Boil up”	2.480.398,42	4.223,39	-388,16	2.484.233,65
Alimentação T-1303T	86.406,16	5,77	-14,19	86.397,75
Alimentação T-1301F	89.432,90	66,01	-11,59	89.487,32
Alimentação T-1503F	129.487,02	105,67	-9,82	129.582,86
Alimentação EDC IMP	70.100,84	27,41	-1,13	70.127,11
Fundo	64.950,41	52,02	-17,25	64.985,18

Verifica-se claramente a grande diferença entre os valores das exergias. Os altos valores da exergia química derivam do fato de que a exergia química padrão do 1,2-EDC é bastante elevada (13.557kJ/kg no estado vapor e 13.501kJ/kg no estado líquido).

6.6.2 AVALIAÇÃO DAS IRREVERSIBILIDADES E EFICIÊNCIAS DA CONFIGURAÇÃO ORIGINAL

Os valores calculados para a irreversibilidade e para a eficiência racional (Kotas, 1995) da coluna de destilação foram 242kW e 99,68%, respectivamente. Estes resultados são os mesmos para qualquer simulação, pois não há modificação no processo de separação na coluna (estado estacionário definido). A Tabela 6.6 mostra os resultados da avaliação termodinâmica para o sistema original calculados pela metodologia proposta por Kotas (1995).

Pode-se observar que há uma grande possibilidade de se otimizar os processos de troca térmica, principalmente no condensador, que representa a maior perda exergética (irreversibilidade) e a menor eficiência no sistema. Isto é até certo ponto óbvio, pois toda a energia da corrente de topo da coluna nesta configuração é “degradada” para o meio ambiente. O valor da troca térmica neste equipamento foi calculado em 12.900kW. Desta forma, a proposição de uso de bomba de calor parece ser extremamente viável neste caso.

Tabela 6.6 – Resultados da avaliação termodinâmica para a configuração original.

Equipamento/Processo	Irreversibilidade (kW)	Eficiência (%)
Refervedor	887,00	71,76%
Condensador	1.731,97	17,59%
Coluna	242,45	99,68%
Global	2.861,42	2,16%

6.6.3 AVALIAÇÃO DAS IRREVERSIBILIDADES E EFICIÊNCIAS DA CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA

As Figuras 6.11a à 6.11c mostram os resultados das irreversibilidades e eficiências calculadas segundo Kotas (1995) para os equipamentos/processos envolvidos para cada subconfiguração da configuração otimizada.

Segundo Kotas (1995), uma outra forma de expressar a irreversibilidade de um processo de compressão adiabática não isentrópico a partir da relação de Gouy-

Stodola, é dada pela equação a seguir:

$$I = T_0 \cdot (S_2 - S_1) \quad (6.1)$$

Onde I é a irreversibilidade, T_0 é a temperatura ambiente, S_2 é a entropia da corrente de saída e S_1 é a entropia da corrente de entrada do compressor.

Percebe-se que um processo de compressão é sempre irreversível caso ele não seja isentrópico ($S_1 = S_2$).

O aumento da irreversibilidade do processo de compressão, conforme mostrado na Figura 6.11a, se deve ao aumento da entropia da corrente de saída (S_2) [equação (6.1)] devido ao aumento da pressão de descarga do compressor, onde a entropia da corrente de entrada (S_1) é constante pois as características desta corrente não variam de uma subconfiguração para outra.

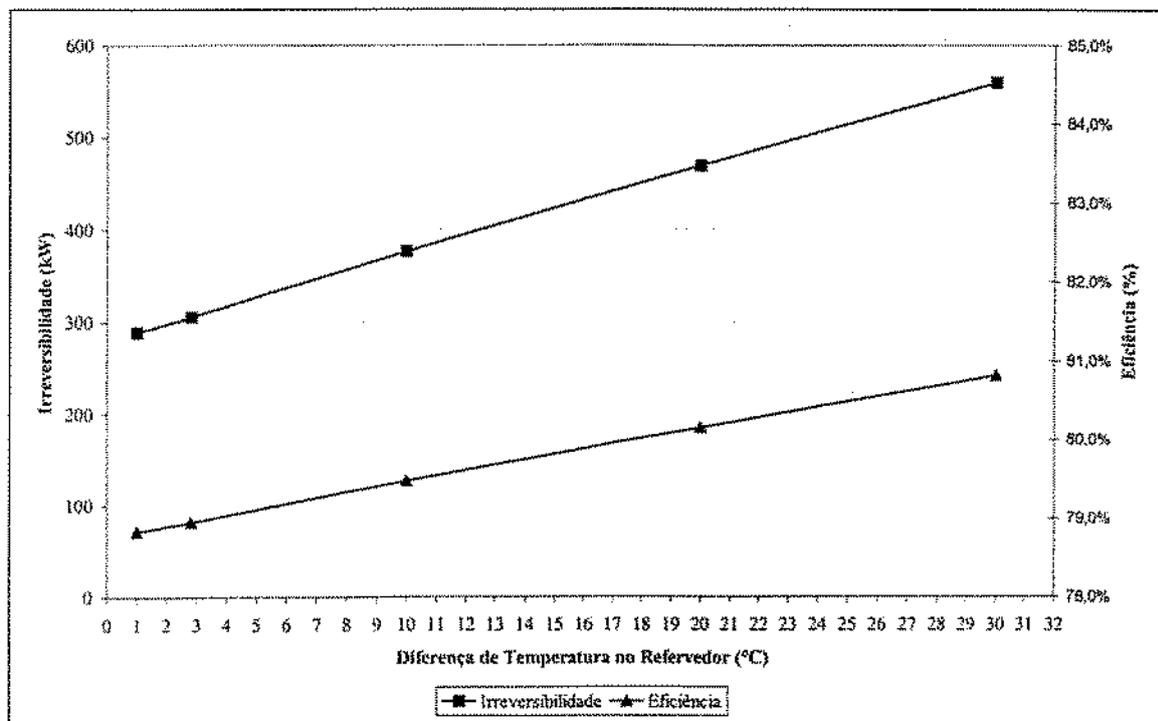


Figura 6.11a – Comportamento da irreversibilidade e eficiência para o compressor nas subconfigurações otimizadas.

Observa-se também na Figura 6.11a, um aumento na eficiência do processo de compressão devido ao aumento da exergia da corrente de saída a uma taxa maior que a taxa de aumento do trabalho requerido pelo compressor [equação (4.3a)]. Isto se explica pelo aumento da temperatura desta corrente devido ao comportamento não isentrópico do compressor e este aumento de temperatura torna maior a parcela física da exergia desta corrente. Como a elevação da eficiência é muito pouco significativa, deduz-se que o uso de

compressores de maior potência com o objetivo de aumentar sua eficiência termodinâmica não se justifica neste caso, pelo contrário, isto só aumentaria a sua perda exérgica (irreversibilidade).

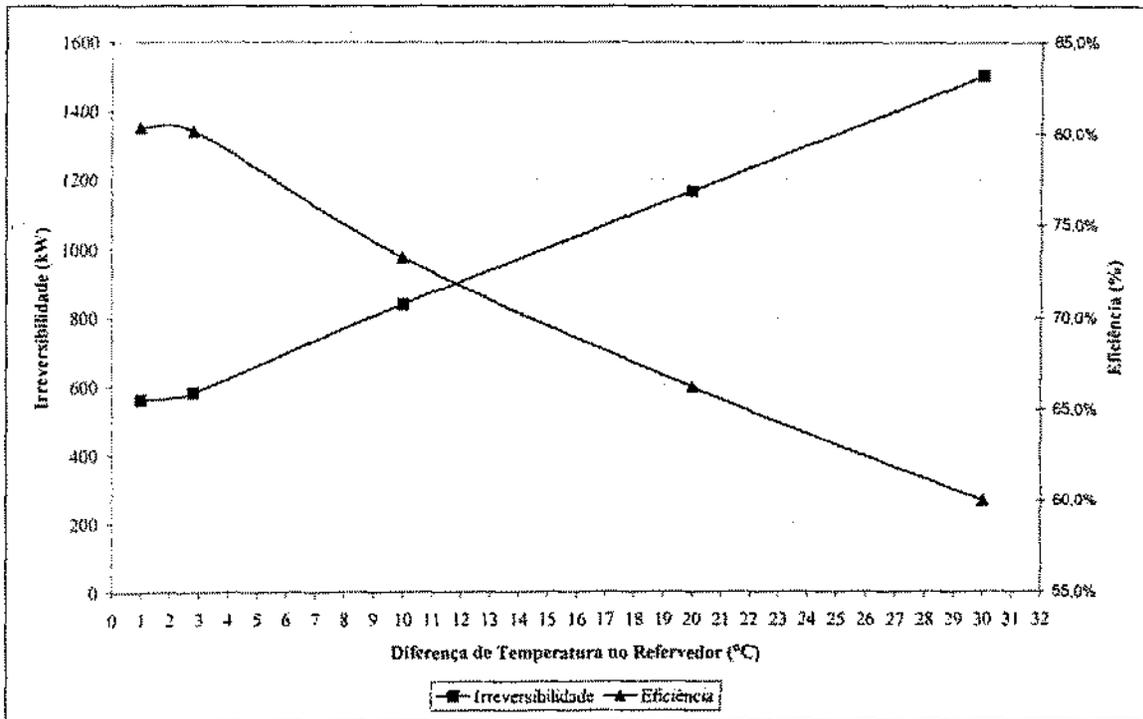


Figura 6.11b – Comportamento da irreversibilidade e eficiência para o refervedor nas subconfigurações otimizadas.

Pode ser observado pela Figura 6.11b que a irreversibilidade do refervedor aumenta com o aumento da diferença de temperatura, o que já era um resultado esperado [equação (4.8)]. Consequentemente, a eficiência do processo de troca térmica diminui [equação (4.7b)].

A Figura 6.11c mostra mais uma vez que a irreversibilidade de um trocador de calor (neste caso o condensador do sistema), aumenta com o aumento da diferença de temperatura [equação (4.8)], com conseqüente redução em sua eficiência [equação (4.7b)].

Percebe-se, no entanto, que a irreversibilidade no refervedor é aproximadamente 3 vezes maior que àquela no condensador, enquanto a eficiência é aproximadamente 5 vezes maior. Ou seja, existe mais oportunidade em se aumentar a eficiência global do sistema otimizando-se o processo de troca térmica no refervedor.

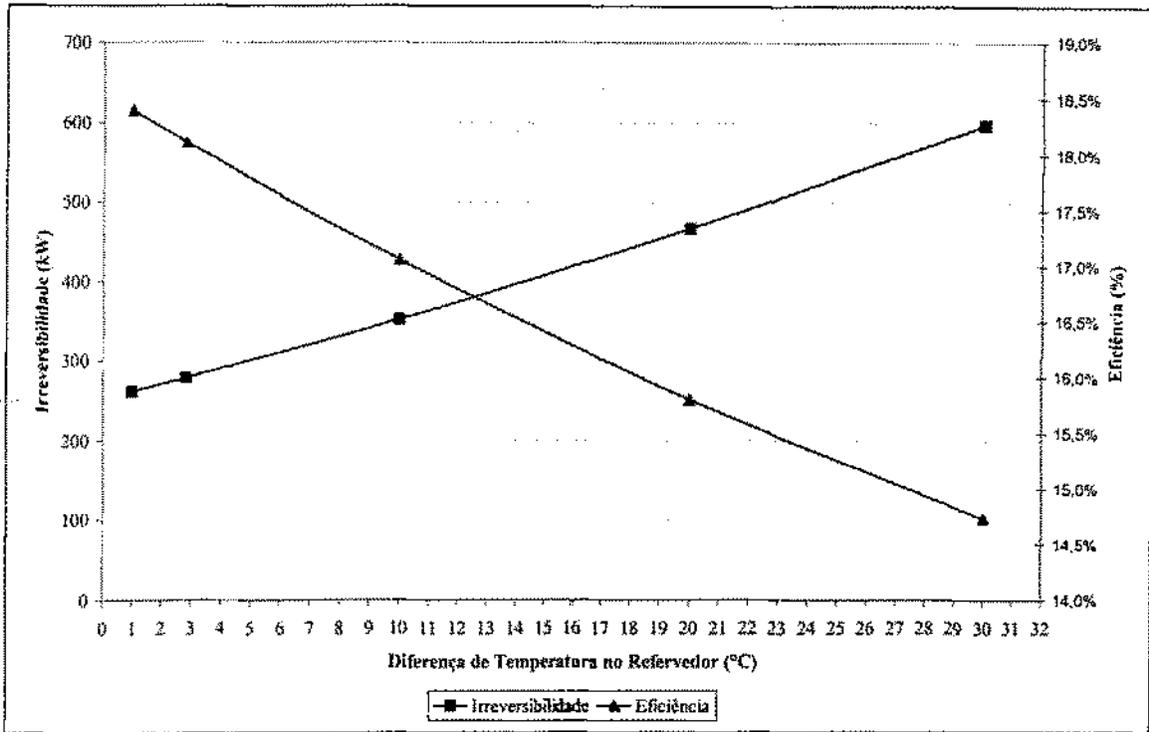


Figura 6.11c – Comportamento da irreversibilidade e eficiência para o condensador nas subconfigurações otimizadas.

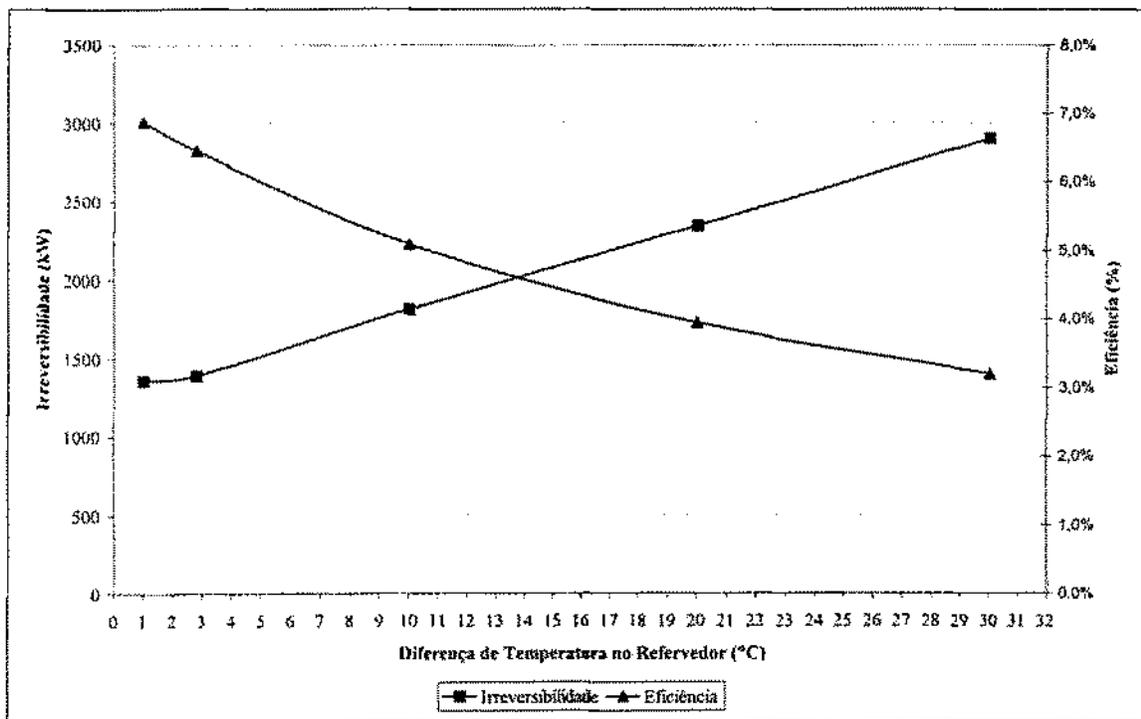


Figura 6.12 – Comportamento da irreversibilidade e eficiência global para o sistema nas subconfigurações otimizadas.

A Figura 6.12 apresenta os resultados para a irreversibilidade e eficiência global do sistema otimizado. Os equipamentos/processos que mais contribuem para este

comportamento são o refeedor e o condensador. Percebe-se claramente que, do ponto de vista exergético, as melhores configurações são aquelas onde a diferença de temperatura no refeedor são pequenas.

A Figura 6.13 apresenta o diagrama de distribuição de irreversibilidades para a configuração original e para as demais subconfigurações otimizadas.

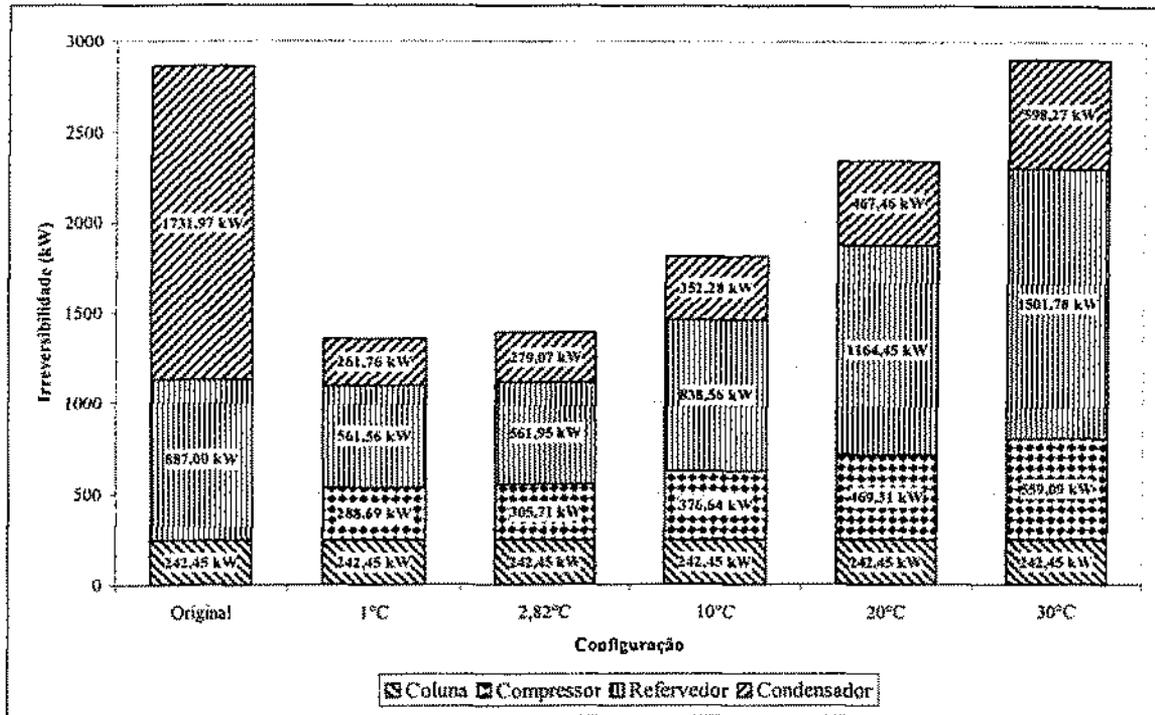


Figura 6.13 – Distribuição das irreversibilidades para as configurações estudadas.

Percebe-se na Figura 6.13 um redução substancial na irreversibilidade do condensador do sistema original em relação às subconfigurações do sistema otimizado devido a redução da carga térmica da corrente de processo que o atravessa (o calor latente desta corrente passa a ser trocado no refeedor). Pode-se inferir que a partir de uma diferença de temperatura no refeedor um pouco maior que 10°C a irreversibilidade do refeedor torna-se maior que a do caso original.

Pode-se verificar também pela Figura 6.13 que a irreversibilidade total da configuração original sofre um grande redução quando se trabalha com subconfigurações otimizadas com diferença de temperatura no refeedor menor que 10°C. A partir de aproximadamente 30°C de diferença de temperatura no refeedor observa-se que as subconfigurações “otimizadas” subsequentes passam a ser pouco atrativas em relação à original em termos de perda exergética devido principalmente ao refeedor.

Uma observação extremamente importante a ser ressaltada é a perfeita similaridade nos perfis dos gráficos mostrados na Figura 6.14, ambos representando a

eficiência global do sistema, porém calculadas segundo critérios diferentes. Pode-se concluir que, apesar de apresentarem ordens numéricas diferentes, fornecem a mesma resposta. Ou seja, uma ou outra forma de representar a eficiência global do sistema é perfeitamente aceitável.

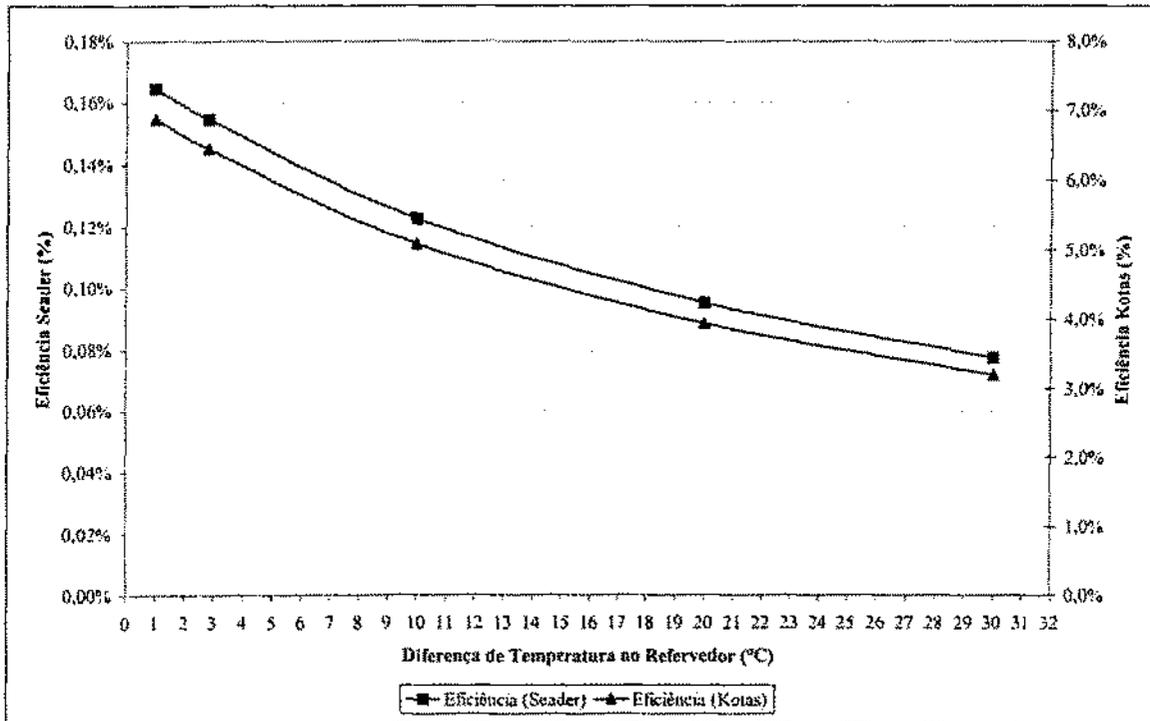


Figura 6.14 – Eficiência global para o sistema nas subconfigurações otimizadas.

A Figura 6.15 mostra uma comparação entre as eficiências das configurações estudadas. Percebe-se que não ocorrem variações muito grandes em termos de eficiência entre os equipamentos/processos comuns à configuração original e às subconfigurações otimizadas. Isto significa dizer que a eficiência por si só não fornece uma boa referência sobre o que pode ser otimizado exergeticamente no sistema. Nota-se, no entanto, que a eficiência global do sistema sofre uma grande variação entre as configurações, o que fornece uma indicação geral do estado de otimização do sistema como um todo.

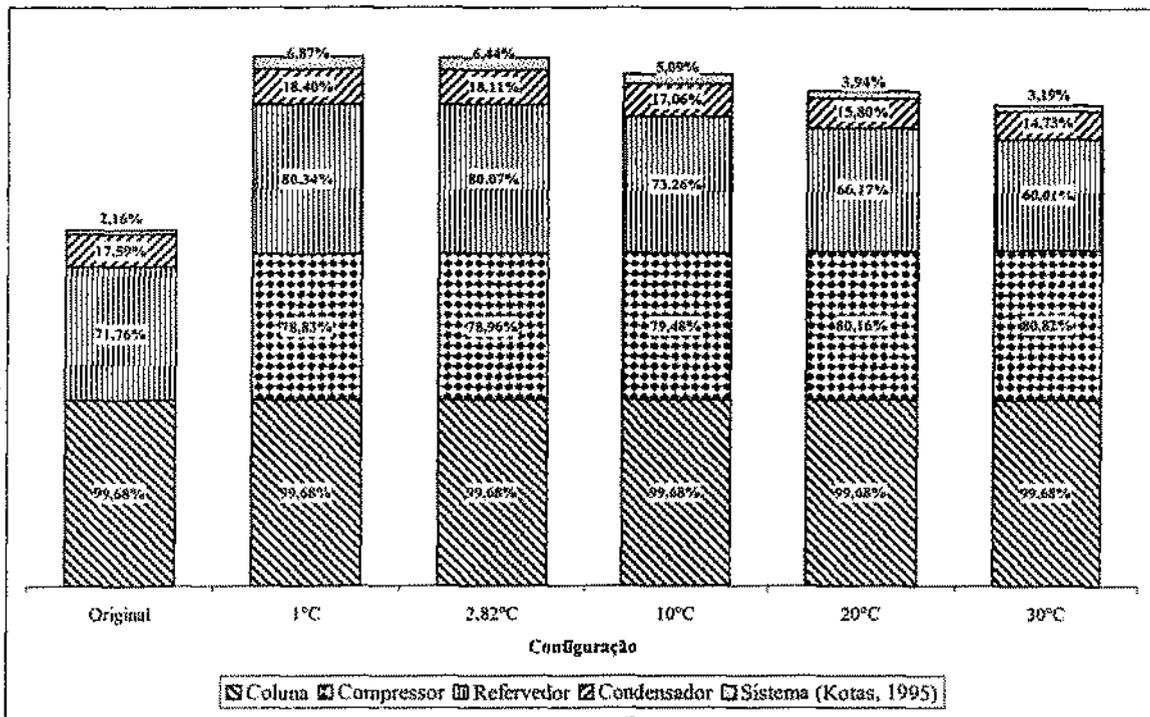


Figura 6.15 – Comparação das eficiências das configurações estudadas.

6.7 AVALIAÇÃO ECONÔMICA DAS CONFIGURAÇÕES

A avaliação econômica foi efetuada considerando-se os itens custo de capital (investimento), ganhos anuais advindos da configuração proposta e cálculo da viabilidade do projeto.

Segundo Douglas (1988), o custo de capital para avaliação econômica de projetos pode ser obtido de duas formas básicas: através de cotações junto aos fornecedores de equipamentos e instalações e através de correlações que levam em conta um grande número de cotações de fornecedores. Ainda segundo este autor, a forma mais prática para se obter o custo de capital é através de correlações empíricas. São citadas as correlações de Guthrie que levam em conta tanto o custo de compra do equipamento quanto o seu custo de instalação. Este último compreende os seguintes itens: necessidades de tubulação, concreto usado para os suportes estruturais, instrumentação convencional e controladores, instalação de equipamentos elétricos auxiliares, isolamento, pintura, custos de mão-de-obra, frete, seguros, taxas e outras despesas gerais.

Neste caso de estudo, os custos envolvidos nas subconfigurações otimizadas estão relacionados somente ao compressor e/ou ao refervedor. Será considerado o

compressor tipo centrífugo acionado por motor elétrico e o refervedor do tipo casco e tubo ambos construídos em aço carbono.

Segundo Douglas (1988), as equações do custo de aquisição para o compressor e o refervedor são dadas pelas seguintes expressões:

$$C_{comp}(US\$) = \left(\frac{M \& S}{280}\right) \cdot 517,5 \cdot W^{0,82} \cdot F_c \quad (6.1)$$

$$C_{ref}(US\$) = \left(\frac{M \& S}{280}\right) \cdot 101,3 \cdot A^{0,65} \cdot F_c \quad (6.2)$$

Onde C_{comp} é o custo do compressor e C_{ref} o custo do refervedor; W é a potência do compressor em hp variando de 30 a 10.000hp; A é a área de troca térmica em ft^2 variando entre 200 e 5.000 ft^2 e F_c é, segundo Douglas (1988), um fator de correção para material, pressão, etc.. F_c para o compressor é igual a 1 e para o refervedor é igual a 1,35.

O termo M&S é chamado índice de custo de equipamento de Marshall e Swift. Sua função é atualizar periodicamente as equações de correlação. Este índice é informado mensalmente na revista CHEMICAL ENGINEERING para vários tipos de indústria, incluindo a indústria química. Para os cálculos deste estudo de caso foi utilizado o índice de Agosto de 2002, ou seja, 1.096,7.

O custo dos equipamentos instalados também foram obtidos a partir de Douglas (1988):

$$C_{comp\ Inst}(US\$) = \left(\frac{M \& S}{280}\right) \cdot 517,5 \cdot W^{0,82} \cdot (2,11 + F_c) \quad (6.3)$$

$$C_{ref\ Inst}(US\$) = \left(\frac{M \& S}{280}\right) \cdot 101,3 \cdot A^{0,65} \cdot (2,29 + F_c) \quad (6.4)$$

Onde $C_{compInst}$ é o custo do compressor e $C_{refInst}$ o custo do refervedor instalados.

Ou seja, pode-se perceber das equações (6.1) à (6.4) que a razões entre os preços dos equipamentos instalados e os preços de aquisição dos equipamentos são 3,11 para o compressor e 2,69 para o refervedor.

Convém ressaltar que a subconfiguração otimizada que utiliza o refervedor existente apresenta somente o custo de capital referente ao compressor.

A Figura 6.16 mostra como variam os custos de capital (incluindo o custo de instalação) do compressor, do refervedor e do sistema para as subconfigurações otimizadas.

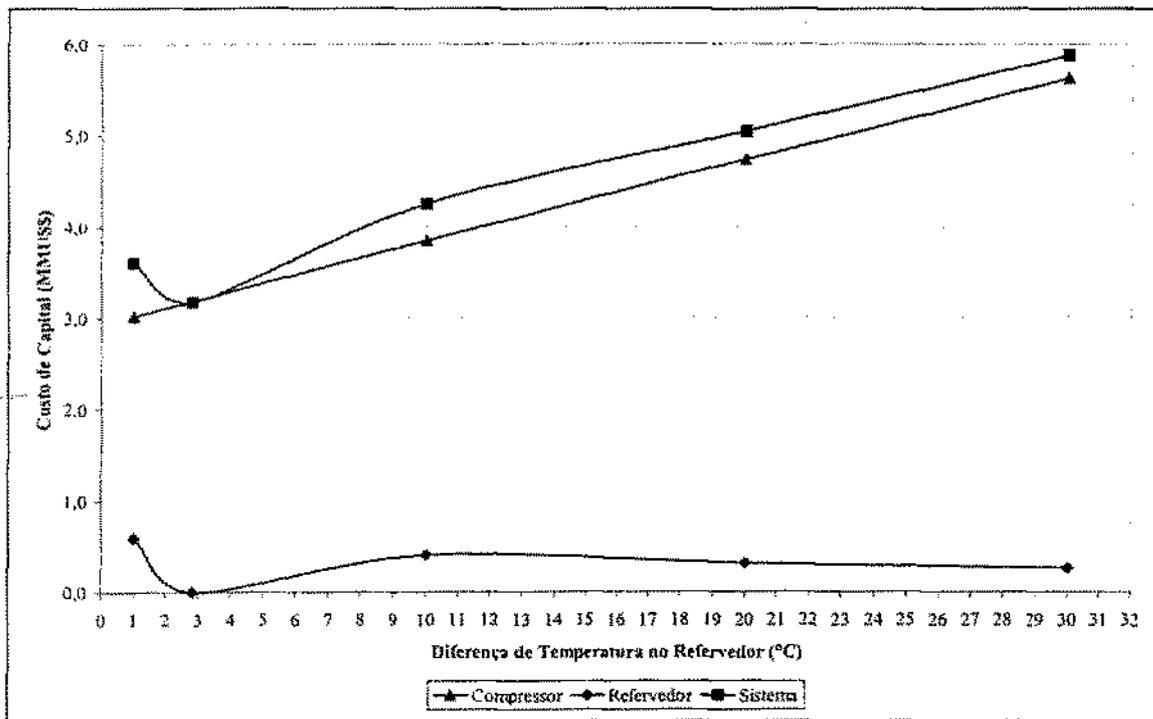


Figura 6.16 – Variação dos custos de capital para as subconfigurações otimizadas.

Pode-se perceber na Figura 6.16 que o custo do compressor é sempre crescente devido ao aumento da potência deste equipamento com o aumento da diferença de temperatura no refeedor. Já o custo do refeedor é decrescente pois ocorre redução na área de troca térmica com o aumento da diferença de temperatura. Por motivos óbvios, a subconfiguração onde se usa o refeedor original apresenta o menor custo de capital. Devido a redução do custo de capital com o refeedor ser pequena se comparada a redução do custo de capital do compressor, basicamente o aumento verificado no custo do investimento do sistema é devido ao aumento do custo com o compressor.

A Figura 6.17 apresenta a variação do custo operacional do sistema otimizado (onde se considerou apenas o custo variável), através de suas subconfigurações, em comparação com o custo operacional do sistema original. Considerou-se custo operacional como sendo o custo com os insumos energéticos para o sistema. Desta forma, o custo operacional da configuração original é o custo do vapor necessário à operação do refeedor e o custo operacional da configuração otimizada é representado pelo custo com a energia elétrica necessária à operação do compressor nas diversas subconfigurações.

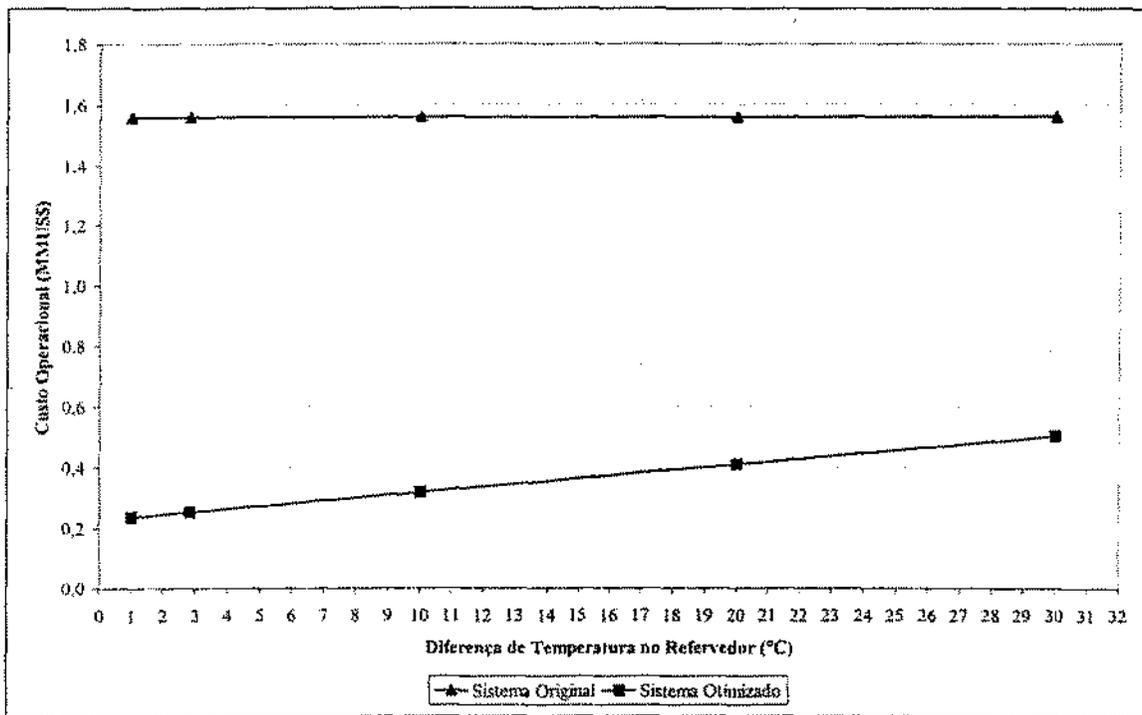


Figura 6.17 – Variação dos custos operacionais para a configuração original e as subconfigurações otimizadas.

Na Figura 6.17, o aumento do custo operacional das subconfigurações otimizadas se deve ao aumento da necessidade energética do compressor. A diferença entre o custo operacional das subconfigurações otimizadas em relação à configuração original é bastante acentuada devido ao melhor aproveitamento energético do sistema otimizado, ou seja, aproveita-se a grande quantidade de energia da corrente de topo da coluna (12.900kW) acrescida da pequena parcela de energia fornecida pelo compressor para elevar seu nível de temperatura para troca de calor no reservador.

O ganho das subconfigurações otimizadas foi calculado como segue:

$$\begin{aligned} \text{Ganho} = & + [\text{Custo operacional atual (consumo de vapor original)}] \\ & - [\text{Custo operacional otimizado (energia elétrica do compressor)}] \\ & - [\text{Depreciação dos equipamentos}] \end{aligned}$$

Os valores unitários do preço do vapor e da energia elétrica foram tomados como:

- Energia elétrica (consumo no período do dia onde ocorre a maior demanda) = US\$0,030163/kWh.
- Energia elétrica (consumo no período do dia onde ocorre a menor demanda) = US\$ 0,020780/kWh.

- Vapor de 15kgf/cm² g = US\$12,53/t (neste caso os valores do consumo de vapor no refervedor original relativos aos níveis de pressão de 4 e 9kgf/cm² abs foram convertidos para este nível de pressão pois este é efetivamente o tipo de vapor fornecido à Braskem).

Estes valores se referem aos preços cobrados à Braskem pelas empresas fornecedoras no exercício do mês de Julho de 2002. Foi considerado um período de 15 anos para a depreciação, rateada em parcelas iguais ao longo deste período.

Foi considerado, também, que os ganhos se iniciaram no primeiro ano de implantação da configuração otimizada.

A Figura 6.18 mostra como varia o ganho anual para cada subconfiguração otimizada.

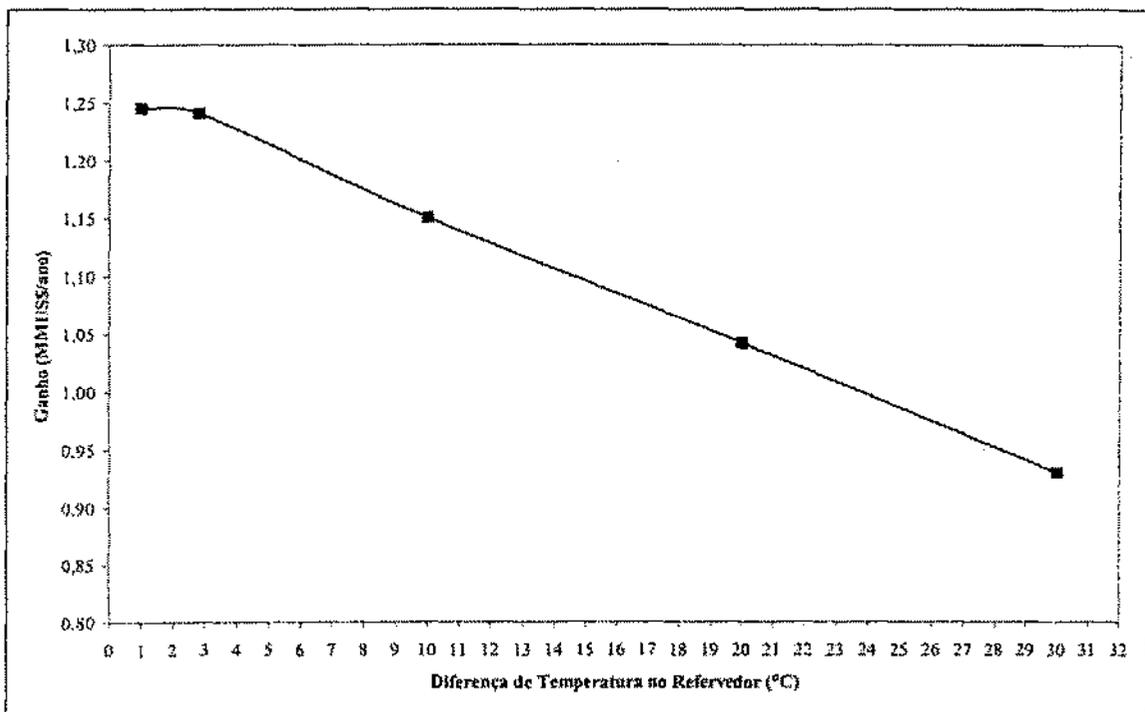


Figura 6.18 – Variação do ganho anual para as subconfigurações otimizadas.

A redução do ganho nas subconfigurações otimizadas verificada na Figura 6.18 se deve ao aumento do custo operacional devido ao aumento do consumo de energia elétrica com o aumento da potência do compressor e também devido ao aumento do valor da depreciação. Este último caso é basicamente uma consequência do aumento do preço do compressor pois a variação do preço do refervedor é comparativamente pequena.

Utilizou-se o cálculo da taxa interna de retorno (TIR) para avaliar economicamente cada subconfiguração otimizada. Para o investimento ser considerado relevante, a taxa interna de retorno deve ser maior que a taxa mínima de atratividade, que

foi considerada 18%, segundo critérios internos definidos pela Braskem.

A Figura 6.19 apresenta uma comparação entre a variação do investimento e a TIR anual resultante para cada subconfiguração otimizada.

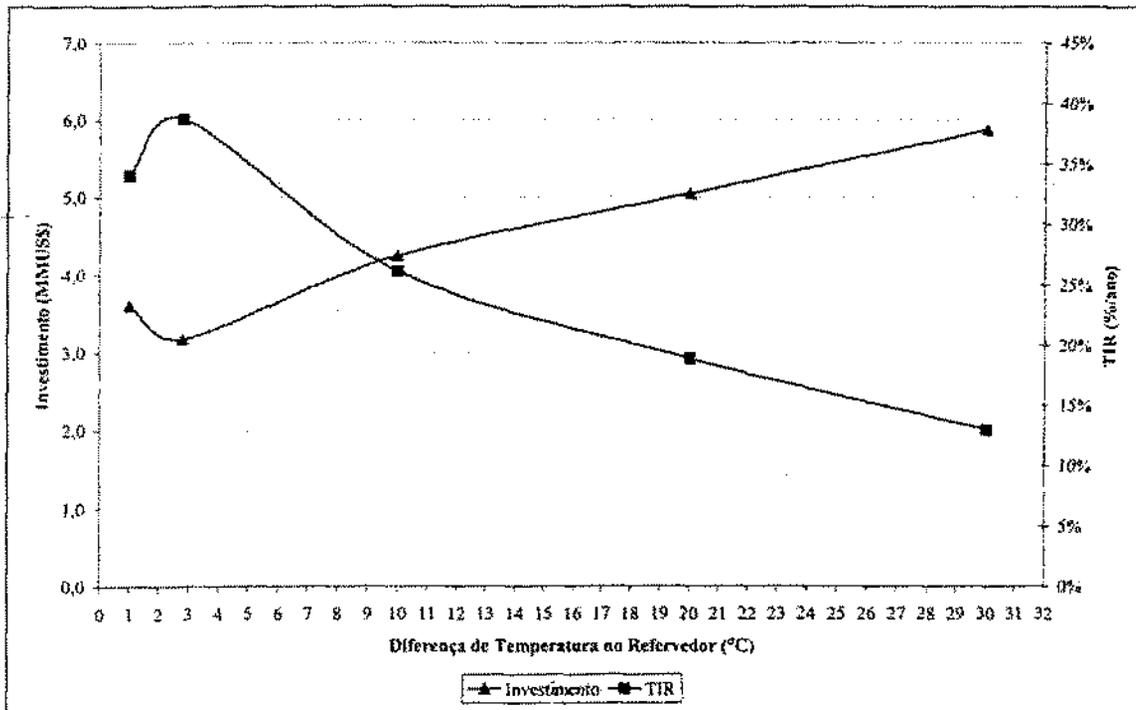


Figura 6.19 – Relação entre investimento requerido e valor da TIR.

Verifica-se na Figura 6.19 que a subconfiguração que utiliza o refrigerador original é a mais atrativa das subconfigurações propostas. Além do mais, para diferenças de temperaturas no refrigerador maiores que aproximadamente 20°C o valor do retorno do investimento fica abaixo do mínimo atrativo (18%).

A Figura 6.20 mostra como varia a eficiência racional com a TIR para as subconfigurações otimizadas. Pode-se verificar que, exceto para a subconfiguração onde se utiliza o refrigerador existente, ocorre uma redução de ambas as variáveis. Isto decorre do fato que com o aumento da diferença de temperatura no refrigerador aumenta a perda exérgica ou irreversibilidade do sistema requeendo mais energia e consequentemente compressores maiores e mais caros para a operação do sistema.

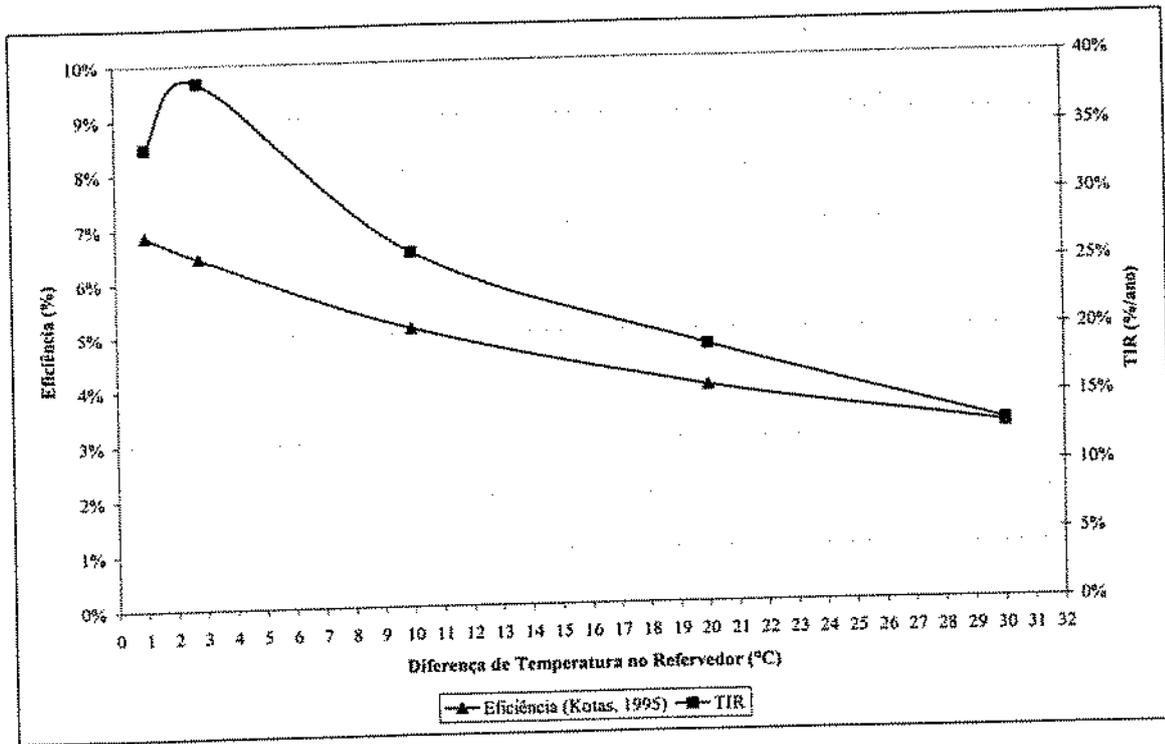


Figura 6.20 – Relação entre eficiência termodinâmica (Kotas, 1995) e TIR.

7 CONCLUSÃO

O método exergético mostrou ser uma ferramenta de grande importância na avaliação termodinâmica de processos, permitindo a identificação das perdas exergéticas (irreversibilidades) locais e globais do sistema assim como de suas eficiências. É importante notar que o cálculo de ambas estas variáveis, e não somente uma ou outra separadamente, é de vital importância para garantir o sucesso da decisão final sobre a modificação do processo. O uso de conceitos clássicos e bem explorados das leis da termodinâmica permite uma fácil implementação dos procedimentos de avaliação, principalmente com a grande disseminação do uso de softwares computacionais cada vez mais robustos para a simulação de processos químicos.

Os procedimentos definidos por Kotas (1995) e Henley e Seader (1981) para a avaliação termodinâmica fornecem os mesmos perfis para análise da eficiência global de processos. Uma vantagem do procedimento proposto por Kotas (1995) é permitir o cálculo das irreversibilidades e eficiências das diversas partes que compõem o sistema de uma forma mais explícita e direta, o que representa um grande diferencial na investigação dos pontos do processo que são passíveis de otimização energética, ou melhor, exergética. Vale salientar que a utilização do procedimento proposto por Kotas (1995) é mais interessante quando calculados separadamente os três termos que compõem a exergia (termo físico, químico e de mistura), conforme propõe Hinderink et al. (1996).

No caso de estudo, verificou-se que a configuração mais adequada do ponto de vista exergético seria a subconfiguração otimizada na qual a diferença de temperatura no refeedor tendesse a zero, pois a irreversibilidade seria a mínima.

Levando-se em conta a avaliação econômica das subconfigurações otimizadas propostas, a mais atrativa é, sem dúvida, a subconfiguração onde se utiliza o refeedor original no processo. Além do mais, a redução do seu desempenho termodinâmico em relação ao melhor desempenho termodinâmico proposto (representado pela diferença de temperatura no refeedor de 1°C), é muito pequena em termos de eficiência e irreversibilidade.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conforme já comentado anteriormente, existem muitas opções para a otimização exérgica de colunas de destilação. Poderiam ser sugeridas uma infinidade de configurações para estudos posteriores. Mas algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser feitas aproveitando-se este trabalho como escopo inicial. São elas:

- Mudança da configuração otimizada proposta neste trabalho para incluir o flash na corrente de fundo da coluna de destilação.
- Inclusão de trocador de calor intermediário à coluna de destilação.
- Operação em circuito fechado utilizando outro fluido de trabalho para o sistema de fornecimento/remoção de calor do sistema (uso de refrigerante externo).
- Otimização do uso da corrente de descarga do refeedor da configuração otimizada para troca de calor com outras correntes da planta aproveitando seu potencial energético.
- Investigação do comportamento dinâmico da configuração otimizada proposta neste trabalho e/ou das configurações propostas acima.
- Proposição do sistema de controle da configuração otimizada proposta neste trabalho e/ou das configurações propostas acima.

Adicionalmente à implementação individual das três primeiras sugestões apresentadas acima, poderia-se pensar em combinações destas com estudo de suas dinâmicas e sistemas de controle. Isto tornaria o universo de opções ainda maior.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRAWAL, R., HERRON, D. M., *Optimal Thermodynamic Feed Conditions for Distillation of Ideal Binary Mixture*. AIChE Journal, (43), No. 11, 2984-2996, Pennsylvania, United States of America, 1997.
- AGRAWAL, R., WOODWARD, D. W., *Efficient Cryogenic Nitrogen Generators: An Exergy Analysis*. Gas Separation and Purification, (5), 139-150, Pennsylvania, United States of America, 1991.
- ASPEN TECHNOLOGY, INC., *Aspen Plus Physical Property Methods and Models*. Cambridge, MA, 2000.
- ASPEN TECHNOLOGY, INC., *Aspen Plus Unit Operation Models*. Cambridge, MA, 2000.
- BADGER PAN AMERICA, INC., *Modification Studies: Vinyl Chloride Monomer Plant*. Alagoas, Brasil, 1982.
- BARROS, A. A. C., *Desenvolvimento de Modelo dos Estágios de Não Equilíbrio e Proposições de Correlação de Eficiência para os Processos de Destilação Convencional e Estrativa*, Tese de Doutorado. LDPS, DPQ-FEQ-UNICAMP-Brasil, 1997.
- BRUZZI, V., COLAIANNI, M., ZANDERIGHI, L., *Energy Saving in Chemical Plants: A Vinyl Chloride Case History*. Energy Convers. Mgmt., (39), No 16-18, pp 1853-1862, Milano, Italy, 1998.
- CHEMICAL ENGINEERING MAGAZINE, August, 2002.
- CORNELISSEN, R. L., *Thermodynamics and Sustainable Development – The Use of Exergy Analysis and the Reduction of Irreversibility*. University of Twente, Amsterdam, The Netherlands, 1997.
- DOLDERSUM, A., *Exergy Analysis Proves Viability of Process Modification*. Energy Convers. Mgmt., (39), No 16-18, pp 1781-1789, Amsterdam, The Netherlands, 1998.
- DOUGLAS, J. M., *Conceptual Design of Chemical Processes*. McGraw-Hill Book Company, United States of America, 1988.
- FONYO, Z.; KURRAT, R.; RIPPIN, D. W. T., MESZAROS, L., *Comparative Analysis of Various Heat Pump Schemes Applied to C4 Splitters*. Computers Chemical Engineering, (19), S1-S6, Switzerland, 1995.
- GRAVELAND, A. J. G. G., GISOLF, E., *Exergy Analysis: An Efficient Tool for Process*

- Optimization and Understanding*. Computer and Chemical Engineering, (22), S545-S552, The Netherlands, 1998.
- GRAVELAND, A.J.G.G, ExanTMPro: A Tool for the Instant Visualization of Process Simulation Results Using Energy and Exergy Analysis. AspenWorld, The Netherlands, 2000.
- HENLEY, E. J. & SEADER, J. D., *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*. John Wiley & Sons, New York, 1981.
- HINDERINK, A. P.; KERKHOF, F. P. J. M.; LIE, A. B. K.; DE SWAAN ARONS, J., VAN DER KOOL, H. J., *Exergy Analysis with a Flowsheeting Simulator – I. Theory; Calculating Exergies of Material Streams*. Chemical Engineering Science, (51), 4693-4700, The Netherlands, 1996.
- KERN, D. Q., *Processos de Transmissão de Calor*. Editora Guanabara, São Paulo, 1987.
- KING, C. J., *Separation Process*. McGraw-Hill Book Company, United States of America, 1971.
- KIRL-OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 24, John Wiley & Sons, 1997.
- KOTAS, T. J., *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. Krieger Publishing Company, Florida, United States of America, 1995.
- MIX, T. W.; DWECK, J. S.; WEINBERG, M., ARMSTRONG, R. C., *Energy Conservation in Distillation*. AIChE Symposium Series, (76), No 192, Massachusetts, United States of America, 1980.
- NULL, H. R., *Heat Pump in Distillation*. Chemical Engineering Process, 72, (7), 58-64, United States of America, 1976.
- SATYRO, M. A., PICCOLI FILHO, D. E., ALVES, P. M., *Modelagem e Simulação de Processos: Conceituação Geral*. REBEQ, p 3-7, 1986.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. & ABBOTT, M. M., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5 ed. LTC Editora, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
- WALAS, S. M., *Chemical Process Equipment: Selection and Design*. Butterworths Publishers, United States, Kansas, United States of America, 1988.
- ZEMP, R. J., FARIAS, S. H. B., *Improving Thermal Efficiency of Distillation Columns Using Exergy Analysis*. Iberian Latin Conference on Computational Methods for Engineering, 1662-1671, São Paulo, Brasil, 1995.

APÊNDICE A

De forma generalizada, pode-se considerar uma região de controle como aquela que possua várias correntes de material entrando e saindo e vários reservatórios de energia térmica trocando calor com este sistema (incluindo o meio ambiente). Além do mais, dois tipos de trabalho são considerados, trabalho no eixo (W_x) e trabalho devido a variação de volume da região de controle (W_{cs}).

A equação (3.12) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Sigma Q' + \Sigma [h_i + 1/2 C_i^2 + g Z_i] m'_i = \frac{dE_{CR}}{dt} + \Sigma [h_e + 1/2 C_e^2 + g Z_e] m'_e + W'_x + W'_{CS} \quad (A.1)$$

O trabalho devido a variação de volume da região de controle pode ser expresso da seguinte forma:

$$W'_{CSN} = W'_{CS} - P_0 \frac{dV_{CR}}{dt} \quad (A.2)$$

Na equação (A.2) o termo derivativo se refere ao trabalho devido a força que atmosfera exerce na região de controle e W'_{CSN} se refere ao trabalho líquido devido a variação de volume.

A equação (3.36) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Pi = \frac{dS}{dt} + \Sigma s_{IN} \cdot m'_{IN} - \Sigma s_{OUT} \cdot m'_{OUT} - \Sigma \frac{Q'}{T} \quad (A.3)$$

O termo $\Sigma \frac{Q'}{T}$ pode ser também reescrito através da seguinte identidade:

$$T_0 \Sigma \frac{Q'}{T} = -\Sigma (Q' \frac{T - T_0}{T}) + \Sigma Q' \quad (A.4)$$

Substituindo (A.4) em (A.3) obtém-se:

$$\Sigma Q' = T_0 \frac{dS}{dt} + \Sigma (T_0 \cdot s_{OUT} \cdot m'_{OUT}) - \Sigma (T_0 \cdot s_{IN} \cdot m'_{IN}) + \Sigma (Q' \frac{T - T_0}{T}) - T_0 \cdot \Pi' \quad (A.5)$$

Substituindo (A.2) e (A.5) em (A.1), tem-se:

$$W'_x + W'_{CSN} = -\frac{d}{dt} (E_{CR} + P_0 V_{CR} - T_0 S_{CR}) + \Sigma m'_{IN} (h_{TIN} - T_0 \cdot s_{IN}) - \quad (A.6)$$

$$\Sigma m'_{OUT} (h_{TOUR} - T_0 \cdot s_{OUT}) + \Sigma (Q' \frac{T - T_0}{T}) - T_0 \cdot \Pi'$$

Onde:

$$h_T = h + \frac{C_0^2}{2} + g \cdot Z \quad (A.7)$$

Considerando um processo reversível onde o termo relativo a irreversibilidade é igual a zero e o trabalho envolvido é o máximo, a equação (A.6) pode ser escrita como:

$$(W'_X + W'_{CSN})_{MAX} = -\frac{d}{dt}(E_{CR} + P_0 V_{CR} - T_0 S_{CR}) + \sum m'_{IN}(h_{TIN} - T_0 \cdot s_{IN}) - \sum m'_{OUT}(h_{TOUT} - T_0 \cdot s_{OUT}) + \sum(Q' \frac{T - T_0}{T}) \quad (A.8)$$

Subtraindo (A.6) de (A.8), tem-se:

$$T_0 \cdot \Pi' = (W'_X + W'_{CSN})_{MAX} - (W'_X + W'_{CSN}) = I' \quad (A.9)$$

E daí a equação (A.6) pode ser escrita como:

$$W'_X + W'_{CSN} = -\frac{d}{dt}(E_{CR} + P_0 V_{CR} - T_0 S_{CR}) + \sum m'_{IN}(h_{TIN} - T_0 \cdot s_{IN}) - \sum m'_{OUT}(h_{TOUT} - T_0 \cdot s_{OUT}) + \sum(Q' \frac{T - T_0}{T}) - I' \quad (A.10)$$

As equações (A.3) e (A.10) descrevem perfeitamente qualquer sistema físico onde se deseja efetuar um estudo exergetico.

Para o caso particular de um sistema aberto e em estado estacionário onde todas as derivadas com o tempo se anulam, a quantidade de matéria que entra é igual a que sai e a variação de volume da região de controle é igual a zero, as equações (A.3) e (A.10) se tornam respectivamente:

$$I' = T_0 \cdot (\sum s_{OUT} \cdot m'_{OUT} - \sum s_{IN} \cdot m'_{IN} - \sum \frac{Q'}{T}) \quad (A.11)$$

$$W'_X = \sum m'_{IN} \cdot \epsilon_{IN} - \sum m'_{OUT} \cdot \epsilon_{OUT} + \sum(Q' \frac{T - T_0}{T}) - I' \quad (A.12)$$

onde:

$$\epsilon = h_T - T_0 \cdot s \quad (A.13)$$

A equação (A.11) é a equação (3.48).

Fazendo-se:

$$\begin{aligned} E_i &= \sum m'_{IN} \cdot \epsilon_{IN} \\ E_e &= \sum m'_{OUT} \cdot \epsilon_{OUT} \\ E^Q &= \sum(Q' \frac{T - T_0}{T}) \end{aligned} \quad (A.14)$$

Substituindo estes termos na equação (A.12) e rearrumando, tem-se a equação (3.47).

APÊNDICE B

Considere o seguinte estágio de não equilíbrio esquematizado na Figura B.1

(Barros, 1997):

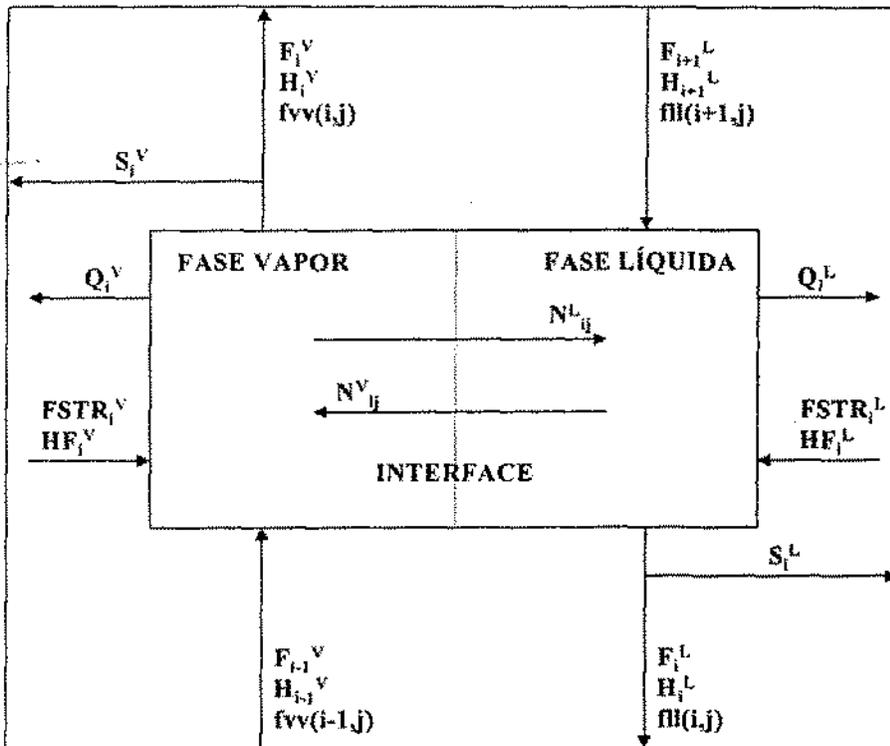


Figura B.1 – Esquema de um estágio de não equilíbrio

Onde:

- i - número do estágio
- j - componente
- L - líquido
- V - vapor
- F - fluxo mássico após a retirada lateral
- S - fluxo mássico da retirada lateral
- FSTR - corrente de alimentação do estágio
- $fl(i,j)$ - fluxo mássico do componente j no estágio na fase líquida
- $f_{vv}(i,j)$ - fluxo mássico do componente j no estágio na fase vapor
- H - entalpia das correntes referentes ao estágio
- HF - entalpia das correntes de alimentação do estágio
- Q - calor trocado pelo estágio
- N - fluxos mássicos difusionais da espécie j

Segundo Barros (1997), considerando o estágio em estado estacionário e em equilíbrio mecânico, as seguintes equações se aplicam:

Equação de balanço de massa (fase líquida):

$$\left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot f_{ll}(i, j) - f_{ll}(i+1, j) - FSTR(i, j) \cdot (1 - FKV_i) - N_{i,j}^L = 0 \quad (B.1)$$

Equação de balanço de massa (fase vapor):

$$\left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot f_{vv}(i, j) - f_{vv}(i-1, j) - FSTR(i, j) \cdot FKV_i + N_{i,j}^V = 0 \quad (B.2)$$

Onde:

$$FSTR(i, j) = FSTR(i, j)^L + FSTR(i, j)^V \quad (B.3)$$

$$FSTR(i, j)^L = FSTR(i, j) \cdot (1 - FKV_i) \quad (B.4)$$

$$FSTR(i, j)^V = FSTR(i, j) \cdot FKV_i \quad (B.5)$$

FKV é a fração de vapor da corrente de alimentação.

Equação de balanço de energia (fase líquida):

$$\left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot H_i^L - HF_i^L - H_{i+1}^L + Q_i^L - \varepsilon_i^L = 0 \quad (B.6)$$

Equação de balanço de energia (fase vapor):

$$\left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot H_i^V - HF_i^V - H_{i-1}^V + Q_i^V + \varepsilon_i^V = 0 \quad (B.7)$$

Onde ε é o fluxo de energia entre as fases através da interface.

Equações de conservação:

$$\varepsilon_i^V - \varepsilon_i^L = 0 \quad (B.8)$$

$$N_{i,j}^V - N_{i,j}^L = 0 \quad (B.9)$$

Relações de equilíbrio na interface:

$$K(i,j)^I x(i,j)^I - y(i,j)^I = 0 \quad (B.10)$$

Onde:

$$K(i,j)^I = f(x^I, y^I, T^I, P) \quad (B.11)$$

I representa as condições na interface.

Equações de soma:

$$\sum x(i, j)^I - 1 = 0 \quad (\text{B.12})$$

$$\sum y(i, j)^I - 1 = 0 \quad (\text{B.13})$$

Todas as equações descritas são combinadas para gerar a equação de conservação para o estágio como um todo.

A estratégia está em definir expressões para os fluxos de massa e energia e equilíbrio na interface. Barros (1997) desenvolve um estudo para a determinação destas equações.

APÊNDICE C

Segundo Smith et. al. (2000), a equação de Wilson para misturas multicomponentes é expressa da seguinte forma:

$$\ln(\gamma_i) = 1 - \ln\left[\sum_{j=1}^C (x_j \cdot A_{ij})\right] - \sum_{k=1}^C \left[\frac{x_k \cdot A_{ki}}{\sum_{j=1}^C (x_j \cdot A_{kj})}\right] \quad (C.1)$$

Onde γ é o coeficiente de atividade da espécie i em solução; A são os parâmetros binários de intereação entre as espécies e todos os índices (i, j, k) nesta equação se referem a mesma espécie com todos os somatórios abrangendo todas as espécies. Se $i=j$, então $A_{ij} = 1$ e se $i \neq j$, então $A_{ij} \neq A_{ji}$.

Segundo o Physical Property Methods and Models do ASPEN PLUS (2000):

$$\ln A_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \cdot \ln(T) + d_{ij} \cdot T \quad (C.2)$$

Onde $i, j, a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}$ e d_{ij} . Estas constantes binárias devem ser determinadas a partir de regressão de dados de equilíbrio líquido-vapor. No Aspen Plus Physical Property Methods and Models (2000) as constantes binárias são regredidas utilizando-se os dados de equilíbrio líquido-vapor extraídos do Banco de Dados Dortmund e utilizando as equações de estado de Redlich-Kwong.

APÊNDICE D

Segundo Smith et. al. (2000), para um processo de escoamento em estado estacionário a seguinte equação se aplica:

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} + g \cdot \Delta z = Q + W_s \quad (D.1)$$

Onde: ΔH é a variação de entalpia do fluido; u é a velocidade do fluxo do fluido; z é a sua elevação em relação a um dado referencial; Q é o calor trocado no processo e W_s é o trabalho realizado pelo sistema.

Para o caso específico de um processo de escoamento com compressão adiabática ($Q=0$) do fluido, a equação (D.1) se transforma em:

$$\Delta H = W_s \quad (D.2)$$

Na equação (D.2) se admitiu que a diferença de velocidade entre a entrada e a saída do fluido do compressor e a diferença entre estas cotas eram irrelevantes para a análise. A expressão (D.2) é a equação de projeto do compressor.

Geralmente os valores de P_1 e T_1 na corrente de entrada do compressor são conhecidos e a pressão P_2 de saída é a variável manipulada e, desta forma, também conhecida. Ou seja, ficam H_2 e W_s como incógnitas. Para resolver este problema pode admitir que o processo de compressão é reversível. Como já se considerou o processo adiabático, então pode-se afirmar que a entropia da corrente de entrada é igual àquela de saída, isto é, $S_1=S_2$. Assim, a equação (D.2) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_s \quad (D.3)$$

Onde o subscrito S no lado direito da equação (D.2) se refere a um processo isentrópico.

Desta forma, o trabalho requerido pelo compressor será mínimo. O trabalho real é maior e pode ser expresso através de uma relação que exprime a eficiência do processo de compressão:

$$\eta = \frac{W_s(\text{isentrópico})}{W_s} \quad (D.4)$$

Ou, substituindo as equações (D.2) e (D.3) em (D.4), obtém-se:

$$\eta = \frac{(\Delta H)_s}{\Delta H} \quad (D.5)$$

η , na expressão acima, é conhecido como eficiência isentrópica da compressão.

APÊNDICE E

Segundo Kern (1987), a equação de projeto para um trocador de calor com escoamento puramente em contracorrente pode ser expressa como:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T \quad (\text{E.1})$$

Onde, Q é a quantidade de calor trocado; U é o coeficiente global de troca térmica; A é a área de troca térmica e ΔT é a média logarítmica da diferença de temperatura (LMTD). Este valor de diferença de temperatura é expresso da seguinte forma:

$$\Delta T = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln\left(\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}\right)} \quad (\text{E.2})$$

Onde Δt_1 é a diferença entre a temperatura de saída do fluido quente (T_2) e a temperatura de entrada do fluido frio (t_1) e Δt_2 é a diferença entre a temperatura de entrada do fluido quente (T_1) e a temperatura de saída do fluido frio (t_2).

Segundo Kern (1987), o valor do coeficiente global de troca térmica para tubos pode ser expresso pela seguinte equação:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i \cdot (A_i / A)} + \frac{2,3 \cdot D_o}{2 \cdot k_m} \cdot \log\left(\frac{D_o}{D_i}\right) + \frac{1}{h_o} \quad (\text{E.3})$$

Onde h_i e h_o são, respectivamente, os coeficientes de película interno e externo ao tubo; A_i e A são respectivamente as áreas transversais interna e externa do tubo; D_i e D_o são respectivamente os diâmetros interno e externo do tubo e k_m é a condutividade do material da parede do tubo. Considerando que a resistência a transmissão de calor pela parede do tubo é desprezível, a equação (E.3) pode ser escrita como:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i \cdot (A_i / A)} + \frac{1}{h_o} \quad (\text{E.4})$$

No caso de estudo, a quantidade de calor trocado (Q) é determinada pela simulação da coluna de destilação; o coeficiente de global de troca térmica (U) é calculado utilizando-se a rotina interna do Aspen Plus; a área (A) é o que se pretende determinar e a diferença logarítma de temperatura (ΔT) é a variável manipulada através da corrente de entrada do fluido quente (T_1), pois esta temperatura é variável para cada configuração proposta.