



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

Beatriz Emanuella de Andrade Bressan

**OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE
COLUNAS DE DESTILAÇÃO COM
TROCADORES DE CALOR LATERAIS:
ASPECTOS QUANTITATIVOS E
QUALITATIVOS**

Campinas

2021

Beatriz Emanuella de Andrade Bressan

**OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE COLUNAS DE
DESTILAÇÃO COM TROCADORES DE CALOR
LATERAIS: ASPECTOS QUANTITATIVOS E
QUALITATIVOS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Roger Josef Zemp

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA BEATRIZ
EMANUELLA DE ANDRADE BRES-
SAN E ORIENTADA PELO PROF. DR.
ROGER JOSEF ZEMP.

Campinas

2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B754o Bressan, Beatriz Emanuella de Andrade, 1993-
Otimização termodinâmica de colunas de destilação com trocadores de calor laterais : aspectos quantitativos e qualitativos / Beatriz Emanuella de Andrade Bressan. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Roger Josef Zemp.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação. 2. Eficiência energética. 3. Exergia. 4. Trocadores de calor. 5. Termodinâmica. 6. Processos químicos. I. Zemp, Roger Josef, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Thermodynamic optimization of distillation columns with side heat exchangers : quantitative and qualitative aspects

Palavras-chave em inglês:

Distillation

Energy efficiency

Exergy

Heat exchangers

Thermodynamics

Chemical processes

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Roger Josef Zemp [Orientador]

Rafael Firmani Perna

Valdir Apolinario de Freitas

Data de defesa: 28-05-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-0358-4905>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/0332673509578453>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de Mestrado defendida por Beatriz Emanuella de Andrade Bressan e aprovada em 28 de maio de 2021 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof. Dr. Roger Josef Zemp – Presidente
DESQ - FEQ - UNICAMP

Prof. Dr. Rafael Firmani Perna
UNIFAL-MG

Dr. Valdir Apolinario de Freitas
SOLVAY Group

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

À minha mãe, meu porto seguro.

Agradecimentos

A Deus por sempre me mostrar o caminho certo, pois sem Ele nada seria possível.

Ao meu Professor Roger, pela orientação, competência, profissionalismo e dedicação tão importantes. Obrigada por acreditar em mim e pelas valiosas contribuições dadas durante toda esta pesquisa. Tenho certeza que não chegaria aqui sem o seu apoio.

Ao corpo docente da FEQ, pelos ensinamentos valiosos que contribuíram para a profissional que me tornei.

À Unicamp, por toda a estrutura proporcionada durante este período.

Aos meus pais, por sempre confiarem em mim, pelo apoio incondicional e por nunca medirem esforços para me ensinar o caminho do bem.

À minha família, por estar sempre ao meu lado.

À minha amiga Júlia, com quem não só dividimos a mesma casa, mas compartilhamos momentos.

Aos meus amigos da UFSJ, Talles e Seforah, pelo apoio no decorrer desta trajetória.

À minha amiga Thalyta, pela motivação e companhia durante nossos estudos.

O presente trabalho foi realizado com o apoio do CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (processo nº 132999/2018-8).

“Nous devons croire que nous sommes doués pour quelque chose, et que cette chose, à n’importe quel prix, doit être atteinte.”
(Marie Curie)

Resumo

A economia de utilidades quentes e frias é de grande interesse na indústria e, tratando-se de processos de separação com colunas de destilação, o uso de trocadores de calor laterais apresenta-se como uma alternativa. Entretanto o posicionamento de um trocador lateral em uma coluna de destilação real penalizará o consumo total de utilidades ou o número de estágios necessários (ou uma combinação de ambos), devido à necessidade de manter forças motrizes para promover a separação. Dentre os métodos de otimização existentes, os métodos termodinâmicos direcionam os engenheiros de processos como minimizar as perdas termodinâmicas nos processos químicos. A Grande Curva Composta da Coluna (GCCC), um dos métodos termodinâmicos mais utilizados na literatura, propõe o estudo de um perfil $H-T$ com o qual é possível identificar um potencial de redução do uso de utilidades. Contudo a GCCC possui sérias limitações devido às considerações realizadas em seus cálculos. Este trabalho visa superar tais limitações da GCCC no que diz respeito à estimativa de cargas térmicas laterais. Para separações reais, a construção de perfis obtidos por meio de simulações, os Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia, representam quantitativamente as cargas laterais passivas de serem alocadas em função dos pratos extras, os quais são adicionados entre o trocador principal e o lateral para evitar penalidades na separação e no balanço de global de utilidades. Para superar as possíveis inconsistências no cálculo da GCCC de separações multicomponentes, este trabalho propôs um critério de seleção dos componentes-chave e uma combinação de GCCC's, a GCCC Combinada. Esse perfil demonstrou ser uma estimativa consistente e validada pelos Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia. Quanto à análise qualitativa das cargas laterais, o Perfil de Economia de Exergia, obtido pela GCCC (ou GCCC Combinada) e pelos resultados das simulações rigorosas, provou ser uma ferramenta útil para guiar o engenheiro como melhor posicionar os trocadores laterais proporcionando maior economia em exergia. Com base nos perfis propostos neste trabalho foi possível desenvolver uma metodologia para otimização termodinâmica de colunas de destilação com trocadores laterais.

Palavras-chave: Carga lateral; Colunas de destilação; Integração energética; Grande Curva Composta da Coluna; Exergia.

Abstract

Saving hot and cold utilities is of interest to the industry, and in the case of separation processes with distillation columns, the use of side duties is an alternative. However, allocating a side exchanger in an real distillation column will penalize the global consumption of utilities or the number of stages required (or a combination of both), due to the need to maintain the driving forces that are necessary for separation. Among the existing optimization methods, thermodynamic methods guide process engineers how to minimize thermodynamic losses in chemical processes. The Column Grand Composite Curve (CGCC), one of the most used thermodynamic methods in the literature, proposes the study of a $H-T$ profile with which it is possible to identify potential for reducing the use of utilities. Nevertheless, the CGCC has serious limitations due to the calculus considerations. For real separations, the construction of profiles obtained through simulations, the Rigorous Enthalpy Deficit Profile, quantitatively represent the side duties to be allocated as a function of the extra stages, which are added between the main and side heat exchangers to avoid penalties for separation and global utility balance. To overcome the possible inconsistencies in the estimation of CGCC in multicomponent separations, this work proposed a selection criterion for the key-components and a combination of CGCC's, the Combined CGCC. This profile proved to be a consistent estimate and validated by the Rigorous Enthalpy Deficit Profiles. As for the qualitative analysis of the side duties, the Exergy Saving Profile, obtained by the CGCC (or Combined CGCC) and the results of the rigorous simulations, proved to be a useful tool to guide the engineer with the best position of the lateral exchangers, providing greater savings in exergy. Based on the proposed profiles in this work, it was possible to develop a methodology for thermodynamic optimization of distillation columns with side exchangers.

Keywords: Side duty; Distillation column; Heat integration; Column Grand Composite Curve; Exergy.

Lista de ilustrações

Figura 2.1 – Correlação de Gilliland (SEADER <i>et al.</i> , 2011).	24
Figura 2.2 – De uma coluna reversível à uma coluna real otimizada com trocador de calor lateral.	28
Figura 3.1 – (a) Curvas Compostas; (b) Grande Curva Composta.	33
Figura 3.2 – Coluna de destilação sob condições reais de operação.	34
Figura 3.3 – Coluna de destilação operando sob a condição de razão de refluxo mínima.	35
Figura 3.4 – Coluna de destilação com refeedores intermediários.	35
Figura 3.5 – Coluna operando sob a condição mínima termodinâmica.	36
Figura 3.6 – Balanço de massa no topo de uma coluna real.	37
Figura 3.7 – Balanço de massa em uma região no topo de uma coluna reversível.	38
Figura 3.8 – Construção da Grande Curva Composta da Coluna a partir do <i>déficit</i> de entalpia de cada estágio de uma coluna real (LINNHOFF <i>et al.</i> , 1979).	40
Figura 4.1 – Metodologia sistemática para a obtenção dos Perfis Rigorosos de <i>Déficit</i> de Entalpia.	43
Figura 4.2 – GCCC e Perfis Rigorosos de <i>Déficit</i> de Entalpia da separação da mistura equimolar de Benzeno e Tolueno - Líquido saturado.	45
Figura 4.3 – Relação da carga do refeedor intermediário com a carga do refeedor principal e com a carga máxima da GCCC quando alocado no prato 20 da coluna base.	46
Figura 4.4 – GCCC e Perfis Rigorosos de <i>Déficit</i> de Entalpia da separação da mistura equimolar de Benzeno e Tolueno - 0,5 Vaporizado.	47
Figura 4.5 – GCCC e Perfis Rigorosos de <i>Déficit</i> de Entalpia da separação da mistura equimolar de Benzeno e Tolueno - 0,8 Vaporizado.	48
Figura 5.1 – Representação esquemática das simulações para obtenção dos Perfis Rigorosos de <i>Déficit</i> de Entalpia com o <i>software</i> COFE - COCO Simulator.	53
Figura 5.2 – Perfis Rigorosos de <i>Déficit</i> de Entalpia em função dos pratos extras da separação da mistura equimolar de Benzeno, Tolueno e o-Xileno.	55
Figura 5.3 – GCCC's calculadas com as possíveis misturas pseudobinárias da separação da mistura equimolar de Benzeno, Tolueno e o-Xileno.	56
Figura 5.4 – Comparação do ajuste entre as GCCC's e o Perfil Rigoroso de <i>Déficit</i> Máximo de Entalpia para o caso da mistura com cinco componentes na seção de esgotamento.	59

Figura 5.5 – Comparação do ajuste entre as GCCC's e o Perfil Rigoroso de <i>Déficit</i> Máximo de Entalpia para o caso da mistura com cinco componentes na seção de retificação.	60
Figura 5.6 – GCCC Combinada para o caso da mistura de cinco componentes.	61
Figura 5.7 – Combinação de GCCC's para o caso da mistura de oito componentes.	63
Figura 6.1 – Diagrama esquemático da Energia <i>vs.</i> Fator de Carnot para a separação de uma mistura real (KAIBEL <i>et al.</i> , 2005).	69
Figura 7.1 – Economia de exergia com o uso de utilidades intermediárias.	72
Figura 7.2 – Perfis de Economia de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - Líquido saturado.	74
Figura 7.3 – Perfil de Perdas de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - Líquido saturado.	76
Figura 7.4 – Comparação dos Perfis de Perdas de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - Líquido saturado.	77
Figura 7.5 – Perfis de Economia de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - 0,5 Vaporizado.	78
Figura 7.6 – Perfil de Perdas de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - 0,5 Vaporizado.	79
Figura 7.7 – Perfis de Economia de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - 0,8 Vaporizado.	80
Figura 7.8 – Comparação dos Perfis de Perdas de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - 0,8 Vaporizado.	81
Figura 7.9 – Perfis de Economia de Exergia para a separação de Benzeno, Tolueno e o-Xileno - Líquido saturado.	83
Figura 7.10 – Perfil de Perdas de Exergia para a separação equimolar de Benzeno, Tolueno e o-Xileno - Líquido saturado.	84
Figura 7.11 – Perfil de Economia de Exergia para a separação de Propano, i-Butano, n-Butano, i-Pentano e n-Pentano.	85
Figura 7.12 – Representação da análise comparativa entre trocador lateral no prato de alimentação e aquecimento da alimentação.	86
Figura 7.13 – Comparação dos Perfis de Perdas de Exergia para a separação de Propano, i-Butano, n-Butano, i-Pentano e n-Pentano.	88
Figura 7.14 – Perfil de Economia de Exergia para a separação de n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano.	89
Figura 7.15 – Comparação dos Perfis de Perda de Exergia para a separação de n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano.	90

Figura 7.16–Metodologia para otimização termodinâmica de colunas de destilação com trocadores laterais. 92

Lista de tabelas

Tabela 4.1 – Cargas térmicas da coluna utilizadas nas simulações dos Perfis Rigorosos de <i>Déficit</i> de Entalpia para a separação da mistura de Benzeno e Tolueno.	44
Tabela 5.1 – Parâmetros da coluna base para a separação de Benzeno, Tolueno e o-Xileno.	54
Tabela 5.2 – Parâmetros da coluna base para a separação de Propano, i-butano, n-Butano, i-Pentano, n-Pentano.	58
Tabela 5.3 – Parâmetros da coluna base para a separação de n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano.	62
Tabela 7.1 – Comparação do consumo de exergia entre as colunas com refeedores laterais para a separação da mistura equimolar de Benzeno e Tolueno - Líquido saturado.	77
Tabela 7.2 – Comparação do consumo de exergia entre as colunas com refeedores laterais para a separação da mistura equimolar de Benzeno e Tolueno - 0,8 Vaporizado.	82
Tabela 7.3 – Comparativo entre o aquecimento da corrente de alimentação e o refeedor lateral posicionado na alimentação para a separação de Propano, i-butano, n-Butano, i-Pentano, n-Pentano.	87
Tabela 7.4 – Comparativo entre o aquecimento da corrente de alimentação e o refeedor lateral posicionado na alimentação para a separação de n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano	89

Lista de abreviaturas e siglas

BTX	Benzeno, Tolueno e o-Xileno
CC	Curvas Compostas
DWC	<i>Diving-Wall Column</i>
FSC	<i>Feed stage correction</i>
FUG	Fenske–Underwood–Gilliland
GCC	Grande Curva Composta
GCCC	Grande Curva Composta da Coluna
HIDiC	<i>Internally heat-integrated distillation column</i>
IRS	<i>Invariant Rectifying–Stripping Curves</i>
MDFP	<i>Minimum Driving Force Profile</i>
MINLP	<i>Mixed Integer Nonlinear Programming</i>
MV	Variável manipulada
NLP	<i>Nonlinear Programming</i>
PNMT	<i>Practical near-minimum thermodynamics</i>
PV	Variável de processo
SP	<i>Setpoint</i>

Letras latinas e gregas

D	Vazão molar de destilado	mol.s ⁻¹ ou kmol.s ⁻¹
<i>Ex</i>	Exergia	W ou MW
<i>H</i>	Entalpia	W
<i>h</i>	Entalpia específica	J.mol ⁻¹
L	Vazão molar de líquido	mol.s ⁻¹ ou kmol.s ⁻¹
<i>n</i>	Número de pratos	-
<i>Q</i>	Calor	W ou MW
<i>q</i>	Fração vaporizada	-

s	Entropia	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T	Temperatura	K
V	Vazão molar de vapor	mol.s^{-1} ou kmol.s^{-1}
W	Trabalho	W ou MW
x	Fração molar de líquido	-
y	Fração molar de vapor	-
Δ	Varição	-

Lista de subscritos e sobrescritos

B,b	Corrente de fundo
cond	Condensador
D,dist,t	Corrente de destilado
e	Estágio do trocador intermediário
F,ali	Corrente de alimentação
f	Estágio de alimentação
HK	<i>Heavy key</i>
i,j,k	Índice do componente
in	Entrada
int	Intermediário
irr	Irreversível
LK	<i>Light key</i>
l	Fase líquida
min	Mínimo
out	Saída
ref	Refrervedor
v	Fase vaporizada
0	Ambiente
*	Em equilíbrio termodinâmico

Sumário

I	Considerações iniciais	18
1	Introdução	19
1.1	Objetivos	21
1.1.1	Objetivos gerais	21
1.1.2	Objetivos específicos	21
1.2	Organização do texto	22
2	Revisão bibliográfica	23
2.1	Métodos de otimização de colunas de destilação	23
2.1.1	Métodos <i>shortcut</i>	23
2.1.2	Métodos matemáticos	24
2.1.3	Métodos termodinâmicos	25
2.2	Otimização de colunas de destilação com cargas laterais	27
II	Análise quantitativa de cargas térmicas laterais	31
3	Grande Curva Composta da Coluna	32
3.1	Força motriz mínima no projeto do processo	32
3.2	Condição mínima termodinâmica	34
3.3	Cálculo da GCCC	36
4	Perfis Rigorosos de Déficit de Entalpia para separação binária	42
4.1	Simulações rigorosas da coluna de destilação para o caso binário	42
4.2	Resultados	44
4.2.1	Caso 1: 0,5 Benzeno e 0,5 Tolueno - Líquido saturado	44
4.2.2	Caso 2: 0,5 Benzeno e 0,5 Tolueno - 0,5 Vaporizado	47
4.2.3	Caso 3: 0,5 Benzeno e 0,5 Tolueno - 0,8 Vaporizado	48
4.3	Conclusão	49
5	Perfis Rigorosos de Déficit de Entalpia para separação de multicomponentes	50
5.1	Consideração de uma mistura pseudobinária	50
5.2	Simulações rigorosas da coluna de destilação para o caso multicomponente	52
5.3	Resultados	53
5.3.1	Caso 1: Três componentes - Benzeno, Tolueno e o-Xileno	54
5.3.2	Caso 2: Cinco componentes - Propano, i-Butano, n-Butano, i-Pentano e n-Pentano	57

5.3.3	Caso 3: Oito componentes - n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano	61
5.4	Conclusão	63
III Análise qualitativa de cargas térmicas laterais		64
6	Análise exergética em colunas de destilação	65
6.1	Trabalho mínimo de separação	65
6.2	Fluxos de exergia em uma coluna de destilação	66
7	Economia de exergia pelo uso de trocadores laterais	71
7.1	Cálculo da economia de exergia pelo uso de trocadores laterais	71
7.2	Resultados	73
7.2.1	Separação binária	73
7.2.1.1	Caso 1: 0,5 Benzeno, 0,5 Tolueno - Líquido saturado	73
7.2.1.2	Caso 2: 0,5 Benzeno, 0,5 Tolueno - 0,5 Vaporizado	78
7.2.1.3	Caso 3: 0,5 Benzeno, 0,5 Tolueno - 0,8 Vaporizado	79
7.2.2	Separação de multicomponentes	82
7.2.2.1	Caso 1: Três componentes - Benzeno, Tolueno, o-Xileno	82
7.2.2.2	Caso 2: Cinco componentes - Propano, i-Butano, n-Butano, i-Pentano e n-Pentano	85
7.2.2.3	Caso 3: Oito componentes - n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano	88
7.3	Procedimento para otimização termodinâmica de colunas com trocadores laterais	91
7.4	Conclusão	93
IV Considerações finais		94
8	Conclusão	95
9	Perspectivas futuras	97
Referências		98

Parte I

Considerações iniciais

1 Introdução

A destilação é uma das operações unitárias que mais consome energia nos processos, principalmente quando os componentes a serem separados possuem volatilidades semelhantes. Portanto, é de grande interesse a otimização de colunas de destilação, visando assim uma maior eficiência energética desse processo de separação (LINNHOFF *et al.*, 1983). Entretanto existem uma gama de modificações nos parâmetros operacionais ou no *design* da coluna que podem ser propostas para redução do consumo de energia, como o uso de diferentes razões de refluxo, pressões, trocadores de calor laterais e pré-aquecimento ou pré-resfriamento da alimentação (CHEN *et al.*, 2014).

Os métodos de otimização são os meios que permitem avaliar qual a melhor decisão a ser tomada para que se possa atingir o alvo de economia. Dentre os métodos de otimização existentes, pode-se citar os métodos *shortcut*, os quais são utilizados em análises preliminares de projetos (FENSKE, 1932; UNDERWOOD, 1949; GILLILAND, 1940); os métodos matemáticos que visam minimizar uma função objetivo (JIANG *et al.*, 2019; GOOTY *et al.*, 2019; GROSSMANN *et al.*, 2005); e os métodos termodinâmicos que são baseados nos princípios da Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica e tem por objetivo minimizar as perdas termodinâmicas (DHOLE; LINNHOFF, 1993; ZEMP *et al.*, 1997; BANDYOPADHYAY *et al.*, 1999; PINTO *et al.*, 2011). Além de todas essas ferramentas, torna-se imprescindível a experiência dos engenheiros responsáveis para que se possa tornar praticável a otimização.

Motivado pelo grande consumo de energia necessário para a separação de misturas, a otimização de colunas de destilação com o uso de trocadores de calor laterais é uma alternativa para economizar utilidades quando soluções mais simples execução já foram implementadas, como a modificação da razão de refluxo e alteração da condição de alimentação. Um trocador lateral permite utilizar, por exemplo, uma corrente disponível de vapor com menor temperatura em um estágio intermediário da coluna de forma a reduzir a carga do refeedor principal, o qual opera com vapor de temperatura e pressão mais altas (DEMIREL, 2006; NGUYEN; DEMIREL, 2010; SUN *et al.*, 2012).

Alocar uma carga térmica lateral em uma coluna de destilação, contudo, não é uma tarefa fácil (PINTO *et al.*, 2011). Dentre os métodos termodinâmicos existentes, a Grande Curva Composta da Coluna (GCCC) de Dhole e Linnhoff (1993), a qual é baseada na construção de um perfil Entalpia *vs.* Temperatura, possui sérias limitações devido à sua consideração de operação sob a condição mínima termodinâmica e a formação de pseudocomponentes para os cálculos em casos de multicomponentes. Como será demonstrado neste trabalho, uma

GCCC construída a partir de uma mistura pseudobinária escolhida de forma não criteriosa pode levar a inconsistências na estimativa da carga térmica dos trocadores de calor laterais de uma coluna reversível.

A GCCC, apesar de suas limitações, permite ao engenheiro analisar de forma prática se é possível otimizar a coluna no que diz respeito à redução do consumo de utilidades com a redução da razão de refluxo e modificações na condição e posicionamento da alimentação.

A problemática que envolve a GCCC com a otimização com cargas laterais é que se aplica à uma coluna real um método que leva em consideração uma coluna hipotética operando reversivelmente. Já é conhecido na literatura que ao se alocar uma carga lateral promoverá penalidades na separação e no balanço total de energia. Essas penalidades podem ser superadas com a adição de pratos extras na seção entre o trocador principal e o lateral, como demonstrado no trabalho de Pinto *et al.* (2011).

De forma geral, a respeito do uso de cargas laterais na otimização de colunas de destilação, três perguntas devem ser respondidas: Quanto é possível ser alocado no trocador lateral para a posição escolhida? Quantos pratos extras são necessários para evitar penalidades na separação e no balanço global? Onde é a melhor posição para se alocar o trocador do ponto de vista da qualidade de energia?

A análise energética da coluna de destilação será capaz de responder as duas primeiras perguntas. Mas devido às limitações da GCCC, este trabalho irá propor uma metodologia sistemática para que se possa traçar perfis com a carga passível de ser alocada em função do número de pratos extras, os Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia. Sobre a separação de multicomponentes, com os perfis obtidos será proposto um critério de escolha de pseudo-componentes para serem utilizados no cálculo da GCCC e uma combinação das GCCC's que melhor representam a separação nas seções de retificação e esgotamento.

A análise exérgica permite encontrar as respostas para o melhor posicionamento das cargas. O Perfil de Perdas de Exergia de Zemp *et al.* (1997) permite identificar as regiões na coluna que são termodinamicamente ineficientes, mas somente sua análise não é suficiente para identificar a melhor posição para se alocar as cargas laterais. Com o cálculo de um Perfil de Economia de Exergia proposto será possível avaliar em qual posição se pode obter a maior economia de exergia pelo uso da carga lateral. Tanto a GCCC quanto a GCCC Combinada, utilizadas no cálculo do Perfil de Economia de Exergia, podem ser úteis na análise preliminar das cargas laterais, pois direcionam os pontos de maior economia de exergia, o que permite simplificar a análise em torno desses estágios reduzindo o número de simulações rigorosas da coluna.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos gerais

- Propor uma metodologia para a obtenção de uma GCCC Combinada baseada em um critério de escolha de pseudocomponentes e uma combinação de curvas para a representação de separações multicomponentes;
- Propor um Perfil de Economia de Exergia obtido a partir da GCCC e da GCCC Combinada que permite avaliar qual o melhor estágio para se alocar cargas laterais.

1.1.2 Objetivos específicos

- Propor uma metodologia sistemática para se obter as curvas de consumo de energia em trocadores laterais em função de pratos extras adicionados entre o trocador lateral e o principal em casos de separação de misturas binárias e multicomponentes, os chamados Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia;
- Construir e analisar os Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia com os resultados obtidos nas simulações;
- Propor uma metodologia para a obtenção da GCCC em separações multicomponentes baseada em um critério de escolha de pseudocomponentes e uma combinação de GCCC's. Com essa nova proposta de GCCC tornar possível a estimativa da carga lateral máxima em função da temperatura, evitando assim as inconsistências geradas pela metodologia proposta por Dhole e Linnhoff (1993).
- Validar a metodologia proposta para obtenção de GCCC para sistemas multicomponentes por meio da comparação com os Perfis de *Déficit* de Entalpia obtidos pela metodologia sistemática também proposta;
- Construir e analisar Perfis de Economia de Exergia calculados a partir dos Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia;
- Analisar, do ponto de vista da economia de exergia, a opção da modificação da condição de alimentação em substituição ao uso de trocadores laterais próximos à alimentação em casos que a máxima economia é obtida nesse prato.
- Analisar comparativamente os Perfis de Economia de Exergia e os Perfis de Perda de Exergia de Zemp *et al.* (1997) para o casos binários e multicomponentes.

- Propor uma metodologia de otimização de coluna de destilação visando a redução do uso das utilidades principais baseada nos avanços alcançados com este trabalho.

1.2 Organização do texto

Este trabalho inicia-se com a revisão dos métodos de otimização e a uma breve apresentação da problemática que envolve o uso da GCCC na otimização de colunas com cargas laterais. Após a ambientação com o tema, o trabalho será dividido em duas partes principais. A primeira parte, após a revisão, será dedicada à análise quantitativa das cargas laterais. Sendo assim, no Capítulo 3 será feita a revisão da fundamentação teórica da GCCC. Já o Capítulo 4 será proposta uma metodologia sistemática para a obtenção de Perfis de *Déficit* de Entalpia de uma coluna para o caso binário. Esses perfis irão correlacionar o quanto é possível alocar em um dado trocador lateral com o número de pratos extras necessários para evitar penalidades na separação e no balanço global de energia. Por meio dos resultados obtidos nesse Capítulo tornará visível que o uso da GCCC para estimar cargas laterais para colunas reais é errônea, visto que colunas reais não operam sob a condição mínima termodinâmica. A consideração de uma mistura pseudobinária para a simplificação do cálculo da GCCC também é outro ponto que contribui com as limitações da GCCC. Os resultados obtidos para três casos de separações multicomponentes serão apresentados no Capítulo 5 e os perfis obtidos serão comparados com as possíveis combinações de misturas de pseudocomponentes, o que permitirá propor um critério de escolha de pseudocomponentes que minimize os possíveis erros no cálculo da GCCC.

Em sequência, a próxima parte deste trabalho abordará a análise qualitativa no que tange o uso de cargas laterais. No Capítulo 6 será apresentada a fundamentação teórica a respeito da análise exergetica de colunas de destilação. Já no Capítulo 7 será proposto o Perfil de Economia de Exergia obtido com base nos resultados apresentados nos Capítulos 4 e 5. Nesse Capítulo também será feita uma análise comparativa da economia de exergia quando se modifica da condição de alimentação em substituição ao uso de trocadores laterais próximos à alimentação. Além do mais, será realizada uma comparação entre o Perfil de Economia de Exergia e o Perfil de Perdas de Exergia de forma a verificar qual é a melhor escolha para a orientação do posicionamento de cargas laterais.

Por fim, no Capítulo 8 serão sumarizados os avanços obtidos com esse trabalho no que se diz respeito à otimização de colunas de destilação com cargas laterais e no Capítulo 9 serão propostas melhorias a serem realizadas de forma a preencher as lacunas que ainda persistem com esta pesquisa.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Métodos de otimização de colunas de destilação

A modificação no *design* e otimização de colunas de destilação visando uma melhor eficiência energética é uma tarefa complexa. A priori, para que esse tipo de otimização seja realizada, metas de redução de consumo de energia ou de temperatura de operação necessitam ser pré-estabelecidas para que então o engenheiro de processo seja capaz de identificar qual é a melhor combinação entre as modificações no *design* da coluna que permite alcançá-las. Após definidas as modificações no *design*, é possível prever por meio de uma análise econômica se a otimização proposta é praticável.

Os métodos de otimização permitem avaliar qual a modificação mais apropriada para se alcançar a meta de redução de energia. A experiência dos engenheiros de processos é fundamental para definir qual a modificação se adequa melhor ao processo, dessa forma a otimização dá-se por métodos heurísticos. Além disso, existem outros métodos de otimização como os *shortcut*, matemáticos e termodinâmicos, os quais serão discutidos a seguir.

2.1.1 Métodos *shortcut*

Os métodos *shortcut* são vastamente utilizados para alimentar os métodos rigorosos com seus resultados preliminares de modo que esses sirvam como primeira estimativa para projetos (KING, 1980; HOLLAND, 1981). Sobre colunas de destilação, esses métodos fornecem uma estimativa do quão “fácil” ou “difícil” é a separação em questão por meio da avaliação do número mínimo de pratos e condição de refluxo mínimo, bem como testar a sensibilidade dos métodos rigorosos. Dentre os métodos *shortcut* existentes, os métodos de Fenske–Underwood–Gilliland (FUG) são uns dos mais tradicionais.

Os métodos FUG são utilizados para cálculos nas duas condições limites de projeto de uma coluna: quando a operação é realizada com um número mínimo de pratos (N_{min}) e quando se opera sob a condição de refluxo mínimo (R_{min}). Uma coluna que possui um número mínimo de pratos opera sob a condição de refluxo total. Fenske (1932) desenvolveu uma metodologia para o cálculo do número mínimo de pratos requeridos para a separação de uma mistura a partir das frações molares dos produtos de topo e fundo. Por outro lado, Underwood (1949) propôs o cálculo do refluxo mínimo, condição na qual a coluna requer uma carga térmica mínima e conseqüentemente infinitos estágios.

Já uma coluna real opera entre essas duas condições limites, tendo em vista que essas são inviáveis na prática. Por essa razão, Gilliland (1940) desenvolveu um método gráfico, Figura 2.1, capaz de estimar o número de pratos e a razão de refluxo reais de posse do número mínimo de pratos e da razão de refluxo mínima.

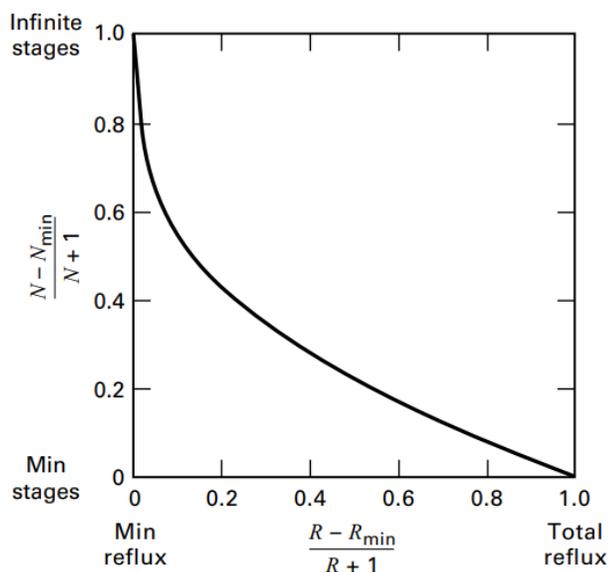


Figura 2.1 – Correlação de Gilliland (SEADER *et al.*, 2011).

Os métodos FUG são adequados apenas para cálculos preliminares, pois são feitas suposições de idealidade às separações reais, como volatilidade relativa constante e propriedades físicas independente da composição. Na fase final de projeto é preferível o uso de recursos computacionais que tornam possíveis cálculos precisos de estágio a estágio (SEADER *et al.*, 2011).

2.1.2 Métodos matemáticos

Os Métodos matemáticos utilizam de modelos que descrevem o processo a ser otimizado, mas ao passo em que se reduzem as simplificações feitas ao modelo, maior tende a ser a complexidade desse método. Esse método de otimização utiliza de simulações, as quais visam minimizar uma função objetivo específica para cada processo, o que requer de esforços tanto para desenvolver o modelo quanto para a minimização da função objetivo.

Os problemas de otimização de colunas de destilação podem envolver variáveis contínuas e discretas. São exemplos de variáveis contínuas a razão de refluxo, a pressão de operação, as cargas térmicas dos refeedores e condensadores. Como variáveis inteiras, pode-se citar o número de pratos de uma dada coluna, o número de colunas que o processo de separação envolve, o número de correntes de alimentação e de saída de uma coluna, entre outras.

Na maioria das vezes, os problemas de otimização de colunas de destilação envolvem equações não lineares. Tratando-se de variáveis contínuas, a Programação Não Linear, *Nonlinear Programming* (NLP), é utilizada para resolver problemas de otimização em que a função objetivo ou pelo menos uma das restrições compreendem em equações não lineares. Dentre os trabalhos recentes da literatura, podem ser citados os trabalhos de Jiang *et al.* (2019) e de Yeoh e Hui (2021), onde os autores utilizaram da NLP para a definição dos melhores parâmetros operacionais de colunas de destilação.

Problemas envolvendo variáveis discretas, em que algumas das funções são não lineares, são chamados de problemas de Programação Não Linear Inteira Mista, em inglês *Mixed Integer Nonlinear Programming* (MINLP). É exemplo do uso desse tipo de programação o trabalho de Gooty *et al.* (2019), em que os autores introduzem uma nova formulação MINLP para identificar configurações de coluna de destilação com maior eficiência energética na separação de misturas multicomponentes. Grossmann *et al.* (2005) fazem uma análise comparativa do uso da NLP e MINLP pra otimização de colunas complexas.

Quando uma otimização não apresenta uma única solução, mas sim um conjunto de soluções, trata-se de um caso de Otimização Multiobjetiva. Por exemplo, o trabalho Ränger *et al.* (2020) utiliza da Otimização Multiobjetiva para estimar os parâmetros de operação de uma *Dividing Wall Column* (DWC). Zhang *et al.* (2020) utilizam desse método para otimizar a produção de um dos produtos em uma destilação reativa de forma a restringir os impactos negativos nos demais produtos.

2.1.3 Métodos termodinâmicos

Os métodos termodinâmicos descrevem fenomenologicamente os processos de separação e buscam minimizar as perdas termodinâmicas nos processos químicos. A análise termodinâmica é uma abordagem eficaz para a análise e otimização, pois permite identificar a influência termodinâmica das perdas relacionadas à transferência de calor e massa, queda de pressão e mistura em um projeto ou em processos já em operação (NGUYEN; DEMIREL, 2010).

A Grande Curva Composta da Coluna (GCCC) de Dhole e Linnhoff (1993) analisam quantitativamente o desempenho de uma coluna e pode explorar o potencial de economia de energia. Essa metodologia calcula o *déficit* de entalpia prato a prato de uma coluna do ponto de vista da Primeira Lei da Termodinâmica. Para esse cálculo considera-se a coluna operando sob condições reversíveis, ou seja, sem perdas termodinâmicas. Embora CGCC seja amplamente utilizada para orientar na economia de energia com *retrofit* de sistemas de destilação, ela ainda apresenta algumas deficiências, por exemplo, valores divergentes

obtidos no prato da alimentação quando o *déficit* de entalpia nesse estágio é calculado pelas abordagens do condensador em direção ao fundo e do refeedor em direção ao topo. Na tentativa de superar essa inconsistência dos valores na alimentação, Bandyopadhyay *et al.* (1998) propuseram uma melhoria no procedimento do cálculo do perfil, introduzindo uma correção no estágio de alimentação, em inglês *Feed stage correction* (FSC), para eliminar a diferença de composição entre a corrente de alimentação e o estágio de alimentação da coluna real. Entretanto devido à limitação da FSC, somente é possível obter resultados consistentes para alimentações em líquido saturado e sub-resfriado. Wei *et al.* (2012) propuseram uma metodologia abrangente para as demais condições de alimentação.

Bandyopadhyay *et al.* (1999) propuseram um novo par de Curvas *H-T*, conhecidas como IRS (*Invariant Rectifying-Stripping Curves*). As curvas IRS são independentes da configuração da coluna, ou seja, localização da alimentação, número de estágio e razão de refluxo. Essas curvas dependem apenas da separação em si, bem como pressão operacional da coluna. Anos após as curvas IRS terem sido propostas, Bandyopadhyay *et al.* (2004) propuseram um método para decompor um problema complexo de destilação com múltiplas alimentações em vários problemas de separação, cada um consistindo em uma coluna de destilação simples.

Do ponto de vista da Segunda Lei da Termodinâmica, o Perfil de Perdas de Exergia de Zemp *et al.* (1997) permite identificar quais são as regiões da coluna que são termodinamicamente ineficientes e assim traçar estratégias para se reduzir as perdas de exergia e, portanto, o uso mais eficiente das utilidades.

Ainda sobre a Segunda Lei da Termodinâmica, Bandyopadhyay (2002) e Bandyopadhyay (2007) propuseram uma análise exérgica das curvas IRS para que seja possível avaliar quais modificações no *design* da coluna são mais promissoras.

O Perfil de Força Motriz Mínima, em inglês *Minimum Driving Force Profile* (MDFP), de Pinto *et al.* (2011) pode ser usado para identificar o local adequado para se alocar um trocador lateral. O MDFP além de ser aplicado às colunas com trocadores laterais, também pode ser utilizado para alguns tipos de colunas complexas, como colunas com mais de uma alimentação ou mais de uma retirada de produto. Considerando uma coluna com parede interna, *Diving-Wall Column* (DWC), como duas colunas com várias correntes de alimentação e produto conectadas umas as outras, Suphanit *et al.* (2007) utilizaram o MDFP em seu trabalho determinar a região da parede, na qual transferência de calor pode beneficiar em termos de consumo de energia.

2.2 Otimização de colunas de destilação com cargas laterais

Os métodos termodinâmicos que foram descritos permitem otimizar a operação de colunas de destilação com a integração energética e assim reduzir o consumo de uma utilidade de maior custo, o qual é compensado pelo uso de uma utilidade intermediária. Essa integração energética pode ser realizada pela integração das próprias seções da coluna pelas chamadas colunas HIDiC (*Internally heat-integrated distillation column*) ou entre a coluna e o processo por meio do uso de trocadores laterais.

As HIDiC são projetadas de forma que parte (ou toda) da seção de retificação é integrada termicamente com a parte (ou toda) da seção de esgotamento, com o uso de uma pressão mais alta na seção de retificação, se comparada com a pressão da seção de esgotamento e um certo número de trocadores de calor. Dessa forma, se faz uso do calor disponível na seção de retificação para satisfazer a necessidade de calor na seção de esgotamento. Essa configuração de coluna, revisada por Nakaiwa *et al.* (2003), Kiss e Olujić (2014) e Fang *et al.* (2019), permite melhorar a eficiência energética do processo de destilação, entretanto sua implementação na prática requer uma coluna bastante complexa e com muitos trocadores de calor laterais para realizar a troca térmica entre as seções de retificação e esgotamento.

No que diz respeito à integração da coluna ao processo, a implementação prática de trocadores laterais é mais simples do que se comparada às HIDiC's. Dentre os métodos termodinâmicos já citados, a metodologia de otimização desenvolvida por Dhole e Linnhoff (1993) propõe o estudo de um perfil de Entalpia *vs.* Temperatura de uma coluna de destilação. Mas para efetuar o cálculo desse perfil deve-se levar em consideração a condição hipotética de operação reversível de uma coluna de destilação, que será melhor discutida no Capítulo 3, a qual é alcançada na presença de infinitos pratos e trocadores de calor laterais além de ser livre de quedas de pressão em sua extensão. Um panorama desde uma coluna reversível (à esquerda) à uma coluna real otimizada (à direita) com suas respectivas GCCC's encontram-se na Figura 2.2.

Uma operação reversível é inviável na prática, mas caminhando aos poucos na direção de uma operação real, existe a operação sob refluxo mínimo, representada pela segunda coluna da esquerda para direita na Figura 2.2. Nessa operação, a coluna requer infinitos estágios. Apesar da inconsistência da GCCC na região da alimentação citada nos trabalhos de Bandyopadhyay *et al.* (1998) e Wei *et al.* (2012), pode-se considerar escopo para redução da razão de refluxo a distância horizontal entre o ponto *pinch* da GCCC e o eixo vertical do perfil. À medida em que se reduz a razão de refluxo, a GCCC avança em direção ao eixo vertical e dessa maneira a operação de separação exigirá menor carga térmica do refeedor e do condensador, portanto um menor consumo de utilidades.

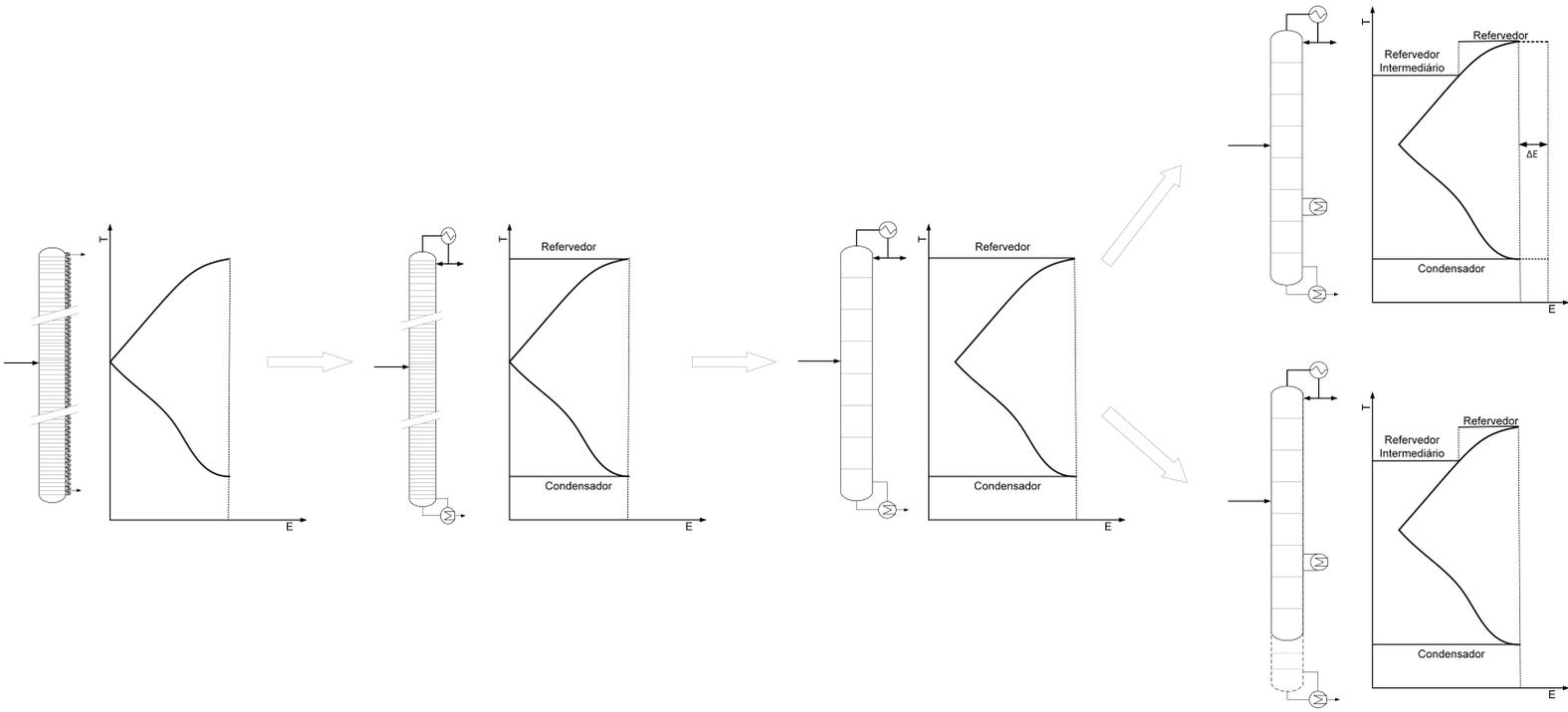


Figura 2.2 – De uma coluna reversível à uma coluna real otimizada com trocador de calor lateral.

A redução do consumo de utilidades é equivalente à redução da base da “caixa” que representa o consumo energético para se efetuar a separação. Ao passo que a operação se aproxima da realidade, o número de estágios da coluna são reduzidos para que a operação se torne praticável, entretanto o consumo energético da coluna aumenta para superar as forças motrizes inerentes da operação real. Devido ao grande consumo de utilidades é de grande interesse pela otimização das colunas de destilação. O uso de trocadores laterais é uma proposta promissora de acordo com a disponibilidade de utilidades no processo. Nesse contexto, a GCCC pode ser utilizada de forma equivocada, pois esse método é baseado em uma coluna reversível e possui limitações quando aplicado a uma coluna real.

De forma geral, a metodologia de Dhole e Linnhoff (1993) é eficiente para avaliar o potencial de redução no consumo de energia por meio da redução da razão de refluxo e pré-aquecimento ou pré-resfriamento da alimentação. Contudo para estimar as cargas térmicas de potenciais trocadores de calor laterais esse modelo tem sérias limitações, pois não permite avaliar corretamente o impacto desta configuração alternativa devido justamente à consideração de coluna reversível, a qual possui um número infinito de estágios e trocadores laterais. O uso de cargas térmicas laterais altera o equilíbrio termodinâmico no interior da coluna e conseqüentemente o balanço de utilidades global. Além disso, a GCCC possui limitações quando é aplicada a separações de multicomponentes devido à consideração de uma mistura pseudobinária para representar a separação dessa mistura. A mistura pseudobinária facilita a convergência do algoritmo, mas pode gerar equívocos na otimização.

Na literatura, trocadores de calor laterais são utilizados na integração de processo como no trabalho de Nguyen e Demirel (2010), onde os autores utilizam do artifício na otimização de uma planta de produção de biodiesel e no trabalho de Sun *et al.* (2012) em uma planta de produção de metanol. Como observado nesses trabalhos e muitos outros na literatura, apesar do uso do trocador lateral reduzir o consumo da utilidade principal, ele acarreta um aumento no consumo total de energia da coluna, pois o posicionamento de um trocador lateral, um refeedor, por exemplo, reduz as vazões na parte inferior ao prato em que ele foi alocado. Uma forma alternativa de compensar a redução das vazões nessa seção é a adição de estágios na seção entre o refeedor lateral e o principal permitindo a separação desejada, mesmo com menores vazões de líquido e de vapor. A adição de pratos na seção entre o trocador lateral e o principal é utilizada no Perfil de Força Motriz Mínima de Pinto *et al.* (2011).

Como foi visto, o uso de trocadores laterais geram duas implicações, penalidades no balanço global de energia para não prejudicar a separação ou adição de pratos extras entre o trocador principal e o lateral para não prejudicar o balanço global de energia e a separação. Cabe ao engenheiro de processo definir qual a melhor estratégia adotar a respeito dos

trocadores laterais de acordo com as correntes disponíveis no processo para serem integradas.

O posicionamento adequado de trocadores de calor laterais em uma coluna de destilação e as implicações na requisição de energia devido às modificações da coluna, no entanto, ainda não são abordados adequadamente na literatura e serão melhor discutidos nos Capítulos 4 e 5. O Capítulo a seguir expõe-se de forma detalhada sobre o cálculo da GCCC.

Parte II

Análise quantitativa de cargas térmicas laterais

3 Grande Curva Composta da Coluna

A GCCC, também conhecida como Perfil reversível da coluna, é utilizada na literatura para a otimização do uso de utilidades em colunas de destilação. Essa metodologia utiliza o conceito de coluna reversível, na qual a força motriz em cada um dos infinitos estágios tende a zero. Este Capítulo tem por objetivo apresentar as considerações realizadas para o cálculo da GCCC e discutir as limitações desse método termodinâmico. Para melhor compreensão do método é necessário compreender as dificuldades em se estimar uma força motriz mínima no processo de destilação, que serão descritas a seguir.

3.1 Força motriz mínima no projeto do processo

Os processos reversíveis são longe de serem viáveis na prática. A existência de forças motrizes provocadas pelos gradientes de temperatura, pressão e composição afeta o tamanho e a eficiência termodinâmica dos equipamentos em questão. À medida que as forças motrizes aproximam-se de zero, uma determinada operação unitária torna-se mais próxima da reversibilidade e, portanto, termodinamicamente mais eficiente. Ao mesmo passo, o tamanho do equipamento aumenta e, portanto, seu custo de capital torna-se infinito (PINTO *et al.*, 2011).

Tratando-se da otimização de rede de trocadores de calor, Linnhoff *et al.* (1979) propuseram um método em que as correntes quentes disponíveis no processo são agrupadas em seus respectivos intervalos de temperatura, assim obtendo uma linha única que representa todas elas. Analogicamente é feito também com as correntes frias. Essas duas linhas são denominadas Curvas Compostas (CC) e são representadas em um diagrama Temperatura *vs.* Entalpia, como pode ser visto na Figura 3.1(a). Quando as CC se tocam forma-se um ponto de estrangulamento ou ponto *pinch*. Nesse ponto não há força motriz para a transferência de calor em nenhuma parte do processo, o que exigiria uma área de transferência de calor infinita e, portanto, um custo de capital infinito. Com o aumento da diferença de temperatura, ΔT_{min} , o custo de capital diminui, mas o custo de energia aumenta. Com base nesse ΔT_{min} , é possível estabelecer metas de energia e área para integração de calor construindo as CC a partir dos balanços de material e energia do processo.

Segundo Townsend e Linnhoff (1983) é possível obter a Grande Curva Composta (GCC) a partir da CC e com esse diagrama, visto na Figura 3.1(b), possibilitar a avaliação das regiões do processo autossuficientes, da quantidade necessária de utilidades, dos níveis de temperatura nos quais essas utilidades podem ser fornecidas e da viabilidade do uso de

utilidades intermediárias de acordo com a disponibilidade do processo.

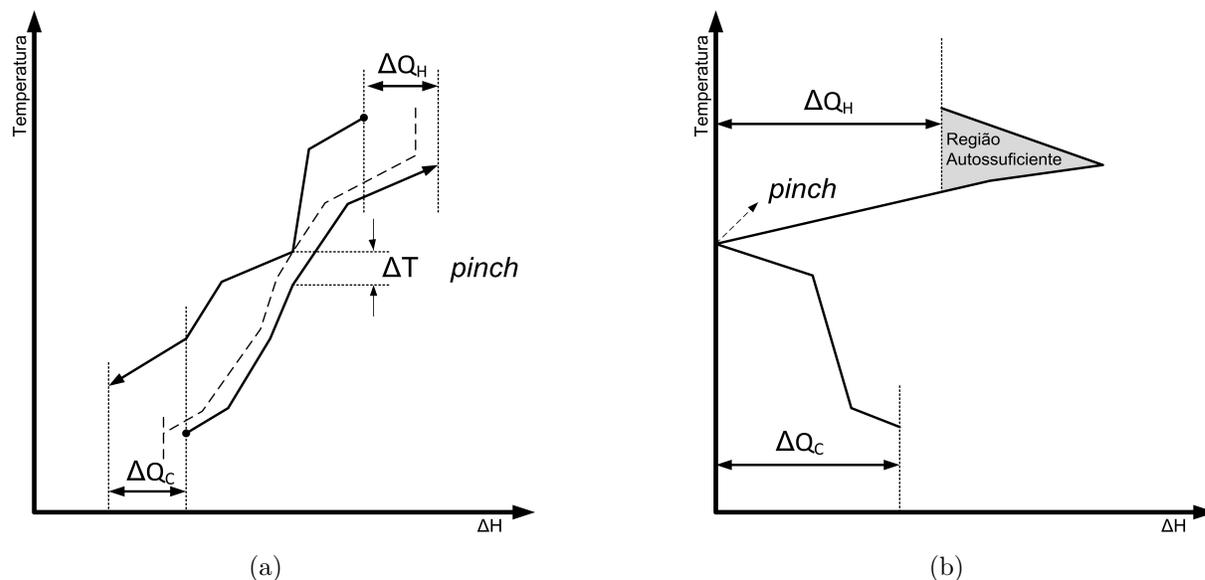


Figura 3.1 – (a) Curvas Compostas; (b) Grande Curva Composta.

A priori, a GCC era utilizada em redes de trocadores de calor, mas sua aplicabilidade estendeu-se a qualquer outra operação unitária que pode ser representada em termos de fonte ou sorvedouro térmico, por exemplo, máquinas térmicas, bombas e evaporadores. Dhole e Linnhoff (1993), na tentativa de superar a complexidade dos cálculos necessários para a otimização de colunas de destilação sob condições reais, propuseram a Grande Curva Composta da Coluna (GCCC). Tanto a GCC quanto a GCCC propõem que o estudo de um perfil Entalpia *vs.* Temperatura, com o qual é possível identificar modificações nos processos que proporcionam maior eficiência termodinâmica em sua operação.

No projeto da rede de trocadores de calor a diferença de temperatura, ΔT_{min} , pode ser facilmente estabelecida como força motriz, a identificação de uma força motriz apropriada para processos de destilação, contudo, não é tão direta (PINTO *et al.*, 2011). Em um estágio da coluna, além da existência da força motriz da transferência de calor, há também a verdadeira força motriz para a transferência de massa, o potencial químico entre as duas fases. O potencial químico é definido para cada componente em cada fase, o que resulta em um grande conjunto de variáveis, especialmente para sistemas multicomponentes, dificultando seu cálculo. Além disso, o potencial químico não é uma força motriz tão intuitiva quanto a diferença de temperatura ou pressão (PINTO *et al.*, 2011).

Diante da dificuldade em se estimar um potencial químico mínimo, para efetuar os cálculos da GCCC considera-se uma coluna com operação reversível, ou seja, operando sob a condição mínima termodinâmica. As considerações que devem ser feitas à uma coluna real

para que ela atinja essa condição serão discutidas a seguir.

3.2 Condição mínima termodinâmica

Para uma coluna real atingir uma operação sob a condição mínima termodinâmica é necessário que sucessivas considerações sejam feitas. No sentido contrário ao que foi apresentado no Capítulo anterior, será utilizada uma coluna real responsável pela separação de uma mistura binária genérica, representada na Figura 3.2(a), para exemplificar tais considerações. Observa-se que no diagrama $x-y$ da mistura em questão, Figura 3.2(b), a linha de operação não toca a linha de equilíbrio. A separação real dessa mistura requer um consumo energético acima do mínimo necessário, pois o uso de um número finito de pratos é compensado pelo uso de uma razão de refluxo acima da razão de refluxo mínima. Sendo assim, maiores cargas térmicas do condensador e do refeedor são necessárias. O consumo energético, que por simplicidade será considerado o consumo de utilidade quente e fria como iguais, assemelha-se a uma “caixa”, como visto no diagrama de Energia *vs.* Temperatura da Figura 3.2(c).

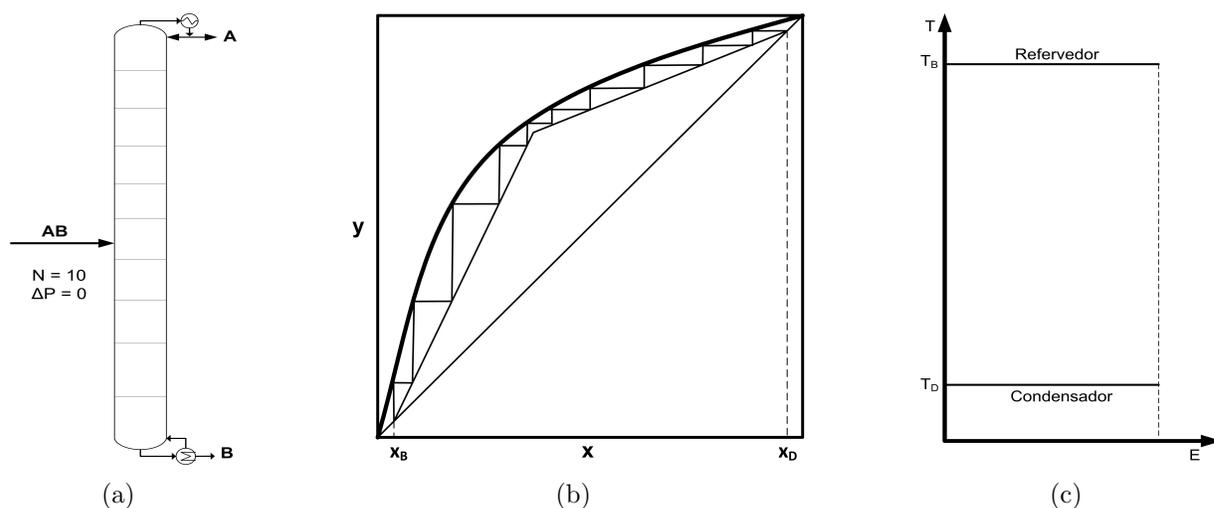


Figura 3.2 – Coluna de destilação sob condições reais de operação.

Essa coluna real pode operar sob a condição de refluxo mínimo caso infinitos pratos sejam adicionados à ela como na Figura 3.3(a). Na operação sob a razão de refluxo mínima, no diagrama $x-y$, Figura 3.3(b), a curva de operação toca a linha de equilíbrio na alimentação. Nesse ponto forma-se um ponto *pinch* e próximo a ele torna-se necessários infinitos pratos para que a separação ocorra. A operação sob a razão de refluxo mínima exige menor carga térmica do refeedor e do condensador, portanto ocorre uma redução do tamanho da “caixa”, a qual representa o consumo energético em utilidades dessa coluna. Essa redução está assinalada na Figura 3.3(c).

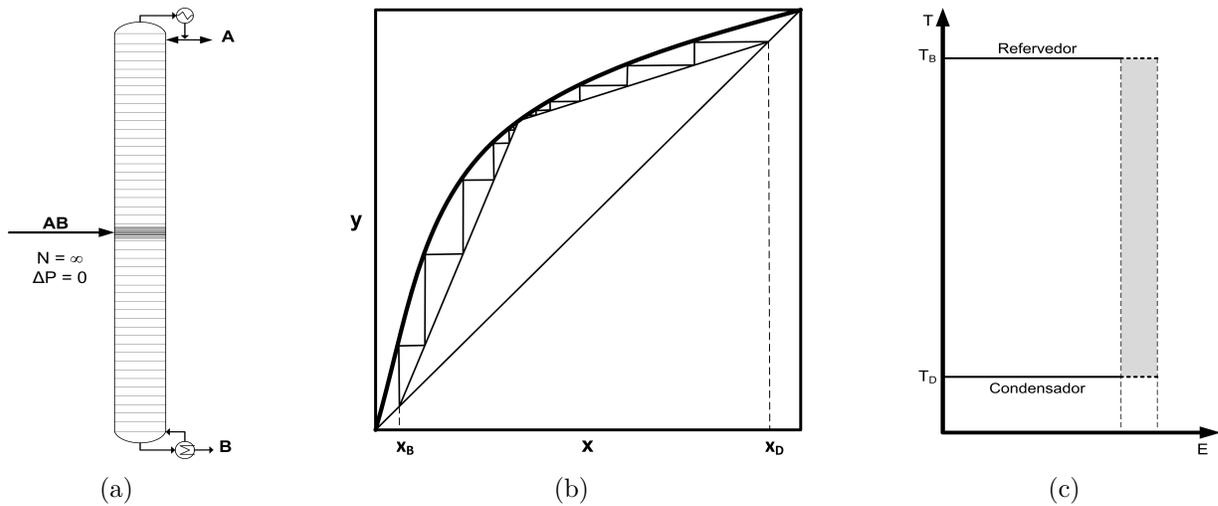


Figura 3.3 – Coluna de destilação operando sob a condição de razão de refluxo mínima.

Ao se adicionar dois trocadores de calor laterais à coluna de destilação que opera na condição de refluxo mínimo, Figura 3.4(a), formam-se dois novos pontos *pinch*'s no diagrama x - y , como visto na Figura 3.4(b). O uso de trocadores laterais permite que um vapor de menor pressão seja utilizado ou um fluido com maior temperatura como uma utilidade fria e conseqüentemente uma redução do consumo das utilidades principais. O uso dessas utilidades laterais representa uma outra redução da área da “caixa” que está representada no diagrama Energia *vs.* Temperatura, Figura 3.4(c).

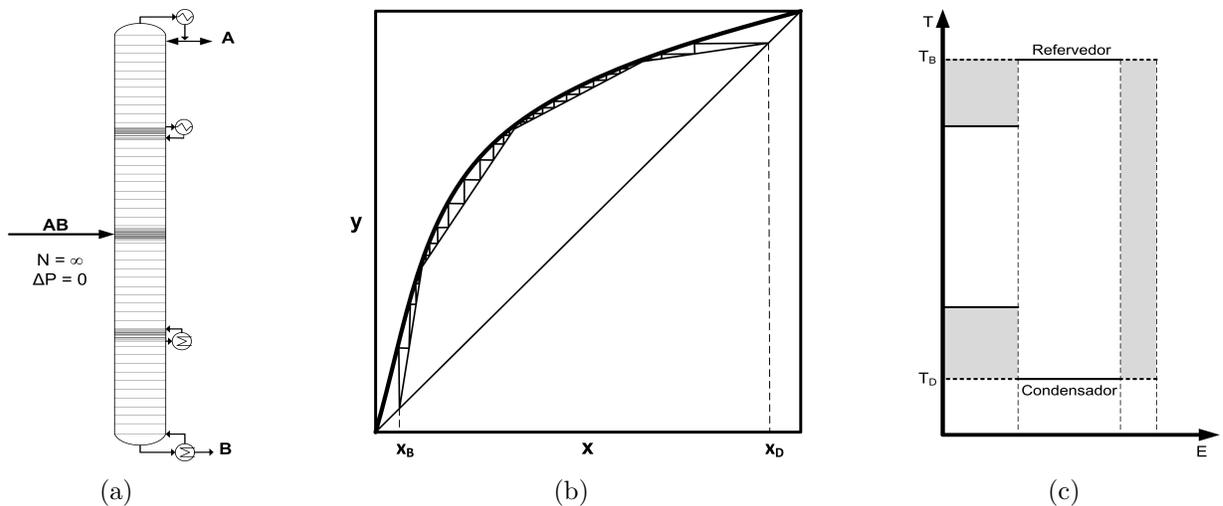


Figura 3.4 – Coluna de destilação com reboveres intermediários.

A adição de infinitos trocadores de calor a uma coluna com infinitos pratos, Figura 3.5(a), leva essa coluna à operação sob condição mínima termodinâmica. Tende a zero qualquer resistência à transferência de massa e de calor e é livre de queda de pressão a ope-

ração de cada estágio sob essa condição. No diagrama de equilíbrio, Figura 3.5(b), infinitos pontos *pinch's* são formados e a linha de operação toca a linha de equilíbrio em todos os pontos. O diagrama Energia *vs.* Temperatura, Figura 3.5(c), é o perfil reversível da coluna ou GCCC. Esse perfil possui sua importância, pois é capaz de direcionar as modificações a serem realizadas na coluna, apesar de suas limitações.

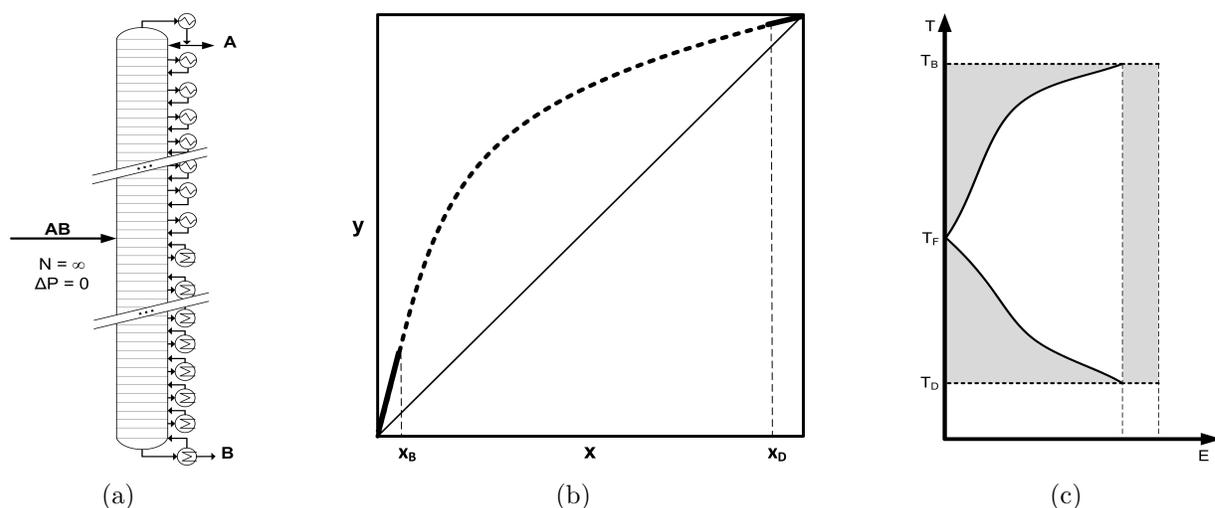


Figura 3.5 – Coluna operando sob a condição mínima termodinâmica.

No item a seguir será descrita a metodologia de cálculo da GCCC por meio do balanço de massa e de energia da coluna para uma separação de uma mistura binária. O uso da GCCC para representar separações de multicomponentes será melhor discutido no Capítulo 5.

3.3 Cálculo da GCCC

Uma coluna real, representada na Figura 3.6, apresenta irreversibilidades devido aos gradientes de temperatura, composição e pressão ao longo de sua extensão. Devido a essas irreversibilidades, a diferença da composição e da temperatura entre estágios consecutivos pode ser expressiva. Logo, no balanço de massa de um estágio n , somente as correntes que saem do estágio n estão em equilíbrio termodinâmico entre si, visto que as demais correntes que entram nesse estágio possuem composição e temperatura diferentes desse estágio de referência, como se observa ao lado direito da Figura 3.6.

A separação de uma mistura binária em uma coluna real pode ser representada por uma separação em uma coluna reversível. Uma separação reversível ocorre com a inexistência de forças motrizes de transferência de massa e de energia e a ausência de queda de pressão ao longo da coluna durante sua operação. Dessa forma, uma coluna reversível possui infinitos estágios e infinitos trocadores de calor laterais (DHOLE; LINNHOFF, 1993). Um processo

de separação reversível é inviável na prática, porém ele serve de escopo para otimização do processo de destilação, como será demonstrado nas seções posteriores deste trabalho. Devido à presença dos infinitos estágios em uma coluna de destilação, a diferença da composição e da temperatura entre estágios consecutivos é ínfima, sendo assim, todas as correntes que entram e saem de um estágio estão em equilíbrio termodinâmico entre si, como pode ser visto no canto direito da Figura 3.7. Um estágio de uma coluna real representada na Figura 3.6 corresponde agora a uma seção da coluna reversível com as mesmas composições e temperaturas equivalentes ao estágio da coluna real em comparação (DHOLE; LINNHOFF, 1993).

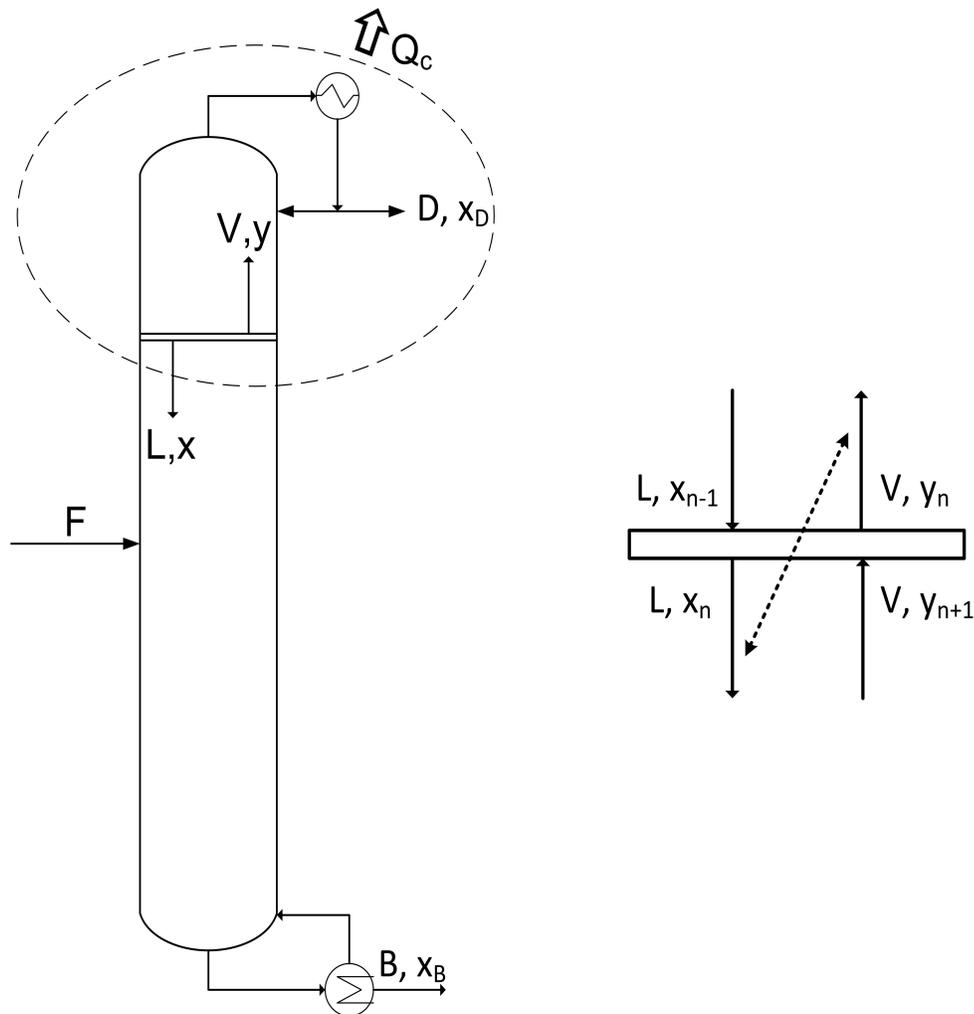


Figura 3.6 – Balanço de massa no topo de uma coluna real.

O balanço de massa por componente da região delimitada na Figura 3.7 é dado pelas Equações (3.1) e (3.2).

$$L_{min} \cdot x_i^* - V_{min} \cdot y_i^* = D \cdot x_{D,i} \quad (3.1)$$

$$L_{min} \cdot x_j^* - V_{min} \cdot y_j^* = D \cdot x_{D,j} \quad (3.2)$$

onde, x^* representa a fração molar de líquido de cada componente, y^* a fração molar de vapor, x_D^* a fração molar de cada componente na corrente do destilado, D a vazão molar do destilado. Os índices i e j representam os componentes mais e menos voláteis, respectivamente. As vazões mínimas de vapor e de líquido, V_{min} e L_{min} , são obtidas pela a resolução do sistema de Equações (3.1) e (3.2).

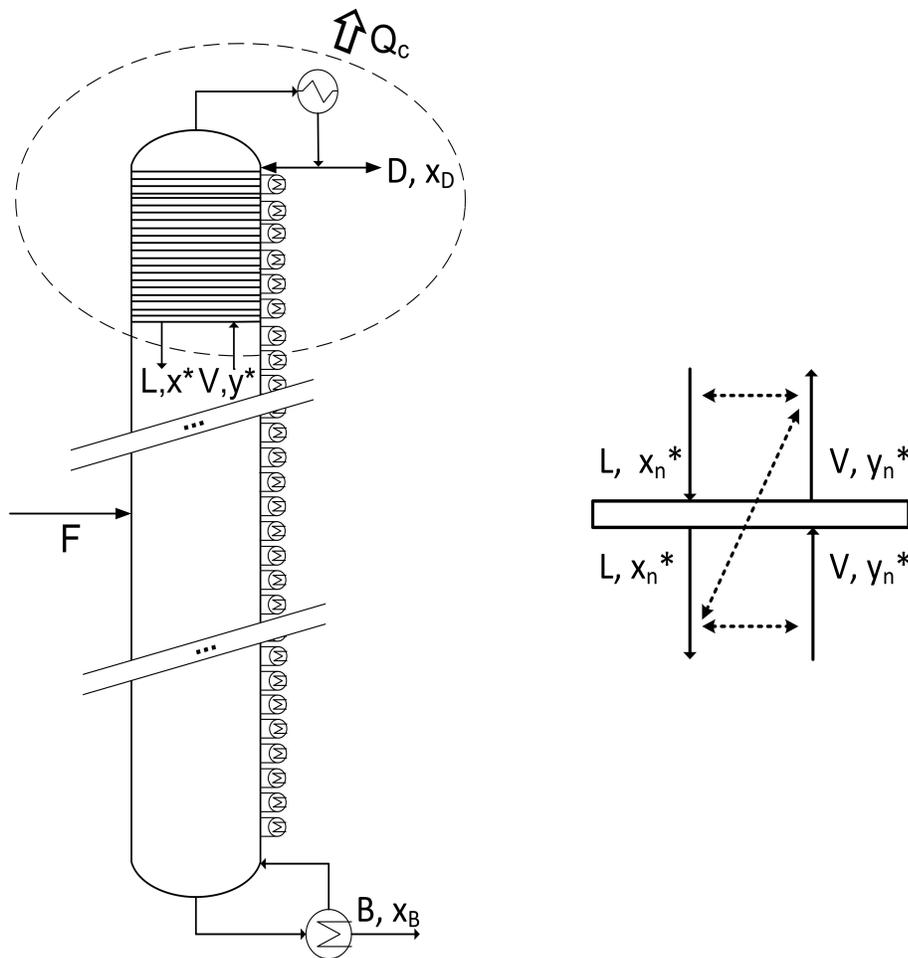


Figura 3.7 – Balanço de massa em uma região no topo de uma coluna reversível.

O próximo passo é o cálculo das entalpias em cada estágio operando com as vazões mínimas de vapor e líquido pelas Equações (3.3) e (3.4).

$$H_{v,min} = h_v \cdot V_{min} \quad (3.3)$$

$$H_{l,min} = h_l \cdot L_{min} \quad (3.4)$$

em que, $H_{v,min}$ e $H_{l,min}$ são as entalpias das correntes mínimas de vapor e líquido, respectivamente, para cada estágio da coluna. As entalpias específicas das correntes de vapor e de líquido, h_v e h_l , podem ser obtidas por meio de simulações da coluna real em simuladores computacionais como o Aspen Plus e o COFE - COCO Simulator.

A seguir deve-se então calcular o *déficit* de entalpia, H_{def} , para cada prato da coluna representada da Figura 3.8(a). Considerando os cálculos serão efetuados do topo em direção ao fundo da coluna, o *déficit* de entalpia para cada estágio acima da alimentação é dado pela Equação (3.5), enquanto o *déficit* na alimentação e nos estágios abaixo a ela é dado pela Equação (3.6).

$$H_{def} = H_{l,min} - H_{v,min} + H_{dist} \quad (3.5)$$

$$H_{def} = H_{l,min} - H_{v,min} + H_{dist} - H_{alim} \quad (3.6)$$

em que, H_{dist} é a entalpia do destilado e H_{alim} é a entalpia da corrente de alimentação.

Como os cálculos dos *déficits* de entalpia de cada estágio foram efetuados em direção ao fundo da coluna, é possível traçar Grande Curva Composta da Coluna pela Equação (3.7).

$$H_{GCCC} = Q_{cond} - H_{def} \quad (3.7)$$

onde, Q_{cond} é a carga do condensador da coluna real.

A construção da GCCC a partir de uma coluna real está representada na Figura 3.8(b). A distância horizontal ao lado direito da curva representa o *déficit* de entalpia em cada seção da coluna reversível e a distância horizontal entre o eixo da temperatura e a GCCC representa a subtração do *déficit* de entalpia da carga do condensador da coluna real. Se a carga do condensador for equivalente à requerida na operação sob refluxo mínimo, a distância calculada pela Equação (3.7) representará a carga térmica alocada em cada um dos infinitos trocadores laterais da coluna reversível.

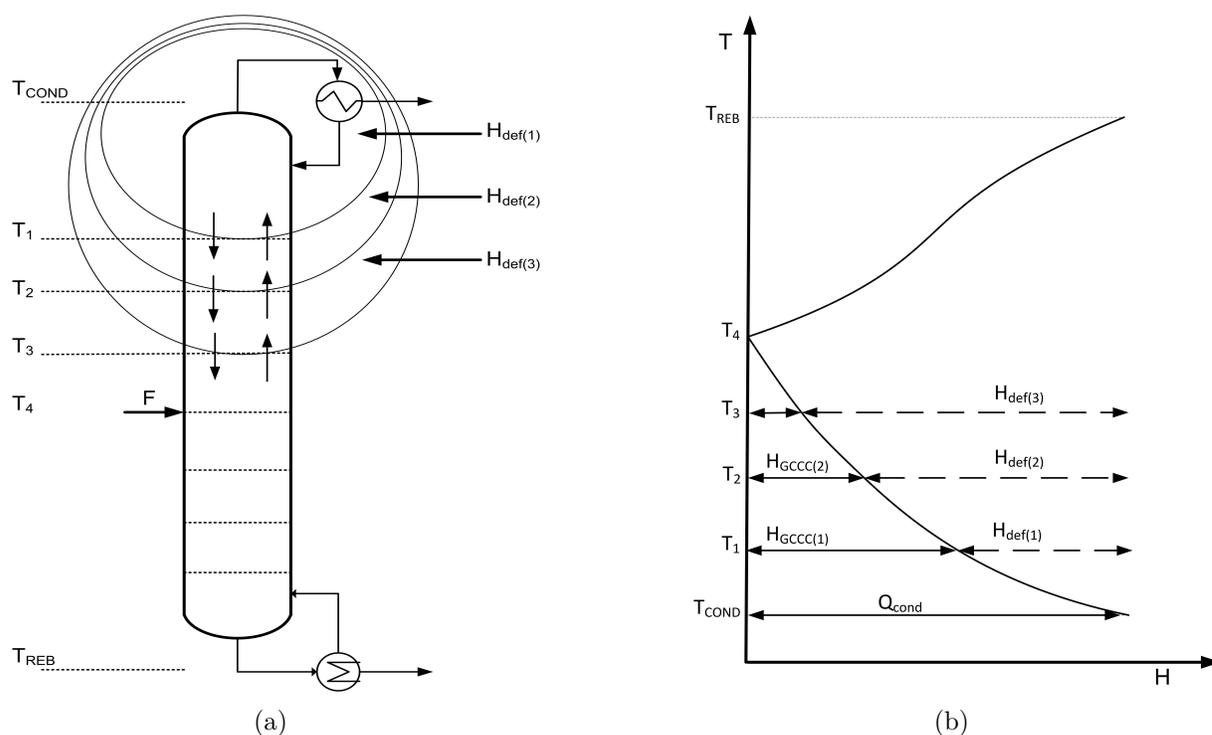


Figura 3.8 – Construção da Grande Curva Composta da Coluna a partir do *déficit* de entalpia de cada estágio de uma coluna real (LINNHOFF *et al.*, 1979).

De forma geral, a metodologia de Dhole e Linnhoff (1993) é eficiente para avaliar o potencial de redução no consumo de energia por meio da redução da razão de refluxo e pré-aquecimento ou pré-resfriamento da alimentação, como visto nos trabalhos de Demirel (2006), Chen *et al.* (2014) e Sun *et al.* (2012). Entretanto esse modelo tem sérias limitações para estimar as cargas térmicas de potenciais trocadores de calor laterais, pois não permite avaliar corretamente o impacto desta configuração alternativa devido justamente à consideração de coluna reversível, a qual possui um número infinito de estágios.

O uso de cargas térmicas laterais altera o equilíbrio termodinâmico no interior da coluna e como consequência o balanço de utilidades global. Tais penalidades no balanço de utilidades, podem ser compensados pela adição de pratos entre o trocador lateral e o principal, contudo, a GCC não fornece meios para estimar o número de pratos adicionais necessários em função da carga lateral pretendida. Além disso, a GCC possui limitações quando aplicada a separações de multicomponentes devido à consideração de uma mistura pseudobinária para representar essa separação. A mistura pseudobinária facilita a convergência do algoritmo, entretanto ela pode gerar equívocos na estimativa da carga dos trocadores laterais na condição mínima termodinâmica, como será demonstrado no Capítulo 5.

O próximo Capítulo apresentará metodologia sistemática para a obtenção dos Perfis

Rigorosos de *Déficit* de Entalpia de colunas reais por meio de simulações rigorosas de colunas de destilação. O uso da GCCC para separações multicomponentes quanto os Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia para esse tipo de separação serão discutidos no Capítulo 5.

4 Perfis Rigorosos de Déficit de Entalpia para separação binária

Devido às limitações do uso da GCCC na otimização de colunas de destilação por meio de utilidades intermediárias, torna-se necessário o uso de simulações rigorosas de colunas para estimar a carga térmica que é possível de ser alocada em um determinado trocador lateral. O objetivo deste Capítulo é propor uma metodologia sistemática para obtenção de Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia para uma coluna real em função de pratos extras para a separação de uma mistura binária de Benzeno e Tolueno.

4.1 Simulações rigorosas da coluna de destilação para o caso binário

A metodologia sistemática para se obter as curvas de consumo de energia em trocadores laterais será apresentada para um caso base, a separação de uma mistura de Benzeno e Tolueno, mas os mesmos procedimentos de simulação foram utilizados em um dos sistemas multicomponentes que será apresentado no Capítulo 5. As etapas do procedimento podem ser resumidas no fluxograma da Figura 4.1.

Como requisitos do passo 1 da metodologia exposta em forma de fluxograma, tomou-se como base uma coluna de 26 pratos alimentada no prato 13 com 1 kmol.s^{-1} de uma mistura equimolar de Benzeno e Tolueno e operando a uma pressão constante de 1 bar. Definiu-se a vazão de destilado igual a $0,5 \text{ kmol.s}^{-1}$, uma fração molar de 0,98 de Benzeno na corrente do desliado e 0,98 de Tolueno na corrente de fundo. As condições térmicas da corrente de alimentação utilizadas nos três casos estudados e as cargas térmicas do refeedor total e do condensador parcial obtidos com simulações da coluna base encontram-se na Tabela 4.1. Todas as simulações do caso binário foram realizadas com o auxílio do *software* Aspen Plus e com o pacote termodinâmico de Peng-Robinson.

Seguindo o passo 2, os refeedores laterais foram posicionados nos pratos $n_f + 3$ a $n_f + 12$, onde n_f é o prato de alimentação da coluna base, na qual é realizada no prato 13. Conforme o passo 3, para cada uma das posições do refeedor lateral, adicionaram-se 1 a 5, 13 e 50 pratos a mais na seção entre os refeedores lateral e principal.

Para se obter a carga térmica lateral em função da posição e do número de pratos extras, foram impostas as especificações com o *design spec* do Aspen Plus de forma a manter o balanço global de energia e a separação iguais à coluna base e sem causar penalidades no

consumo de utilidades. De acordo com o passo 4, para manter a imposição da fração molar de Benzeno na corrente do destilado, $x_{D,B}$, igual a 0,98 foi necessária a manipulação da razão de refluxo da coluna. Para manter a especificação da carga térmica do condensador conforme a carga térmica da coluna base apresentada na Tabela 4.1 deve-se manipular a carga térmica do trocador lateral.

O mesmo procedimento foi realizado para estimar as cargas térmicas dos condensadores laterais. Para a coluna base com a adição de um certo número de pratos extras, n_e , os condensadores laterais foram posicionados nos pratos de $n_f + n_e - 11$ a $n_f + n_e - 2$. A alimentação foi posicionada no prato $n_f + n_e$.

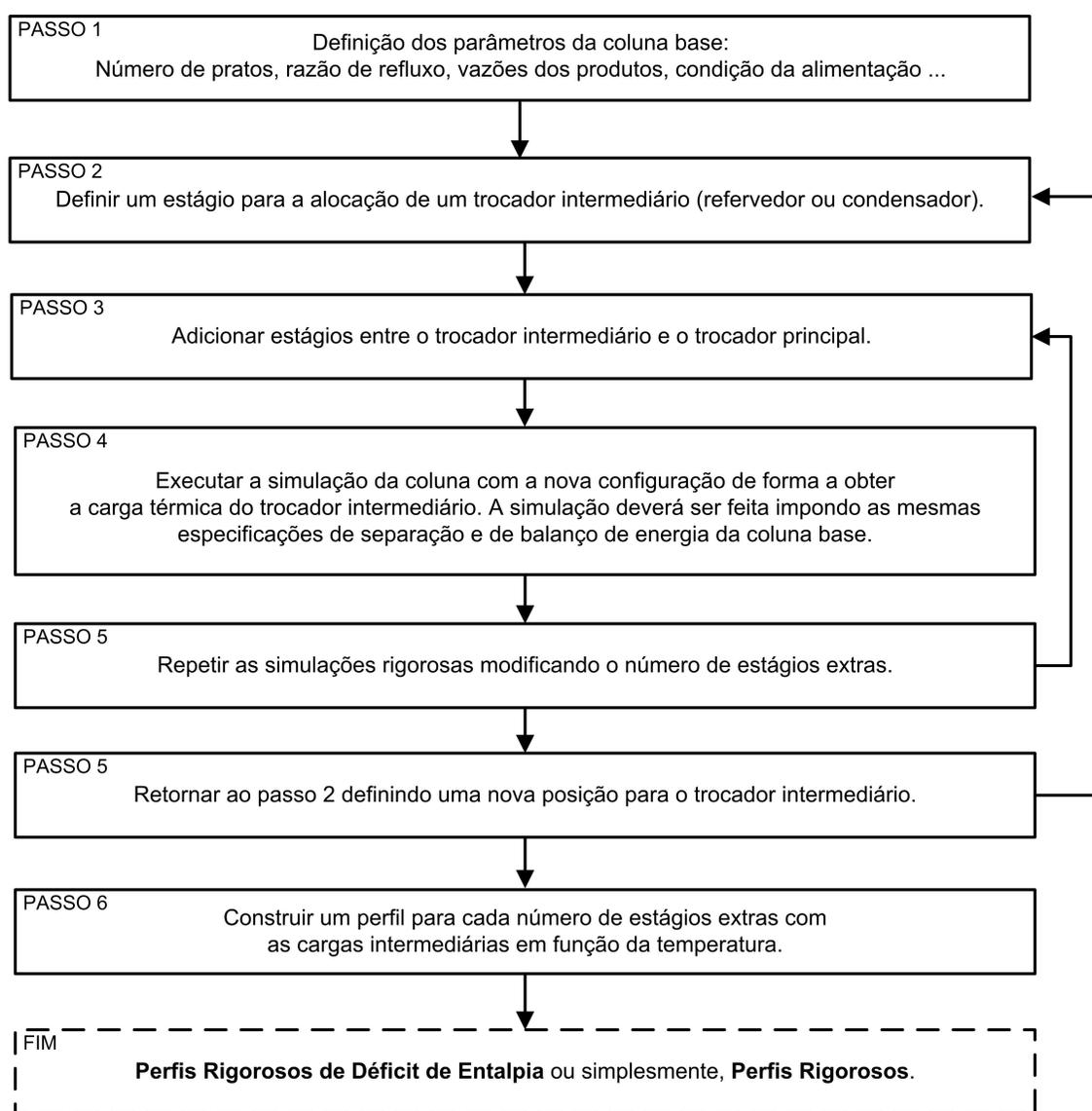


Figura 4.1 – Metodologia sistemática para a obtenção dos Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia.

Tabela 4.1 – Cargas térmicas da coluna utilizadas nas simulações dos Perfis Rigorosos de Déficit de Entalpia para a separação da mistura de Benzeno e Tolueno.

Caso	Fração vaporizada (q)	Carga térmica do condensador (Q_{cond}) MW	Carga térmica do refeedor (Q_{ref}) MW
1	0,0	-36,74	37,46
2	0,5	-44,00	28,46
3	0,8	-50,09	24,63

Com os resultados das cargas térmicas laterais é possível construir perfis conforme o passo 6, os quais serão chamados de Perfis Rigorosos de Déficit de Entalpia ou simplesmente Perfis Rigorosos. A análise desses perfis obtidos será apresentada a seguir.

4.2 Resultados

Os resultados obtidos com as simulações feitas foram organizados em curvas para cada quantia de pratos extras adicionados à coluna. Cada uma dessas curvas representa o *déficit* de entalpia de uma coluna real com trocadores laterais, portanto a distância entre o eixo da temperatura ao perfil representa a carga que pode ser alocada no trocador lateral em função da temperatura. As GCCC's foram calculadas com a metodologia apresentada no Capítulo 3.

4.2.1 Caso 1: 0,5 Benzeno e 0,5 Tolueno - Líquido saturado

Os perfis obtidos nas simulações e a respectiva GCCC da separação da mistura equimolar de Benzeno e Tolueno com a condição de alimentação de líquido saturado está representada na Figura 4.2.

A condição de alimentação em líquido saturado provoca maiores vazões na seção de esgotamento do que na retificação. Como consequência, uma maior carga pode ser alocada nos refeedores laterais do que no condensadores laterais, provocando assim uma assimetria nos perfis obtidos com as simulações quanto na GCCC. Para melhorar o equilíbrio das vazões internas nas duas seções tanto quanto a redução da carga do refeedor principal pode-se optar pelo aquecimento da corrente de alimentação ou uso de refeedores laterais, visto que o *déficit* de entalpia na região de esgotamento é maior que na retificação.

Como já foi citado, ao se optar pelo uso de um refeedor lateral promoverá o aumento das vazões nos estágios acima do prato onde ele for posicionado e conseqüentemente redução

das vazões dos estágios inferiores. Quanto maior a carga térmica alocada, maior será esse efeito, ou seja, para cargas muito elevadas as vazões internas tornam-se tão pequenas nos estágios abaixo do refeedor lateral que a separação praticamente tem que ser realizada pelos estágios que estão acima do mesmo. A adição de estágios extras permite a separação desejada, mesmo com menores vazões de líquido e vapor nessa seção (PINTO *et al.*, 2011).

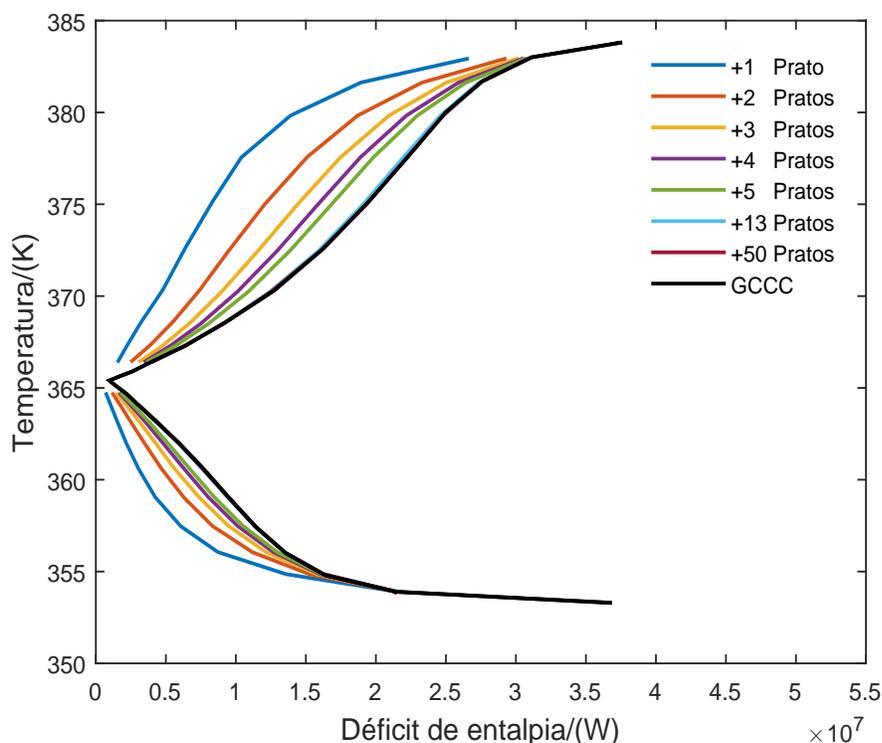


Figura 4.2 – GCCC e Perfis Rigorosos de Déficit de Entalpia da separação da mistura equimolar de Benzeno e Tolueno - Líquido saturado.

Tomando como base o prato 20 da coluna, estágio onde será demonstrado nos Capítulos posteriores que é possível obter maior economia em exergia para essa alimentação, a carga térmica é fornecida a 372,6 K (99,45 °C). É possível ver pela Figura 4.3 como a carga lateral nesse prato se relaciona com a carga do refeedor da coluna base. Visto que as especificações de separação e de balanço de energia foram mantidas, pode-se afirmar que a carga lateral para cada número de pratos extras representa a redução da carga do refeedor principal. Pela análise da redução da carga do trocador principal (*) é possível observar que não são necessários muitos pratos extras para se obter uma redução próxima a 40%. Outra vantagem do uso de cargas térmicas intermediárias é que elas podem ser fornecidas a uma temperatura mais baixa do que a fornecida pelo trocador principal, no caso do estágio em questão essa diferença é de 11,2 °C.

À medida em que se aumenta o número de pratos na seção entre o refeedor lateral

e o principal, a operação nessa seção aproxima-se da reversibilidade e conseqüentemente o Perfil Rigoroso se aproxima da GCCC, sendo que a carga térmica estimada pela a GCCC representa a carga máxima possível de ser alocada. A relação entre a carga intermediária obtida pelos Perfis Rigorosos e a GCCC, representada por Δ na Figura 4.3, mostra que com a adição de um prato extra, a carga lateral alocada equivale a 39,2% da carga máxima permitida pela operação sob a condição mínima termodinâmica. A carga lateral permitida em relação à GCCC começa a ser expressiva a partir da adição de três pratos, 71,2%, mas quando comparada a adição de quatro e cinco pratos (79,6% e 85,2%, respectivamente), esses valores não aumentam significativamente.

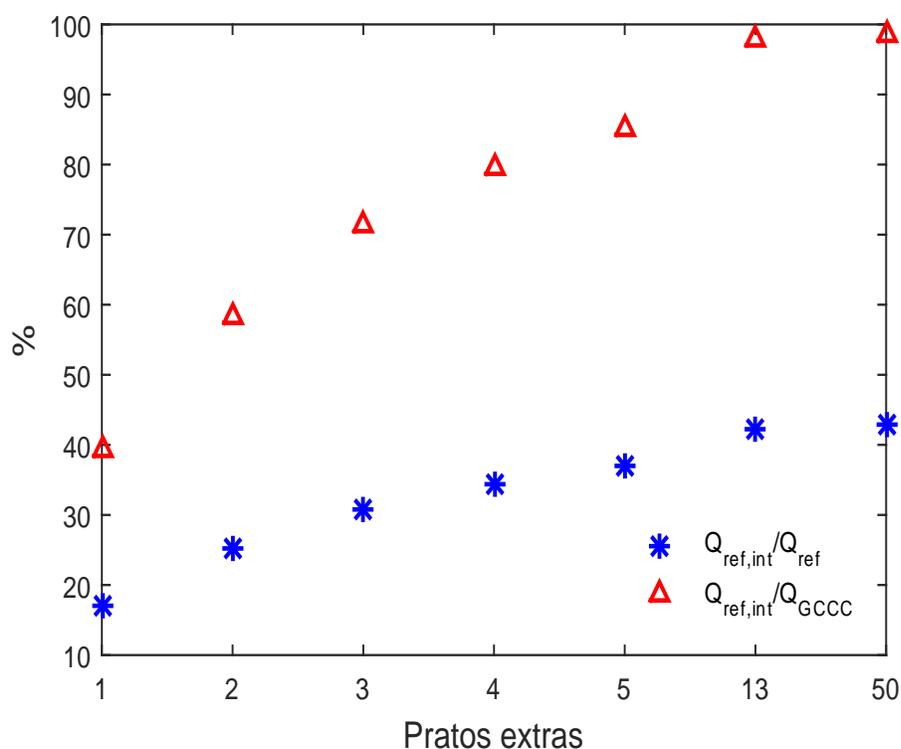


Figura 4.3 – Relação da carga do refeedor intermediário com a carga do refeedor principal e com a carga máxima da GCCC quando alocado no prato 20 da coluna base.

Do ponto de vista financeiro, não é viável utilizar uma carga lateral elevada e adicionar muitos estágios, pois os custos com equipamentos irão superar a redução dos custos com utilidades ou até mesmo impossibilitará o *retrofit* em uma coluna já em operação. Então, para a alocação do refeedor no prato 20, a adição de três ou quatro pratos extras demonstra ser uma boa estimativa para o projeto da coluna, ou se tratando de *retrofit*, pode-se estudar a possibilidade da adição de recheio aos pratos da seção entre o trocador principal e o lateral no lugar de modificações na dimensão da coluna.

A curva obtida pela adição de uma quantidade significativa de pratos extras, por

exemplo a curva com 13 e 50 pratos extras, que para os casos binários coincide com a GCCC, será chamada doravante de Perfil Rigoroso de *Déficit* Máximo de Entalpia. O termo “Rigoroso” submete às simulações rigorosas realizadas para se obter o perfil e o termo “Máximo” refere-se a carga máxima que pode ser alocada com a operação sob a condição mínima termodinâmica.

4.2.2 Caso 2: 0,5 Benzeno e 0,5 Tolueno - 0,5 Vaporizado

Vaporizando parcialmente a alimentação em 0,5 é possível melhorar o equilíbrio das vazões entre as seções de retificação e esgotamento, melhorando assim a simetria da GCCC e dos Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia, como pode ser visto na Figura 4.4. À medida em que se aumenta a simetria dos perfis, a oportunidade de se alocar cargas nos trocadores laterais, refeedores e condensadores, tendem a serem iguais.

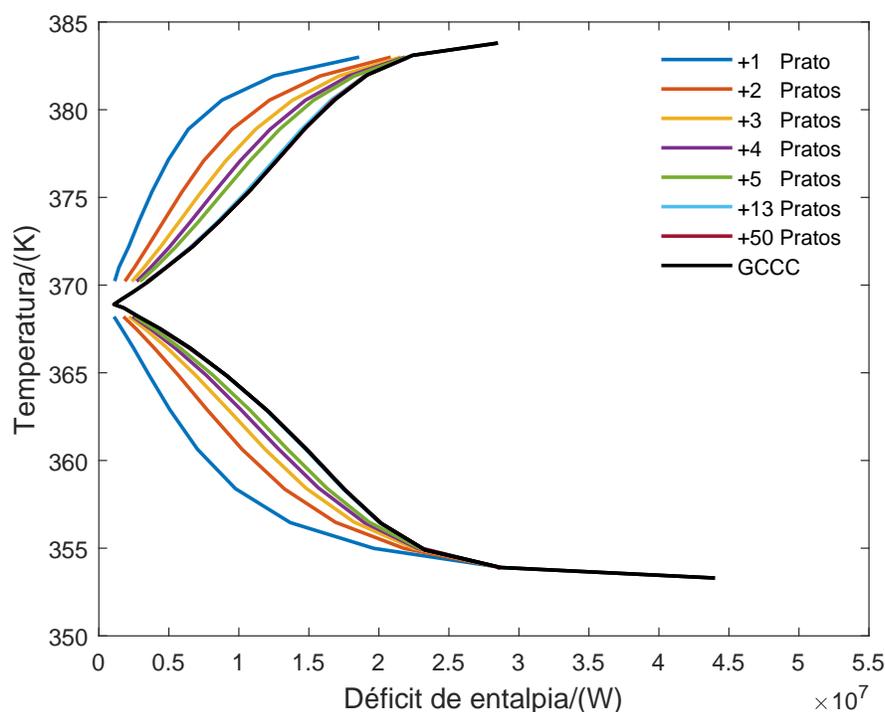


Figura 4.4 – GCCC e Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia da separação da mistura equimolar de Benzeno e Tolueno - 0,5 Vaporizado.

Para que se atinja a condição de alimentação parcialmente vaporizada, uma utilidade intermediária pode ser utilizada para aquecer a corrente de alimentação. Como foi visto pela análise dos perfis, para essa condição de alimentação a alocação de um refeedor lateral não é tão promissor quanto na condição de alimentação em líquido saturado. Cabe então ao engenheiro de processo, além de conhecer as correntes disponíveis para serem integradas, levar também em consideração aspectos de *layout* para tomar a melhor decisão na otimização.

4.2.3 Caso 3: 0,5 Benzeno e 0,5 Tolueno - 0,8 Vaporizado

Ao se utilizar uma alimentação 0,8 vaporizada, Figura 4.5, ocorre novamente a perda de simetria da GCCC e são observados menores *déficits* de entalpia na seção de retificação. De maneira similar ao efeito de um refeedor lateral para o caso com alimentação em líquido saturado, uma maior carga pode ser alocada em um condensador lateral e promover um melhor equilíbrio nas vazões internas da coluna.

A melhor escolha da condição de alimentação é de acordo com a disponibilidade de utilidades no processo e por meio da GCCC é possível analisar as consequências de cada escolha. No ponto de vista da otimização de colunas reais com trocadores de calor laterais, nos casos em que se opta por não penalizar a separação e o balanço global de energia, são necessárias simulações para estimar as cargas desses trocadores em função do pratos extras, visto que a GCCC proposta por Dhole e Linnhoff (1993) é calcula para uma coluna operando sob a condição mínima termodinâmica e, portanto, não considera as irreversibilidades inerentes ao processo.

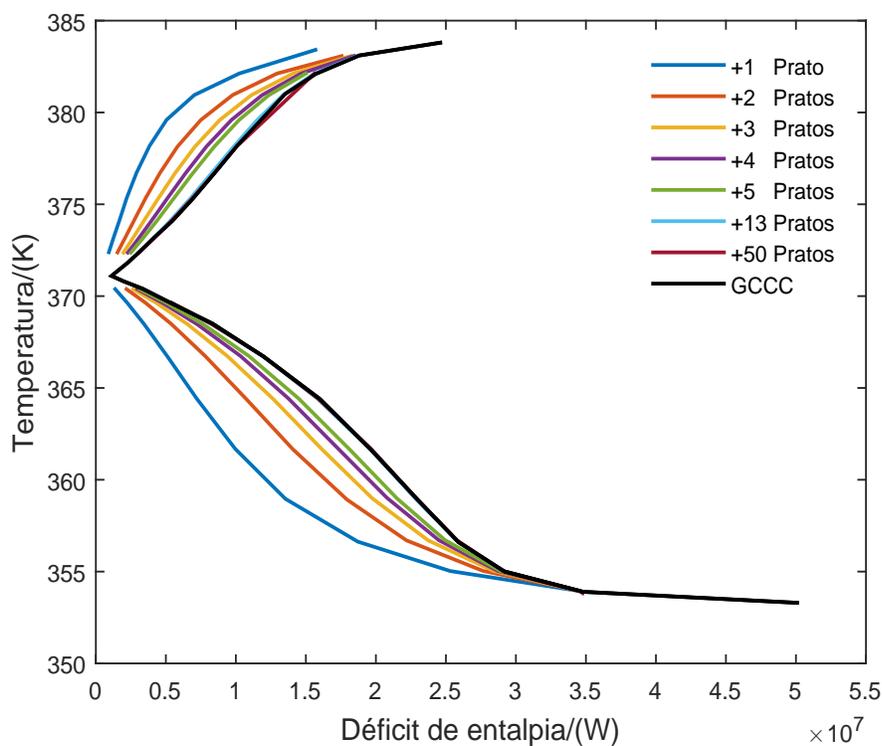


Figura 4.5 – GCCC e Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia da separação da mistura equimolar de Benzeno e Tolueno - 0,8 Vaporizado.

4.3 Conclusão

A consideração da operação sob a condição mínima termodinâmica faz com que a GCCC seja incapaz de estimar cargas de trocadores laterais, o que se faz necessárias onerosas simulações para obtenção desses dados como os obtidos por meio da metodologia proposta neste Capítulo. Os Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia obtidos pelos resultados das simulações representam quantitativamente o quanto é possível reduzir da utilidade principal. Entretanto tais perfis não são capazes de estimar qual o melhor lugar para posicionar tais cargas, tampouco o quanto bem é aproveitado a energia na coluna de destilação. O Perfil de Ganho de Exergia, a ser tratado no Capítulo 7, pode ser utilizado no estudo sobre o melhor posicionamento e melhor aproveitamento de tais cargas.

Como foi visto nos três casos binários apresentados, indiferente da condição térmica da alimentação, à medida que o número de pratos adicionais aumenta, a carga lateral que pode ser alocada em um dado prato tende a ser equivalente à GCCC. A GCCC corresponde a carga máxima passível de ser alocada em cada ponto da curva, visto que representa a operação reversível da coluna e os resultados mostram que é necessário um número pequeno de pratos para permitir uma carga lateral próxima à carga máxima.

Outra limitação do uso da GCCC ocorre na representação da separação de multicomponentes. A simplificação dos cálculos por meio de uma mistura pseudobinária gera inconsistências no cálculo da GCCC. O próximo Capítulo será dedicado à discussão sobre separação de misturas multicomponentes bem como a escolha mais adequada dos pseudocomponentes.

5 Perfis Rigorosos de Déficit de Entalpia para separação de multicomponentes

A separação de misturas multicomponentes envolve muitas variáveis, o que dificulta a convergência do algoritmo para o cálculo da GCCC. Com isso são necessárias considerações para que o algoritmo da GCCC convirja. A consideração de uma mistura pseudobinária para representar a separação de multicomponentes facilita os cálculos, mas essa simplificação gera implicações na otimização por meio da GCCC, as quais serão discutidas neste Capítulo.

5.1 Consideração de uma mistura pseudobinária

A separação de multicomponentes sob a condição mínima termodinâmica, em comparação com a separação binária, possui limitações em relação à separação completa de um dos componentes (DHOLE; LINNHOFF, 1993). Segundo os trabalhos de Fonyo (1974a), Fonyo (1974b) e Kaibel *et al.* (1989), uma única coluna opera reversivelmente na separação completa entre dois componentes de uma mistura ABC somente se o componente mais pesado, C, for removido completamente da corrente de destilado e o mais leve, A, da corrente de fundo. O componente de volatilidade intermediária, B, é distribuído entre as correntes de topo e de fundo. Dessa maneira, a operação reversível pode ser atingida somente se for definida a separação dos componentes mais e menos voláteis, pois para cada separação desejada de A e B irá existir apenas uma distribuição B que irá zerar as perdas no prato de alimentação devido às diferenças de temperatura e concentração entre a corrente e o prato de alimentação. No entanto, na maioria das vezes deseja-se separar completamente um dos componentes, A de BC ou C de AB. Mas esse tipo de separação não pode ser realizada com apenas uma coluna reversível, pois sempre existirão perdas na alimentação.

Para superar a complexidade dos cálculos necessários para a separação de multicomponentes sob condições reais do processo, Dhole e Linnhoff (1993) propuseram uma metodologia baseada em uma mistura de pseudobinários. A mistura pseudobinária se divide entre os componentes chave-leve (*light key*) e chave-pesada (*heavy key*) e permite aproximar uma separação de multicomponentes a uma separação binária. Segundo King (1980) e Kister (1992), os componentes-chave referem-se aos dois componentes principais que são separados na mistura. Os mais leves que o chave-leve deixam a coluna pela corrente do topo e os mais pesados que o chave-pesada pela corrente do fundo.

O cálculo da GCCC apresentado no Capítulo 4 aplica-se a uma coluna efetuando uma separação de uma mistura binária sob a condição mínima termodinâmica. Além da consideração do uso de uma mistura pseudobinária, a proposta de Dhole e Linnhoff (1993) considera uma separação sob uma operação quase reversível, em inglês chamada de *Practical near-minimum thermodynamic condition* (PNMTC). A operação nessa condição também requer infinitos estágios de separação e infinitos trocadores laterais. Normalmente as frações molares de cada um dos componentes estágio a estágio são obtidas por meio de uma simulação de uma coluna real que efetua a separação referida. Para o caso de multicomponentes, os resultados obtidos irão incluir as perdas de mistura e de pressão no estágio de alimentação, ambas inevitáveis em uma coluna real (DHOLE; LINNHOF, 1993).

As vazões mínimas de vapor e líquido são obtidas pelo balanço de massa do topo da coluna e utilizando as frações molares da mistura pseudobinária selecionada, conforme as Equações (5.1) e (5.2). A principal vantagem desse procedimento é que os resultados de uma simulação de coluna, ou seja, as composições de equilíbrio e os perfis de temperatura podem ser utilizados para calcular um perfil quase reversível (PINTO *et al.*, 2011).

$$L_{min} \cdot x_{LK}^* - V_{min} \cdot y_{LK}^* = D \cdot x_{D,LK}^* \quad (5.1)$$

$$L_{min} \cdot x_{HK}^* - V_{min} \cdot y_{HK}^* = D \cdot x_{D,HK}^* \quad (5.2)$$

onde, LK representa o componente chave-leve e o HK o componente chave-pesada. Após o cálculo das vazões mínimas das correntes de líquido e vapor, calcula-se então o *déficit* de entalpia, H_{def} , para cada região da coluna com a mesma metodologia adotada para o cálculo de sistema binários apresentada no Capítulo 3.

A depender do número de componentes de uma mistura, com a metodologia proposta por Dhole e Linnhoff (1993) é possível formar inúmeras combinações de pseudocomponentes. Ainda não existe na literatura um critério definido de como melhor escolher tais pseudocomponentes. Dessa forma, este Capítulo tem objetivo obter Perfis Rigorosos da separação de misturas multicomponentes para que se possa comparar com as possíveis misturas pseudobinárias. Com a comparação tornar possível estabelecer um critério de escolha dos componentes-chave da mistura pseudobinária. A seguir será apresentada a metodologia sistemática utilizada para a obtenção dos Perfis Rigorosos.

5.2 Simulações rigorosas da coluna de destilação para o caso multicomponente

Para o estudo dos Perfis Rigorosos da separações multicomponentes foram considerados três casos de misturas de hidrocarbonetos, os quais estão listados a seguir:

- Caso 1: Três componentes - Benzeno, Tolueno e o-Xileno;
- Caso 2: Cinco componentes - Propano, i-Butano, n-Butano, i-Pentano e n-Pentano;
- Caso 3: Oito componentes - n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano.

Os perfis obtidos para o Caso 1 foram obtidos com a mesma metodologia utilizada nas simulações do caso binário com auxílio do *software* Aspen Plus. As simulações rigorosas realizadas para os Casos 2 e 3 foram realizadas com o *software* COFE - COCO Simulator, pois trata-se de uma ferramenta gratuita.

Para obter as cargas laterais necessárias para a construção dos Perfis Rigorosos foram utilizadas duas colunas de destilação, C1 e C2, conforme a representação esquemática da simulação na Figura 5.1. A coluna C1 é a coluna base e na sua configuração foram inseridas as informações referentes ao número de pratos, condição e composição da corrente de alimentação, vazão das correntes de produtos e a razão de refluxo, que pode não ser necessariamente próxima à razão de refluxo mínima. Na coluna C2 serão alocados os trocadores de calor laterais e serão adicionados os pratos extras, que na representação totalizam dez.

Para se obter a carga do trocador intermediário foi implementada uma malha de controle, na qual a variável de processo a ser controlada (PV) é a fração molar do componente mais volátil da corrente de destilado da coluna C2. O *setpoint* (SP) de concentração é igual à fração molar desse mesmo componente na corrente de destilado da coluna C1. A variável manipulada (MV) é um fator de zero a um, que entra no *Splitter* e multiplica uma carga inicial (Q0).

Para o monitoramento das frações molares do componente escolhido nas correntes do destilado de ambas colunas foram utilizados dois sensores (A e B) e para a manipulação do fator, já mencionado, contou-se com o auxílio de um controlador (*controller*). Deve-se estabelecer um chute inicial que a carga Q0 possa assumir, por exemplo, pode-se utilizar a carga térmica do refeedor da coluna CA obtida como resultado da sua simulação. Essa carga Q0 entra em um *Splitter*, no qual é multiplicada pelo fator calculado pelo *controller*. Como resultado dessa simulação tem-se a carga Qint, a qual é a corrente de aquecimento do

refervedor intermediário. O *controller* inicia o cálculo do fator a partir de zero e aumenta o valor da MV até que o erro entre a PV e o SP seja infinitesimalmente pequeno. Quando o erro é próximo a zero, a multiplicação do fator obtido na última interação pela carga Q_0 será a carga do refrvedor lateral utilizada para a construção do perfil. Esse mesmo procedimento foi realizado variando a posição do trocador intermediário. Para cada uma posição escolhida para o trocador é possível variar também o número de pratos extras adicionados.

Raciocínio análogo ao implementado para se obter a carga dos refrvedores laterais foi utilizado com os condensadores laterais.

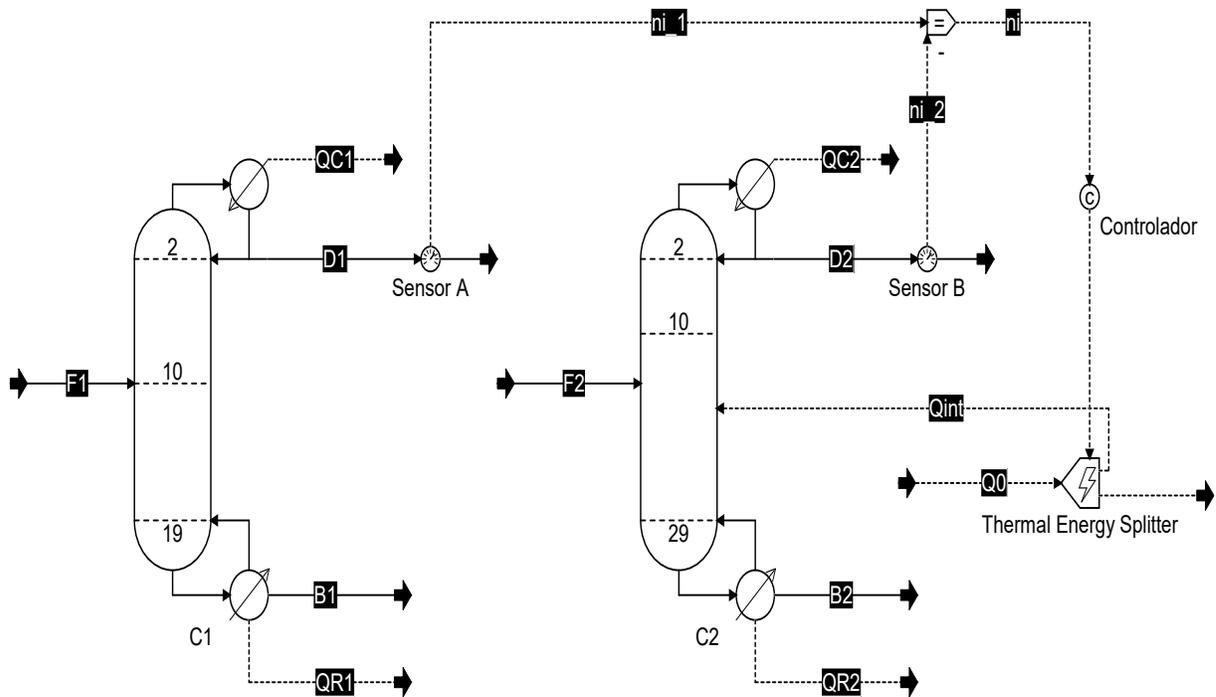


Figura 5.1 – Representação esquemática das simulações para obtenção dos Perfis Rigorosos de Déficit de Entalpia com o *software* COFE - COCO Simulator.

5.3 Resultados

A seguir serão comparados Perfis Rigorosos de Déficit de Entalpia obtidos por meio de simulações rigorosas com as GCCC's obtidas com as diversas possibilidades de misturas pseudobinárias para os três casos de separação de multicomponentes.

5.3.1 Caso 1: Três componentes - Benzeno, Tolueno e o-Xileno

Os parâmetros utilizados na coluna base para as simulações da mistura ternária encontram-se na Tabela 5.1. Os resultados das cargas térmicas dos trocadores da coluna base foram obtidos com o auxílio do *software* Aspen Plus com o pacote termodinâmico de Peng-Robinson, bem como os resultados os Perfis Rigorosos.

Tabela 5.1 – Parâmetros da coluna base para a separação de Benzeno, Tolueno e o-Xileno.

		Alimentação (F)	Topo (D)	Fundo (B)
Benzeno	%	33,33	98,00	1,09
Tolueno	%	33,33	2,00	48,96
o-Xileno	%	33,33	-	49,96
Vazão	kmol.s ⁻¹	1	0,33	0,66
Temperatura	K	376,35	353,26	397,21
Total de pratos (n)	-	26		
Prato alimentação (n_F)	-	13		
Fração vaporizada (q)	-	0,0		
Pressão	bar	1		
Carga condensador (Q_{Cond})	MW	27,16		
Carga refervedor (Q_{Ref})	MW	28,77		

Assim como feito para o caso binário, os resultados obtidos com as simulações realizadas para o caso ternário também foram organizados em curvas para cada número de pratos extras adicionados à coluna. Os Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia da separação da mistura equimolar de Benzeno, Tolueno e o-Xileno (BTX) com alimentação em líquido saturado estão representados na Figura 5.2.

Os Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia obtidos com as simulações para a mistura ternária, assim como nos demais caso apresentados neste Capítulo, possuem comportamento semelhante aos obtidos no caso binário, sendo possível observar que ao se alocar uma carga lateral significativa não é necessária a adição de muitos pratos para mitigar o aumento do consumo de utilidades total ocasionado pelo uso dos trocadores laterais.

Em separações binárias, como visto no Capítulo 4, com o aumento do número pratos adicionais entre o trocador principal e o lateral, os Perfis Rigorosos obtidos com as simulações aproximam-se da GCCC calculada pela metodologia de Dhole e Linnhoff (1993). Mas por se tratar de misturas multicomponentes, é difícil determinar a carga máxima possível de ser

alocada em dado trocador lateral, tendo em vista a dificuldade em se saber qual a melhor combinação pseudocomponentes a ser utilizada.

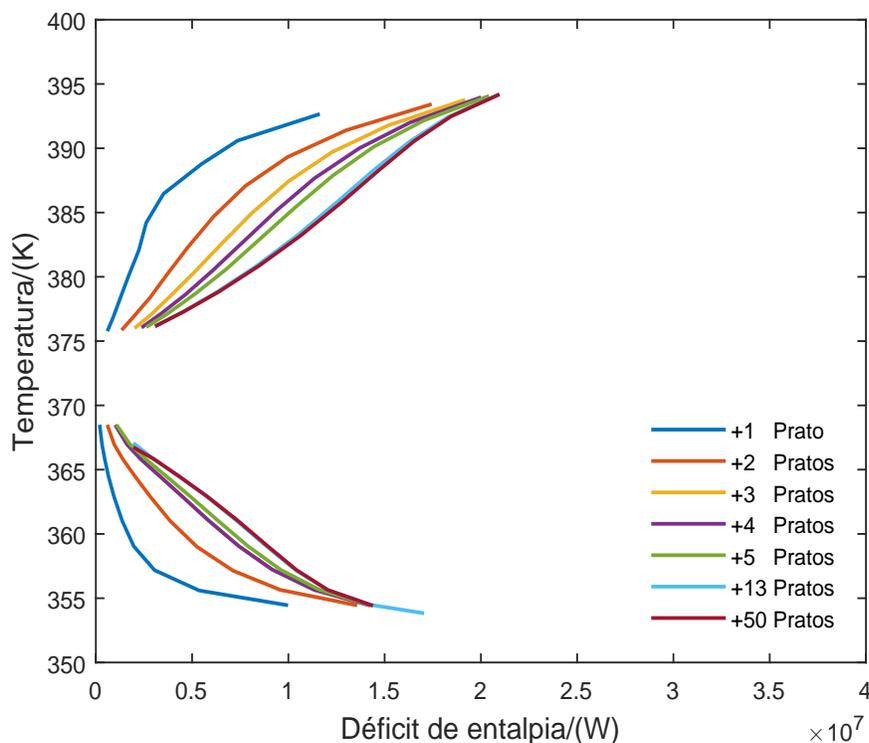


Figura 5.2 – Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia em função dos pratos extras da separação da mistura equimolar de Benzeno, Tolueno e o-Xileno.

Para demonstrar a inconsistência da escolha de certas misturas pseudobinárias, foram calculadas as GCCC's com as possíveis combinações de misturas pseudobinárias para o caso ternário. Os resultados dessa análise estão apresentadas na Figura 5.3 encontram-se juntos ao Perfil Rigoroso de *Déficit* Máximo de Entalpia obtido com a adição de cinquenta pratos. Como a operação da coluna base nesse caso ternário é próxima ao refluxo mínimo, assim como visto nos casos binários, as GCCC's se aproximam do Perfil Rigoroso de *Déficit* Máximo de Entalpia.

Os componentes-chave, segundo King (1980) e Kister (1992), são escolhidos como os dois componentes mais e menos voláteis. A adoção de uma mistura pseudobinária faz com que todos os componentes intermediários, aqueles que não compõem a chave-leve e a chave-pesada, sejam distribuídos entre os produtos de topo e de fundo e suas recuperações são limitadas. Com os resultados a serem apresentados neste Capítulo, é possível demonstrar que esse não é o melhor critério de escolha.

A principal vantagem da consideração da mistura pseudobinária é que ela permite a solução de um sistema de duas equações como solução direta e utilizando os dados da

simulação convergida como composições, temperaturas, entalpias específicas. Dessa forma, evita-se a resolução de um sistema com três ou mais equações não lineares e cálculos adicionais de propriedades de equilíbrio e de entalpia.

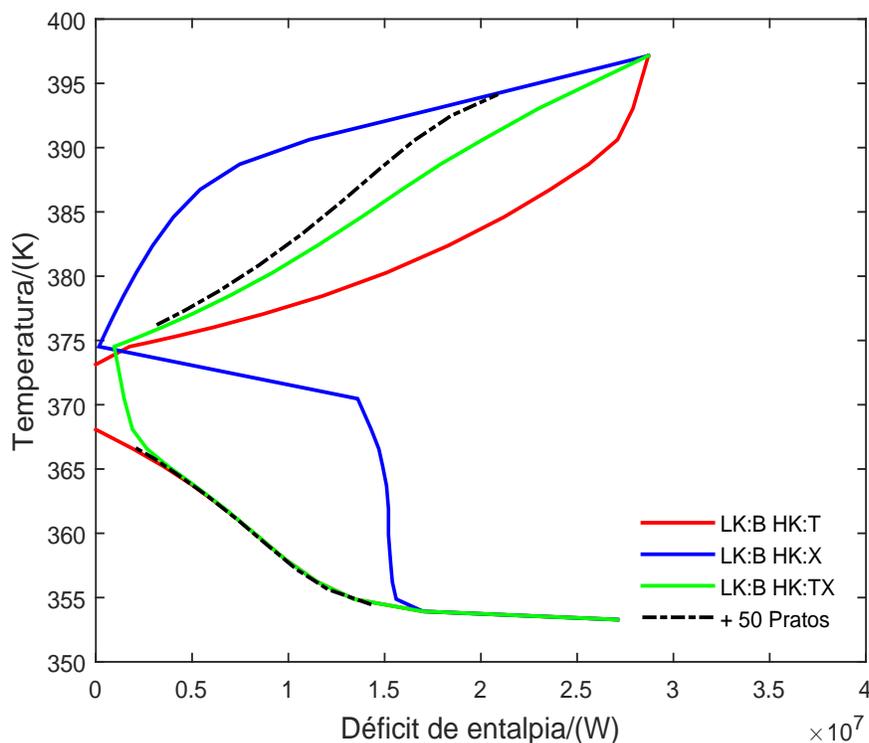


Figura 5.3 – GCCC's calculadas com as possíveis misturas pseudobinárias da separação da mistura equimolar de Benzeno, Tolueno e o-Xileno.

A depender da definição dos componentes principais, duas suposições devem ser feitas ao se utilizar os dados da mistura pseudobinária para obtenção dos perfis: os fluxos mínimos de vapor e líquido em um estágio reversível são em função apenas das composições de equilíbrio dos componentes selecionados; as entalpias específicas, por mol, das correntes de líquido e vapor sob condições reversíveis são as mesmas que nas condições reais da coluna, embora as composições possam não ser as mesmas (PINTO *et al.*, 2011). Conforme o conjunto de chave-leve e pesada escolhido para a resolução dos cálculos da GCCC, o perfil Entalpia *vs.* Temperatura muda completamente. Além do mais, existe a dificuldade de determinar qual a combinação de chave-leve e chave-pesada que deve ser utilizada em um processo de otimização, principalmente quando uma mistura possui muitos componentes. Dependendo da escolha da mistura pseudobinária, as possíveis propostas de modificações para otimização são completamente diferentes.

Por exemplo, quando um refeedor lateral é posicionado no prato 20, ao efetuar os cálculos da GCCC considerando o Benzeno como chave-leve e o Tolueno como chave-pesada,

a carga máxima que pode ser alocada nesse estágio chega a ser 71,8% maior que a carga obtida pelas simulações rigorosas. Quando se compara com a carga estimada pela GCCC calculada pelos componentes com maior e menor volatilidade, Benzeno e o-Xileno, respectivamente, a carga chega a ser 72,3% menor que a carga do Perfil Rigoroso de *Déficit* Máximo de Entalpia e na seção de esgotamento os valores calculados para GCCC com essa combinação são muito superiores que os obtidos com o Perfil Rigoroso. Considerando o Benzeno como componente chave-leve e o Tolueno e o o-Xileno como chave-pesada, combinação de componentes-chave que mais se aproxima ao Perfil Rigoroso, a diferença de carga estimada nesse prato é cerca de 8,2% maior.

A GCCC calculada com o Benzeno como componente chave-leve e Tolueno e o-Xileno como chave-pesada é a que melhor se aproxima do Perfil de *Déficit* Máximo de Entalpia, o que pode ser explicado pelo fato do Benzeno ser o componente majoritário na seção de retificação e ter maior peso no cálculo do *déficit* de entalpia nessa seção. De forma análoga, o Tolueno e o o-Xileno encontram-se em maior concentração na seção de esgotamento e a contribuição de ambos como chave-pesada gerou melhor ajuste do que apenas um desses, se avaliados separadamente.

A partir dessa abordagem dos Perfis Rigorosos, será possível encontrar uma melhor combinação de pseudocomponentes para análise preliminar da carga máxima passível de ser alocada em colunas para separação de multicomponentes? Para responder a essa pergunta, foram obtidos a seguir os Perfis Rigorosos para sistemas mais complexos.

5.3.2 Caso 2: Cinco componentes - Propano, i-Butano, n-Butano, i-Pentano e n-Pentano

A separação de hidrocarbonetos da obra de Towler e Sinott (2013) foi adaptada para um sistema equimolar para facilitar a compreensão da forma mais adequada de se fazer a seleção dos componentes-chave. Os dados da coluna base utilizados nas simulações encontram-se na Tabela 5.2. As simulações para esse sistema foram realizadas com o auxílio do *software* COFE - COCO Simulator e utilizando o pacote termodinâmico de Peng-Robinson.

À medida em que se aumenta o número de componentes de uma mistura, a escolha dos componentes-chave tende a ser mais árdua. Ao se considerar que apenas os componentes presentes majoritariamente na corrente de topo, Propano, i-Butano e n-Butano possam assumir papel de componente chave-leve e os demais como chave-pesada, para essa separação existem vinte e uma combinações possíveis de misturas pseudobinárias. E, como foi visto para o caso ternário, a escolha dos componentes mais e menos voláteis distanciou significativamente a GCCC em relação ao Perfil Rigoroso de *Déficit* Máximo de Entalpia, o que indica

a necessidade de um novo critério de seleção.

Tabela 5.2 – Parâmetros da coluna base para a separação de Propano, i-butano, n-Butano, i-Pentano, n-Pentano.

		Alimentação (F)	Topo (D)	Fundo (B)
Propano	%	20	33,33	0,0002
i-Butano	%	20	33,05	0,42
n-Butano	%	20	31,53	2,71
i-Pentano	%	20	1,48	47,78
n-Pentano	%	20	0,61	49,09
Vazão	kmol.s ⁻¹	1,00	0,60	0,40
Temperatura	K	336,28	318,96	376,59
Total de pratos (n)	-	20		
Prato alimentação (n_F)	-	10		
Fração vaporizada (q)	-	0,0		
Razão de refluxo	-	2,0		
Pressão	bar	8,3		
Carga condensador (Q_{Cond})	MW	32,54		
Carga refeedor (Q_{Ref})	MW	34,19		

No caso ternário a GCCC que gerou o melhor ajuste nas seção de esgotamento foi calculada considerando como chave-pesada os componentes em maiores concentrações nas vazões dessa seção, o que leva a inferir que a concentração dos componentes possui influência na escolha dos componentes-chave. Com isso, para o caso de cinco componentes ser formado por uma mistura equimolar, os dois componentes menos voláteis da mistura possuem uma influência similar no cálculo das vazões mínimas quando juntos formam a chave-pesada. Fixando i-Pentano e n-Pentano como chave-pesada e variando as possíveis chaves-leves é possível gerar quatro GCCC's que estão representadas na Figura 5.4 junto ao Perfil Rigoroso de *Déficit* Máximo de Entalpia obtido com 30 pratos extras.

À medida em que se aumenta o número de pratos entre o refeedor lateral e o principal, a operação nessa seção aproxima-se da reversibilidade, portando cada um dos pontos que forma o Perfil Rigoroso corresponderá a carga máxima passível de ser alocada, ou seja, equivalente à carga em um estágio da coluna operando sob a condição mínima termodinâmica. Ao contrário do caso do BTX, a coluna base para o sistema de cinco componentes não opera próxima ao refluxo mínimo e sim com razão de refluxo igual a 2. Para operações acima do

refluxo mínimo, já é conhecido que a GCCC se distancia do eixo da temperatura, visto que a carga do condensador utilizada no cálculo da GCCC é superior à requerida na operação sob refluxo mínimo. Logo, para se aproximar as GCCC's geradas com os dados da simulação da coluna base ao Perfil Rigoroso de *Déficit* Máximo de Entalpia, as GCCC's foram recalculadas subtraído 15 MW da carga do condensador.

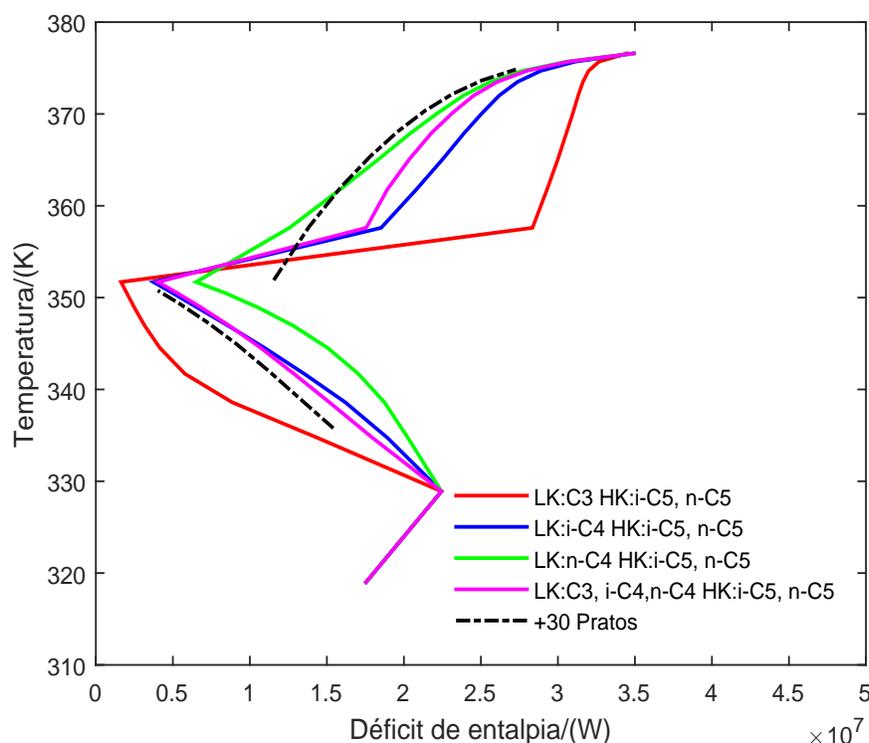


Figura 5.4 – Comparação do ajuste entre as GCCC's e o Perfil Rigoroso de *Déficit* Máximo de Entalpia para o caso da mistura com cinco componentes na seção de esgotamento.

Quanto à análise das combinações dos pseudocomponentes, é possível perceber que quando o componente menos volátil de concentração significativa na corrente de destilado, n-Butano, forma a chave-leve obtém-se o melhor ajuste da GCCC em relação ao Perfil Rigoroso na seção de esgotamento. Entretanto a mistura pseudobinária considerando o componente menos volátil da corrente de destilado como chave-leve e todos os componentes de concentração significativa na corrente de fundo como chave-pesada não proporcionou um bom ajuste na seção de retificação.

Com intuito de encontrar uma configuração que melhor representa a seção de retificação, fixou-se todos os componentes da corrente do destilado de concentração significativa como chave-leve e variou as possíveis combinações de chave-pesada. As GCCC's calculadas levando em conta essas considerações encontram-se na Figura 5.5.

A partir da análise realizada, pode-se presumir que a GCCC de uma separação de multicomponentes pode ser formada por uma combinação de curvas, que pode ser também chamada de GCCC Combinada. A curva que representa a seção de esgotamento é calculada considerando como chave-leve o componente menos volátil da corrente do destilado e como chave-pesada todos os componentes de concentrações significativas na corrente de fundo. A curva que representa a seção de retificação considera como chave-leve todos os componentes de concentrações significativas na corrente de destilado e como chave-pesada o componente mais volátil da corrente de fundo. A combinação das curvas que apresentaram o melhor ajuste para seções de retificação e esgotamento está representada na Figura 5.6.

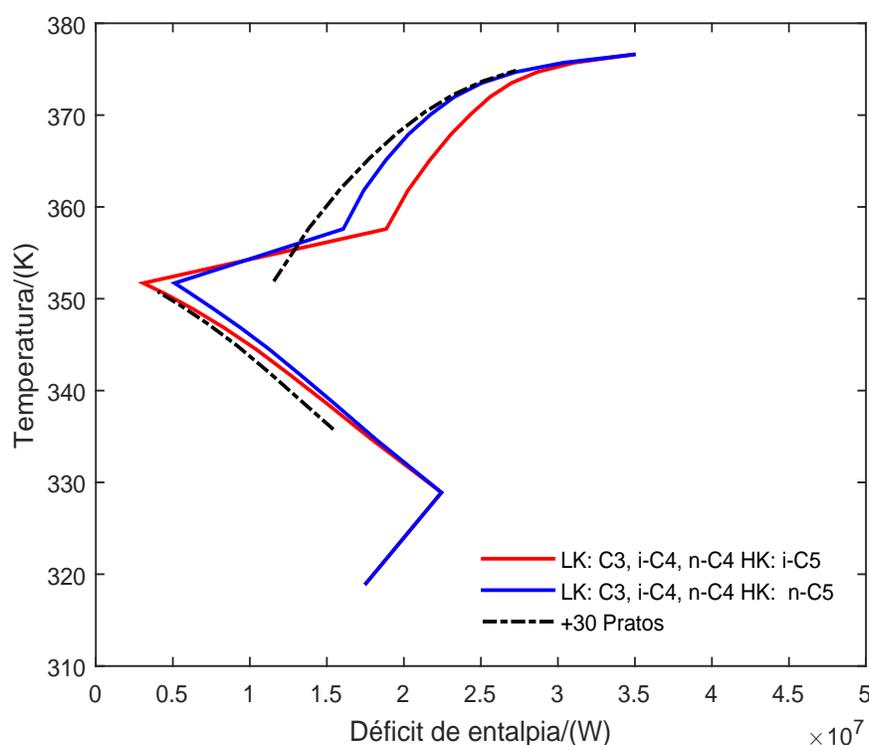


Figura 5.5 – Comparação do ajuste entre as GCCC's e o Perfil Rigoroso de *Déficit* Máximo de Entalpia para o caso da mistura com cinco componentes na seção de retificação.

No prato da alimentação é possível observar que os Perfis Rigorosos e as GCCC's não são coincidentes. Esse distanciamento entre as curvas forma um platô na alimentação. Dhole e Linnhoff (1993) mencionam em seu trabalho que a formação de platô próximo ao prato da alimentação indica que a condição de alimentação utilizada não é a mais adequada. Para esse caso, como o platô encontra-se superior à alimentação, ele indica que a coluna pode ser otimizada pelo aquecimento a corrente de alimentação. No Capítulo 7 será feita a análise comparativa entre os impactos do uso de trocadores de calor laterais próximos à alimentação e a alteração da condição de alimentação, segundo o ponto de vista da análise exergética.

Mas seguindo com a análise do critério de seleção dos componentes-chave, a seguir será feito a análise de um sistema com composições não equimolares para verificar se o critério de escolha proposto pode ser estendido a esse tipo de mistura.

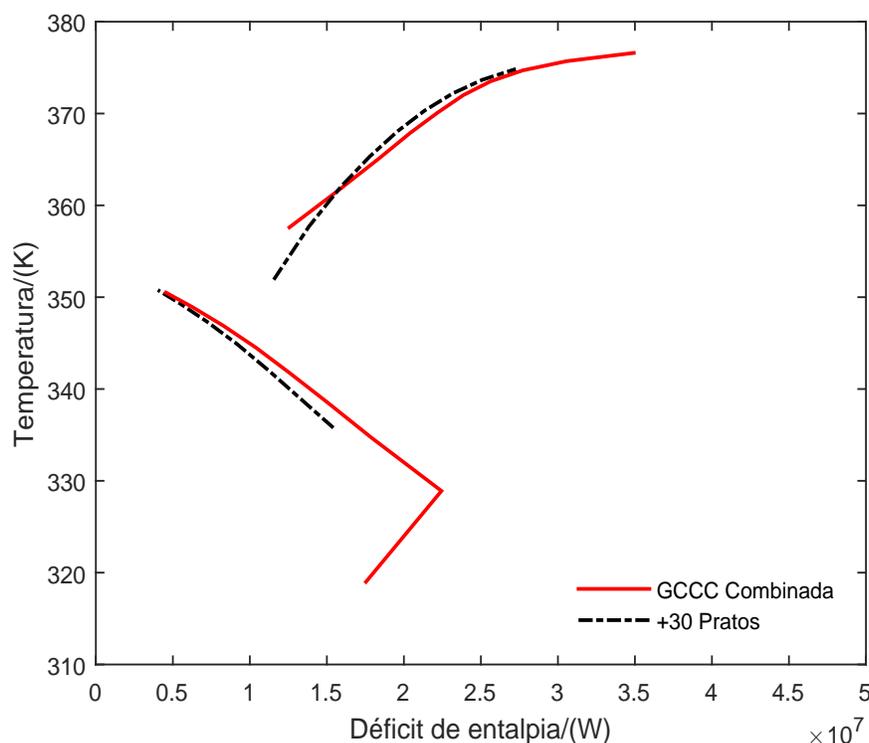


Figura 5.6 – GCCC Combinada para o caso da mistura de cinco componentes.

5.3.3 Caso 3: Oito componentes - n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano

Para validar o critério de seleção proposto em misturas mais complexas, utilizou-se a separação de uma mistura de oito componentes presente no trabalho de Hojjati e Ghareghani (2020), cujos dados encontram-se na Tabela 5.3. Como realizado para o caso de cinco componentes, os resultados para essa mistura também foram obtidos pelo *software* COFE - COCO Simulator e utilizando o pacote termodinâmico de Peng-Robinson.

A GCCC Combinada para o sistema de oito componentes, apresentada na Figura 5.7, é baseada nas observações feitas no sistema equimolar de cinco componentes. Para essa combinação de curvas, utilizou-se para representação da seção de retificação o n-Pentano como chave-leve e como chave-pesada o n-Hexano, n-Heptano e n-Octano. Para a seção de esgotamento utilizou-se como chave-leve i-Pentano e n-Pentano e como chave-pesada o n-Hexano. Os componentes n-Butano, n-Nonano e n-Decano, por apresentarem concentrações pouco

significativas na corrente de alimentação, não apresentaram influência no cálculo das curvas, portanto não foram considerados na análise apresentada. Para se aproximar as GCCC's geradas em relação ao Perfil Rigoroso de *Déficit* Máximo de Entalpia, as GCCC's foram recalculadas subtraído 5,9 MW da carga do condensador.

Como esperado, o critério proposto e a GCCC Combinada proporcionaram um ajuste aceitável em relação ao Perfil Rigoroso para o caso dos oito componentes, o que reafirma o método como uma ótima estimativa para análise preliminar de cargas laterais máximas, reduzindo assim o número de simulações rigorosas da coluna para obtenção do Perfil Reversível. Dentre as inúmeras possibilidades de pseudocomponentes é possível encontrar uma que melhor se ajusta aos Perfis Reversíveis, mas somente seria possível afirmar após ter conhecimento do Perfil Rigoroso obtido por simulações, não cumprindo o objetivo dessa proposta em reduzir o número de simulações.

Tabela 5.3 – Parâmetros da coluna base para a separação de n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano.

		Alimentação (F)	Topo (D)	Fundo (B)
n-Butano	%	0,01	0,019	0
i-Pentano	%	29,17	54,42	0,18
n-Pentano	%	24,32	44,79	0,82
n-Hexano	%	26,92	0,77	56,94
n-Heptano	%	12,48	0,001	26,81
n-Octano	%	5,70	0	12,24
n-Nonano	%	1,14	0	2,45
n-Decano	%	0,26	0	0,56
Vazão	mol.s ⁻¹	480	310	270
Temperatura	K	356,15	332,47	391,79
Total de pratos (n)	-	14		
Prato alimentação (n_F)	-	7		
Fração vaporizada (q)	-	0,19		
Razão de refluxo	-	2,0		
Pressão	bar	2,8		
Carga condensador (Q_{Cond})	MW	21,35		
Carga refeedor (Q_{Ref})	MW	19,96		

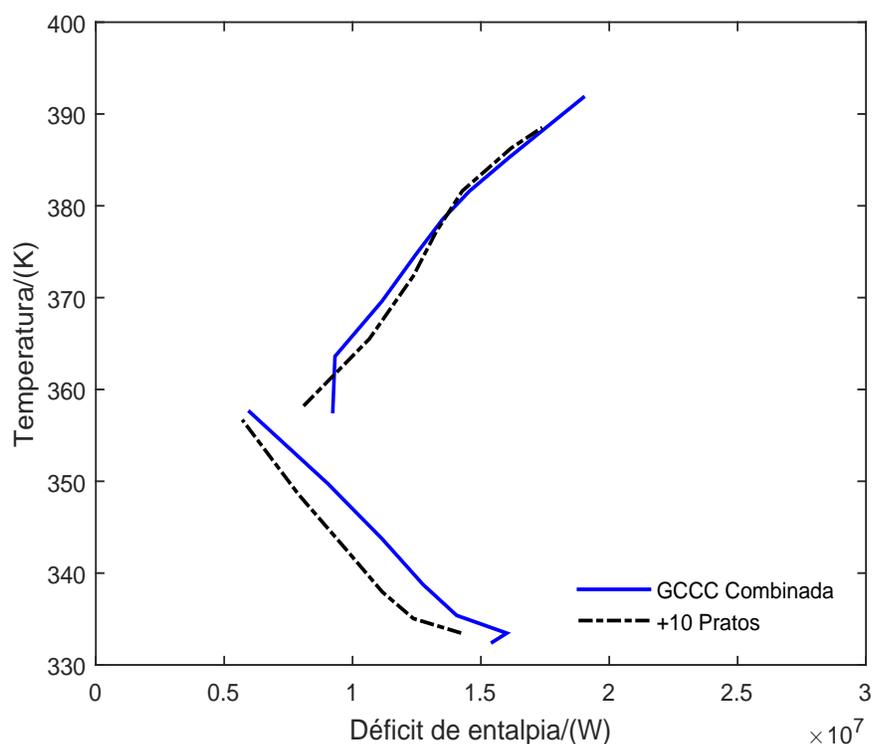


Figura 5.7 – Combinação de GCCC's para o caso da mistura de oito componentes.

5.4 Conclusão

Assim como caso binário, as simulações propostas geraram Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia que representam quantitativamente as cargas máximas de trocadores laterais que podem ser alocadas em função do número de pratos extras a serem adicionados. Por meio dos estudos dos três casos de multicomponentes foi possível demonstrar que, dependendo da escolha do componente chave-leve e pesada, a GCCC pode se distanciar do Perfil Reversível obtido para um número significativa de pratos extras. Tendo em vista que erros podem ser obtidos, foi proposto um critério de escolha de componentes-chave e uma GCCC Combinada que visam uma análise preliminar com poucas simulações da carga máxima que pode ser alocada nos trocadores laterais. O método proposto foi validado com os três estudos de caso deste Capítulo.

Tanto para a separação binária quanto a multicomponente, os Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia não são capazes de estimar qual o melhor lugar para se posicionar tais cargas, tampouco o quanto bem é aproveitada a energia na coluna de destilação. Essas respostas podem ser encontradas pela análise exérgica que será abordada na próxima parte deste trabalho.

Parte III

Análise qualitativa de cargas térmicas laterais

6 Análise exergética em colunas de destilação

Do ponto de vista da Primeira Lei da Termodinâmica, a análise energética é capaz de avaliar a eficiência energética de processos. Já a Segunda Lei da Termodinâmica, a qual está relacionada diretamente à exergia, é capaz de analisar a qualidade da energia utilizada no processo. A comparação entre exergia perdida e exergia requerida pode ser usada como uma medida da eficiência do processo. Quanto menor a perda de exergia de um processo real, maior é sua eficiência termodinâmica (ZEMP *et al.*, 1997). Entretanto a máxima eficiência termodinâmica é obtida somente em processos reversíveis, cuja exergia perdida é zero (PINTO *et al.*, 2011). Processos reversíveis não possuem nenhuma força motriz, contudo, são inviáveis na prática. Apesar disso, processos reversíveis dependem de um trabalho mínimo para que possam ocorrer. Esse trabalho mínimo de separação será discutido a seguir.

6.1 Trabalho mínimo de separação

Considerando uma separação reversível de uma mistura genérica realizada por uma coluna de destilação, a aplicação da Primeira Lei a esse processo, o qual ocorre em regime permanente e com contribuição desprezível da energia cinética e da potencial, resulta na Equação 6.1.

$$\sum_{Saída} n_k h_k + W = \sum_{Entrada} n_j h_j + Q_t \quad (6.1)$$

em que, h é a entalpia molar de cada corrente, W representa trabalho útil realizado sobre o sistema ou pelo o sistema e Q_t o calor trocado durante o processo. As correntes de entradas são representadas pelo índice j enquanto as de saída pelo índice k . As correntes de saída possuem composições diferentes umas das outras e das correntes de entrada. As vazões molares são representadas por n .

Lembrando-se que o processo é reversível e ocorre a pressão e temperatura ambiente, a troca de calor entre o sistema e o meio ambiente ocorre a T_0 . A aplicação a Segunda Lei da Termodinâmica resulta na Equação 6.2.

$$Q_t = T_0 \left[\sum_{Saída} n_k s_k - \sum_{Entrada} n_j s_j \right] \quad (6.2)$$

em que, s é a entropia molar para cada corrente e T_0 é a temperatura das vizinhanças.

Com a combinação das Equações 6.1 e 6.2 é possível eliminar o termo Q_t . O resultado dessa combinação é dado pela Equação 6.3.

$$-W_{isotérmico} = \sum_{Saída} n_k h_k - \sum_{Entrada} n_j h_j - T_0 \left[\sum_{Saída} n_k s_k - \sum_{Entrada} n_j s_j \right] \quad (6.3)$$

Segundo a convenção usual da termodinâmica, $-W_{isotérmico}$ por ser negativo representa o trabalho realizado pelo meio ambiente sobre o sistema em questão. Por se tratar de um processo reversível, o trabalho que o meio ambiente fornece ao sistema para que a separação ocorra é o mínimo valor possível.

A Equação 6.3 demonstra que $-W_{isotérmico}$ é uma função somente dos estados termodinâmicos das correntes de entrada e saída, portanto, a equação obtida é genérica e pode ser aplicada a quaisquer processos de separação, isotérmicos ou não, para o cálculo do trabalho mínimo que deve ser fornecido para que este processo ocorra. Pode-se então reescrever a Equação 6.3 de forma genérica como na Equação 6.4.

$$\Delta Ex_{1-2} = \Delta H_{1-2} - T_0 \Delta S_{1-2} \quad (6.4)$$

em que, a função $\Delta H - T_0 \Delta S$ é definida como o trabalho mínimo de separação entre dois estados termodinâmicos quaisquer.

6.2 Fluxos de exergia em uma coluna de destilação

Uma coluna de destilação pode ser descrita como um conversor de exergia, na qual a exergia da corrente material da alimentação é acrescida formando os fluxos das correntes de produto, corrente de topo e de destilado, utilizando a exergia proveniente de uma fonte quente de calor. Na coluna ocorre, portanto, o aumento do fluxo de exergia das correntes materiais devido ao fornecimento de energia térmica de fontes externas de calor. Uma coluna de destilação pode, então, ser vista como uma máquina térmica (SUPHANIT *et al.*, 2007). O calor de uma fonte de alta temperatura é transferido para um dissipador de baixa temperatura. Ao invés de trabalho mecânico, o trabalho de separação é produzido pela coluna.

Na condensação, por exemplo, a mudança de exergia ou trabalho reversível é calculado a partir das entalpias e entropias das correntes de entrada e saída do sistema como na Equação 6.5, cuja operação ocorre à temperatura constante e à pressão ambiente.

$$\Delta Ex_{1-2} = Ex_2 - Ex_1 = \Delta H_{cond} - T_0 \Delta S_{cond} \quad (6.5)$$

A partir da Segunda Lei da Termodinâmica, a mudança de entropia na condensação pode estar relacionada à mudança na entalpia conforme a Equação 6.6.

$$\Delta S_{cond} = \frac{\Delta H_{cond}}{T_{cond}} \quad (6.6)$$

Após a substituição na Equação 6.6, a mudança na exergia fica como a Equação 6.7.

$$\Delta Ex_{1-2} = \Delta H_{cond} \left(1 - \frac{T_0}{T_{cond}} \right) \quad (6.7)$$

Ao lado direito da Equação 6.7 está o fator de Carnot, o qual representa a quantidade máxima de trabalho que poderia ser obtido a partir de um motor térmico reversível operando entre T_{cond} e T_0 . Se nada desse trabalho for recuperado colocando um motor térmico ou trocando calor com outro fluxo do processo, ele será completamente perdido (SUPHANIT *et al.*, 2007).

De acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, todos processos naturais são irreversíveis e, portanto, levam a degradação de energia. Sempre que a energia é transformada ou transferida, seu potencial para a produção de trabalho útil ou exergia é reduzido para sempre. Então, para realizar uma certa produção de exergia, um processo real sempre requer uma entrada maior exergia. A diferença entre as exergias das correntes de entrada e saída é a exergia perdida devido às irreversibilidades e é dada pela Equação 6.8.

$$Ex_{irr} = Ex_{perdida} = Ex_{in} - Ex_{out} \quad (6.8)$$

A perda de exergia fornece uma medida da eficiência termodinâmica do processo, sendo que quanto menor a perda de exergia, maior será a eficiência termodinâmica do processo. A máxima eficiência termodinâmica é definida pelo processo reversível, onde a exergia perdida é zero. Processos reversíveis, no entanto, nunca podem ser alcançados na prática, pois é impossível eliminar todas as forças motrizes (PINTO *et al.*, 2011).

A perda de exergia de uma coluna real devido às irreversibilidades inerentes ao processo pode ser calculada por um balanço simples de exergia da coluna. Por definição, a perda de exergia é a diferença entre a exergia entrando na coluna e a exergia deixando a coluna. A entrada da exergia, Equação 6.9, é dada pela exergia da alimentação da coluna mais a exergia fornecida pelo refervedor. A exergia que sai da coluna, Equação 6.10, é dada pela exergia do produtos mais a exergia que sai no condensador.

$$Ex_{in} = Q_{ref} \left(1 - \frac{T_0}{T_{ref}} \right) + Ex_{ali} \quad (6.9)$$

$$Ex_{out} = Q_{cond} \left(1 - \frac{T_0}{T_{cond}}\right) + Ex_b + Ex_t \quad (6.10)$$

Combinando as entradas e saídas de exergia da coluna, a exergia perdida será dada pela Equação 6.11.

$$Ex_{perdida} = Q_{ref} \left(1 - \frac{T_0}{T_{ref}}\right) - Q_{cond} \left(1 - \frac{T_0}{T_{cond}}\right) + Ex_{ali} - Ex_b - Ex_t \quad (6.11)$$

Ao rearranjar a Equação 6.11 de forma a separar a exergia devido às mudanças de composição, definida como $\Delta Ex_{correntes}$ e a exergia devido às fontes térmicas, $\Delta Ex_{utilidades}$, a perda de exergia na coluna será dada pela Equação 6.12.

$$Ex_{perdida} = \Delta Ex_{utilidades} - \Delta Ex_{correntes} \quad (6.12)$$

em que,

$$Ex_{correntes} = Ex_b + Ex_t - Ex_{ali} \quad (6.13)$$

$$Ex_{utilidades} = Q_{ref} \left(1 - \frac{T_0}{T_{ref}}\right) - Q_{cond} \left(1 - \frac{T_0}{T_{cond}}\right) \quad (6.14)$$

Para uma coluna de destilação, o requisito mínimo de exergia ou trabalho mínimo de separação é dado pela diferença de exergia entre a alimentação e as correntes de produto.

$$Ex_{utilidade,min} = Ex_{correntes} \quad (6.15)$$

Analisando o consumo de energia de uma coluna de destilação por um diagrama $H-T$, ao se converter o eixo da temperatura para o fator de Carnot, como na Figura 6.2, a área da região não linear indicada como 1 representará, então, o trabalho mínimo de separação necessário para que uma separação reversível ocorra. Para que a separação possa ocorrer de forma reversível, a coluna exigirá infinitos pratos e infinitos trocadores laterais, além de ser livre de quedas de pressão em sua extensão, dessa forma a separação ocorrerá livre de forças motrizes (KAIBEL *et al.*, 2005).

O balanço de exergia é capaz de dar uma indicação de quão longe a coluna está de um processo reversível e pela análise do diagrama, pode-se ter uma ideia das perdas de exergia da coluna devido às condições operacionais. Como já foi visto neste Capítulo, por conta das irreversibilidades existentes em colunas reais, a exergia necessária para a separação está muito

acima do trabalho mínimo termodinâmico. As áreas das regiões 2 e 3 representam o quanto uma coluna deve gastar a mais em exergia no condensador e refeedor principal por deixar de utilizar infinitos trocadores nas seções de esgotamento e retificação, respectivamente. A soma das áreas das regiões 1, 2 e 3 é equivalente ao consumo de exergia de uma coluna que opera sob refluxo mínimo, condição essa que exige menor carga térmica do condensador e refeedor do que uma coluna operando sob condições reais. Entretanto nem sempre é viável operar com uma coluna próxima ao refluxo mínimo, devido ao elevado número de estágios necessários para atingir essa condição. Assim, a operação com um número mais reduzido de estágios leva a um aumento do consumo de utilidades, quando se compara com o consumo de utilidade requerido pela a operação sob refluxo mínimo. Esse aumento da razão de refluxo promoverá a penalidade no consumo de exergia representada pela área da região 4.

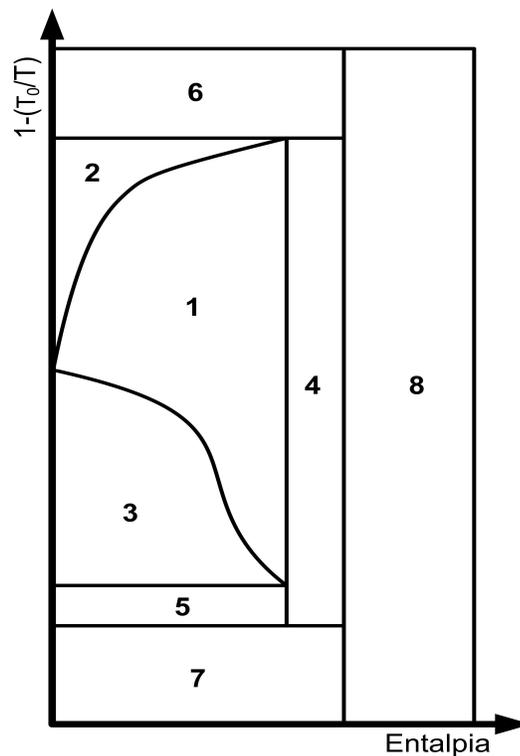


Figura 6.1 – Diagrama esquemático da Energia *vs.* Fator de Carnot para a separação de uma mistura real (KAIBEL *et al.*, 2005).

As forças motrizes causadas pela diferença de pressão existente entre o topo e o fundo da coluna de destilação faz com que o vapor suba a coluna sofrendo expansão irreversível. Dessa forma, o vapor chega a uma temperatura mais baixa no topo e assim amplia a diferença entre as temperaturas das correntes de topo e de fundo. Esse aumento de exergia consumida devido à queda de pressão ao longo da coluna é representado pela área da região 5 do diagrama.

Nos processos reais existe uma diferença entre a temperatura do vapor de aquecimento e a corrente de fundo e entre a temperatura da corrente de resfriamento e a corrente do topo. Quando maior a diferença de temperatura entre as duas correntes, maior será a perda de exergia nessa troca térmica e, portanto, maior deverá ser a exergia fornecida pelas utilidades principais. As perdas de exergia causadas por esses gradientes de temperatura são representadas, respectivamente, pelas áreas das regiões 6 e 7.

Em uma separação de multicomponentes com uma única coluna reversível, somente o componente mais leve pode ser removido completamente no produto do topo e somente o produto mais pesado pode ser removido completamente no produto de fundo. Em outras palavras, cada seção de uma coluna pode separar somente um componente – o mais leve ou o mais pesado (DHOLE; LINNHOFF, 1993). O aumento de exergia representado pela área da região 8 é devido às irreversibilidades na região de alimentação promovidas pela diferença de composição e de temperatura entre o prato e a corrente de alimentação que ocorrem na maioria dos casos de destilação multicomponente.

De forma geral, fazendo uma análise exergética de processos, é possível se deparar com processos que possuem um grande consumo global de exergia, mas uma perda baixa de exergia. Por outro lado, existem processos com baixa eficiência exergética, entretanto demandam de um baixo consumo global de exergia. Esses são dois exemplos de processos que não valerá o esforço para melhorar seu desempenho, pois o primeiro já possuiu uma operação com eficiência exergética alta; o segundo por apresentar um consumo baixo de exergia, qualquer melhoria na eficiência exergética não terá um impacto significativo no consumo global de exergia. Processos com grande consumo de exergia e com eficiência exergética baixa possuem um grande potencial de melhoria.

Em colunas de destilação, o uso de trocadores laterais contribui reduzindo o consumo de exergia na coluna e conseqüentemente melhora sua eficiência exergética (SUPHANIT *et al.*, 2007). Os Perfis Rigorosos não são capazes de direcionar diretamente qual o prato da coluna em que é possível obter uma maior economia de exergia. Para superar a dificuldade de encontrar os estágio que proporcionam maior economia de exergia, este trabalho irá propor o Perfil de Economia de Exergia que pode ser obtido a partir dos dados dos Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia e da GCCC, em casos de misturas binárias, ou da GCCC Combinada, para casos de separação multicomponente.

A metodologia adotada para a obtenção desses perfis quanto a análise dos mesmos serão apresentadas no Capítulo a seguir.

7 Economia de exergia pelo uso de trocadores laterais

Ao chegar até aqui, foi visto que para processos reais se tornarem praticáveis é necessária alguma diferença de potencial, uma força motriz. Logo, os processos de destilação reais operam de forma irreversível, ou seja, destruindo exergia. Devido às perdas de exergia ocasionadas por essas irreversibilidades, a entrada de exergia líquida por meio do sistema de utilidades deve ser maior do que o requisito de trabalho mínimo reversível. A depender das correntes disponíveis no processo, essa exergia líquida pode ser fornecida, por exemplo, por uma utilidade com menor temperatura e pressão. No caso de colunas de destilação, uma maneira de melhorar o aproveitamento dessas utilidades é o uso de trocadores laterais como visto nos trabalhos de Demirel (2006), Nguyen e Demirel (2010) e Sun *et al.* (2012).

Este Capítulo tem por objetivo estimar a economia em exergia provocado por uma utilidade intermediária pela análise dos Perfis de Economia de Exergia calculados com os resultados das simulações dos Capítulos 4 e 5.

7.1 Cálculo da economia de exergia pelo uso de trocadores laterais

Graficamente, o consumo de energia de uma coluna de destilação pode ser representado no domínio Entalpia *vs.* Temperatura por um retângulo, com as larguras proporcionais aos consumos de energia (utilidades quentes e frias) e altura proporcional à diferença de temperatura entre o condensador e o refeedor. Como foi revisado no Capítulo 6, se a temperatura do eixo vertical for convertida para o fator de Carnot, a área desse retângulo será equivalente à exergia que deve ser fornecida à coluna. Ao se posicionar uma utilidade lateral, uma redução da exergia fornecida pela utilidade no trocador principal será provocada e, conseqüentemente, uma redução da área da figura. Essa redução de área representa a economia em exergia da coluna pelo uso da utilidade lateral.

Em uma coluna operando sob a condição mínima termodinâmica, a carga alocada nos trocadores laterais é a máxima permitida em cada estágio, ou seja, a área que representa a economia de exergia pra um dado refeedor intermediário é a soma das áreas assinaladas em 1+1' e por um condensador intermediário por 2+2' na Figura 7.1. Devido às irreversibilidades inerentes aos processos reais, para que se possa alocar uma carga lateral é necessário que pratos extras sejam adicionados entre o trocador lateral e o principal para evitar penalidades na separação e no balanço de energia. Analisando os Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia

obtidos para um número finito de pratos extras, a carga passível de ser alocada aumenta à medida em que se aumenta o número de pratos extras. Dessa maneira, a economia de exergia da utilidade lateral para um número finito de pratos é representada pelas áreas 1 e 2, para um refeedor e um condensador lateral, respectivamente.

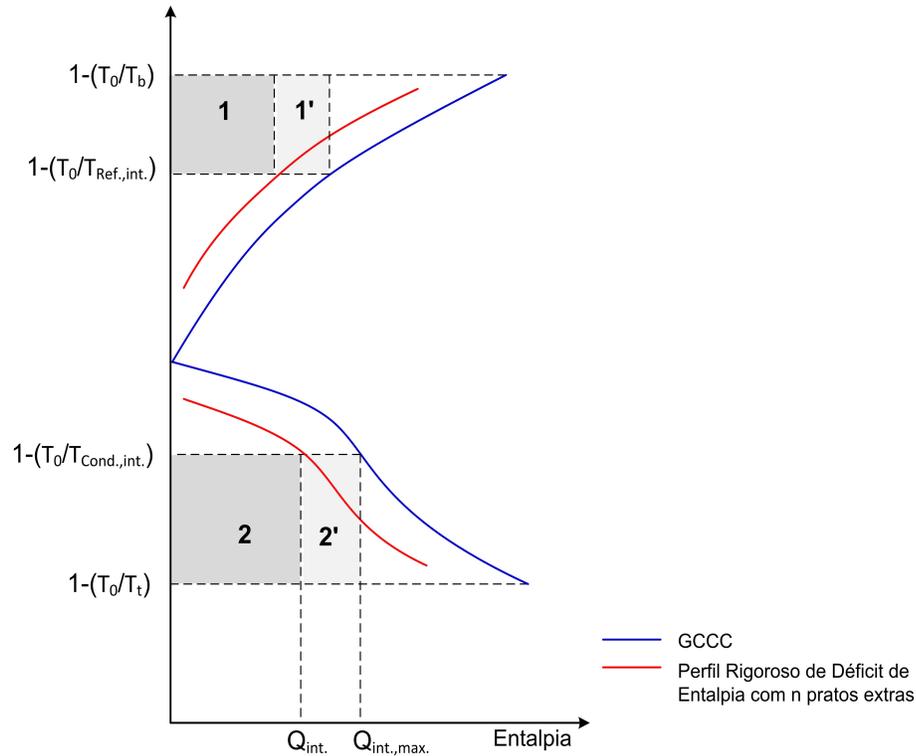


Figura 7.1 – Economia de exergia com o uso de utilidades intermediárias.

Nos processos reais, normalmente, a utilidade quente é fornecida a uma temperatura superior à corrente de fundo e a utilidade fria a uma temperatura inferior à corrente de topo. Caso essa diferença de temperatura não seja levada em consideração, pode-se estimar a exergia fornecida pelas utilidades utilizando apenas as temperaturas das correntes de topo e de fundo. Caso utilidades intermediárias sejam adicionadas à coluna, a exergia fornecida pelas utilidades fica como na Equação 7.1.

$$\begin{aligned}
 Ex_{utilidades} = & Q_{ref} \left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right) + Q_{ref,int} \left(1 - \frac{T_0}{T_{ref,int}} \right) + \\
 & - Q_{cond} \left(1 - \frac{T_0}{T_t} \right) - Q_{cond,int} \left(1 - \frac{T_0}{T_{cond,int}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{7.1}$$

em que, T_t e T_b são as temperaturas das correntes de topo e de fundo; $T_{ref,int}$ e $T_{cond,int}$

representam as temperaturas nos estágios em que o refeedor e do condensador lateral estão alocados, respectivamente. As temperaturas obedecem às condições de $T_{ref,int} < T_b$ e $T_{cond,int} > T_t$.

A economia em exergia pelo o uso da utilidade intermediária pode ser estimada pelo cálculo da área das regiões assinaladas na Figura 7.1. Dessa maneira, a economia de exergia por um refeedor lateral ($\Delta Ex_{ref,int}$) é dada pela Equação 7.2 e por um condensador lateral ($\Delta Ex_{cond,int}$) pela Equação 7.3.

$$\Delta Ex_{ref,int} = \left[\left(1 - \frac{T_0}{T_t} \right) - \left(1 - \frac{T_0}{T_{ref,int}} \right) \right] \cdot H_{Def,ne} \quad (7.2)$$

$$\Delta Ex_{cond,int} = \left[\left(1 - \frac{T_0}{T_{cond,int}} \right) - \left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \right] \cdot H_{Def,ne} \quad (7.3)$$

em que, $H_{Def,ne}$ é a carga que se pode alocar no trocador lateral sem penalizar o consumo total de utilidades de acordo com o número de pratos adicionais. Com o cálculo da economia de exergia prato a prato é possível traçar um Perfil de Economia de Exergia para cada número finito de pratos extras adicionados entre o trocador principal e o lateral.

7.2 Resultados

A seguir serão apresentados os Perfis de Economia de Exergia calculados pela GCCC e pelos Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia para os casos de separação binária e multi-componente.

7.2.1 Separação binária

7.2.1.1 Caso 1: 0,5 Benzeno, 0,5 Tolueno - Líquido saturado

Os Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia obtidos por meio de simulações rigorosas apresentados nos Capítulos 4 e 5 representam quantitativamente o quanto é possível reduzir da utilidade principal quando se opta por utilizar uma utilidade lateral em função do número de pratos extras adicionado à coluna para evitar penalidades na separação e no balanço de energia. Esses perfis, entretanto, não são capazes de estimar qual é o melhor lugar para se posicionar tais cargas, tampouco o quão bem é aproveitado a energia na coluna de destilação.

Do ponto de vista da análise exérgica, o uso de utilidades laterais promove uma redução da exergia fornecida pela utilidade principal e uma redução da exergia total fornecida pelas utilidades, que também pode ser chamada de economia de exergia. Os Perfis de

Economia de Exergia calculados pelas Equações 7.2 e 7.3 e com os dados fornecidos pelos Perfis Rigorosos *Déficit* de Entalpia para a mistura equimolar de Benzeno e Tolueno com alimentação em líquido saturado estão representados na Figura 7.2. Cada um dos pontos das curvas representa o quanto é possível economizar em exergia com o uso de utilidades intermediárias em função da temperatura e do número de pratos extras.

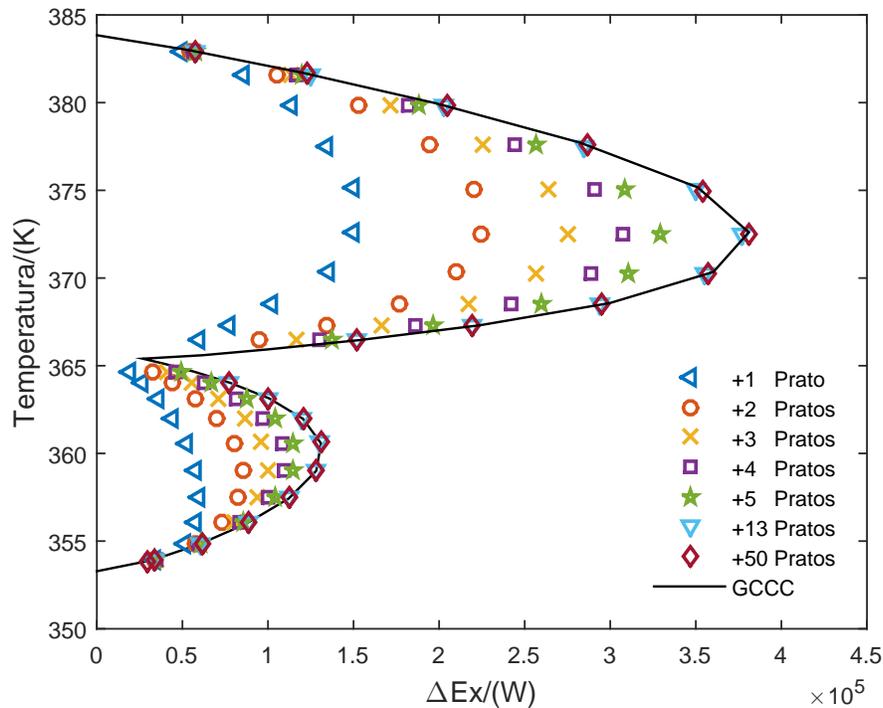


Figura 7.2 – Perfis de Economia de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - Líquido saturado.

Como foi demonstrado nos capítulos anteriores, à medida que os estágios extras aumentam, a carga que um dado trocador lateral pode assumir tende a ser equivalente ao *déficit* de entalpia obtido pelo cálculo da GCCC e maior será, portanto, a redução do consumo da utilidade principal. Quanto mais próximo à GCCC, menor é a perda de exergia no processo de separação e mais próxima à reversibilidade a operação se torna. Sendo assim, a máxima economia de exergia corresponde ao processo reversível e para casos binários pode ser estimada utilizando simplesmente a GCCC para o cálculo do Perfil de Máxima Economia de Exergia.

Os Perfis de *Déficit* de Entalpia levam a concluir que poucos pratos extras são suficientes para alocar uma carga intermediária próxima à carga máxima. Da mesma forma, com esses mesmos poucos pratos é possível obter uma economia de exergia próxima à economia máxima. Tomando como base um refeedor lateral posicionado no prato 20 da coluna base

($T = 372,6$ K), pela Figura 7.2 é possível observar que com a adição de um prato é possível obter uma economia equivalente a 39,2% da economia máxima, com dois pratos essa porcentagem aumenta para 59,0%. Já com a adição de três a cinco pratos, as porcentagens de economia não variam muito. Para três pratos corresponde a 72,2%, para quatro pratos 80,6% e para cinco, 86,3%.

É importante notar que ao se comparar o Perfil de Máxima Economia de Exergia, aquele obtido pela GCCC, com os demais Perfis de Economia calculados pelos Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia, a posição ótima para a localização do trocador lateral, sobre o ponto de vista da redução de consumo de exergia na coluna, não varia muito com o número de estágios adicionais e os pontos de máxima economia exergia são aproximadamente no mesmo prato para todos os perfis. Na seção de esgotamento da coluna em questão, o ponto de máxima economia de exergia obtido por um refeedor lateral localiza-se em torno do prato 20, acima mencionado; para a seção de retificação, o ponto de máxima economia de exergia pelo uso de um condensador lateral situa-se no prato 7 da coluna base ($T = 360,6$ K).

Uma das principais contribuições deste trabalho é o Perfil de Máxima Economia de Exergia, o qual pode ser obtido facilmente com os dados de uma GCCC, que por sua vez é obtida pelos dados de uma simulação convergida de uma coluna. Apesar da obtenção desse perfil ser um procedimento simples, ele contribui direcionando quais regiões da coluna são mais econômicas do ponto de vista da exergia. Conhecendo essas regiões, é possível simplificar o número de simulações de colunas com pratos extras concentrando-as em torno apenas dos pontos onde é possível se obter maior economia de exergia.

O balanço de exergia, que tradicionalmente é aplicado a toda a coluna, quando é aplicado estágio a estágio resulta em um Perfil de Perdas de Exergia. Esse perfil descreve a distribuição de forças motrizes ao longo da coluna e o balanço de exergia é obtido considerando as entalpias e entropias apropriadas em cada estágio. O Perfil de Perdas de Exergia possui a vantagem de descrever as forças motrizes de transferência de massa e de calor na forma de uma única variável, a exergia perdida (ZEMP *et al.*, 1997).

O Perfil de Perdas Exergia da coluna base com alimentação em líquido saturado está representado na Figura 7.3. Essa condição de alimentação promove maiores vazões das correntes de líquido e de vapor na região de esgotamento, como consequência maiores forças motrizes de transferência de energia e de massa, o que provoca maior perda de exergia nessa região do que na seção de retificação.

É possível observar que nesse caso, as regiões próximas aos refeedores e condensadores apresentam menor consumo de exergia. Nessas regiões as composições e a temperatura mudam muito pouco de um estágio para outro. Isso faz com que as forças motrizes sejam

pequenas e justifica o fato do Perfil de Perdas de Exergia apresentar valores pequenos nessas regiões.

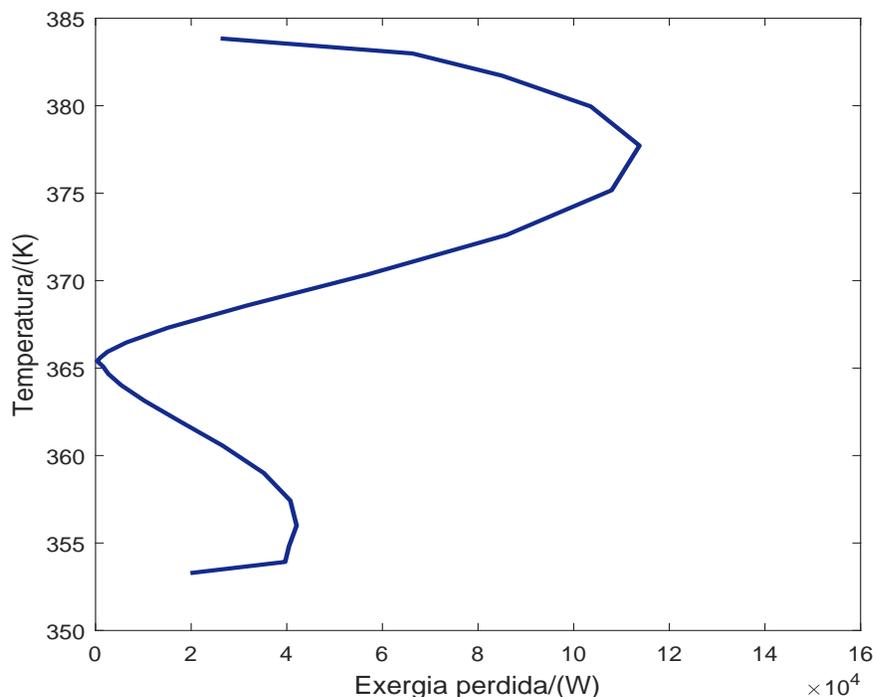


Figura 7.3 – Perfil de Perdas de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - Líquido saturado.

Regiões onde apresentam maior consumo de exergia são termodinamicamente ineficientes e, portanto, são mais indicadas para a alocação de um trocador lateral. Quando um trocador lateral é utilizado, tende a se formar um ponto *pinch* nesse estágio, o que pode contribuir para melhorar significativamente a distribuição das forças motrizes ao longo da coluna, caso o trocador lateral seja bem posicionado.

Apesar de alguma semelhança entre o formato do Perfil de Máxima Economia de Exergia e do Perfil de Perdas de Exergia, os pratos em que se obtêm a máxima economia em cada seção não são coincidentes com os pratos de maior consumo de exergia. Como para esse caso de separação existe um maior potencial para o uso de refeedores laterais, para verificar o desempenho de cada um dos perfis em orientar a melhor posição para se alocar o trocador lateral, comparou-se o Perfis de Perdas de Exergia: da coluna base; de uma coluna com o refeedor lateral posicionado no prato de máxima economia (prato 20 da coluna base); e de uma coluna com o trocador posicionado no prato de maior consumo de exergia, o prato 22 da coluna base ($T = 377,7$ K). Foram adicionados três pratos entre o trocador intermediário e o principal para manter o mesmo balanço de energia e a separação da coluna base. O Perfis

de Perda de Exergia dos três casos citados encontram-se na Figura 7.4.

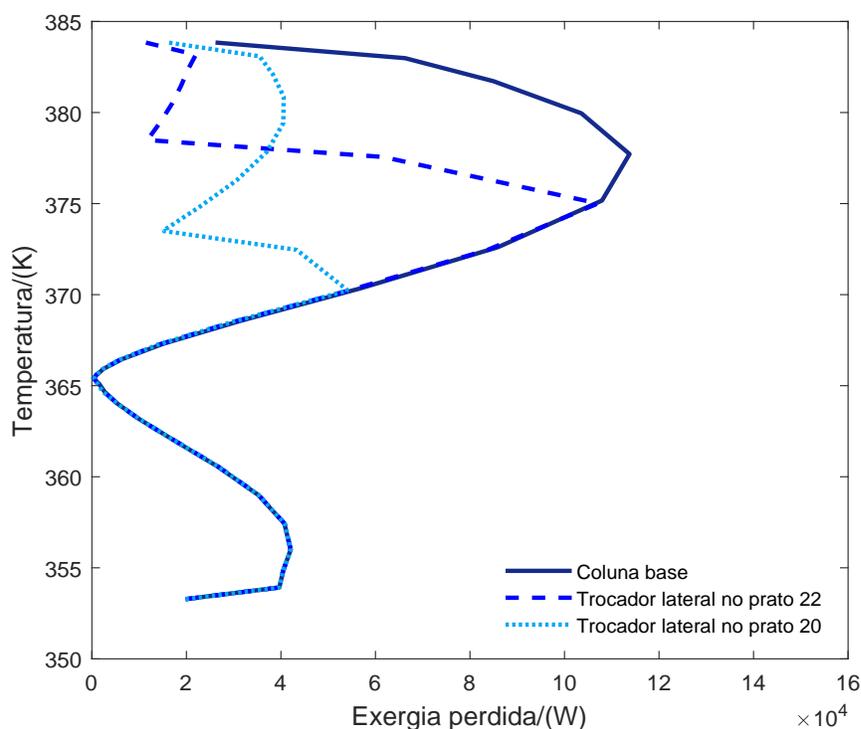


Figura 7.4 – Comparação dos Perfis de Perdas de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - Líquido saturado.

Como pode ser visto pela comparação dos perfis, a alocação do trocador lateral no estágio de maior economia promove uma melhor distribuição do consumo de exergia quando se compara com a coluna com o trocador alocado no prato de maior consumo de exergia. Dessa maneira, o ponto de máxima economia estimado pelo o Perfil de Máxima Economia de Exergia, além de ser o estágio onde é possível se obter a maior redução do fornecimento de exergia pela utilidade principal, ele é capaz de melhorar a eficiência termodinâmica de toda a seção em que ele está alocado. O consumo de exergia dos três casos analisados e a economia de exergia promovida pelo uso do refervedor lateral encontram-se na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Comparação do consumo de exergia entre as colunas com refervedores laterais para a separação da mistura equimolar de Benzeno e Tolueno - Líquido saturado.

	Refervedor lateral		
	Coluna base	Prato 20	Prato 22
Consumo de exergia (MW)	0,98	0,71	0,76
Economia de exergia (MW)	-	0,28	0,23

Com base nos resultados obtidos, se a análise da melhor posição para o trocador lateral for feita apenas do ponto de vista do Perfil de Perdas de Exergia, além de se perder a oportunidade em se alocar o trocador em um estágio em que se obtém o ganho máximo de exergia, a utilidade teria que ser fornecida em um estágio com uma temperatura $5,1^{\circ}\text{C}$ mais alta (diferença de temperatura entre o prato 20 e 22).

7.2.1.2 Caso 2: 0,5 Benzeno, 0,5 Tolueno - 0,5 Vaporizado

Os Perfis de *Déficit* de Entalpia com a alimentação 0,5 vaporizada, como visto anteriormente, apresentaram uma maior simetria quando comparado com os demais casos. Da mesma maneira, espera-se que os Perfis de Economia de Exergia para esse caso de alimentação também apresentem uma melhor simetria, como pode ser visto na Figura 7.5.

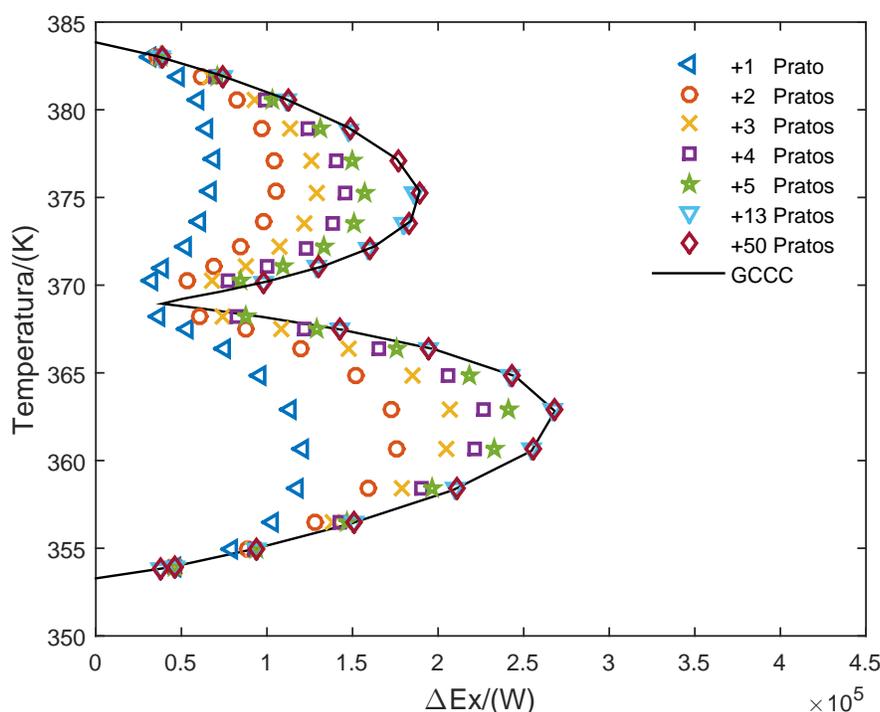


Figura 7.5 – Perfis de Economia de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - 0,5 Vaporizado.

Analisando o Perfil de Máxima Economia de Exergia, o prato 7 ($T = 362,8\text{ K}$) é o estágio onde é possível obter a economia máxima de exergia na seção de retificação pelo uso de um condensador lateral. A economia obtida nesse prato corresponde a $0,27\text{ MW}$, já o prato 20 ($T = 375,4\text{ K}$) permite uma economia máxima na seção de esgotamento igual a $0,19\text{ MW}$. Os pratos de máxima economia de ambas seções da coluna para a condição

de alimentação de 0,5 vaporizada são coincidentes com os pratos de máximo economia da condição de alimentação de líquido saturado. Apesar da coincidência dos estágios de máxima economia quando se compara as duas condições de alimentação, as temperaturas nesses pratos divergem, pois o aquecimento da alimentação para se vaporizar parcialmente promove o aumento de temperatura nesses estágios.

Com a alimentação parcialmente vaporizada em 0,5 dessa separação binária é possível obter uma melhor distribuição das vazões internas entre as seções de esgotamento e retificação. Dessa forma, as forças motrizes tendem a ficarem melhor distribuídas e consequentemente o Perfil de Perdas de Exergia, Figura 7.6, apresentará um menor desvio padrão. Com uma melhor simetria, tanto do Perfil de Economia de Exergia quanto do Perfil de Perdas de Exergia, o potencial em se utilizar um refeedor ou um condensador lateral tende a ser semelhante.

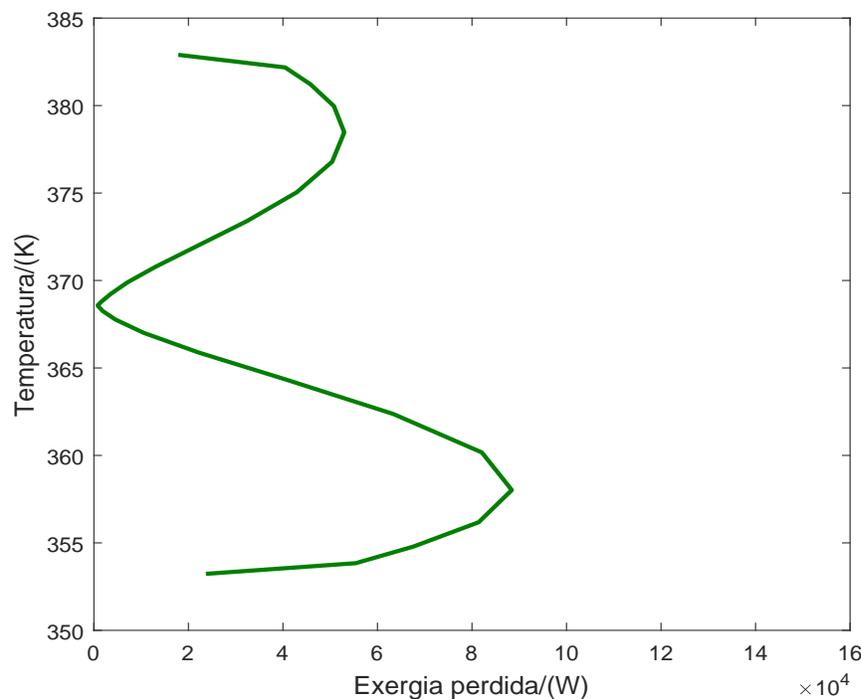


Figura 7.6 – Perfil de Perdas de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - 0,5 Vaporizado.

7.2.1.3 Caso 3: 0,5 Benzeno, 0,5 Tolueno - 0,8 Vaporizado

Os Perfis de Economia de Exergia da separação com alimentação 0,8 vaporizada apresentam comportamento oposto ao comportamento dos perfis da separação com alimentação em líquido saturado. Os Perfis de *Déficit* de Entalpia para esse caso de alimentação demons-

tram que é possível alocar maiores cargas em condensadores laterais do que em refeedores laterais, conseqüentemente o uso de um condensador lateral promoverá maiores economias de exergia do que um refeedor lateral, como visto nos Perfis de Economia de Exergia, Figura 7.7.

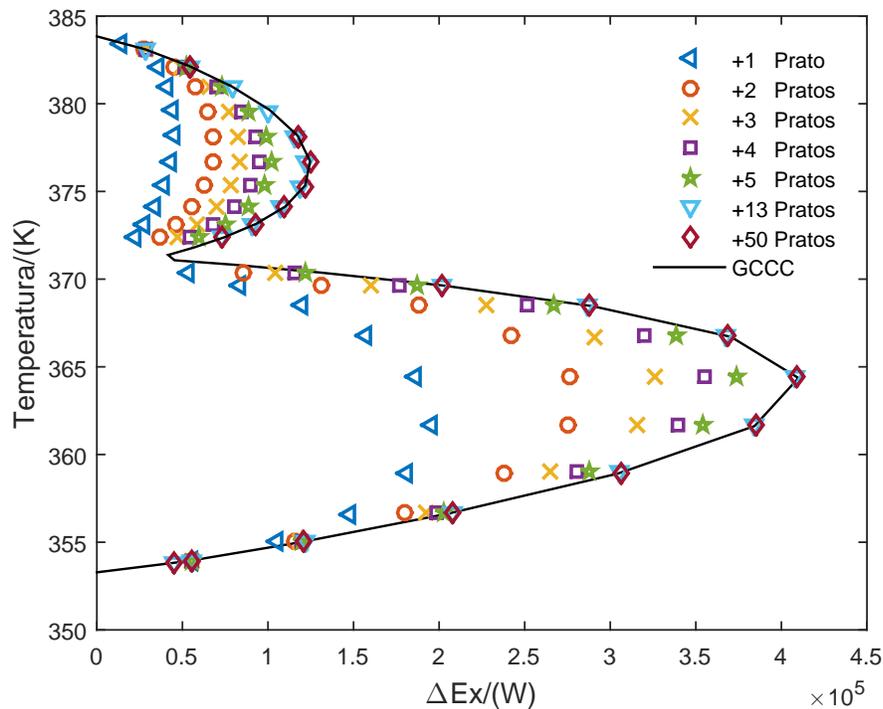


Figura 7.7 – Perfis de Economia de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - 0,8 Vaporizado.

Analisando o Perfil de Máxima Economia de Exergia, observa-se que no prato 7 ($T = 364,4$ K) é possível obter uma maior economia de exergia na seção de retificação equivalente a 0,41 MW. Na seção de esgotamento, a máxima economia é de 0,13 MW e é obtida no prato 20 ($T = 376,6$ K). Nota-se que os estágios de máxima economia nos três casos de alimentação são coincidentes, divergindo apenas suas respectivas temperaturas. A confirmação de que os pratos em que se obtêm as maiores economias de exergia é independente da alimentação, para separação binária ou também para separações multicomponentes, exige a confirmação pela aplicação da metodologia a outros sistemas, portanto, ficará como proposta futuras deste trabalho.

Como a maior parte da alimentação é vaporizada, maiores são as vazões de vapor e de líquido na seção de retificação, portanto há uma maior perda de exergia nessa região, como visto do Perfil de Perdas de Exergia da Figura 7.8. O prato 5 ($T = 358,9$ K) e o o

prato 22 ($T = 379,6 \text{ K}$) apresentam o maior consumo de exergia nas seções de retificação e de esgotamento, respectivamente.

Para comparar o desempenho dos dois perfis em estimar a melhor posição para se alocar o trocador lateral, de forma análoga a que foi realizado para alimentação em líquido saturado, posicionou-se um condensador lateral no estágio de máxima economia da coluna base (Prato 7) e no prato de maior consumo de exergia (Prato 5). Foram adicionados três pratos entre o condensador lateral e o principal para manter a separação e o balanço global de energia. Os Perfis de Perdas de Exergia obtidos para os três casos estão representados na Figura 7.8.

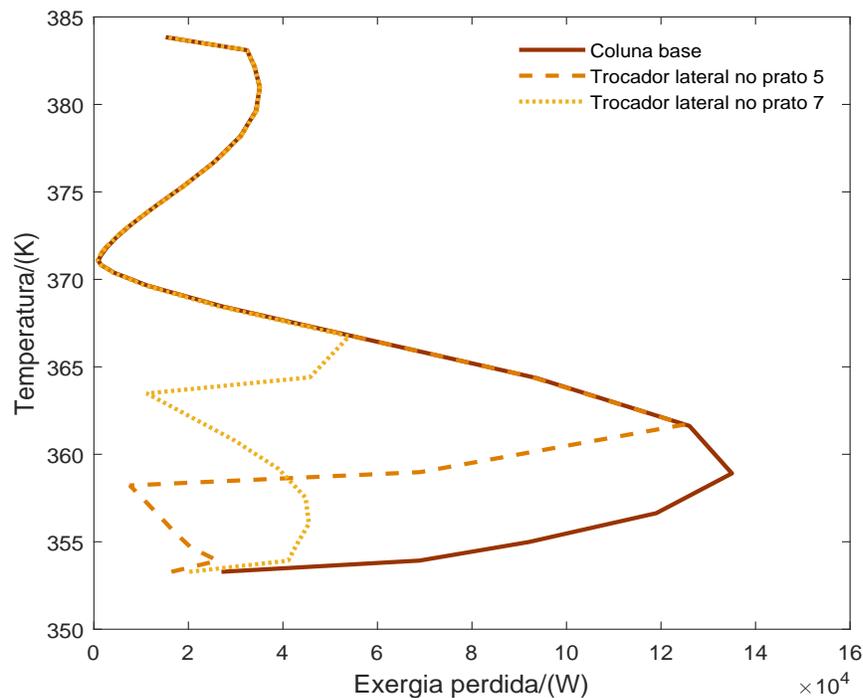


Figura 7.8 – Comparação dos Perfis de Perdas de Exergia para a separação de Benzeno e Tolueno - 0,8 Vaporizado.

Assim como no caso de alimentação em líquido saturado, o posicionamento do trocador intermediário no ponto de máxima economia de exergia promove a maior redução possível da exergia fornecida pela utilidade principal para três pratos extras. Também é possível observar nos Perfis de Perdas de Exergia que o trocador posicionado nesse estágio é capaz de melhorar a eficiência termodinâmica de toda a seção em que foi alocado. A comparação da economia de exergia entre as configurações das colunas pode ser consultada na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 – Comparação do consumo de exergia entre as colunas com refeedores laterais para a separação da mistura equimolar de Benzeno e Tolueno - 0,8 Vaporizado.

	Coluna base	Condensador lateral	
		Prato 5	Prato 7
Consumo de exergia (MW)	1,02	0,75	0,69
Economia de exergia (MW)	-	0,27	0,33

As duas análises realizadas, alimentação em líquido saturado e 0,8 vaporizada, comprovam que o Perfil de Máxima Economia de Exergia proposto neste trabalho, não é só capaz de direcionar onde é possível de obter maiores economias, mas também como se atingir a melhor eficiência termodinâmica da coluna com o uso de cargas laterais.

7.2.2 Separação de multicomponentes

7.2.2.1 Caso 1: Três componentes - Benzeno, Tolueno, o-Xileno

O Perfil de Máxima Economia de Exergia, como foi demonstrado no caso binário, contribui direcionando as regiões da coluna onde é possível obter maior economia de exergia sem a necessidade de simulações de colunas de destilação com pratos extras. Para que essa estimativa possa ser realizada para separações multicomponentes, este trabalho propôs um critério de escolha dos componentes-chave da mistura pseudobinária e a construção de uma GCCC Combinada. A partir dessa combinação de curvas é possível obter o Perfil de Máxima Economia de Exergia para as separações multicomponentes.

A separação do BTX, por ser um caso de separação multicomponente mais simples, não se faz necessária uma GCCC Combinada. A mistura pseudobinária formada pelo Benzeno como componente chave-leve e Tolueno e o-Xileno como componente chave-pesada foi a que mais se aproximou ao Perfil Rigoroso de *Déficit* Máximo de Entalpia, além dessa combinação de pseudocomponentes também obedecer ao critério de escolha de componentes-chave proposto para misturas compostas por um maior número de componentes. A fim de analisar a influência dessa aproximação do ponto de vista do ganho de exergia exergia, foram calculados os Perfis de Economia de Exergia com base nos Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia e na GCCC obtida com a mistura pseudobinária já citada. Os Perfis de Economia de Exergia em função dos pratos extras para a separação da mistura equimolar de BTX estão representados na Figura 7.9.

A separação do BTX é realizada com a alimentação em líquido saturado, dessa forma, assim como a separação binária feita nessa mesma condição, há um maior potencial para o

uso de refeedores laterais do que condensadores, pois na seção de esgotamento é possível alocar maiores valores de cargas intermediárias e se obter uma maior economia de exergia.

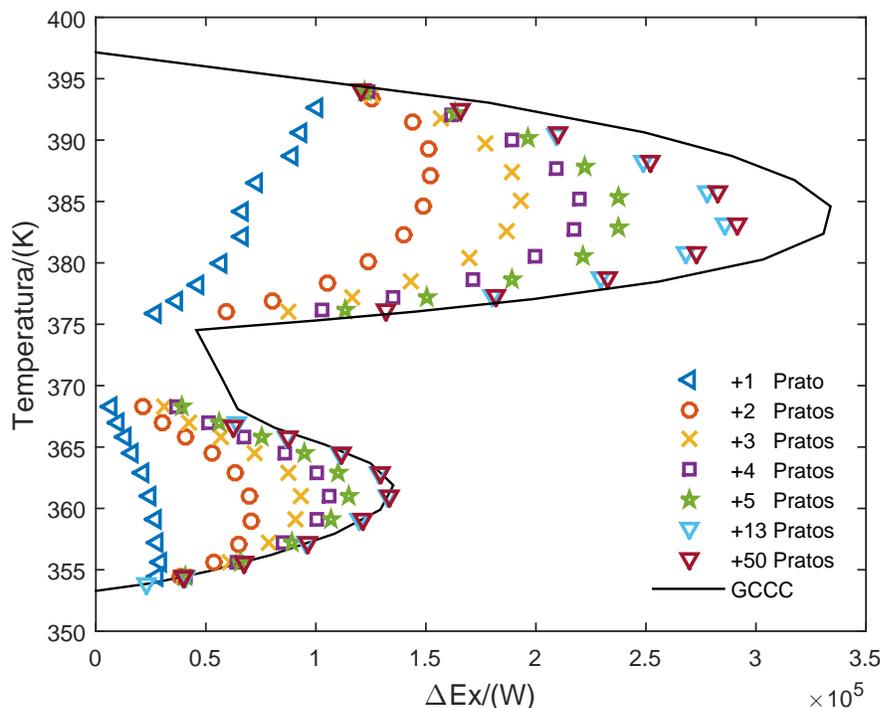


Figura 7.9 – Perfis de Economia de Exergia para a separação de Benzeno, Tolueno e o-Xileno - Líquido saturado.

Analisando a região de esgotamento, para a adição de um prato, a melhor posição (maior economia) é deslocada para o fundo da coluna, mas a partir da curva de dois pratos extras em diante, a melhor posição tende a coincidir com a curva de cinquenta pratos. O mesmo é observado na região de retificação, em que o ponto de máxima economia da curva de um prato extra é deslocado para o topo da coluna, mas os pontos de máximo das demais curvas também convergem em direção ao ponto de máximo da curva com maior número de pratos extras. A diferença entre o Perfil Rigoroso de *Déficit* de Entalpia obtido com um prato extra dos demais perfis é que promove essa divergência entre os pontos de máxima economia de exergia.

O Perfil de Máxima Economia de Exergia, aquele obtido pela GCCC, ajustou-se com o Perfil de Economia obtido com cinquenta pratos extras na região de retificação. Na região de esgotamento, apesar do distanciamento entre essas curvas, o Perfil de Máxima Economia de Exergia possui seu ponto de máxima economia próximo ao ponto máximo da curva de cinquenta pratos extras, o que demonstra novamente que a GCCC (ou a GCCC Combinada para misturas multicomponentes) é útil não só para estimar a carga máxima que pode ser

alocada em um trocador intermediário, mas também direcionar quais regiões proporcionam maior economia de exergia.

Em separações multicomponentes, a depender da diferença de temperatura e de composição entre a corrente e o prato de alimentação, o consumo de exergia pode ser grande no prato de alimentação. O contato entre alimentação e correntes internas da coluna provoca grandes forças motrizes nesse estágio. Analisando o Perfil de Perdas de Exergia, Figura 7.10, pode-se observar que o maior consumo de exergia da coluna encontra-se no estágio de alimentação, sendo que para esse caso de separação a corrente de alimentação encontra-se a uma temperatura de 374,52 K e o prato à 376,35 K, totalizando uma diferença de 1,83°C. Já as perdas nos estágio próximos ao refeededor principal podem ser justificadas pela diferença de concentração entre as correntes de líquido e vapor nessa região.

O uso de um trocador intermediário reduz o consumo da utilidade principal, mas para se obter a melhor eficiência termodinâmica da coluna deve ser alocado no estágio em que se é estimado a maior economia de exergia pelo Perfil de Máxima Economia de Exergia, como foi demonstrado nos dois casos binários. Logo, o expressivo consumo de exergia na alimentação e perto do refeededor principal não justifica a alocação da carga intermediária nesses estágios, caso deseja-se a maior economia de exergia.

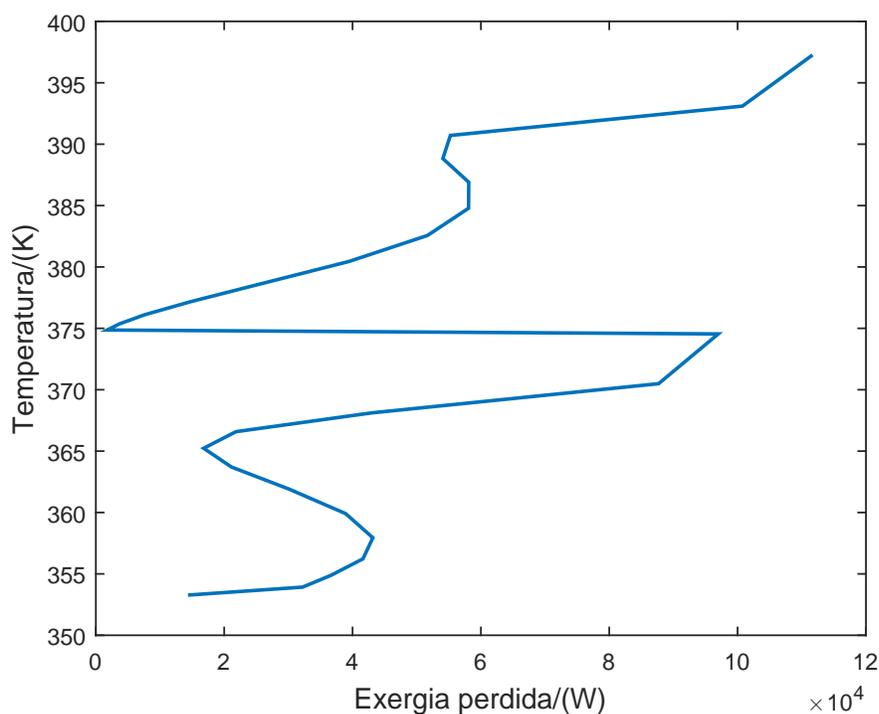


Figura 7.10 – Perfil de Perdas de Exergia para a separação equimolar de Benzeno, Tolueno e o-Xileno - Líquido saturado.

7.2.2.2 Caso 2: Cinco componentes - Propano, i-Butano, n-Butano, i-Pentano e n-Pentano

O procedimento para obtenção do Perfil de Economia de Exergia também foi realizado para a separação de cinco componentes. Pode-se perceber pela Figura 7.11, que o Perfil obtido pela GCCC Combinada e pelo Perfil de *Déficit* Máximo de Entalpia obtido com trinta pratos também apresentaram comportamentos semelhantes, reforçando novamente a proposta da GCCC Combinada.

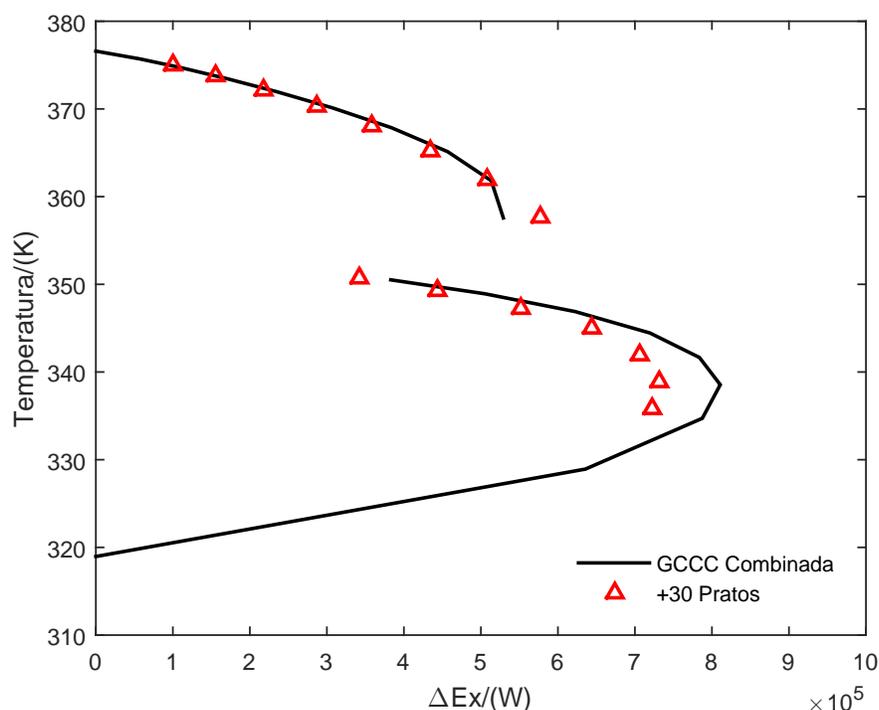


Figura 7.11 – Perfil de Economia de Exergia para a separação de Propano, i-Butano, n-Butano, i-Pentano e n-Pentano.

A análise dos Perfis de Economia de Exergia da separação binária e da mistura de BTX pode levar a crer que sempre haverá um ponto de máxima economia de exergia na seção de retificação e de esgotamento. Entretanto ao efetuar o cálculo desse Perfil para a separação de cinco componentes, é possível observar que a economia de exergia na seção de esgotamento é maior próxima à alimentação e o perfil não apresenta um formato “parabólico” nessa seção.

O Perfil de *Déficit* de Entalpia para a separação em questão, visto no Capítulo 5, apresenta um platô próximo ao prato de alimentação. Esse platô, que para esse caso encontra-se acima da alimentação, deve-se à condição da alimentação de líquido saturado. Esse comportamento no estágio de alimentação indica que é necessário aumentar o conteúdo energético da alimentação. É notável que é possível se obter maior economia em exergia alocando-se um condensador lateral, mas supõe-se que no processo existe apenas uma utilidade quente

disponível para integração energética. Se as maiores economias em exergia na seção de esgotamento encontram-se próximas ao prato de alimentação, será que o uso de um refeedor lateral nessa região é a melhor escolha?

É importante lembrar que antes mesmo de se propor uma otimização pelo uso de utilidades intermediárias em trocadores laterais, deve-se buscar alterações de menor complexidade no *design* da coluna e que proporcionem resultados mais efetivos. Para esse caso, por exemplo, pelo fato dos maiores valores de economia de exergia encontrarem-se na alimentação, uma forma mais simples de se efetuar a integração energética seria utilizar a utilidade intermediária disponível para aquecer a corrente de alimentação.

Visto que não são necessários muitos pratos extras para que seja possível alocar uma carga lateral significativa, considerou-se uma coluna com um refeedor lateral alocado no estágio de alimentação e três pratos a mais na seção de esgotamento da coluna. Para que seja feita a análise comparativa, também utilizou-se uma coluna com aquecimento da alimentação. As representações das duas colunas utilizadas para essa análise encontram-se na Figura 7.12.

Da mesma forma que é necessária a adição de pratos entre o refeedor lateral e o refeedor principal para compensar a redução das vazões nessa seção, um aquecimento da corrente de alimentação ocasiona o mesmo efeito de redução de vazões na seção de esgotamento. Então, para que se possa manter as mesmas condições de separação, razão de refluxo e carga do condensador da coluna base da Tabela 5.2, também é necessário o aumento da seção de esgotamento pela adição de pratos extras.

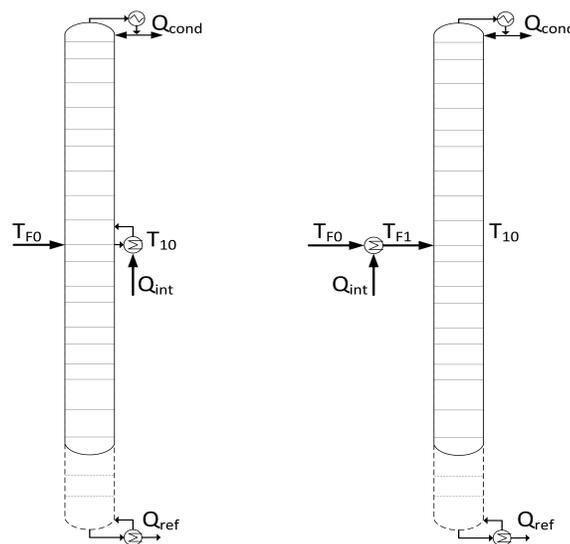


Figura 7.12 – Representação da análise comparativa entre trocador lateral no prato de alimentação e aquecimento da alimentação.

Os valores da temperatura da alimentação da coluna com refervedor lateral (T_{F0}), que também é equivalente a temperatura da entrada do trocador da coluna com aquecimento da alimentação; a temperatura após o aquecimento da alimentação (T_{F1}); a condição térmica da corrente de alimentação (q); a temperatura do prato onde a alimentação é realizada (T_{10}); a diferença de temperatura entre o prato e a corrente da alimentação (ΔT), que para coluna com refervedor lateral é estimada por $T_{10} - T_{F0}$ e para coluna com aquecimento da alimentação por $T_{10} - T_{F1}$; a carga intermediária alocada (Q_{int}); e a economia de exergia (ΔEx) para os dois casos encontram-se na Tabela 7.3. As economias de exergia foram calculadas pela Equação 7.2. Para a coluna com o refervedor lateral foi utilizada a temperatura T_{F0} e para a coluna com o aquecimento na alimentação a temperatura T_{F1} .

Como pode ser visto nos resultados apresentados, quantitativamente é possível alocar uma carga intermediária semelhante nos dois casos, mas levando-se em consideração as economias em exergia, o uso do aquecimento da alimentação, além de ser uma opção mais simples de ser implementada, é uma opção, portanto, mais vantajosa em relação ao uso da carga lateral.

Com o aquecimento da corrente de alimentação é possível reduzir a diferença de temperatura entre a corrente e o prato de alimentação e conseqüentemente reduzir as forças motrizes no estágio de alimentação. A redução das forças motrizes nesse estágio é capaz de reduzir o consumo de exergia na alimentação e também melhorar a eficiência da seção de esgotamento, como visto na comparação dos Perfis de Perdas de Exergia da coluna base e da coluna com o aquecimento da alimentação na Figura 7.13. A alocação do trocador lateral no prato de alimentação não reduz tão significativamente o consumo de exergia nesse estágio quanto o caso com o aquecimento da alimentação, uma vez que para esta configuração há uma maior diferença de temperatura entre a corrente e o estágio de alimentação.

Tabela 7.3 – Comparativo entre o aquecimento da corrente de alimentação e o refervedor lateral posicionado na alimentação para a separação de Propano, i-butano, n-Butano, i-Pentano, n-Pentano.

	T_{F0}	T_{F1}	q	T_{10}	ΔT	Q_{int}	ΔEx
	K	K	-	K	K	MW	MW
Refervedor lateral	336,28	-	0,0	351,81	15,53	7,60	0,42
Aquecimento da alimentação	336,28	344,42	0,37	353,82	9,40	7,61	0,56

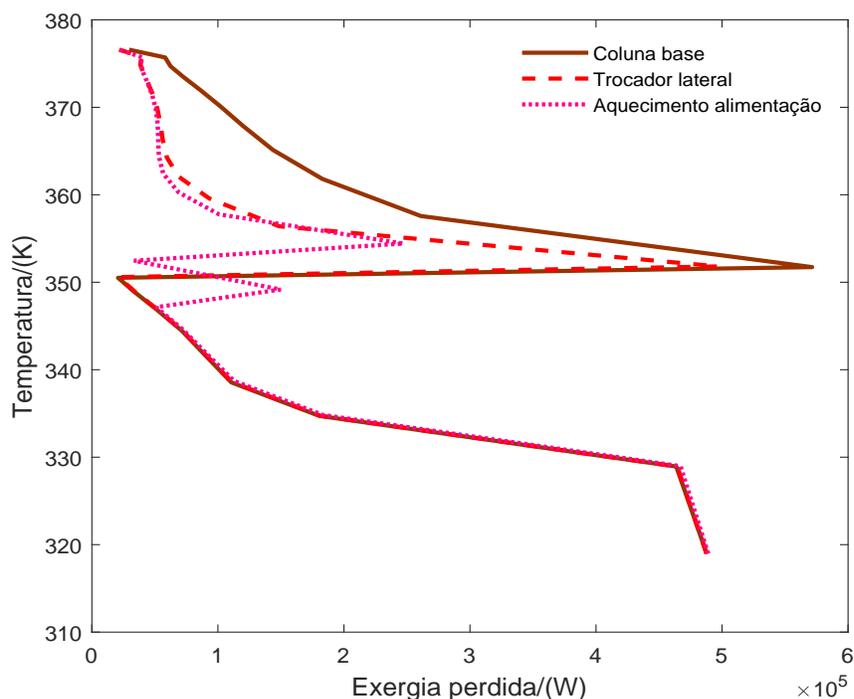


Figura 7.13 – Comparação dos Perfis de Perdas de Exergia para a separação de Propano, i-Butano, n-Butano, i-Pentano e n-Pentano.

7.2.2.3 Caso 3: Oito componentes - n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano

O Perfil de Ganho de Exergia da separação da mistura de oito componentes calculado pela GCCC Combinada aproximou-se do perfil obtido por meio das simulações rigorosas, como pode ser visto na Figura 7.14. Essa aproximação demonstra novamente que a metodologia proposta, além de ser uma boa aproximação na estimativa das cargas laterais, também pode ser útil para na estimativa de onde se pode obter maiores economias em exergia. Para essa separação, o Perfil de Ganho de Exergia não possui formato “parabólico” nas seções de retificação e esgotamento, o que significa que com o uso de utilidades laterais, quente ou fria, as maiores economias em exergia serão obtidas próximas ao prato de alimentação.

Tendo em vista que a economia em exergia para um refervedor lateral é superior a de um condensador lateral, uma análise semelhante a que foi realizada para o sistema de cinco componentes também foi replicada para esse caso. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.4.

Ao contrário da separação de cinco componentes, para o caso da separação de oito componentes é possível alocar uma maior carga intermediária quando se opta por um refer-

vedor lateral. Como o balanço de energia é o mesmo nos dois casos em comparação, pode-se afirmar que o trocador lateral provoca maior redução da utilidade principal do que o uso de aquecimento na alimentação. Para essa configuração também é possível obter a maior economia em exergia. Tanto a análise quantitativa quanto a qualitativa, portanto, demonstram que o uso de uma carga lateral é mais promissora do que a modificação da condição de alimentação nesse caso de separação.

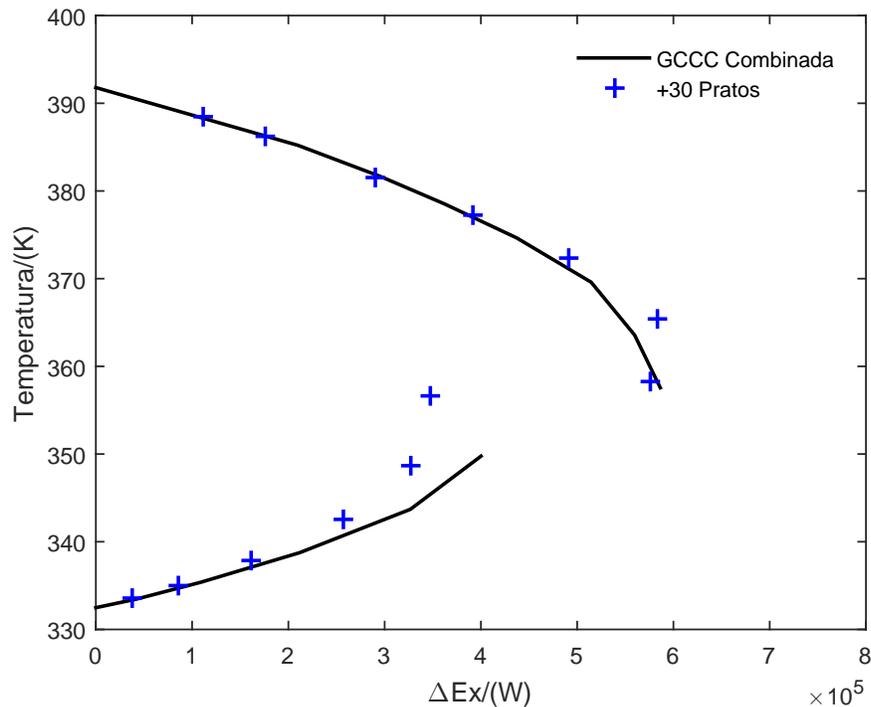


Figura 7.14 – Perfil de Economia de Exergia para a separação de n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano.

Tabela 7.4 – Comparativo entre o aquecimento da corrente de alimentação e o refeedor lateral posicionado na alimentação para a separação de n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano

	T_{F0}	T_{F1}	q	T_{10}	ΔT	Q_{int}	ΔEx
	K	K	-	K	K	MW	MW
Refeedor lateral	356,15	-	0,19	358,74	2,59	6,70	0,47
Aquecimento da alimentação	356,15	364,80	0,52	357,38	-7,42	5,78	0,33

Os Perfis de Perdas de Exergia para os dois casos e para coluna base podem ser vistos na Figura 7.15. Observa-se que com o aquecimento da alimentação é possível obter um menor consumo de exergia no prato de alimentação do que nos demais casos. O uso do trocador lateral promove um consumo de exergia no prato de alimentação maior que na coluna com aquecimento da alimentação e menor que na coluna base. Mesmo que a redução do consumo de exergia no estágio de alimentação da configuração com o trocador lateral não seja a menor entre as três, essa configuração é capaz de melhorar a eficiência termodinâmica de toda a seção de esgotamento, justificando, assim, a maior economia estimada na Tabela 7.4.

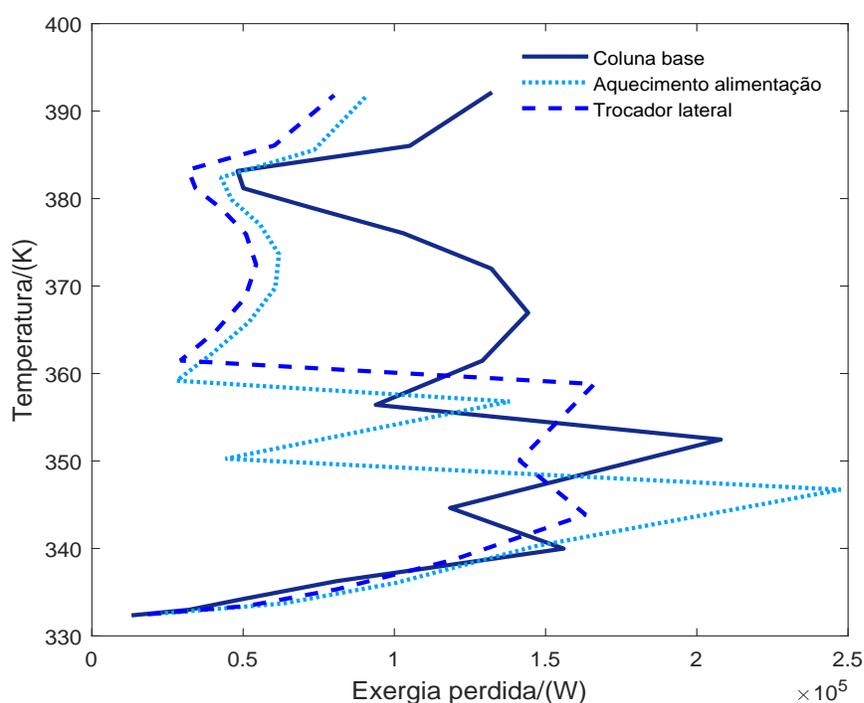


Figura 7.15 – Comparação dos Perfis de Perda de Exergia para a separação de n-Butano, i-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano e n-Decano.

A diferença entre o consumo total de exergia de uma coluna base e de uma coluna com trocador lateral, cujas especificações de separação e consumo total de utilidades são equivalentes, representa a economia de exergia estimada pelo Perfil de Economia de Exergia na temperatura do estágio da coluna base onde o trocador lateral foi alocado. A análise comparativa entre os Perfis de Economia de Exergia e os Perfis de Perdas de Exergia demonstra que, embora os perfis apresentem alguma semelhança em seus formatos nos casos binários, não existe uma correlação forte entre os perfis obtidos nos casos multicomponentes. O Perfil de Máxima Economia demonstrou ser a proposta mais adequada no direcionamento da melhor posição das cargas laterais, na qual é possível obter maior economia de exergia. As

regiões termodinamicamente ineficientes demonstradas pelo Perfil de Perdas de Exergia não são necessariamente onde se obterá a maior economia de exergia pelo uso da carga lateral.

É importante lembrar que a análise exérgica realizada neste trabalho é restrita apenas à coluna de destilação. Para uma implementação de qualquer solução de otimização, deve ser feita uma análise de todo o processo mapeando as correntes disponíveis para serem integradas e uma análise econômica. Mas tratando-se apenas da melhoria da eficiência energética de colunas de destilação, os resultados obtidos neste trabalho permitiram o desenvolvimento de uma metodologia para a otimização termodinâmica por meio de cargas térmicas laterais, a qual será apresentada a seguir.

7.3 Procedimento para otimização termodinâmica de colunas com trocadores laterais

A seguinte metodologia, apresentada na Figura 7.16, é aplicável quando se possui disponibilidade de utilidades intermediárias para a integração energética da coluna ao processo. Essa disponibilidade permite ao engenheiro levar a coluna a uma maior eficiência, tratando-se da redução do uso da utilidade principal e de uma maior economia de exergia, após a definição de quantos pratos serão acrescentados à coluna para evitar as penalidades na separação e no balanço global de energia.

Os passos 3 e 4 da metodologia são baseados nos principais avanços obtidos com este trabalho. No passo 3, a proposta de uma GCCC Combinada obtida pelo critério de escolha dos componentes-chave reduz possíveis incoerências na estimativa da carga térmica máxima lateral em casos multicomponentes, caso seja utilizada uma mistura pseudobinária não adequada no cálculo da GCCC de Dhole e Linnhoff (1993). A GCCC e a GCCC Combinada representam a operação sob a condição mínima termodinâmica, ou seja, a condição de operação de maior eficiência da coluna. Nessa condição de operação obtém-se também a máxima economia de exergia e com os dados da GCCC ou GCCC Combinada é possível obter o Perfil de Máxima Economia de Exergia calculado no passo 4 da metodologia.

O Perfil de Máxima Economia de Exergia, outro avanço obtido com esta pesquisa, é uma ferramenta simples de ser obtida, mas assume um papel fundamental na otimização de colunas, pois é capaz direcionar os estágios em que é possível obter a maior economia em exergia. Conhecendo esses estágios de máxima economia, é possível reduzir os esforços nas simulações de colunas com trocadores laterais, concentrando-as em torno desses estágios. Outra simplificação que pode ser feita na quantidade de simulações é o uso de poucos pratos extras entre o trocador principal e o lateral, já que foi demonstrado nos Capítulos 4 e 5 que

não são necessários muitos pratos extras para se alocar uma carga lateral próxima a carga máxima obtida na operação reversível.

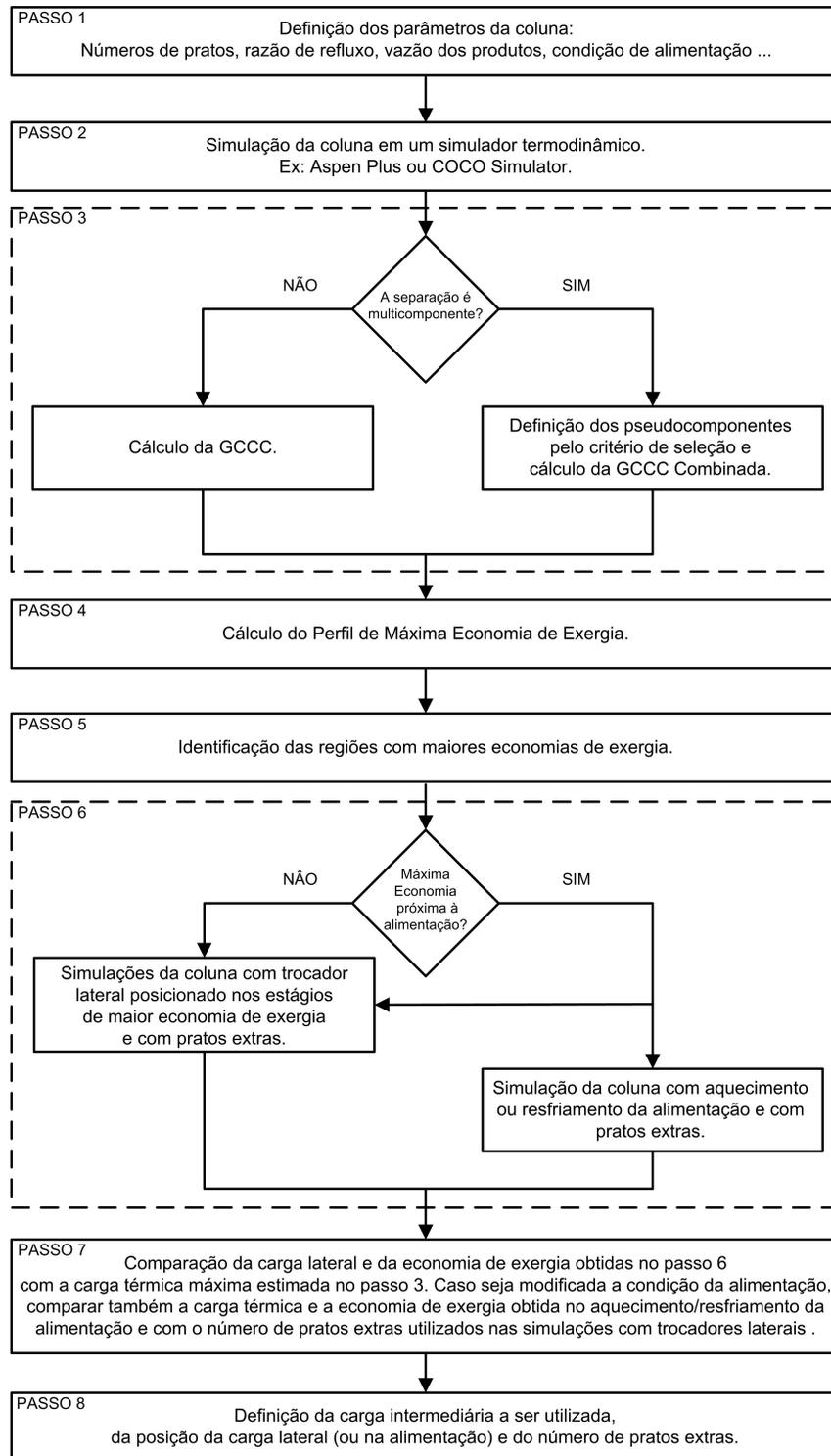


Figura 7.16 – Metodologia para otimização termodinâmica de colunas de destilação com trocadores laterais.

7.4 Conclusão

Do ponto de vista da análise exérgica, o Perfil de Economia de Exergia obtido para cada número de pratos extras também permite avaliar que não são necessários muitos pratos para se obter uma economia de exergia próxima à economia máxima. Os pontos com maiores valores de economia em exergia de cada um dos perfis convergem para um mesmo ponto, esse fato possibilita, para o caso binário, estimar a posição de maior economia de exergia pelo Perfil de Máxima Economia de Exergia calculado pela GCCC. Já para sistemas multicomponentes, as regiões com maiores economias podem ser estimadas pela GCCC Combinada proposta neste trabalho.

Por meio da análise dos casos de cinco e oito componentes, pode-se concluir que nem sempre o Perfil de Economia de Exergia apresentará um comportamento “parabólico”, mas uma maior economia de exergia próxima à alimentação. Para esse tipo de ocorrência, deve-se levar em consideração uma possível alteração da condição de alimentação no lugar do uso de uma carga lateral. Para os dois casos em questão, a análise da economia de exergia demonstrou-se fundamental na orientação de qual a melhor estratégia a ser adotada.

Uma correlação entre os Perfis de Máxima Economia de Exergia e o Perfis de Perdas de Exergia, apesar de certa semelhança entre os perfis nos casos binários, foi descartada pelas análises realizadas nos casos multicomponentes, uma vez que o comportamento de ambos perfis demonstrou ser muito distinto. Também na comparação entre os perfis, pode-se concluir que a alocação da carga lateral é mais vantajosa no prato de máxima economia ao invés do prato de maior consumo de exergia.

Parte IV

Considerações finais

8 Conclusão

Este trabalho de pesquisa é o resultado do estudo de cargas laterais em colunas de destilação visando a otimização termodinâmica, o que envolve aspectos quantitativos e qualitativos ao longo de seu conteúdo. Em uma operação real, a alocação de uma carga lateral pode provocar penalidades na separação e no consumo total de utilidades. De forma a evitar penalidades na separação são necessários que estágios adicionais sejam alocados entre o trocador principal e o lateral de forma a manter as forças motrizes necessárias para a separação.

Dentro os métodos termodinâmicos de otimização existentes, a GCCC possui limitações no que diz respeito à estimativa de cargas térmicas laterais. A problemática que envolve a GCCC é que ela é calculada considerando a operação sob a condição mínima termodinâmica, entretanto ela é aplicada à uma coluna real. Dessa maneira, a GCCC corresponde às cargas térmicas dos infinitos trocadores de calor laterais de uma coluna reversível. Mas a GCCC não é capaz de estimar para colunas reais como o número de estágio adicionais se correlaciona com a carga lateral alocada. Sendo assim, foram propostos a construção de perfis que quantificam a carga térmica em função da temperatura de acordo com o número de estágios extras. Esses perfis, chamados de Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia ou somente Perfis Rigorosos, são obtidos por meio de simulações rigorosas de colunas de destilação. Com o estudo dos Perfis Rigorosos obtidos para a separação de uma mistura binária de Benzeno e Tolueno, pode-se concluir que indiferente da condição térmica da alimentação, à medida que o número de pratos adicionais aumenta, a carga lateral que pode ser alocada em um dado prato tende a ser equivalente à GCCC. Apesar da análise dos Perfis Rigorosos demonstrar que não é necessária a adição de muitos estágios extras para permitir alocar uma carga significativamente próxima à carga lateral referente à operação reversível, ainda torna-se necessário o uso de simulações rigorosas para estimar as cargas laterais.

Em separações de multicomponentes, para o cálculo da GCCC se considera uma mistura pseudobinária que a depender da escolha dos componentes-chave pode gerar inconsistências na estimativa das cargas laterais na condição mínima termodinâmica, como foi demonstrado para a separação de BTX. Tendo em vista que erros podem ser obtidos em casos multicomponentes, foi proposto um critério de escolha de componentes-chave e uma GCCC Combinada como aproximação ao perfil reversível. Visto que em casos binários à medida que o número de estágios extras aumenta, o Perfil Rigoroso se aproxima da GCCC, utilizou-se desse argumento para validar com os Perfis Rigorosos de *Déficit* Máximo de En-

talpia as GCCC's Combinadas obtidas pela metodologia proposta neste trabalho nos três casos de separações multicomponentes de hidrocarbonetos.

Os Perfis Rigorosos de *Déficit* de Entalpia obtidos pelos resultados das simulações representam quantitativamente o quanto é possível economizar em utilidade principal. Tais perfis, contudo, não são capazes de estimar qual o melhor lugar para posicionar tais cargas, tampouco o quão bem é aproveitado a energia na coluna de destilação. Com isso foi proposto o cálculo de um Perfil de Economia de Exergia baseado nos resultados obtidos nas simulações rigorosas e na GCCC, no caso de separações binária, e na GCCC Combinada, no caso de separações multicomponentes. Pela análise dos perfis obtidos para cada caso, observou-se uma convergência entre os pontos de máxima economia dos perfis obtidos para diferentes quantias de pratos extras e o ponto de máxima economia do Perfil de Economia Máxima de Exergia, o qual é calculado pela GCCC ou pela GCCC Combinada. Essa convergência permite utilizar, portanto, o Perfil de Economia Máxima de Exergia para estimar as regiões da coluna onde é possível obter as maiores economias de exergia.

Pela comparação entre os Perfis de Máxima Economia de Exergia e os Perfis de Perdas de Exergia foi possível concluir que a alocação da carga lateral no ponto de máxima economia de exergia não só é capaz promover a máxima redução de exergia da utilidade principal, mas também proporcionar a melhor eficiência na seção da coluna em que o trocador está alocado. Dessa maneira, o número de simulações rigorosas de colunas com pratos extras pode ser simplificado concentrando-as em torno desses estágios.

Os casos das misturas com cinco e oito componentes demonstraram que os maiores ganhos de exergia podem concentrar-se em torno do prato de alimentação. Sendo assim, uma análise exérgica comparando a alteração da condição de alimentação com o uso de trocador lateral na alimentação foi necessária para definir qual das configurações é mais vantajosa termodinamicamente.

Por fim, com base na análise dos perfis propostos nesta pesquisa, foi possível propor um procedimento simplificado para a otimização termodinâmica de colunas de destilação com cargas térmicas laterais.

9 Perspectivas futuras

Dados os resultados, há uma série de trabalhos futuros possíveis a serem realizados e alguns deles estão listados a seguir:

- Propor uma correlação entre as cargas laterais e o número de pratos extras;
- Propor um método gráfico de forma a simplificar a análise de carga lateral em função do número de pratos extras;
- Investigar a independência da posição de maior economia de exergia em relação à condição de alimentação em casos de separação binária e multicomponente.
- Análise econômica do uso de trocadores laterais levando em consideração o aumento dos custos com equipamentos e economia pelo uso de trocadores laterais;

Referências

- BANDYOPADHYAY, S. Effect of feed on optimal thermodynamic performance of a distillation column. *Chemical Engineering Journal*, v. 88, p. 175–186, 2002.
- BANDYOPADHYAY, S. Thermal Integration of a Distillation Column Through Side-Exchangers. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 85, p. 155–166, 2007.
- BANDYOPADHYAY, S.; MALIK, R. K.; SHENOY, U. V. Temperature-enthalpy curve for energy targeting of distillation columns. *Computers and Chemical Engineering*, v. 22, p. 1733–1744, 1998.
- BANDYOPADHYAY, S.; MALIK, R. K.; SHENOY, U. V. Invariant rectifying-stripping curves for targeting minimum energy and feed location in distillation. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, p. 1109–1124, 1999.
- BANDYOPADHYAY, S.; MISHRA, M.; SHENOY, U. V. Energy-based targets for multiple-feed distillation columns. *AIChE Journal*, v. 50, p. 147–152, 2004.
- CHEN, T.; ZHANG, B.; CHEN, Q. Heat integration of fractionating systems in para-xylene plants based on column optimization. *Energy*, v. 72, p. 311–321, 2014.
- DEMIREL, Y. Retrofit of Distillation Columns Using Thermodynamic Analysis. *Separation Science and Technology*, v. 41, p. 791–817, 2006.
- DHOLE, V. R.; LINNHOFF, B. Distillation column targets. *Computers and Chemical Engineering*, v. 17, n. 5/6, p. 549–560, 1993.
- FANG, J.; CHENG, X.; LI, Z.; LI, H.; LI, C. A review of internally heat integrated distillation column. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 27, n. 6, p. 1272–1281, 2019.
- FENSKE, M. R. Fraction of straight-run Pennsylvania gasoline. *Industrial and engineering chemistry*, v. 24, p. 482–485, 1932.
- FONYO, Z. Thermodynamic analysis of rectification. I. Reversible model of rectification. *International Chemical Engineering*, v. 14, p. 203–210, 1974.
- FONYO, Z. Thermodynamic analysis of rectification. II. Finite cascade models. *International Chemical Engineering*, v. 14, p. 203–210, 1974.
- GILLILAND, E. R. Multicomponent rectification - Estimation of the number of theoretical plates as a function of the reflux ratio. *Industrial and engineering chemistry*, v. 32, p. 1220–1223, 1940.
- GOOTY, R. T.; AGRAWAL, R.; TAWARMALANI, M. An minlp formulation for the optimization of multicomponent distillation configurations. *Computers Chemical Engineering*, v. 125, p. 13–30, 2019.

- GROSSMANN, I. E.; AGUIRRE, P. I.; BARTTFELD, M. Optimal synthesis of complex distillation columns using rigorous models. *Computers Chemical Engineering*, v. 29, n. 6, p. 1203–1215, 2005.
- HOJJATI, M. R.; GHAREGHANI, H. N. Conceptual design of distillation columns sequence for separation of pentane and hexane from c5+ stream of lpg unit. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Taylor Francis, v. 42, n. 3, p. 267–280, 2020.
- HOLLAND, C. D. *Fundamentals of Multicomponent Distillation*. New York: McGraw-Hil, 1981. (1ª Ed.).
- JIANG, Z.; MATHEW, T. J.; ZHANG, H.; HUFF, J.; NALLASIVAM, U.; TAWARMALANI, M.; AGRAWAL, R. Global optimization of multicomponent distillation configurations: Global minimization of total cost for multicomponent mixture separations. *Computers Chemical Engineering*, v. 126, p. 249–262, 2019.
- KAIBEL, G.; BLASS, E.; KOEHLER, J. Gestaltung destillativer Trennungen unter Einbeziehung thermodynamischer Gesichtspunkte. *Chemie-Ingenieur-Technik*, v. 61, p. 16–25, 1989.
- KAIBEL, G.; MILLER, C.; HOLTSMANN, T.; SCHOENMAKERS, H. Reaktivdestillation. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 77, n. 2, p. 1749–1758, 2005.
- KING, C. J. *Separation Processes*. New York: McGraw-Hil, 1980. (1ª Ed.).
- KISS, A. A.; OLUJIĆ, Z. A review on process intensification in internally heat-integrated distillation columns. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 86, p. 125–144, 2014.
- KISTER, H. Z. *Distillation-Design*. New York: McGraw-Hil, 1992. (1ª Ed.).
- LINNHOF, B.; DUNFORD, H.; SMITH, R. Heat integration of distillation columns into overall processes. *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 8, p. 1175–1188, 1983.
- LINNHOF, B.; MASON, D.; WARDLE, I. Understanding Heat-Exchanger Networks. *Comput Chem Eng* 3, v. 3, p. 295–302, 1979.
- NAKAIWA, M.; HUANG, K.; ENDO, A.; OHMORI, T.; AKIYA, T.; TAKAMATSU, T. Internally heat-integrated distillation columns: A review. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 81, n. 1, p. 162–177, 2003.
- NGUYEN, N.; DEMIREL, Y. Retrofit of distillation columns in biodiesel production plants. *Energy*, v. 35, p. 1625–1632, 2010.
- PINTO, F. S.; ZEMP, R.; JOBSON, M.; SMITH, R. Thermodynamic optimisation of distillation columns. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 13, p. 2920–2934, 2011.
- RÄNGER, L. M.; KURNATOWSK, M.; BORTZ, M.; GRÜTZNER, T. Multi-objective optimization of dividing wall columns and visualization of the high-dimensional results. *Computers Chemical Engineering*, v. 142, p. 107059, 2020.

- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. *Separation process principles : chemical and biochemical operations*. Hoboken: NJ, Wiley, 2011. 821 p. (3^a Ed.).
- SUN, J.; WANG, F.; MA, T.; GAO, H.; WU, P.; LIU, L. Energy and exergy analysis of a five-column methanol distillation scheme. *Energy*, v. 45, p. 696–703, 2012.
- SUPHANIT, B. B.; BISCHERT, A.; NARATARUKSA, P. Exergy loss analysis of heat transfer across the wall of the dividing-wall distillation column. *Energy*, v. 32, p. 2121–2134, 2007.
- TOWLER, G.; SINOTT, R. *Chemical Engineering Design Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Kidlington, Oxford, U.K.: Waltham, Mass.: Butterworth-Heinemann, 2013. (2^a Ed.).
- TOWNSEND, D.; LINNHOFF, B. Heat and Power Networks in Process Design. 1. *Criteria for Placement of Heat Engines and Heat-Pumps in Process Networks*. *AIChE*, v. 29, p. 742–748, 1983.
- UNDERWOOD, A. J. V. Fractional distillation of multicomponent mixtures - Number of transfer units. *Industrial and engineering chemistry*, v. 41, p. 2844–2847, 1949.
- WEI, Z.; WU, S.; ZHANG, B.; CHEN, Q.; HUI, C. A Modified Approach for Generating Column Grand Composite Curves. *Chemical Engineering and Technology*, v. 35, p. 1817–1824, 2012.
- YEOH, K. P.; HUI, C. W. Rigorous nlp distillation models for simultaneous optimization to reduce utility and capital costs. *Cleaner Engineering and Technology*, p. 100066, 2021.
- ZEMP, R. J.; FARIA, S. H. B.; MAIA, M. L. O. Driving force distribution and exergy loss in the thermodynamic analysis of distillation columns. *Computers and Chemical Engineering*, v. 21, p. S523–S528, 1997.
- ZHANG, Y.; HE, N.; MASUKU, C. M.; BIEGLER, L. T. A multi-objective reactive distillation optimization model for fischer–tropsch synthesis. *Computers Chemical Engineering*, v. 135, p. 106754, 2020.