

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ANÁLISE EXERGÉTICA E TERMOECONÔMICA DA DESTILAÇÃO COMBINADA
DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO

Daniel Fernandes Bacellar

São Paulo

2010

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Mecânica

PME 2600 – Projeto Integrado III

ANÁLISE EXERGÉTICA E TERMOECONÔMICA DA DESTILAÇÃO COMBINADA
DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO

Trabalho de formatura apresentado à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de graduação em Engenharia Mecânica

Daniel Fernandes Bacellar
Orientador: Dr. Silvio de Oliveira Junior

Área de concentração:
Engenharia Mecânica

São Paulo
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Bacellar, Daniel Fernandes

Análise exergética e termoeconômica da destilação combinada de uma refinaria de petróleo / D.F. Bacellar. – São Paulo, 2010.

75 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Petróleo 2. Destilação 3. Refinarias I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II. t.

Dedico este trabalho ao meu avô Adhemar

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Silvio de Oliveira Junior e ao meu co-orientador Luiz Felipe Pellegrini pela oportunidade que me deram de participar deste projeto, e pelos conhecimentos que agreguei nestes últimos dois anos e meio.

Agradeço aos meus colegas de sala no LETE, Carlos Mady, Juan Carlos Burbano e Julio Mendes, por todas as discussões e aprendizados sobre análise exergética.

Agradeço ao Maurício Sugiyama, engenheiro químico da Petrobrás que acompanhou de perto o trabalho e ajudou muito com o levantamento de dados e com as simulações.

Agradeço à FDTE por financiar uma bolsa de iniciação tecnológica, que me levou a realizar este trabalho de conclusão de curso.

Agradeço à Escola Politécnica pela formação que me deu nestes cinco anos de graduação.

RESUMO

O presente trabalho visa apresentar o estudo de uma planta de destilação combinada do petróleo, cuja metodologia de avaliação é a exergia. A exergia é uma ferramenta de cálculo de qualidade termodinâmica, econômica e ambiental, de processos de conversão de energia. O diferencial da análise exergética, em relação às formas tradicionais de análise energética, é a consideração do grau de entropia, mais precisamente as irreversibilidades associadas à mesma. As irreversibilidades limitam qual a disponibilidade (exergia) real de transformação de energia, uma vez que para dois sistemas que possuem mesma energia interna, mas diferentes graus de entropia, os potenciais de transformação são diferentes. A termoeconomia visa avaliar os custos de produção dos destilados a partir da ponderação em base exergética e não na forma convencional que é em base mássica. Desta forma o valor monetário associado a um produto representará, diretamente, a qualidade termodinâmica do mesmo. A análise exergética da destilação é particularmente complicada já que existem processos de transformação física e química simultaneamente; o que dificulta a identificação da contribuição dos fluxos de exergia para uma e outra. A fim de se obter resultados mais detalhados e precisos serão apresentadas duas formas, redundantes, de análise exergética: balanço de exergia e balanço de entropia. Os resultados aqui apresentados referem-se a levantamentos de dados de simulação computacional.

Palavras-chave: Destilação, entropia, exergia e termoeconomia.

ABSTRACT

The present work intends to show a study of a petroleum combined distillation plant, by using the exergy as the evaluation methodology. The exergy is a calculation tool of the quality of a system, or process of energy conversion, in basis of thermodynamics, economics and environmental impact. The differential of the exergy analysis, compared to the traditional forms of energy analysis, is that it considers the entropy degree, more precisely the irreversibilities associated to it. These irreversibilities establish the limit of availability (exergy) of the energy potential transformation. For two different systems containing the same internal energy, but with different entropy degrees, the potential of energy transformation are different to one and another. The thermoeconomics evaluates the production costs of the distilled products pondering by exergy basis, and not by the conventional way, which is in mass basis. By this mean the monetary value of a product will represent, directly, the thermodynamic quality of it. The exergy analysis of the distillation is particularly complicated due to the, simultaneously, physical and chemical transformations existent in it. This makes it hard to identify the contribution of the exergy flows to one and another. In order to obtain more accurate results it will be presented two redundant ways of exergy analysis: exergy balance and entropy balance. The results presented here refers to collected data from a computational simulation.

Keywords: Distillation, entropy, exergy and thermoeconomics.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	p. 14
2. ANÁLISE EXERGÉTICA	p. 15
2.1. Ambiente de referência e equilíbrio termodinâmico	p. 16
2.2. Exergia de um sistema	p. 16
2.3. Exergia de um sistema	p. 18
2.4. Exergia física	p. 19
2.5. Exergia associada ao calor	p. 19
2.6. Exergia química	p. 21
2.6.1. Exergia química de misturas	p. 22
2.6.2. Exergia química de combustíveis	p. 22
2.7. Exergia total	p. 23
2.8. Balanço de exergia	p. 23
3. ANÁLISE TERMOECONÔMICA	p. 25
3.1. Balanço de custos	p. 25
3.2. Critérios de partição de custos	p. 27
3.2.1. Método da igualdade	p. 27
4. PETRÓLEO	p. 29
4.1. Composição do petróleo	p. 30
4.2. Frações do petróleo e curvas PEV	p. 30
5. DESTILAÇÃO COMBINADA	p. 32
5.1. Introdução	p. 32
5.2. Processo de destilação	p. 33
5.2.1. Pré-flash	p. 35
5.2.2. Destilação atmosférica	p. 36
5.2.3. Destilação a vácuo	p. 37
6. MÉTODOS	p. 38
6.1. Método de cálculo de composições	p. 39
6.1.1. Composição de gases de exaustão e salmoura	p. 39
6.2. Método de cálculo de entalpia	p. 40
6.3. Método de cálculo de entropia	p. 41
6.4. Método de cálculo de exergia	p. 43

6.5. Método de cálculo de irreversibilidades	p. 43
6.6. Trabalho mínimo de separação	p. 45
6.7. Método de cálculo de eficiências	p. 45
6.7.1. Eficiência exergetica	p. 45
6.7.2. Eficiência racional	p. 46
6.8. Método de cálculo de custos	p. 47
 7. RESULTADOS	 p. 48
7.1. Balanço de massa	p. 48
7.2. Balanço de energia	p. 50
7.3. Balanço de entropia	p. 51
7.4. Balanço de exergia	p. 52
7.5. Balanço de exergia: trabalho mínimo de separação	p. 55
7.6. Eficiências	p. 56
7.7. Análise de sensibilidade	p. 56
7.8. Balanço de custos	p. 60
 8. DISCUSSÃO	 p. 61
8.1. Abordagem da análise exergetica	p. 61
8.2. Primeira Lei X Segunda Lei	p. 63
8.3. Abordagem da análise termoeconômica	p. 64
8.4. Estudos futuros	p. 65
 9. CONCLUSÕES	 p. 66
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 p. 67
 ANEXO 1 - BLEND DO PETRÓLEO	 p. 69
 ANEXO 2 - PROPRIEDADES E FLUXOS DA DESTILAÇÃO COMBINADA	 p. 71
 ANEXO 3 - CUSTOS ESPECÍFICOS	 p. 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 7.1 – Balanço de massa	p.48
Tabela 7.2 – Balanço de energia	p.50
Tabela 7.3 – Balanço de entropia e análise exergética	p.51
Tabela 7.4 – Balanço de exergia	p.53
Tabela 7.5 - Balanço de exergia dos fluxos hídricos	p.54
Tabela 7.6 – Balanço de exergia: trabalho mínimo de separação	p.55
Tabela 7.7 – Balanço de massa corrigido	p.57
Tabela 7.8 – Balanço de energia com correção de fluxo mássico	p.57
Tabela 7.9 – Balanço de entropia com correção dos fluxos mássicos	p.58
Tabela 7.10 – Balanço de exergia com correção dos fluxos mássicos	p.58
Tabela 7.11 – Trabalho mínimo de separação: massa corrigida	p.59
Tabela 7.12 – Balanço de custos	p.60
Tabela A1 – Propriedades do blend de petróleos	p.69
Tabela A2.1 – Propriedades das correntes da destilação combinada	p.71
Tabela A2.2 – Fluxos da destilação combinada	p.72
Tabela A2.3 – Composições elementares	p.73
Tabela A2.4 – Outras propriedades	p.74
Tabela A3.1 – Custos dos insumos	p.75
Tabela A3.2 – Custos específicos das correntes	p.75

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Sistema fechado interagindo com o meio	p.17
Figura 2.2 – Diagrama T-s para um processo reversível	p.18
Figura 2.3 – Volume de controle para um processo termodinâmico	p.18
Figura 2.4 – Ciclo motor de Carnot	p.20
Figura 3.1 – Balanço de custos	p.26
Figura 3.2 – Torre de destilação atmosférica do petróleo	p.28
Figura 4.1 – PEV para uma amostra de petróleo. (HYSYS)	p.31
Figura 5.1 – Refinaria	p.32
Figura 5.2 – Refinaria de TOPPING	p.34
Figura 5.3 – Volume de controle das torres de flash e estabilizadora	p.35
Figura 5.4 – Destilação atmosférica	p.36
Figura 5.3 – Pré-flash	p.37
Figura 5.5 – Destilação a vácuo	p.46
Figura 6.1 – Diagrama de cálculo de eficiência exergética	p.48
Figura 7.1 – Relação mássica dos fluxos de entrada e saída	p.49
Figura 7.2 – Balanço de massa	p.50
Figura 7.3 – Balanço de energia	p.52
Figura 7.4 – Balanço de exergia sob a ótica da entropia	p.52
Figura 7.6 – Balanço de exergia	p.54
Figura 7.7 – Balanço de exergia esperado	p.55
Figura 7.8 – Eficiências da destilação combinada	p.56
Figura 7.9 – Custos específicos dos destilados	p.60

Nomenclatura

A, anergia [kJ];
AA, Água Ácida;
AR, Água de Resfriamento;
B, exergia [kJ];
b, exergia específica [kJ/kg];
 β , fator de correção da exergia química [adim];
c, velocidade [m/s];
c, custo específico [R\$/kJ];
c_m, custo específico [R\$/kg];
C, taxa de custo [R\$/tempo];
DL, Diesel Leve;
DP, Diesel Pesado;
E, energia [kJ];
e, energia específica [kJ/kg] ou [kJ/kmol];
g, aceleração gravitacional [m/s²];
GC, Gás Combustível;
GE, Gases de Escape;
GLP, Gás Liquefeito de Petróleo;
GOL, Gasóleo Leve;
GOP, Gasóleo Pesado;
GOR, Gasóleo Recirculante;
GORT, Gasóleo Residual de Topo;
H, entalpia [kJ];
h, entalpia específica [kJ/kg] ou [kJ/kmol];
LGOP, Refluxo inferior de *GOL*;
m, massa [kg];
 $\dot{m}$, fluxo mássico [kg/s];
 η , rendimento [adim];
NL, Nafta Leve;

NP, Nafta Pesada;
p, pressão [kPa];
Q, calor [kJ];
Q, Querosene;
q, calor específico [kJ/kg];
R, constante de gases ideais [kPa.m³/kg.K];
RAT, Resíduo Atmosférico;
RCT, Refluxo Circulante de Topo;
RCI, Refluxo Circulante Intermediário;
RGOL, Refluxo superior de GOL;
RGOP, Refluxo superior de GOP;
RV, Resíduo de Vácuo,
S, entropia [kJ/K];
s, entropia específica [kJ/kg.K] ou [kJ/kmol.K];
T, temperatura [K];
t, tempo [s];
U, energia interna [kJ];
u, energia interna específica [kJ/kg] ou [kJ/kmol];
V, volume [m³];
v, volume específico [m³/kg];
V3, Vapor a 3 bar;
V13, Vapor a 13 bar;
W, trabalho [kJ];
w, trabalho específico [kJ/kg] ou [kJ/kmol];
y, fração molar [adim];
z, massa molar parcial [kg/kmol];
z, altura [m];

1. INTRODUÇÃO

O conceito de exergia, desenvolvido entre o fim do século XIX e início do século XX, é, de forma generalizada, um valor que representa a disponibilidade que um sistema, processo, ou substância, possui em transformar sua energia total em trabalho. Trabalho é a forma de energia mais nobre que existe e, portanto é um método de análise de eficiência de transformação que hierarquiza qualitativamente as diferentes formas de energia existentes permitindo compará-las em mesma base, de forma quantitativa. O poder desta ferramenta consiste em possibilitar a criação de índices de qualidade termodinâmica e impactos ambientais.

Em paralelo à análise exergética desenvolveu-se uma metodologia de análise de processos do ponto de vista econômico: a termoeconomia. A sua estrutura é basicamente toda a teoria de engenharia econômica, contabilidade de custos e matemática financeira, mas com o diferencial que é o método de atribuição de custos. Na análise econômica tradicional de avaliação de plantas e processos o rateio de custos é ponderado em base mássica. Na termoeconomia esta ponderação é feita em base exergética. Esta medida atribui o custo conforme a qualidade termodinâmica e o seu índice de impacto ambiental, o que é muito mais coerente do que o simples rateio em base mássica.

Nos dias de hoje a humanidade está passando por um período de crescimento populacional, consumo energético, escassez de recursos fósseis, e por último, e mais atual tema, que é a alteração climática devido aos impactos ambientais inerentes aos três primeiros. Este trabalho se propõe a avaliar, com a exergia, o processo de destilação do petróleo, o mais importante recurso energético fóssil que existe. A planta utilizada para a análise é a destilação combinada da Refinaria do Planalto Paulista (REPLAN), em Paulínia-SP.

A exergia e termoeconomia possivelmente ajudarão a encontrar soluções para uma nova organização social, política, econômica, energética e ambiental, que o mundo necessita com urgência e atraso de ao menos meio século. A busca pela eficiência de processos já é um começo.

2. ANÁLISE EXERGÉTICA

Ao final do século XIX *GOUY* e *STODOLA* foram os primeiros a formularem o conceito de *Exergia*, e ao longo do século XX vem sido aperfeiçoado. Esta palavra é de origem grega composta por *ex* (“para fora”) e *ergos* (“força, ou trabalho”), o que se refere à disponibilidade de energia. Exergia é definida como a máxima quantidade de energia que um sistema possui para se transformar em energia útil, interagindo unicamente com o meio somente através de processos reversíveis, satisfazendo a primeira lei e submetida à limitação imposta pela segunda lei (OLIVEIRA, 2006).

Este conceito é utilizado como um padrão de qualidade termodinâmica aplicado não só para cálculos de eficiência e desempenho de equipamentos, mas é estendido para volumes de controle mais abrangentes levando em consideração os insumos e rejeitos inerentes aos processos de conversão de energia. Isto decorre fundamentalmente das duas maiores preocupações dos séculos XX e XXI: economia e meio ambiente. E, portanto, existe a necessidade de identificação e quantificação das ineficiências dos processos que são causadas pelo aumento de entropia, o que significa que o balanço de energia não é suficiente, é também preciso realizar o balanço de entropia.

Exergia pode ser entendida como um potencial de transformação de energia que um sistema pode realizar devido à sua condição de não equilíbrio com o ambiente de referência. Em outras palavras, um sistema que está em equilíbrio com o ambiente, então possui exergia nula.

Em comparação com energia, propriamente dita, a exergia, por ser uma medida de potencial, não é conservada como a primeira, ela pode ser destruída e transferida entre sistemas (ARAÚJO, 2008). A energia, sob o ponto de vista da primeira lei, se conserva, no entanto a transformação em energia útil (mais precisamente, trabalho útil) é limitada pelo grau de entropia do sistema conforme seu não equilíbrio com o ambiente. A exergia, portanto, que é o elemento que estabelece, quantitativamente e qualitativamente, esta transformação de energia, é medida em Joules (SI).

2.1. Ambiente de referência e equilíbrio termodinâmico

Ambiente de referência é uma região muito grande que se encontra em um estado de perfeito equilíbrio termodinâmico. Isto significa que não há gradientes de pressão e temperatura, potencial químico, energia cinética e potencial; uma região impossibilitada de realização de trabalho sob qualquer forma de interação que envolva apenas partes do próprio meio. Assim todo e qualquer sistema que esteja fora, mas nas proximidades do meio, e esteja em um estado termodinâmico diferente, terá um potencial energético medido em relação a este ambiente de referência. Este potencial permite que o sistema interaja com o meio de três formas: interação térmica, mecânica e química (KOTAS, 1985).

Quando se diz que um sistema está em equilíbrio com o meio, é preciso definir de que forma é este equilíbrio. Há o equilíbrio restrito que é caracterizado pelo equilíbrio térmico e mecânico apenas, existindo uma barreira física impedindo a troca de matéria com o meio. No equilíbrio não restrito, que além do equilíbrio térmico e mecânico, o químico também é satisfeito. Este equilíbrio é também chamado de “estado morto”.

É necessário, portanto, definir qual é o ambiente de referência para que seja possível realizar qualquer tipo de análise termodinâmica em um sistema ou volume de controle. Existem diversas definições propostas, no entanto neste trabalho será utilizado um ambiente de referência, cujo estado termodinâmico de pressão e temperatura é: $p_o = 101,325 \text{ kPa}$ e $T_o = 298,15 \text{ K}$.

2.2. Exergia de um sistema

Ao analisar um sistema fechado apenas três processos podem ocorrer: realização de trabalho, transferência de calor e variação da energia interna. Para os efeitos de cálculo aqui será considerado que o calor que entre no sistema é positivo e o trabalho útil realizado pelo sistema é positivo.

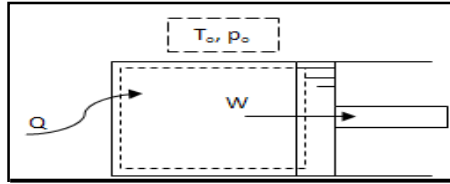


Figura 2.1 – Sistema fechado interagindo com o meio.

Assim, ao considerar um sistema em que sua fronteira está à mesma temperatura do ambiente, e se o processo não for a volume constante então as leis da termodinâmica ficam:

(1)

(2)

Substituindo a segunda lei na primeira chega-se à expressão

(3)

Considerando que o processo em questão é reversível ($dS_{\text{ger}} = 0$), então ao integrar esta expressão do estado “1” de não equilíbrio do sistema até o estado de referência chega-se ao máximo trabalho que pode ser realizado; portanto a exergia (B).

(4)

(5)

Na expressão da exergia vê-se que o potencial de transformação de trabalho que o sistema possui dado pela energia interna U_1 , devido à sua condição de não equilíbrio com o meio, é limitado pelas outras parcelas da equação. Este conjunto de parcelas é denominado *Anergia*.

(6)

Portanto a energia interna de um sistema é a composição de sua exergia e sua anergia.

$$U_1 = B + A \quad (7)$$

Para o caso geral o sistema poderá realizar trabalho, chegando-se até um estado “2” entre, os estados “o” e “1”, e após este estado o sistema chegará ao equilíbrio com o meio apenas através da anergia. Os processos podem ser observados em um diagrama T-s.

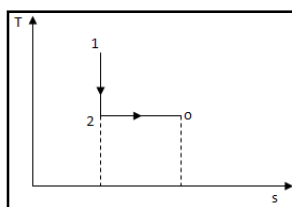


Figura 2.2 – Diagrama T-s para um processo reversível.

No caso em que o sistema se encontra em equilíbrio com o meio, então não existe potencial de transformação em trabalho, assim toda energia interna é anergia, que é dada pela energia interna do meio. Assim chega-se à conclusão trivial de que a energia interna do sistema é igual à energia interna do meio.

2.3. Exergia em um volume de controle

Analisando um processo termodinâmico em que há um fluxo mássico em um volume de controle, verifica-se que a exergia é associada não só à transferência de trabalho e calor, mas, pode ser também, à transferência de massa. Admite-se, então, que a superfície deste volume de controle esteja à temperatura e pressão ambientes (T_0 e p_0).

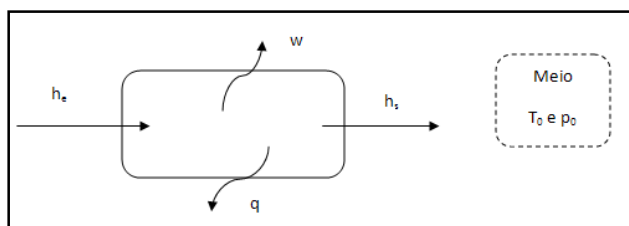


Figura 2.3 – Volume de controle para um processo termodinâmico.

Os balanços de energia e entropia para se chegar ao máximo trabalho que pode ser obtido neste processo são dados pelas equações (8) e (9).

$$q_0 = h_s - h_e + w_{\max} \quad (8)$$

$$s_s - s_e = \frac{q_0}{T_0} + s_{ger} \quad (9)$$

É possível, então, fazer uma combinação linear entre as duas expressões, substituindo o calor, que é responsável pela variação de entropia na segunda lei, na primeira. E, novamente, admitindo processo reversível:

$$w_{\max} = h_e - h_s - T_0(s_e - s_s) \quad (10)$$

Esta expressão representa o potencial máximo de realização de trabalho entre os estados de entrada e saída do volume de controle. Se multiplicar a eq. (10) pelo fluxo mássico, ter-se-á o fluxo de exergia.

$$\dot{B} = \sum \dot{m}_e(h_e - T_0 s_e) - \sum \dot{m}_s(h_s - T_0 s_s) \quad (11)$$

2.4. Exergia física

Cada uma das parcelas do lado direito da eq. (11) representa o que se chama de exergia física dos estados na entrada e na saída do volume de controle.

$$b_{fis} = h - T_0 s \quad (12)$$

A definição de exergia física é: “Exergia física é a máxima quantidade de trabalho obtida quando uma corrente de uma substância é trazida para o equilíbrio restrito com o estado de referência, definido por p_o e T_o , através de processos físicos envolvendo apenas interações térmicas com o meio.” (KOTAS, 1985)

2.5. Exergia associada ao calor

A exergia associada à transferência de calor é função da temperatura da região para qual o calor está sendo transferido ou retirado. Ou seja, se esta temperatura for, no limite,

igual à temperatura de referência, este calor não possui potencial algum de realização de trabalho. A demonstração do cálculo desta exergia parte de um ciclo de Carnot; o ciclo ideal.

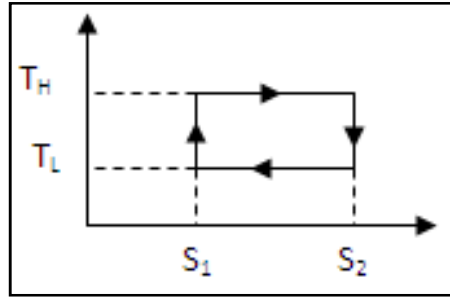


Figura 2.4 – Ciclo motor de Carnot.

No ciclo motor de Carnot apresentado na figura 2.4 há dois processos isoentrópicos e dois isotérmicos; ou seja, os calores trocados são feitos à temperatura constante. O calor fornecido na temperatura T_H , e o calor rejeitado à temperatura T_L . Pela primeira lei tem-se:

$$W_{líq} = Q_H - |Q_L| \quad (13)$$

Da segunda lei, para processos reversíveis, tem-se a relação do calor pela variação de entropia.

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_H}{T_H} = -\frac{Q_L}{T_L} \quad (14)$$

Substituindo as eqs. (13) e (14) no cálculo da eficiência energética chega-se à:

$$\eta_{en} = \frac{W_{líq}}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_L|}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (15)$$

$$W_{líq} = Q_H \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right) \quad (16)$$

Se a temperatura T_H for fixada, o máximo trabalho realizado por este ciclo será quando a temperatura T_L tender à temperatura de referência.

$$W_{m\acute{a}x} = Q_H \left(1 - \frac{T_o}{T_H} \right) = B_{calor} \quad (17)$$

O trabalho da eq. (17) é o máximo trabalho reversível que o ciclo realiza interagindo com suas partes e com o meio; em suma, exergia.

2.6. Exergia química

Fora definida a exergia para processos em que o máximo trabalho obtido era através de processos que trazem um estado termodinâmico para o equilíbrio restrito com o meio. No entanto há uma série de processos em que há transferência de calor e massa entre o volume de controle e o meio. A exergia envolvida em tais processos é a exergia química.

A definição de exergia química é: “A exergia química é a máxima quantidade de trabalho possível de se obter quando a substância em questão é trazida do equilíbrio restrito para o equilíbrio não restrito através de processos envolvendo transferência de calor e troca de massa apenas com o meio.” (KOTAS, 1985)

Para se determinar a exergia química é necessário caracterizar substâncias de referência que existam naturalmente em equilíbrio não restrito com o meio, para que a partir destas determine-se a exergia química de todas as outras. Neste trabalho só serão consideradas as substâncias nos estados, líquido e gasoso, os quais as frações do petróleo se encontram, em sua grande maioria.

A exergia química dos gases de referência é calculada através de trabalho realizado na expansão isotérmica do gás em uma turbina. A queda de pressão vai de p_o a p_{oo} , que é a pressão parcial do gás em questão na atmosfera de referência.

$$\delta q = du + \delta w \quad (18)$$

$$ds = \frac{\delta q}{T} \quad (19)$$

$$Tds = dh - vdp - pdv + pdv \quad (20)$$

Se $T = T_0$, então

$$T_0 ds - dh = -v dp = -db_{quím} \quad (21)$$

Para um gás perfeito tem-se, a partir da equação de estado, a relação

$$v = \frac{RT_0}{p} \quad (22)$$

$$\int db_{quím} = \int RT_0 \frac{dp}{p} \quad (23)$$

$$b_{quím} = RT_0 \ln \left(\frac{p_i}{p} \right) \quad (24)$$

2.6.1. Exergia química de misturas

Em muitas das aplicações termodinâmicas que envolvem substâncias no estado gasoso, o sistema é formado por uma mistura de gases, que aqui serão considerados ideais. Para desenvolver uma expressão para a exergia química de misturas, KOTAS (1985) considerou um equipamento reversível onde cada um dos N componentes é separado por uma membrana semipermeável, e comprimido, isotermicamente, a partir da sua pressão parcial até a pressão do ambiente de referência. Assim o máximo trabalho específico da mistura é dado pela eq.(26).

$$\frac{p_i}{p} = y_i \quad (25)$$

$$w_{mist_{rev}} = RT_0 \sum y_i \ln(y_i) \quad (26)$$

2.6.2. Exergia química de combustíveis

A exergia química de combustíveis pode ser determinada a partir de um fator de correção do Poder Calorífico Inferior (PCI) proposto por SZARGUT (1988).

$$b_{quím_{comb}} = \beta \cdot PCI \quad (27)$$

Onde o fator de correção “ β ” para gases e líquidos é definido pelas equações (28) e (29), respectivamente. A eq. (29) foi proposta por RIVERO (2004).

$$\beta_{gás} = 1,0334 + 0,0183 \cdot \frac{H}{C} - 0,0694 \cdot \frac{1}{N_C} \quad (28)$$

$$\beta = 1,041 + 0,1728 \cdot \frac{z_{H_2}}{z_C} + 0,0432 \cdot \frac{z_{O_2}}{z_C} + 0,2169 \cdot \frac{z_S}{z_C} \cdot \left(1 - 2,0628 \cdot \frac{z_{H_2}}{z_C}\right) + 0,0428 \frac{z_N}{z_C} \quad (29)$$

Sendo “H” e “C” o número de átomos de hidrogênio e carbono, respectivamente; “N_C” o número médio de carbonos no combustível; e “z_i” a massa do componente por kmol do combustível.

2.7. Exergia total

Após definidas as exergias, física e química, chega-se a uma expressão para a exergia específica total para um sistema, ou volume de controle, desconsiderando efeitos nucleares, magnetismo, eletricidade e tensão superficial.

$$b_t = b_{fis} + b_{quím} + b_c + b_p \quad (30)$$

Onde as duas últimas parcelas da eq.(30) referem-se às exergias, cinética e potencial, respectivamente.

$$b_c = \frac{c^2}{2} \quad (31)$$

$$b_p = g \cdot z \quad (32)$$

Para muitas aplicações as quantidades de exergia cinética e potencial é muito inferior comparada com as exergias, física e química, podendo ser desconsideradas dos cálculos.

2.8. Balanço de exergia

A importância da exergia é avaliar o quanto de potencial de transformação de energia um estado termodinâmico possui. Entretanto como já fora discutido antes, os processos reais são irreversíveis, assim no balanço de exergia de um processo deve ser considerada a

parcela da entropia gerada, que representa a exergia destruída, e também a parcela da exergia efluente que é rejeitado ao meio ambiente (RIVERO, 2004).

$$\sum B_{entrada} + \sum B_{fornecida} = \sum B_{saída} + B_{destr} + B_{efl} \quad (33)$$

$$B_{destr} = T_o S_{ger} \quad (34)$$

$$B_{efl} = \sum Q_i \cdot \left(1 - \frac{T_o}{T_i}\right) \quad (35)$$

É fundamental, não só calcular o quanto de exergia foi transferida do sistema, mas o quanto de exergia se perdeu no processo. A perda de exergia representa o ônus econômico e ambiental. Quanto maior for a parcela de exergia destruída, maior deverá ser o investimento, em capital, na exergia dos insumos, ou na qualidade de operação dos equipamentos, uma vez que a demanda pela exergia transferida aos produtos não diminui. Sob a ótica ambiental a exergia efluente pode ser representada por emissões atmosféricas de calor e resíduos, ou poluição das águas e do solo. Portanto a eficiência exergética de um processo é dada pela razão da exergia transferida aos produtos e a exergia fornecida pelos insumos.

$$\eta_{ex} = \frac{B_{transf}}{B_{total}} \quad (36)$$

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{B_{destr} + B_{efl}}{B_{total}} \quad (37)$$

A análise exergética engloba, portanto, a determinação das exergias dos insumos e produtos, mas também, a quantificação das parcelas de exergia transferida aos produtos e exergia destruída e perdida nos processos. Visando fornecer os requisitos necessários, e factíveis, na proposição de melhorias de desempenho, minimizando a exergia destruída e maximizando a exergia transferida aos produtos.

3. ANÁLISE TERMoeCONÔMICA

A análise exergética é uma ferramenta que revela a magnitude e a natureza das irreversibilidades dos componentes de uma planta térmica ou química, expondo, qualitativamente, os potenciais de otimização em base termodinâmica, e também em base econômica (KOTAS, 1985). A termoeconomia, ou exergoeconomia, é utilizada como meio de sintetizar de um novo sistema que opera em condições otimizadas. A análise termoeconômica se difere da análise econômica clássica, uma vez que os critérios de partição de custos em base exergética estabelecem o valor termodinâmico, em unidades monetárias, dos produtos gerados.

Existem diferentes abordagens que estabelecem critérios de partição de custos, para que se possam determinar os custos de produção de uma planta de conversão de energia, de forma menos arbitrária (OLIVEIRA, 2006). Os métodos mais usuais são: o método da extração, método da igualdade, método do subproduto.

Os cálculos da termoeconomia complementam os cálculos da análise exergética, introduzindo o balanço de custos de cada volume de controle. Mas para isto é necessário estabelecer uma condição de contorno para que o sistema possua solução; esta condição é o critério de partição de custos mais adequado à planta analisada.

De acordo com *Tsatsaronis* há quatro etapas fundamentais da exergoeconomia: análise exergética (balanços de massa, energia e exergia); análise econômica dos equipamentos (custo de operação, manutenção e aquisição (no caso em que uma planta esteja sendo projetada)); determinação do custeio exergético; avaliação termoeconômica da planta e cada equipamento. (OLIVEIRA, 2006).

3.1. Balanço de custos

O balanço geral de custos de um volume de controle, que compreende um equipamento, ou um processo, é de forma análoga aos balanços termodinâmicos, uma igualdade entre o que entra e o que sai (BEJAN).

$$\sum \dot{C}_{entra} = \sum \dot{C}_{sai} \quad (38)$$

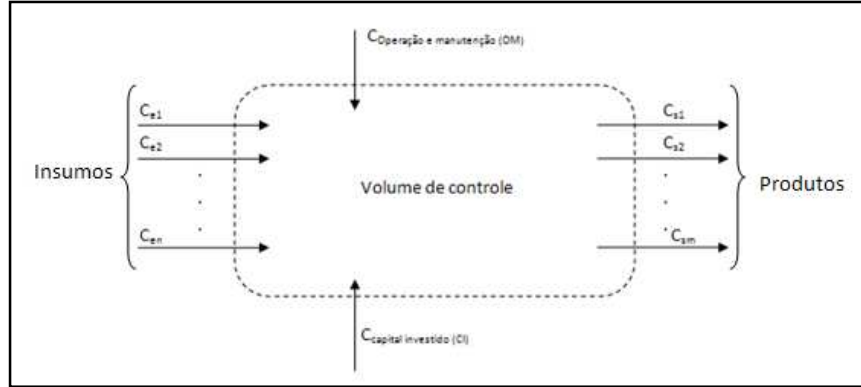


Figura 3.1 – Balanço de custos.

$$\sum_1^n \dot{C}_{ei} + \dot{C}_{CI} + \dot{C}_{OM} = \sum_1^m \dot{C}_{si} \quad (39)$$

$$\dot{C}_s = \dot{C}_{produtos} + \dot{C}_{destruído} + \dot{C}_{efluentes} \quad (40)$$

O custo da exergia destruída e dos efluentes podem existir no caso em que haver uma política ambiental ou de limitação de consumo de recursos, obrigando a planta operar de maneira menos eficiente. Caso contrário os custos dos mesmos são nulos.

$$\dot{C}_{destruído} = \dot{C}_{efluentes} = 0 \quad (41)$$

O custeio em base exergética visa determinar os custos específicos dos insumos e saídas que são dados em unidades monetárias por unidade exergética.

$$c_i = \frac{\dot{C}_i}{\dot{B}_i} \quad (42)$$

A taxa de variação de custos de investimento é um termo que entra no balanço de custos de uma planta ainda em projeto. No caso de uma planta antiga, pode-se adotar que todos os custos inerentes a equipamentos, instalação e outros estão amortizados. Desta forma este termo se anula.

$$\dot{C}_{CI} = 0 \quad (43)$$

3.2. Critérios de partição de custos

O balanço geral de custos para processos em que há mais de um subproduto, como foi dito anteriormente, é um sistema indeterminado, e, portanto, há infinitas soluções. As equações faltantes devem ser estabelecidas através de condições de contorno que, na análise termoeconômica, são os critérios de partição de custos. Estes estabelecem as relações entre os custos específicos dos destilados gerados (OLIVEIRA, 2006).

Existem três métodos clássicos utilizados como critérios:

- Método da extração;
- Método da igualdade;
- Método do subproduto;

Apenas o método da igualdade será relevante neste trabalho; não serão descritos os outros dois.

3.2.1. Método da Igualdade

O método da igualdade consiste em atribuir, aos destilados de um processo, o mesmo custo específico final. Ou seja, o custo da exergia consumida e dos custos inerentes ao equipamento são distribuídos de forma equitativa entre todos os destilados.

Para o caso de uma unidade de destilação atmosférica do petróleo onde se têm como destilados Nafta leve, Nafta pesada, Querosene, Diesel leve, Diesel pesado, Gás Combustível, GLP e resíduo atmosférico; o balanço de custos, utilizando o método da igualdade, é representado pelas eqs.(44) e (45).

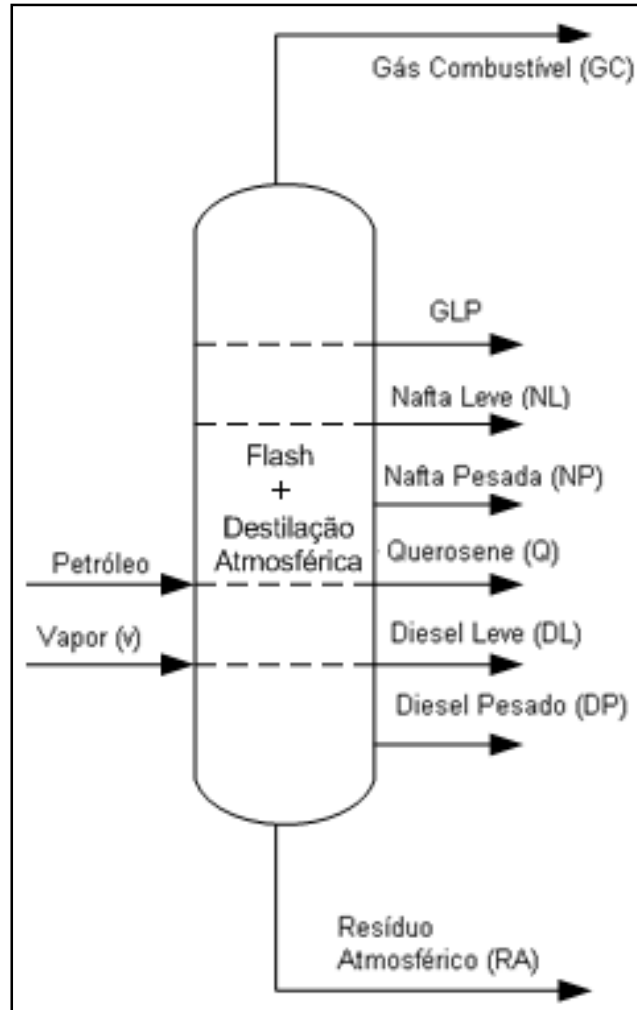


Figura 3.2 – Torre de destilação atmosférica do petróleo.

$$c_v \cdot B_v + c_P \cdot B_P + C_{eq} = c_{NL} \cdot B_{NL} + c_{NP} \cdot B_{NP} + c_Q \cdot B_Q + c_{DL} \cdot B_{DL} + c_{DP} \cdot B_{DP} + c_{GC} \cdot B_{GC} + c_{GLP} \cdot B_{GLP} + c_{RA} \cdot B_{RA} \quad (44)$$

$$c_{NL} = c_{NP} = c_Q = c_{DL} = c_{DP} = c_{GC} = c_{GLP} = c_{RA} \quad (45)$$

A exergia de cada componente é determinada no balanço de exergia, e a eq.(44) representa a equação necessária para tornar o sistema determinado com uma única solução.

4. PETRÓLEO

A fonte energética mais importante, nos dias de hoje, é o recurso natural chamado petróleo; este mineral é um combustível líquido que se encontra difundido nas regiões sedimentares da crosta terrestre, cujo processo de formação geológica é bastante diversificado e complexo. Porém será apenas apresentada uma breve introdução sobre o assunto, mas o principal será a discussão dos processos de transformação de energia, relativos ao petróleo.

Existem três teorias sobre a formação de petróleo - A origem inorgânica, que propõe a hipótese da formação do petróleo a partir de água e carbonetos metálicos encontrados nas rochas. Entretanto esta teoria não sustenta a explicação da grande variedade de hidrocarbonetos, sobretudo os de cadeias longas, e a migração da água das regiões de baixa pressão para as zonas de alta pressão (rochas submarinas). Outra teoria, ainda pouco fundamentada, e pouco acreditada, segundo a literatura, é a origem cósmica, vulcânica e magnética. Por último há a teoria da origem orgânica; resíduos orgânicos advindos, sobretudo, da microflora e microfauna marinha que precipitaram sobre as rochas sedimentares porosas e permeáveis, e misturaram-se com areia e terra, há muitos anos (em escala geológica). À medida que estes depósitos nas rochas foram submergindo, devido às movimentações tectônicas, as condições termodinâmicas de temperatura e pressão se elevaram (120°C-150°C; 10MPa-30MPa), pois foram se acumulando em reservatórios; e nestas condições, segundo a teoria, ocorreram processos térmicos e termocatalíticos que levaram à formação dos hidrocarbonetos que compõe o petróleo explorado nos dias de hoje. (ÉRIJ, ET. AL, 1985). Na parte superior dos reservatórios encontra-se o Gás Natural, e na parte inferior, o petróleo. (YAMANISHI, 2004). Esta última teoria é a mais consensual, e a qual este trabalho também está de acordo.

O petróleo é encontrado, normalmente, em regiões profundas, em alguns casos, submersas, e, mais raramente, são encontrados em regiões próximas à superfície terrestre. A localização e tempo de formação dos reservatórios, assim como as condições de armazenamento, influenciam significativamente na composição, e, consequentemente, nas

propriedades físico-químicas do petróleo. Isto não significa, portanto, que reservatórios próximos geograficamente possuem petróleos de composição semelhante (YAMANISHI, 2004).

No Brasil o petróleo explorado advém de regiões profundas e submarinas; o que representa maiores custos financeiros e ambientais. Neste trabalho o volume de controle considerado engloba apenas a etapa do processamento, deixando de fora a exploração e o consumo. Portanto, nenhuma análise, quanto à eficiência exergética das etapas precedente, e posterior ao processamento, será feita.

4.1. Composição do petróleo

O resultado desta decomposição de matéria orgânica, e processos termodinâmicos que ocorrem neste grande sistema fechado, é a formação de uma substância oleosa, e menos densa do que a água. Sua composição é essencialmente hidrocarbonetos, mas também, e em menor quantidade, sais orgânicos e inorgânicos, compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais. Os hidrocarbonetos típicos encontrados no petróleo são divididos em três grupos: parafínicos (alcanos), de fórmula molecular C_NH_{2N+2} , naftênicos (alcenos), de fórmula molecular C_NH_{2N} , e os aromáticos (cadeias cíclicas). Sendo o primeiro o principal grupo dos três acima citados (SKZLO, 2008). A composição elementar do petróleo se resume a Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Oxigênio, Enxofre e Metais. Os metais representam uma fração inferior a 0,3%.

4.2. Frações do petróleo e curvas PEV

As frações obtidas são caracterizadas pela faixa de hidrocarbonetos que a compõem, sendo basicamente as temperaturas de ebulição que permite separá-las umas das outras. No entanto as frações não são necessariamente as mesmas, i.e., o que se chama de gasolina, por exemplo, pode variar conforme a qualidade do petróleo; o seu ponto de ebulição está no espectro de 40°C a 175°C (SKZLO, 2008). Portanto a gasolina com menor temperatura de ebulição contém frações mais leves do que a gasolina com maior temperatura de ebulição.

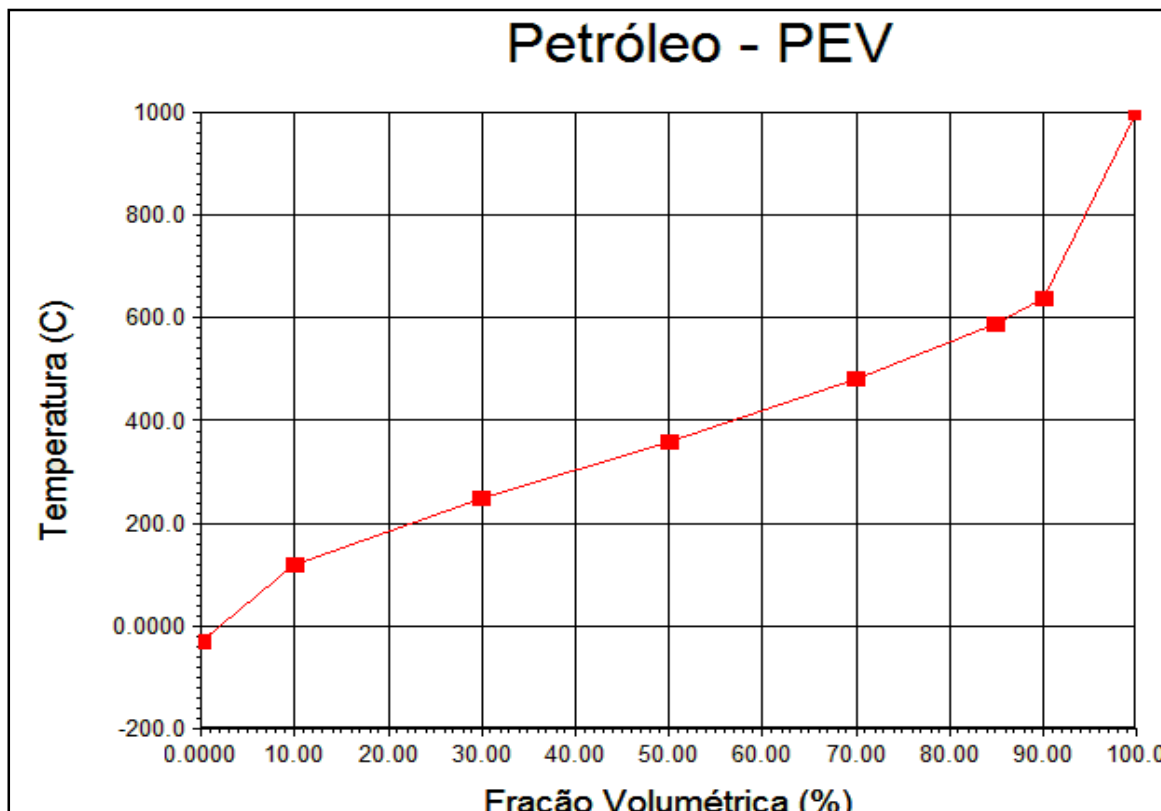


Figura 4.1 – PEV para uma amostra de petróleo. (HYSYS).

As curvas de composição de cada fração do petróleo são determinadas, principalmente, através dos pontos de ebulição verdadeiros (PEV). Estes pontos representam a temperatura de ebulição relativa às frações mássicas acumuladas; o ponto inicial de ebulição refere-se às frações mais leves do produto, enquanto que o ponto final de ebulição refere-se ao estado em que todas as frações da substância encontram-se no estado de vapor (FARAH, 2005).

5. DESTILAÇÃO COMBINADA

5.1. Introdução

A destilação combinada é a primeira etapa de todos os processos do refino do petróleo; nela é feita a separação de todos os produtos resultantes da refinaria. Os outros processos estão relacionados com o tratamento destes produtos

A destilação do petróleo é, na refinaria, a unidade mais importante, pois nela que se extraem todos os derivados, que posteriormente passarão por processos de tratamento para a consolidação dos produtos finais. Sendo a primeira etapa de todos os processos, a destilação carrega a responsabilidade de operar com a máxima eficiência (térmica e exergética) possível, uma vez que isto tem como consequências à quantidade de consumo de energia nas outras unidades, e a qualidade dos produtos. Isto significa, em linhas gerais, que a destilação é a principal responsável pelo impacto ambiental e pela quantidade de capital necessária para operar a refinaria.

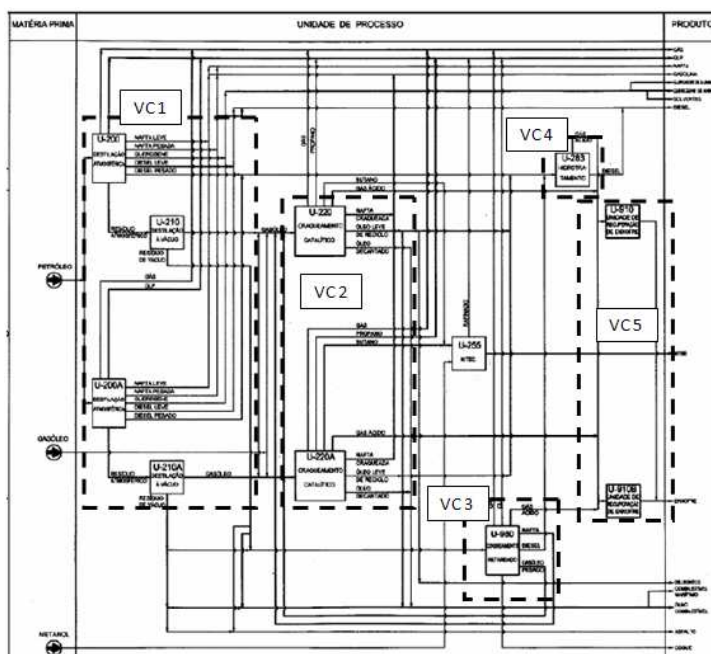


Figura 5.1 – Refinaria

Na unidade de destilação os processos que ocorrem são transferência de calor e massa, essencialmente, e consumo de potência de bombas, que, energeticamente, representa uma fração quase desprezível. Portanto a eficiência da destilação se concentra na transferência de calor e exergia nos fornos usados para aquecer carga (petróleo e resíduos) e superaquecer vapor. Quando esta transferência de calor não é eficiente, termicamente e exergeticamente, ocorre uma geração maior de entropia na carga e um aumento na entalpia dos gases de combustão, diminuindo a exergia útil.

$$T_0 S_{ger} \uparrow = B_{dest} \uparrow \quad (46)$$

$$H_{GE} \uparrow - H_0 - T_0(S_{GE} - S_0) = B_{efl} \uparrow \quad (47)$$

$$B_T = B_{dest} \uparrow + B_{efl} \uparrow + B_{útil} \downarrow \quad (48)$$

Se a exergia associada aos produtos diminui, o seu valor monetário, agregado, também diminuirá:

$$c_i B_i = C_i \quad (49)$$

$$c_T B_T = c_{dest} B_{dest} \uparrow + c_{efl} B_{efl} \uparrow + c_{útil} B_{útil} \downarrow \quad (50)$$

5.2. Processo de destilação

O processo da destilação combinada é dividido em três grandes etapas; pré-flash e estabilização, destilação atmosférica e destilação a vácuo. Estas três etapas definem o que se chama de refinaria de TOPPING; os processos termodinâmicos envolvidos são aquecimento, vaporização, fracionamento, separação, condensação e resfriamento. Em média, segundo SKZLO, a destilação atmosférica e a vácuo, juntas, consomem cerca de 40% de toda energia consumida na refinaria.

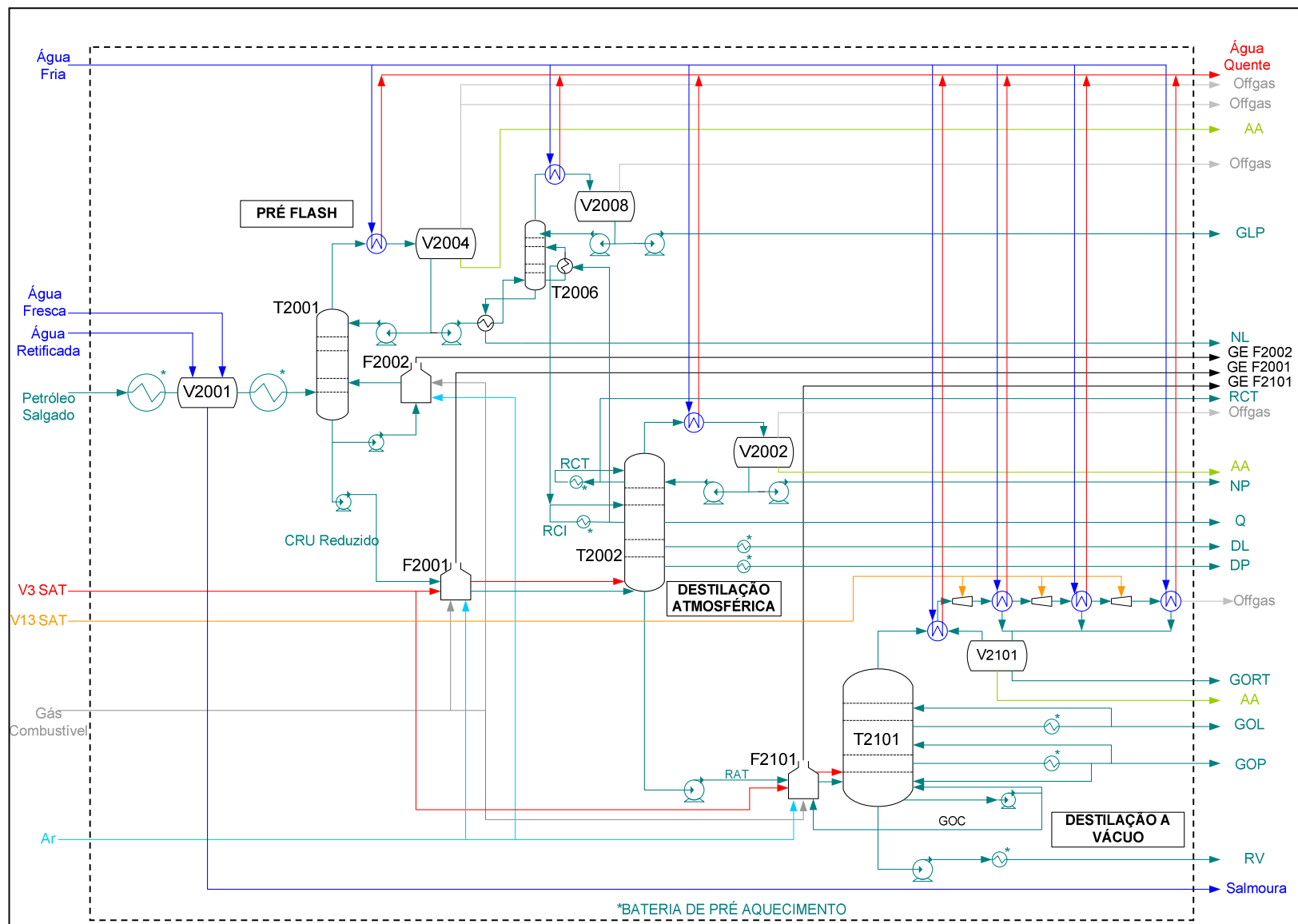


Figura 5.2 – Refinaria de TOPPING.

5.2.1. Pré-flash

Como já foi descrito anteriormente, o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, areia, sais, metais e água, e estes elementos são prejudiciais para os equipamentos e para os processos. Os sais, que vêm dissolvidos ou em forma de cristais, corroem trocadores de calor e contaminam catalisadores, e, portanto, devem ser retirados antes da destilação. A dessalgação consiste em dissolver os sais na água, e por processos químicos ou elétricos esta água é separada do petróleo e retirada. Estes resíduos representam, em média, 7,95 litros para cada barril de petróleo processado (SKZLO, 2008).

Após a dessalgação ocorre o processo de flash e estabilização, que efetivamente fazem parte da destilação, e serão estudados neste trabalho com mais detalhes do que o processo anterior. Na figura 5.3 vê-se que o petróleo entra em uma torre, que é chamada torre de flash, pois nela se extrai os produtos de frações mais leves (C_1 a C_4), e o seu produto de fundo é o CRU reduzido, a carga para a destilação atmosférica. Os produtos de topo são resfriados e vão para um vaso de separação; neste vaso as saídas são Água Ácida (AA), Gás Combustível (GC) e a carga para a segunda torre do volume de controle. Esta torre é a torre estabilizadora; nela o produto de fundo é a Nafta Leve (NL), e o produto de topo é resfriado novamente e entra em um vaso de separação, resultando em Gás Combustível (GC) e o GLP (Gás Liquefeito de Petróleo, ou gás de cozinha).

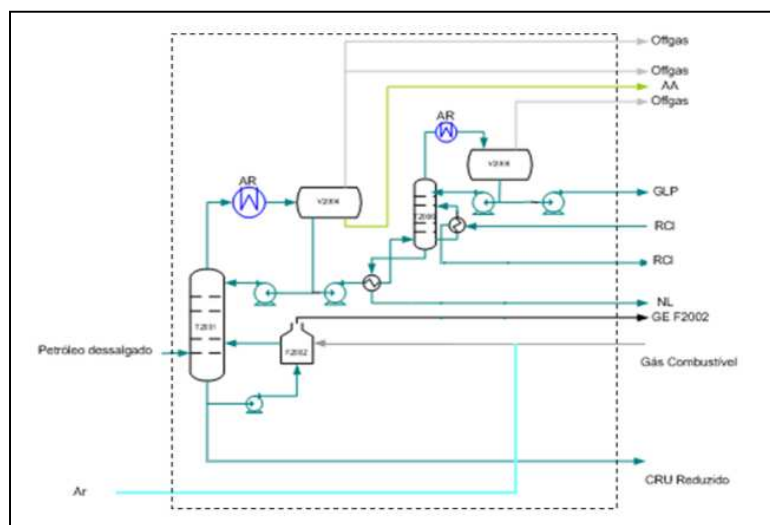


Figura 5.3 – Pré-flash.

5.2.2. Destilação atmosférica

O CRU reduzido, oriundo da torre de flash, é aquecido em um forno, onde se queima Gás Combustível para a geração de calor. Este Gás Combustível queimado é a quantidade de exergia que entra no processo de destilação atmosférica, sendo de suma importância o aproveitamento neste equipamento. Concomitantemente ao aquecimento da carga, há, também, o superaquecimento de vapor, proveniente da planta de utilidades, que será injetado na coluna para auxiliar na separação.

A coluna de destilação atmosférica possui, tipicamente de 30 a 50 estágios (SKZLO, 2008), que representam diferentes temperaturas de condensação e no caso desta coluna, há três retiradas laterais. Existem também duas correntes recirculantes nas laterais da coluna, o recirculante intermediário, e o recirculante de topo. Este último é, eventualmente, retirado para se fazer testes de corrida¹. As três retiradas laterais vão para uma torre de *stripping* (retificadora), onde se injeta vapor para melhor separar as frações leves das frações pesadas (SKZLO, 2008). Os produtos resultantes são Querosene, Diesel Leve e Diesel Pesado.

O produto de topo, assim como nas outras torres, é resfriado e vai para um vaso de separação, de onde se extrai Água Ácida, Gás Combustível e Nafta Pesada.

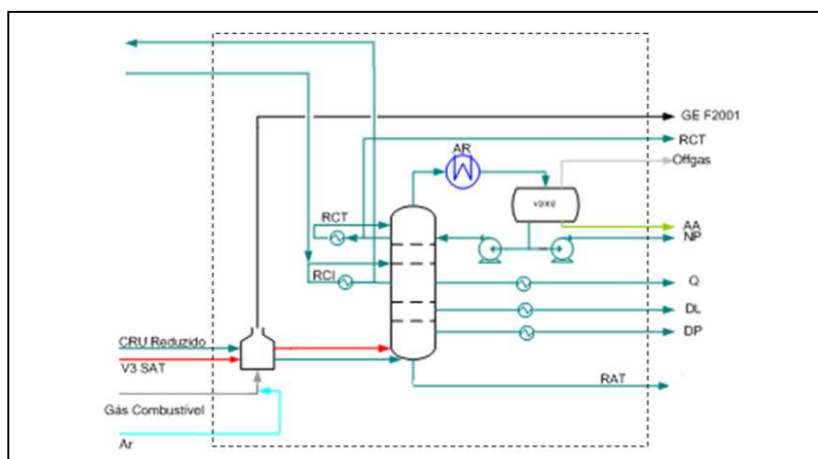


Figura 5.4 – Destilação atmosférica.

¹ Testes de corrida são testes para a determinação da curva de composição através dos pontos verdadeiros de ebulição. No caso dos produtos finais, estes testes são feitos em maior frequência.

5.2.3. Destilação a vácuo

A unidade de destilação a vácuo é a última etapa da destilação e, portanto, a sua carga é constituída das frações mais pesadas, cujos, fracionamento e separação não podem ser realizados nas duas etapas anteriores. A diferença fundamental no processo que ocorre na torre de vácuo em relação às outras torres é o fato de ela operar com pressões muito inferiores à atmosférica; em teoria com pressões nulas, mas na realidade não são. O objetivo disto é minimizar a quantidade de calor fornecido à carga, para que a vaporização ocorra em temperaturas mais baixas; à pressão atmosférica, estas frações do petróleo vaporizam em temperaturas muito elevadas, o que, nestas condições, os componentes se decompõem e levam à coqueificação de hidrocarbonetos (SKZLO, 2008). Em consequência disto há o aumento na demanda por utilização de materiais mais resistentes, e maior fornecimento de exergia proporcional ao aumento da vazão de Gás Combustível (GC). Estes dois aspectos elevam significativamente a quantidade de capital necessária.

O vácuo da torre é mantido por equipamentos como injetores de vapor, localizados na corrente de topo, bombas de vácuo e até condensadores barométricos. Para evitar o coqueamento no fundo da torre, a temperatura neste local é controlada com a injeção de vapor. Os produtos provenientes da destilação a vácuo são óleos pesados como Gasóleo Pesado, Gasóleo Leve e Resíduo de Vácuo. No topo da torre são separados no vaso o Gasóleo Residual de Topo, Água Ácida e Gás Combustível.

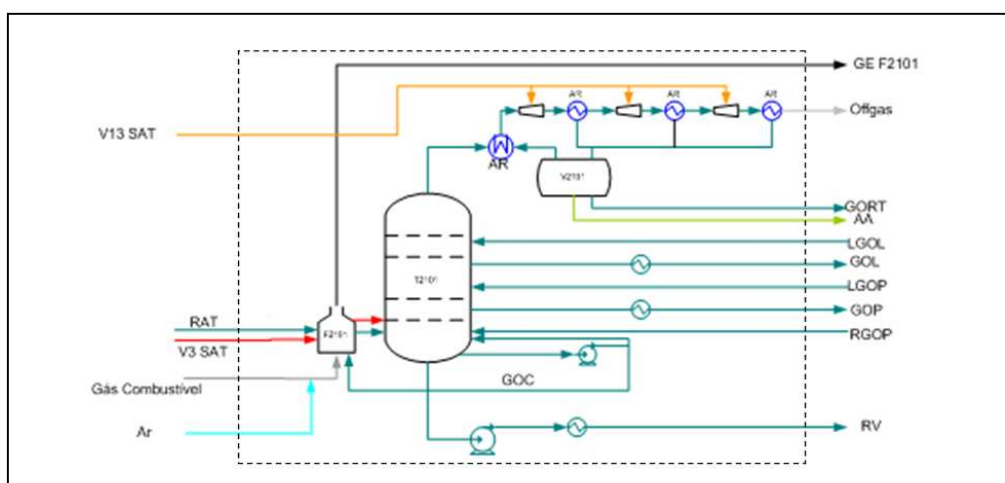


Figura 5.5 – Destilação a vácuo.

6. MÉTODOS

O estudo da destilação combinada, realizado anteriormente para o volume de controle global, mostrou que, devido ao tamanho desta unidade, a análise exergética foi sensivelmente comprometida pelas incertezas (de composição química, instrumentação, e cálculo de propriedades feito com o auxílio do software HYSYS), assim como pelas hipóteses utilizadas para o fechamento dos balanços. Tendo em vista a inconsistência dos resultados obtidos a abordagem conseguinte foi o detalhamento dos volumes de controle e a realização do balanço de entropia.

Este volume de controle foi subdividido nas três etapas da destilação combinada: torre de pré-flash, torre atmosférica e torre de vácuo. O objetivo desta divisão foi realizar os balanços separadamente para melhor diagnosticar a causa dos erros encontrados.

Nos meses de Janeiro, Fevereiro e Março de 2010 foram feitas visitas semanais à refinaria para a coleta de dados das principais correntes internas da destilação, assim como atualização dos dados antigos. 14 de Agosto de 2009 foi dia dos dados coletados, esta escolha foi feita com base na estabilidade de operação, observados nos gráficos de controle disponíveis no WebPI (banco de dados da Replan), e disponibilidade dos testes de corrida dos principais destilados.

Em virtude da persistência dos erros, mesmo nesta última abordagem, foi então buscado um último recurso: simulação computacional em regime permanente de destilação combinada.

A simulação foi feita a partir de um modelo da destilação criado, pelos engenheiros da Petrobrás, no programa PetroSIM. Este programa foi criado pela própria Petrobrás com toda base de cálculo de propriedades e composição do HYSYS. Os dados de entrada foram reajustados a partir dos dados levantados do dia 14/08/2009.

O que se esperava era o fechamento dos balanços de massa e energia, e um cálculo de composição mais adequado. No entanto, foi encontrada uma grande dificuldade em conciliar as trocas de calor dentro do volume de controle (ver figura 5.2). Assim foram

criados trocadores de calor duplicados, de forma que o ajuste de temperatura e fluxo mássico foi iterado até que o fluxo de calor de um trocador de calor fosse, em módulo, igual ao fluxo do trocador correspondente. Ao criar estes trocadores introduz-se ao sistema, mais variáveis do que equações, o que significa que há mais de uma solução numérica possível. Como consequência não há garantias de que os balanços de massa e energia fechem completamente. De fato foi isto que ocorreu.

Devido à escassez de tempo para achar a solução mais exata, foi feito o balanço de massa e energia, e verificou-se que os erros encontrados eram aceitáveis, segundo o critério do autor deste trabalho. Os resultados atingidos foram, portanto, baseado nas condições fornecidas pelo simulador.

6.1. Método de cálculo de composição

As composições das correntes, cujos testes de corrida foram disponibilizados pela Replan, foram calculadas através das curvas de destilação – segundo as normas ASTM D-86 e ASTM D-2887; para o cálculo das composições utilizou-se a curva dos Pontos Verdadeiros de Ebulição (PEV), que relaciona as temperaturas de ebulição pela fração volumétrica acumulada. Na figura 3 pode-se observar a curva dos PEV para o petróleo dessalgado. Para as correntes do pré-flash e destilação atmosférica a primeira norma foi utilizada e para destilação a vácuo, a segunda (FARAH, 2005). As correntes que não possuem os testes de corrida (refluxos intermediários e correntes de topo antes do vaso de separação) foram determinadas por balanço de massa por componente, ou estimadas por ponderação mássica dos produtos, no caso de refluxos intermediários.

A abordagem da simulação possui a mesma Método de cálculo de propriedades, pois foi feito no PetroSIM. A diferença é que as curvas de PEV deixaram de ser dados de entrada, e passaram a ser dados de saída calculados pelo programa.

6.1.1. Composição dos gases de exaustão e salmoura

As composições dos gases de exaustão dos fornos F2001A/B, F2002A/B e F2101A/B foram calculadas através de um balanço de massa, realizado com o auxílio do software EES, cujas entradas são a composição do gás combustível e a fração molar de O₂

nos produtos da combustão. Esta última foi uma informação obtida no WebPI disponibilizada pela Replan. Para efeito de comparação foi feitos os balanços de combustão no Excel, a utilizando o método de cálculo de propriedades existentes na literatura (YAWS, 1999). Com relação à salmoura foi realizado um balanço hídrico do vaso de separação da mesma. As entradas são a água fresca, água retificada e petróleo salgado, multiplicado pelo BSW (índice de fração mássica de água); as saídas são o petróleo dessalgado, multiplicado pelo BSW, resultando na vazão de salmoura. A separação da salmoura é importante para retirar sais inorgânicos encontrados no petróleo que podem incrustar nas tubulações, danificar os equipamentos e diminuir a eficiência dos processos, como foi comentado no capítulo 4.

6.2. Método de cálculo de entalpia

No cálculo de entalpia é levado em consideração o termo de entalpia de formação, e isto é particularmente importante no processo de destilação, pois as composições das correntes de entrada são diferentes das composições das correntes de saída. Se a entalpia de formação não for considerada o balanço de energia ficará incorreto.

$$h_i = \Delta h + h_i^0 \quad (51)$$

A entalpia de formação é um valor negativo e, em módulo, maior do que a variação de entalpia em relação ao ambiente de referência (primeiro termo do lado direito da eq.(51)). Desta forma os valores de entalpia, que serão apresentados nos resultados, são negativos.

$$dh = c_p dT \quad (52)$$

O calor específico não pode ser considerado constante devido às amplitudes térmicas e diferentes composições. É calculado conforme a eq. (53).

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (53)$$

Onde os coeficientes A a F são específicos para cada componente, e esta equação é válida para temperaturas de 50K – 5000K. O valor destes coeficientes é fornecido pelo programa.

$$\Delta h = \int_0^i c_p dT \quad (54)$$

$$\Delta h = A(T - T_o) + \frac{1}{2}B(T^2 - T_o^2) + \frac{1}{3}C(T^3 - T_o^3) + \frac{1}{4}D(T^4 - T_o^4) + \frac{1}{5}E(T^5 - T_o^5) \quad (55)$$

6.3. Método de cálculo de entropia

O cálculo da entropia absoluta é levado em consideração os termos de entropia de formação e entropia relativa, assim como na entalpia.

$$s_T = s_f^o + \Delta s \quad (56)$$

A partir da eq. (15) a entropia foi calculada. Desenvolvendo esta equação chega-se a forma final de cálculo da entropia relativa.

$$Tds = c_p dT - vdp \quad (57)$$

O calor específico é o mesmo utilizado para o cálculo de entalpia.

$$\Delta s = \int_0^i c_p \frac{dT}{T} - \int_0^i \frac{v}{T} dp \quad (58)$$

$$\Delta s = A \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + B(T - T_o) + \frac{1}{2}C(T^2 - T_o^2) + \frac{1}{3}D(T^3 - T_o^3) + \frac{1}{4}E(T^4 - T_o^4) - \int_0^i \frac{v}{T} dp \quad (59)$$

O termo da integral da relação volume/temperatura pela pressão depende do estado da corrente. No caso de líquidos este termo pode ser desprezado pois o volume específico é da ordem de 10^{-2} e a temperatura é no mínimo 273,15K, o que leva o termo a ter uma ordem de 10^{-4} . No caso das correntes gasosas é necessário o auxílio de uma equação de estado. No caso da combustão nos fornos a equação de estado utilizada é a de gás perfeito.

$$pv = ZRT \quad (60)$$

Como a pressão reduzida é muito pequena, para os gases de exaustão, o fator de compressibilidade é igual à unidade ($Z \sim 1$).

Para destilados gasosos do petróleo a equação de estado utilizada mais comumente é a de Peng-Robinson. Das equações (61) a (67) está detalhado o cálculo desta equação de estado (VAN WYLEN, 2006).

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2 \cdot b \cdot v - b^2} \quad (61)$$

$$b = 0,0778 \cdot \frac{RT_c}{p_c} \quad (62)$$

$$a = 0,45724 \cdot (1 + f(1 - \sqrt{T_r}))^2 \cdot \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (63)$$

$$f = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (64)$$

$$\omega = -\frac{\ln(p_r^{sat})}{\ln(10)} - 1 \quad (65)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (66)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (67)$$

Onde:

T_c , temperatura crítica [K];

p_c , pressão crítica [kPa];

T_r , temperatura reduzida [adim];

p_r , pressão reduzida [adim];

ω , fator acêntrico (calculada com a pressão reduzida na saturação ($T_r=0,7$)) [adim].

6.4. Método de cálculo da exergia

A exergia total das correntes é calculada conforme a eq. (30), porém desprezando os termos de exergia cinética e potencial. A exergia física obtém-se com os valores de entalpia e entropia, na condição pontual e na de referência, conforme a eq. (68).

$$b_{fis} = h - h_o - T_o(s - s_o) \quad (68)$$

A exergia química, nesta última abordagem, foi calculada de forma diferente das abordagens anteriores. Nos primeiros cálculos a exergia química foi calculada conforme as equações do item 2.6 deste trabalho, através das composições normalizadas de cada corrente. O HYSYS fornecia uma composição contendo pseudo-componentes reais e hipotéticos. Era feita uma normalização afim de eliminar os hipotéticos. Com isto a propagação do erro de cálculo de exergia era muito grande. Com a falta de tempo, e necessidade de minimizar a propagação de erros, foi obtido, a partir dos dados de saída do PetroSIM, as composições elementares e o Poder calorífico Inferior de cada corrente.

A composição elementar mássica fornecida é para os elementos O, N, S e a relação C/H, em massa. Foi adotada a hipótese de que as correntes de hidrocarbonetos contêm apenas estes elementos. A concentração de H e C é obtida a partir das eqs. (69) e (70).

$$H = \frac{1-(O+N+S)}{1+\frac{C}{H}} \quad (69)$$

$$C = \frac{C}{H} H \quad (70)$$

Com a composição elementar não é necessário calcular o termo da exergia química de misturas, pois a corrente é tratada como um componente só. Então a exergia química pode ser calculada através das equações (27) a (29).

6.5. Método de cálculo de irreversibilidades

As irreversibilidades contemplam a destruição de exergia nos processos e a exergia associada ao calor efluente do volume de controle. No balanço de exergia este valor deve ser obtido pela diferença entre o total de exergia que entra pelo total que sai. É importante

esclarecer que o processo de destilação resulta em correntes com aumento de entropia devido ao ganho de carga térmica, mas com uma diminuição de entropia devido à separação de componentes.

Espera-se que a exergia total dos destilados do petróleo deve aumentar em relação à exergia de entrada do mesmo. Há um aumento de exergia devido à carga térmica transferida, e um aumento na exergia física devido à diminuição de entropia. No entanto a somatória da exergia de entrada, contando Petróleo, Gás combustível, vapores e água, deve ser maior do que a somatória da exergia dos destilados e água ácida. Há uma geração de entropia nos processos e uma exergia efluente associada à variação de entalpia da Água de Resfriamento.

$$\sum B_{entrada} - \sum B_{saída} + \Delta B_{AR} = I \quad (71)$$

$$\sum B_{destilados} - \sum B_{petróleo} = B_{transferida} \quad (72)$$

A análise exérgica sob a perspectiva dos fluxos de entropia é feita a partir s irreversibilidades, determinadas pelo balanço de entropia.

$$\sum S_{saída} - \sum S_{entrada} = \int \frac{\delta Q}{T} + S_{gerada} \quad (73)$$

A avaliação das irreversibilidades pelo balanço total deve ser feita separando a exergia destruída da exergia efluente. Neste caso a exergia efluente é associada apenas à potência térmica retirada pela Água de resfriamento, que é conhecida. O calor perdido pelos gases de exaustão nos fornos é tão pequeno, em comparação com o calor da água, que adotou-se a hipótese de que toda variação de entropia nestes equipamentos deve-se somente à entropia gerada.

No balanço de entropia são conhecidos os termos do lado direito da eq. (73). Entretanto não está incluída a variação de entropia da água de resfriamento já que não são conhecidos os valores de entrada e saída, apenas a variação. Esta é calculada a partir da eq. (57), adotando um calor específico constante e o termo da pressão é desprezado. Com a equação 74 calcula-se a entropia gerada no processo.

$$\Delta S_{AR} = m_{AR} \bar{c}_p \cdot \ln \left(\frac{\bar{T}_{AR}}{T_o} \right) \quad (74)$$

$$S_{gerada} = \sum S_{saída} - \sum S_{entrada} + \Delta S_{AR} \quad (75)$$

$$B_{destruída} = T_o S_{gerada} \quad (76)$$

$$I = T_o S_{gerada} \quad (77)$$

6.6. Trabalho mínimo de separação

Outra forma de fazer a análise exegética é através do trabalho mínimo de separação. Este valor representa quanto de trabalho é necessário para transformar o petróleo, a partir das condições de referência, em seus destilados nas mesmas condições.

$$T_o (S_{o_destilados} - S_{o_petróleo}) = H_{o_destilados} - H_{o_petróleo} + W_{separação}^{mínimo} \quad (78)$$

$$-W_{separação}^{mínimo} = \Delta H_o - T_o \Delta S_o \quad (79)$$

O sinal negativo no termo do lado esquerdo da eq.(79) é porque este é o trabalho que deve ser fornecido ao processo para separar o petróleo. Ele representa a exergia fornecida aos destilados. O objetivo desta abordagem é analisar a transferência de exergia sem que seja necessário fazer a contabilidade da exergia química.

$$|W_{separação}^{mínimo}| = B_{fornecida} \quad (80)$$

6.7. Método de cálculo das eficiências

6.7.1. Eficiência exergética

Eficiência exergética relaciona a exergia transferida, pela exergia fornecida, ou a soma das irreversibilidades pela exergia fornecida. Dependendo do tipo de cálculo, ou do balanço que se faz, é mais conveniente calcular-se de uma forma ou de outra. A partir do balanço de entropia é mais confiável calcular a eficiência exergética pelas irreversibilidades, que está diretamente relacionada ao aumento de entropia. No caso do balanço de exergia é possível, com mesma margem de confiança, calcular a eficiência pelos dois modos, utiliza-se um e outro conforme a situação.

No balanço de entropia chega-se, pelas eqs. (73) a (77), no valor das irreversibilidades, e, portanto, a eficiência exergética calculada desta forma deve ser conforme a eq. (81)

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{T_0 \dot{S}_{gerada}}{\dot{B}_{GC} + \Delta \dot{B}_{vapor/AA}} \quad (81)$$

O denominador da fração no lado direito da eq. (84) corresponde à exergia física e química do Gás Combustível, e a variação entre a exergia dos vapores água ácida. O diagrama da figura 6.1 mostra os dois caminhos possíveis de se calcular a eficiência exergética: pelo balanço de exergia e pelo balanço de entropia. A conveniência de utilizar um ou outro dependerá dos erros inerentes de cálculos de propriedades.

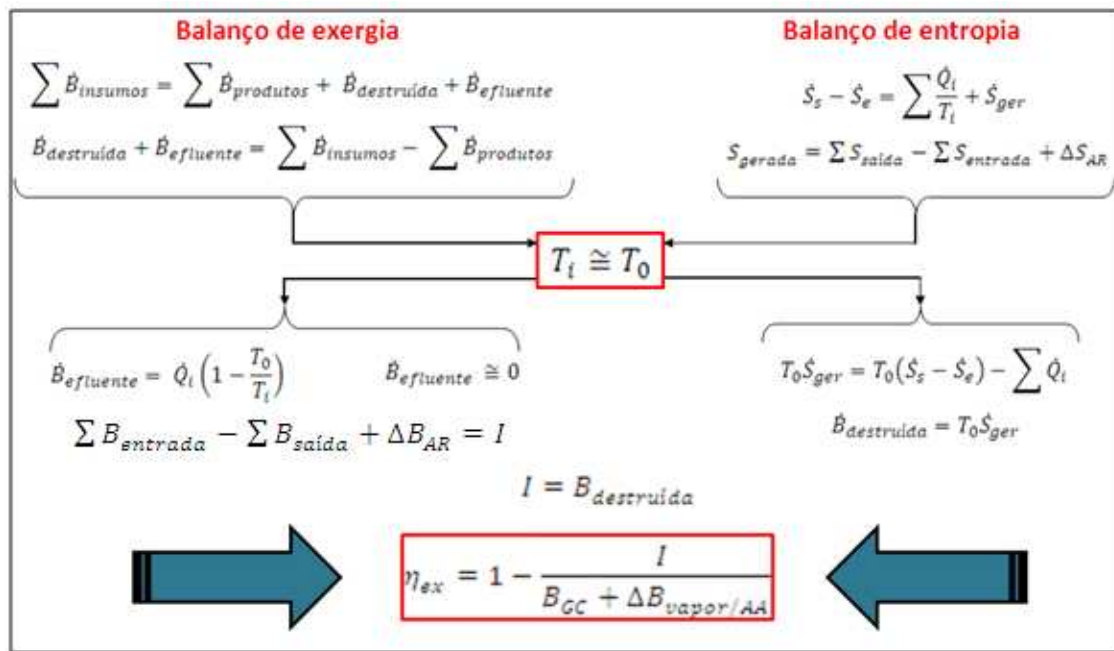


Figura 6.1 – Diagrama de cálculo de eficiência exergética.

6.7.2. Eficiência racional

A eficiência racional é definida simplesmente como a relação entre a somatória das exergias de saída, pela somatória das exergias de entrada. Devido às irreversibilidades este número deve ser menor do que a unidade, porém muito próximo da mesma.

$$\eta_{racional} = \frac{\Sigma B_{saída}}{\Sigma B_{entrada}} = 1 - \frac{B_{perdida}}{\Sigma B_{entrada}} \quad (82)$$

6.8. Método de cálculo de custos

A refinaria do planalto paulista (REPLAN), em Paulínia-SP, foi construída entre os anos 60 e 70, portanto, com quase 40 anos de operação será adotada a hipótese de que toda a planta já foi amortizada. Desta forma serão incluídos nos balanços de custos apenas os custos das correntes e os custos de operação por ano.

O critério de partição de custos adotado será o método da igualdade. Assim os custos específicos em base exergética serão os mesmos para as correntes correlacionadas; ou seja, todos os destilados possuem mesmo custo específico entre si e todas as águas (ácida, salmoura, resfriamento) também.

Como dados de entrada serão utilizados os custos em base mássica do petróleo, do vapor e do Gás Combustível. Valores estes que foram fornecidos a partir de uma estimativa de um engenheiro da REPLAN. O Gás Combustível por não possuir uma composição típica será calculado o seu custo a partir do custo específico do Gás Natural, ponderando pela exergia química de cada um.

$$c_{GC} = c_{GN} \cdot \frac{b_{quím_GC}}{b_{quím_GN}} \quad (83)$$

Os custos em base exergética do petróleo, vapor e Gás combustível são obtidos a partir da eq. (84)

$$c_i = c_{m_i} \cdot \frac{m_i}{B_i} \quad (84)$$

Somando os custos operacionais aos custos das correntes de entrada, chega-se aos custos de saída. Adotou-se a hipótese de que o custo específico em base exergética das correntes de água é igual ao custo específico do vapor. Desta maneira a única variável restante é o custo específico dos destilados.

$$c_{destilados} = \frac{c_{petróleo} B_{petróleo} + c_{água} [\Sigma B_{H_2O_entra} - (\Sigma B_{H_2O_sai} + \Delta B_{AR})] + C_{operação}}{\Sigma B_{destilados}} \quad (85)$$

7. RESULTADOS

7.1. Balanço de massa

O balanço de massa² da destilação combinada, a partir dos dados de simulação, apresentou um erro devido à convergência numérica do simulador, como foi descrito anteriormente. Na Tabela 6.1 estão apresentados o balanço de massa, separando entre o balanço hídrico, de hidrocarbonetos, de combustão em cada forno e da água de resfriamento.

Tabela 7.1 – Balanço de massa

Balanço de Massa	Hídrico	Hidrocarbonetos	F2001	F2002	F2101	Água de Resfriamento	Total
Entrada (kg/h)	140.215,0	1.006.781,9	165.252,0	62.040	70.113	4.513.320,3	5.957.722,5
Saída (kg/h)	153.576,8	1.033.488,6	165.252,0	62.040	70.113	4.513.320,3	5.997.791,1
Diferença (kg/h)	13.361,88	26.706,70	0,00	0,00	0,00	0,00	40.068,57
Erro (%)	9,5%	2,7%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,7%

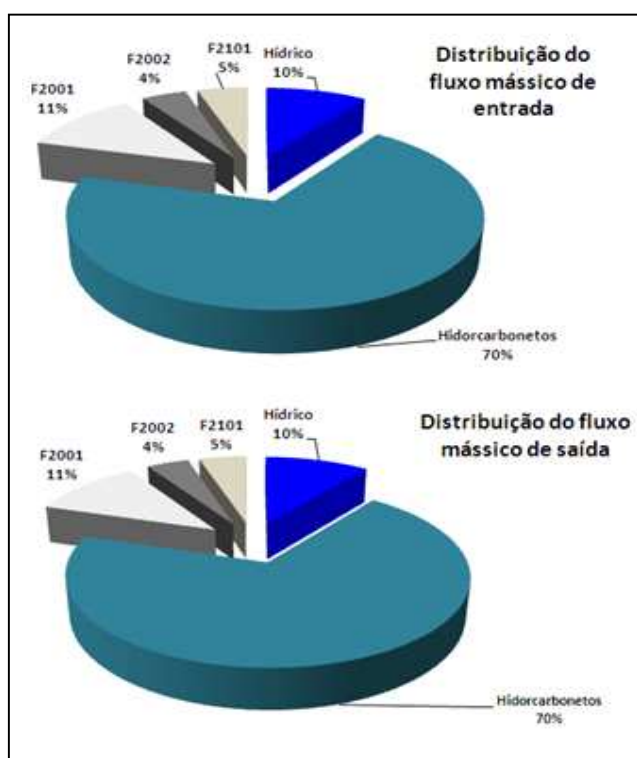


Figura 7.1 – Relação mássica dos fluxos de entrada e saída.

² Ver ANEXO 2.

Da figura 6.1 vê-se que o erro apontado na tabela 6.1 não é tão significativo, uma vez que a relação entre os fluxos manteve-se constante na entrada e na saída. No gráfico da figura 6.2 estão discretizados os fluxos de entrada e saída³.

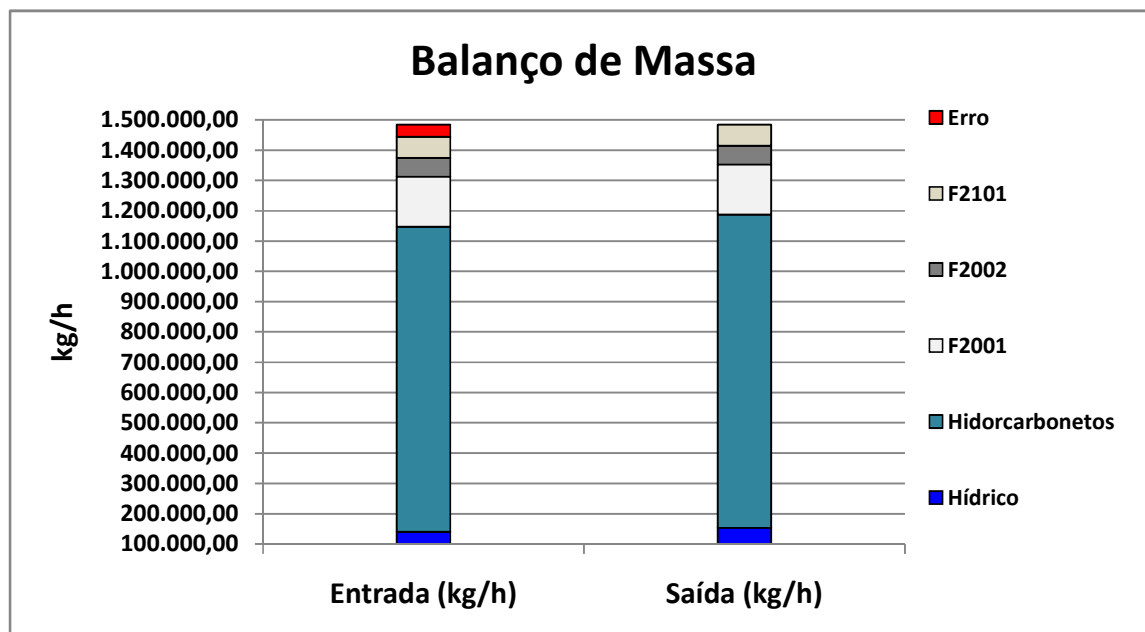


Figura 7.2 – Balanço de massa.

Vê-se, pelo balanço de massa total, que o desvio entre as entradas e saídas é muito baixo, entretanto isso se deve à Água de Resfriamento (AR) cujo valor representa mais de 80% do fluxo total. Como a AR é um dado de saída na forma de calor, o cálculo da vazão foi feito com a diferença de temperaturas e calor específico, resultando em um valor igual para entrada e saída. Da mesma forma acontece com os fluxos nos fornos. Os balanços de combustão foram feitos independentemente do processo de destilação, resultando em valores iguais nas entradas e saídas. No caso do balanço de hidrocarbonetos e hídrico, que fazem parte do processo, já apresentaram erros. E observa-se que o balanço hídrico é o maior responsável, com um erro de 9,5%.

³ Nas figuras 6.1 e 6.2 não apresenta a água de resfriamento pois a sua vazão foi calculada a partir do fluxo de entalpia, não apresentando erro entre entrada e saída. Além disto sua ordem de grandeza causaria distorção nos gráficos dificultando a leitura.

7.2. Balanço de energia

Os fluxos de energia⁴ no processo são dependentes dos fluxos mássicos e da composição de cada corrente. E estas são dependentes dos fluxos mássicos calculados pelo simulador - portanto há uma propagação de erros em duas etapas. Na tabela 6.2 encontram-se os resultados do balanço de energia.

Tabela 7.2 – Balanço de energia

Balanço de energia	Hídrico	Hidrocarbonetos	F2001	F2002	F2101	Água de Resfriamento	Total
Entrada (kW)	-557.620	-597.596	-7.923	-2.975	-3.362	*	-1.169.475
Saída (kW)	-665.929	-542.943	-102.343	-38.696	-43.422	*	-1.393.333
Diferença (kW)	-108.309	54.653	-94.419	-35.721	-40.060	92.319	-131.54
Erro (%)	-	-	-	-	-	-	11,25%

*Calculada apenas a variação de fluxo de entalpia

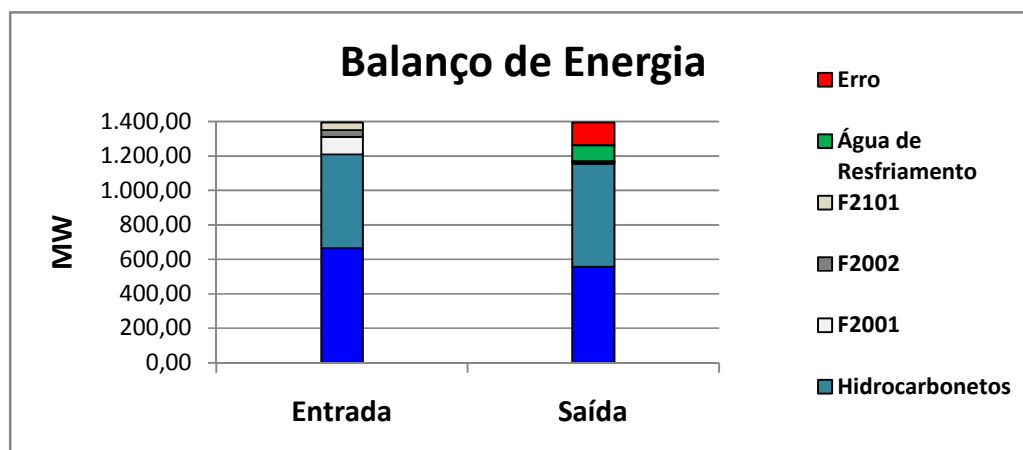


Figura 7.3 – Balanço de energia.

Nota-se, porém, que a carga térmica associada à água de resfriamento está alocada toda na saída. Pelo fato de a mesma não misturar no processo, não foi considerada sua entalpia de formação, restando apenas a entalpia relativa ao meio. Para efeitos de análise foi adotada a hipótese de que a água entra à temperatura ambiente, o que representa, portanto, entalpia nula.

⁴ Ver ANEXO 2.

7.3. Balanço de entropia

O cálculo de entropia⁵ é ainda mais sensível aos erros do balanço de massa e composição, o que pode resultar em números não realistas. Entretanto não foi exatamente o que aconteceu. O balanço de entropia apresentou os melhores resultados para a análise exergética. Na tabela 6.3 estão apresentados o balanço de entropia e o cálculo de exergias sob esta perspectiva.

Tabela 7.3 – Balanço de entropia e análise exergética

Balanço de entropia	Hídrico	Hidrocarbonetos	F2001	F2002	F2101	Água de Resfriamento	Total
Entrada (kW/K)	95	549	254	95	108	*	1.101
Saída (kW/K)	43	737	280	104	119	*	1.283
Diferença (kW/K)	-52	188	26	9	11	301	483
Irreversibilidades (kW)	-15.519	56.102	7.734	2.728	3.282	89.674	144.000
Exergia fornecida (kW)	8.980	-	109.082	40.952	46.281	-	205.296
Exergia transferida (kW)	-	-	-	-	-	-	61.295
Eficiência exergética (%)	-	-	-	-	-	-	29,86%

*Cálculo apenas da variação de entropia

A irreversibilidade total, na última coluna, foi calculada a partir das eqs. (71) a (77), e, portanto, o cálculo da exergia transferida aos produtos, na penúltima linha da última coluna, foi feito com a eq. (33). A eficiência exergética na última célula foi calculada pela razão entre a exergia transferida pela exergia fornecida pelo Gás Combustível nos fornos e a variação da exergia entre vapor e água ácida, como mostra a sexta linha da tabela. A eficiência exergética de 29% mostra que, apesar de estar um pouco acima do esperado, os resultados de simulação foram mais adequados do que quando calculados com os dados levantados. Estes eram da ordem de 60% - 70%, números acima da eficiência energética, o que não faz sentido se não tratar de um ciclo ideal de Carnot.

⁵ Ver ANEXO 2.

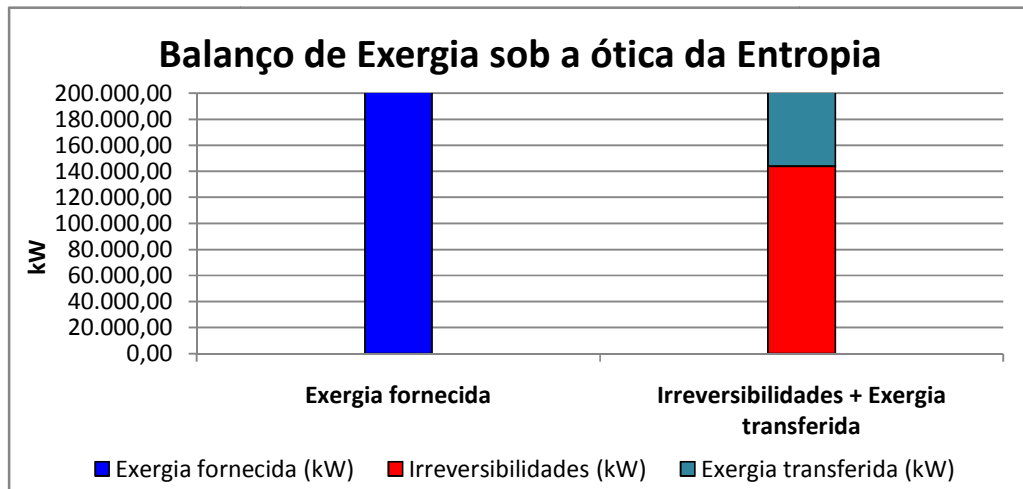


Figura 7.4 – Balço de exergia sob a ótica da entropia.

7.4. Balço de exergia

A exergia⁶ é a propriedade crítica em termos de sensibilidade de balanços de massa, energia, cálculo de composição e propriedades. A propagação dos erros leva a resultados que violam a segunda lei da termodinâmica. No caso o erro de composição é muito mais significativo pois é a partir da mesma que se determina a exergia química, como mostrado nas eqs. (26) a (28); a figura 6.5 mostra a contribuição da exergia química e da exergia física.



Figura 7.5 – Contribuição da exergia física e química.

⁶ Ver ANEXO 2.

Por arredondamento o gráfico da figura 6.5 indica uma contribuição de 100% da exergia química. Isto mostra o quão sensível o balanço de exergia é devido às composições.

Na tabela 7.4 estão apresentados o balanço de exergia e análise exergetica.

Tabela 7.4 – Balanço de exergia

Balanço de exergia	Hídrico	Hidrocarbonetos	F2001	F2002	F2101	Água de Resfriamento	Total
Entrada (kW)	11.843	12.639.341	109.082	40.952	46.281	*	12.847.500
Exergia Física (kW)	9.975	587	414	156	176	*	11.308
Exergia Química (kW)	1.868	12.638.754	108.667	40.797	46.106	*	12.836.192
Saída (kW)	3.784	12.894.681	1.626	512	690	*	12.903.938
Exergia Física (kW)	1.651	14.341	1.626	512	690	*	18.821
Exergia Química (kW)	2.133	12.880.340	0	0	0	*	12.885.118
Diferença (kW)	-8.059	255.340	-107.456	-40.440	-45.591	2.645	56.438
Irreversibilidades (kW)	-921	-	1.626	512	690	2.645	-56.438
Exergia fornecida (kW)	8.980	-	109.082	40.952	46.281	0	205.296
Exergia Transferida (kW)	-	255.340	0	0	0	0	261.734

*Cálculo da variação de exergia física

Na terceira coluna está apresentado o balanço de exergia do petróleo e seus destilados. Era esperado, como mostra, um aumento na exergia entre as entradas e saídas devido à transferência de carga térmica e redução da entropia pois o nível de desordem causado pela mistura diminuiu quando se fracionou o petróleo. Entretanto este aumento de exergia foi superior à exergia fornecida no volume de controle, o que significaria uma irreversibilidade “negativa”, o que viola a segunda lei.

Na última coluna, do balanço de exergia total, esperava-se que a soma das exergias de saída fossem menores do que de entrada, o que não aconteceu. Todavia, a diferença entre entrada e saída corresponde, aproximadamente, ao valor da exergia perdida “negativa” calculada a partir do balanço de exergia dos hidrocarbonetos.

As irreversibilidades do balanço hídrico referem-se à carga térmica transferida à salmoura no vaso de separação 2001 (ver figura 5.2). A exergia fornecida no balanço hídrico refere-se à variação de exergia entre vapor e água ácida. Na tabela 7.5 estão indicados os balanços hídricos separadamente.

Tabela 7.5 - Balanço de exergia dos fluxos hídricos

Balanço de exergia dos fluxos hídricos		
Entrada (kW)	Vapor	10.493,8
Saída (kW)	AA	1.513,4
Diferença (KW)		8.980,3
Entrada (kW)	Água Fresca/Retificada/BSW	1.349,7
Saída (kW)	Salmoura	2.270,7
Diferença (KW)		-921,0
Entrada (kW)		11.843,5
Saída (kW)	Total	3.784,2
Diferença (KW)		8.059,3

Apesar de não serem resultados satisfatórios quantitativamente, eles são, qualitativamente, convergentes entre si. O que significa que provavelmente se os erros forem eliminados o balanço de exergia apresentará resultados significativos. Nas figuras 7.6 e 7.7 estão apresentados os gráficos de barras da análise exergética; o primeiro indicando o balanço de exergia calculado e o segundo o balanço de exergia esperado segundo os resultados do balanço de entropia.

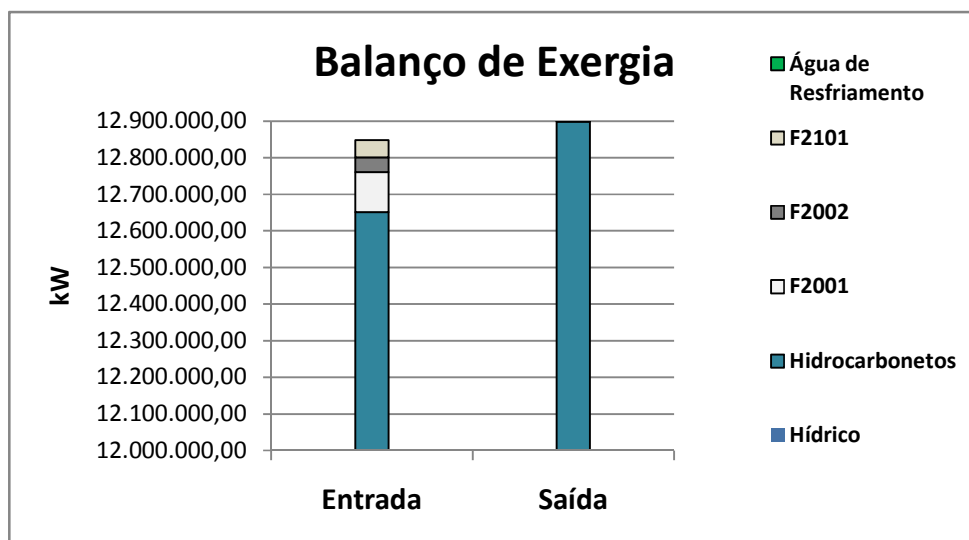


Figura 7.6 – Balanço de exergia.

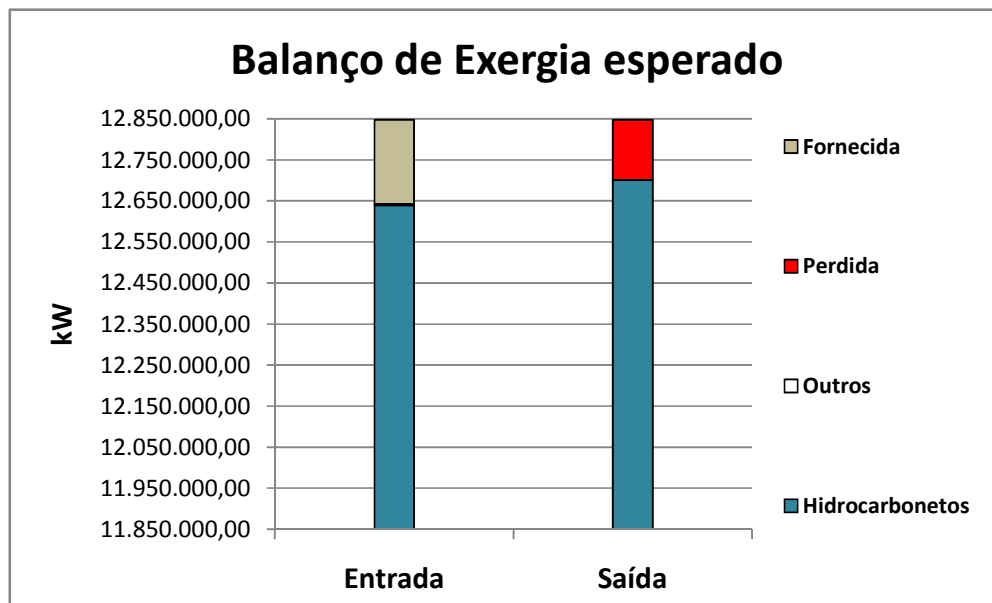


Figura 7.7 – Balanço de exergia esperado.

7.5. Balanço de exergia: trabalho mínimo de separação

O cálculo da exergia transferida a partir do trabalho mínimo de separação leva em consideração apenas as entalpias e entropias de referência do petróleo e seus destilados. Na tabela 7.6 chega-se aos resultados deste cálculo.

Tabela 7.6 – Balanço de exergia: trabalho mínimo de separação

Balanço de exergia	H_o	S_o
Entrada (kW)	-595.020,40	545,49
Saída (kW)	-612.782,58	551,24
Saída - Entrada (kW)	-17.762,18	5,75
$\Delta H_o - T_o \Delta S_o$ (kW)	-19.477,99	

O resultado acima apresentado indica que o erro propagado tem influência significativa. No balanço de entalpia esperava-se que fossem iguais, mas o erro corresponde a 3%, que é da mesma ordem de grandeza do balanço de massa. No balanço de entropia a entropia dos destilados deveria ser menor, mas por conta do erro do balanço de massa não foi isto que aconteceu.

7.6. Eficiências

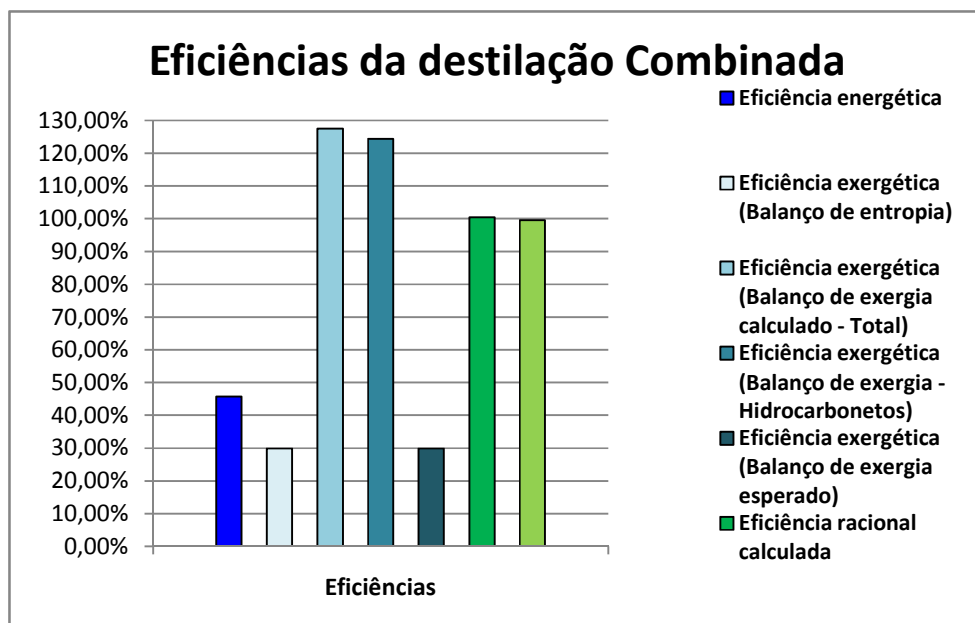


Figura 7.8 – Eficiências da destilação combinada.

O gráfico da figura 7.8 é um resumo dos resultados obtidos pelos balanços. As eficiências exergéticas do balanço de exergia estão apresentadas apenas de forma ilustrativa, pois não se adéquam ao processo real, violando as leis da termodinâmica.

7.7. Análise de sensibilidade

Foi feita uma análise de sensibilidade nos balanços de energia, entropia e exergia para a correção do balanço de massa. Ou seja, o balanço de massa foi intencionalmente fechado corrigindo os fluxos de saída. Como os fluxos de entrada foram dados de entrada do simulador, adotou-se como hipótese que estes valores estão corretos. Assim o ajuste dos fluxos de saída foi feito separadamente para o balanço hídrico e de hidrocarbonetos, de forma que a relação entre as saídas se mantivesse constante.

$$m_j = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot (\sum m_{vapores} + \sum m_{\acute{a}guas} + BSW) \quad (83)$$

$$BSW = 0,6\% \cdot m_{\text{petróleo}}^7 \quad (84)$$

m_i , fluxo mássico hídrico antigo;

m_j , fluxo mássico hídrico corrigido;

$$m_k = \frac{m_l}{\sum m_l} \cdot (m_{\text{petróleo}} - BSW) \quad (85)$$

m_l , fluxo mássico de hidrocarbonetos antigo;

m_k , fluxo mássico hidrocarbonetos corrigido;

Na tabela 7.7 estão apresentados os novos balanços de massa.

Tabela 7.7 – Balanço de massa corrigido

Balanço de Massa	Hídrico	Hidrocarbonetos	F2001	F2002	F2101	Água de Resfriamento	Total
Entrada (kg/h)	140.215,0	1.006.781,9	165.252,0	62.040,00	70.113	4.513.320,3	5.957.722
Saída (kg/h)	140.215,0	1.006.781,9	165.252,0	62.040,00	70.113	4.513.320,3	5.957.722
Diferença (kg/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Erro (%)	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%

A tabela 7.8 apresenta o balanço de energia para a correção do balanço de massa.

Tabela 7.8 – Balanço de energia com correção de fluxo mássico.

Balanço de energia	Hídrico	Hidrocarbonetos	F2001	F2002	F2101	Água de Resfriamento	Total
Entrada (kW)	-557.620	-597.596	-7.923	-2.975	-3.362	*	-1.169.475
Saída (kW)	-607.990	-528.913	-102.343	-38.696	-43.422	*	-1.321.364
Diferença (kW)	-50.370	68.683	-94.419	-35.721	-40.060	92.319	-59.570
Erro (%)	-	-	-	-	-	-	5,09%

*Cálculo da variação de fluxo de entalpia

⁷ BSW (Basic Sediment and Water) – fração de água e sais no petróleo. Neste trabalho foi considerado apenas água para efeitos de cálculos.

Tabela 7.9 – Balanço de entropia com correção dos fluxos mássicos

Balanço de entropia	Hídrico	Hidrocarboretos	F2001	F2002	F2101	Água de Resfriamento	Total
Entrada (kW/K)	95	549	254	95	108	*	1.101
Saída (kW/K)	40	718	280	104	119	*	1.261
Diferença (kW/K)	-56	169	26	9	11	301	460
Irreversibilidades (kW)	-	50.420	7.734	2.728	3.282	89.674	137.193
Exergia fornecida (kW)	9.112	-	109.082	40.952	46.281	-	205.427
Exergia trasferida (kW)	-	-	-	-	-	-	68.234
Eficiência exergética (%)	-	-	-	-	-	-	33,22%

*Cálculo da variação de fluxo de entropia

Na tabela 7.9 observa-se um aumento na eficiência exergética comparado ao resultado obtido antes da correção do balanço de massa. Isso se deve pois o ajuste do balanço de massa reduziu os fluxos de saída, portanto a variação do fluxo de irreversibilidades também diminuiu, aumentando a eficiência. Isto pode indicar que a destilação é mais eficiente do que se imagina, por outro lado este valor ainda é muito elevado.

Tabela 7. 10 – Balanço de exergia com correção dos fluxos mássicos.

Balanço de exergia	Hídrico	Hidrocarboretos	F2001	F2002	F2101	Água de Resfriamento	Total
Entrada (kW)	11.843	12.639.34	109.082	40.952	46.281	*	12.847.500
Exergia Física (kW)	9.975	587	414	156	176	*	11.308
Exergia Química (kW)	1.868	12.638.75	108.667	40.797	46.106	*	12.836.192
Saída (kW)	3.455	12.561.46	1.626	512	690	*	12.567.749
Exergia Física (kW)	1.507	13.971	1.626	512	690	*	18.306
Exergia Química (kW)	1.947	12.547.495	0	0	0	*	12.549.442
Diferença	-8.389	-77.876	-107.456	-40.440	-45.591	2.645	279.751
Irreversibilidades (kW)	723	77.876	1.626	512	690	2.645	279.751
Exergia fornecida (kW)	9.112	0	109.082	40.952	46.281	0	205.296
Exergia Transferida (kW)	0	-77.876	0	0	0	0	-74.456

*Cálculo do fluxo de exergia

O balanço de exergia foi o mais afetado pela correção do balanço de massa. Esta correção levou a uma redução de mais de 300 MW na exergia de saída, significando que a exergia perdida é maior do que a exergia fornecida. Por este motivo chegou-se às eficiências negativas. O quadro se inverteu por completo: o balanço total seguiu o esperado de ter-se uma exergia menor na saída, porém uma variação, em módulo, superior à exergia fornecida; por outro lado o balanço de exergia dos hidrocarbonetos apresentou inconsistência pelo fato de que a exergia dos subprodutos ser menor do que a exergia do petróleo. Ainda assim os valores são convergentes entre si.

A diminuição dos 2,5%-3% do erro do balanço de massa correspondeu linearmente à diminuição da exergia das saídas, que obteve, também, uma redução de 2,5%-3%. Como a exergia do petróleo representa cerca de 98% do total, qualquer variação, por mínima que seja, acarreta em um impacto grande o suficiente para mudar por completo o cenário.

Ainda sob uma perspectiva de análise qualitativa, foi feito, com base no resultado do balanço de entropia, uma correção do balanço de exergia. Esta correção consistiu em calcular, por ponderação mássica, o aumento na exergia química dos subprodutos necessário para que os balanços de exergia e entropia convergissem. O resultado foi que o máximo aumento na exergia química por corrente é inferior a 2%, que está dentro do espectro de erro do balanço de massa.

Na tabela 7.11 estão apresentados os resultados para o balanço de exergia via trabalho mínimo de separação considerando o erro do balanço de massa.

Tabela 7.11 – Trabalho mínimo de separação: balanço de massa corrigido

Balanço de exergia	H_o	S_o
Entrada (kW)	-595.020,40	545,49
Saída (kW)	-596.947,47	537,00
Saída - Entrada (kW)	-1.927,08	-8,49
$\Delta H_o - T_o \Delta S_o$ (kW)	604,19	

Com esta correção sobrou apenas o erro residual do cálculo de entalpia, mostrando que a variação do fluxo de entalpia não deve ter influência, apenas a variação do fluxo de entropia.

7.8. Balanço de custos

O balanço de custos foi feito conforme descrito no item 6.7. Na tabela 7.12 estão os balanços de custos totais (ver anexo 3).

Tabela 7.12 – Balanço de custos

Balanço de Custos	Entrada (U\$/ano)	Saída (U\$/ano)	Diferença (U\$/ano)
Operação	2.925.687,54 ⁸	0,00	-2.925.687,54
Hídrico	7.704.608,43	2.461.734,92	-5.242.873,51
Hidrocarbonetos	4.434.670.891,18	4.477.743.196,86	43.072.305,68
F2001	20.350.181,33	0,00	-20.350.181,33
F2002	7.639.999,82	0,00	-7.639.999,82
F2101	8.634.189,03	0,00	-8.634.189,03
Água de Resfriamento	0,00	1.720.625,55	1.720.625,55
Total	4.481.925.557,33	4.481.925.557,33	0,00

Como os dados de entrada referem-se a valores estimados, os resultados do balanço de custos são qualitativos. O que se pode inferir da tabela 7.12 é que somente para os custos dos hidrocarbonetos e da água de resfriamento são maiores na saída do volume de controle. Isto acontece devido ao ganho exergético destas correntes no processo.

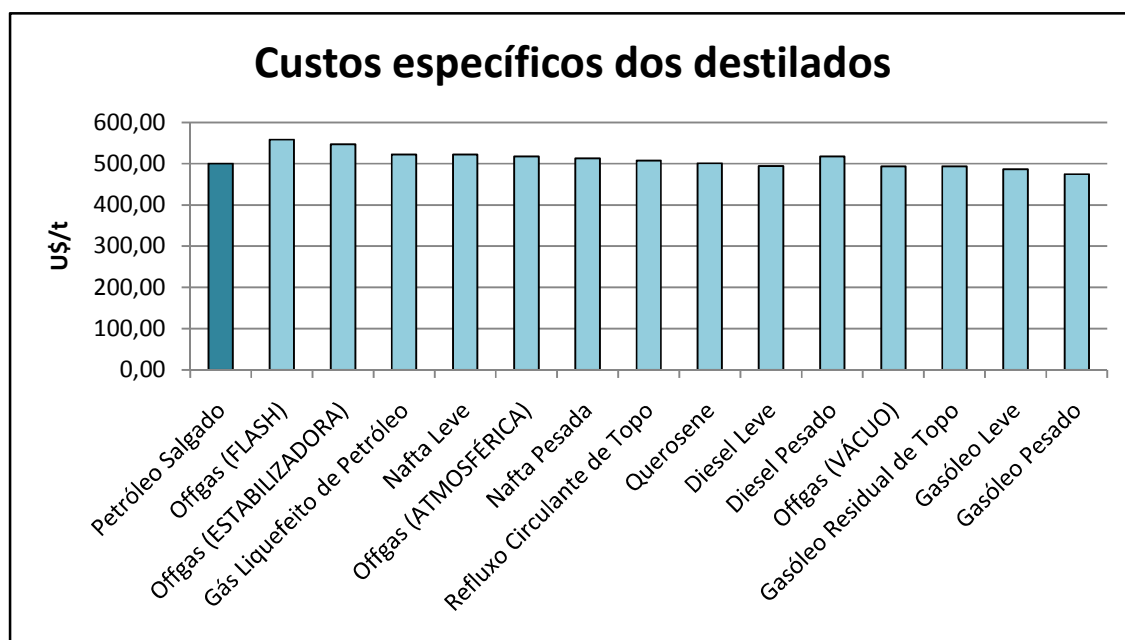


Figura 7.9 – Custos específicos dos destilados.

⁸ (CRUZ, F. E., 2010) – R\$5.000.000,00 a uma taxa de U\$1,71

8. DISCUSSÃO

8.1. Abordagem da análise exergética

A grande dificuldade de realizar a análise exergética da destilação do petróleo é determinar onde é o limite do volume de controle. Em outras palavras, qual o verdadeiro ganho de exergia no processo. Na planta de utilidades da refinaria, por exemplo, os produtos da cogeração são potência elétrica (exergia pura) e vapor (ganho de exergia física). Ou seja, é muito claro qual é o ganho que se tem, e conseqüentemente o local da fronteira do volume de controle. Na destilação não há geração de nenhuma destas formas de energia, apenas a separação do blend de petróleo em produtos com uma faixa mais estreita de pseudo-componentes. Entretanto, para isto é necessário o envolvimento de processos de combustão, transferência de calor, fornecimento de potência por bombas (mesmo que desprezível), etc. Então, de que forma se avalia a transferência de exergia, proveniente destes processos, para os destilados?

Na destilação os produtos saem das torres, além de fracionados, com um ganho de carga térmica, que pode, ou não, ser rejeitada para o meio ao longo do trajeto até chegar em suas condições de uso, ou armazenamento. No limite, estas condições podem, ou não, serem iguais às de referência. Portanto o “lucro” exergético do processo é associado certamente à exergia química e, possivelmente à exergia física se a fronteira do volume de controle cruzar nos produtos com um potencial térmico. Este potencial térmico terá influência direta no grau de entropia, alterando significativamente o cálculo das irreversibilidades tanto via balanço de exergia, quanto via balanço de entropia.

Assim como foi comentado na descrição da metodologia do trabalho, a variação de entropia entre as saídas e entradas é afetada pelo fornecimento de calor e pelo fracionamento do petróleo, cujos efeitos são opostos. O primeiro aumenta a entropia devido ao aumento de temperatura, e o segundo a diminui pela redução do número de pseudo-componentes que formam as misturas dos destilados.

$$\sum_{i=1}^n \int dS_i = \sum_{i=1}^n m_i \int c_{p_i} \frac{dT_i}{T_i} - \sum_{i=1}^n m_i \int v_i \frac{dp_i}{T_i} \quad (86)$$

$$\sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^m \int dS_i)_j = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^m m_i \int c_{p_i} \frac{dT_i}{T_i})_j - \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^m m_i \int v_i \frac{dp_i}{T_i})_j \quad (87)$$

A eq. (86) representa a entropia relativa do petróleo, onde n é o número de pseudo-componentes. A eq. (87) apresenta a entropia relativa dos destilados; onde m é o número de pseudo-componentes e k é o número de destilados.

O termo associado ao calor específico é um valor positivo quando há uma diferença positiva de potencial térmico entre a substância e o meio, como é o caso dos destilados. Isto representa um aumento na entropia. O termo associado ao volume específico é um número negativo, que somado à outra subtração torna-se positivo – o volume específico é inversamente proporcional à pressão, e, portanto a integral será um termo logarítmico de um número inferior a 1 (ponderado pelo número de pseudo-componentes, em base molar). Quando há uma redução de pseudo-componentes, o número no interior do logaritmo diminui e assim o termo logarítmico diminui em módulo.

$$v \propto \frac{1}{p} \quad (88)$$

$$\int v_i \frac{dp_i}{T_i} \equiv B \ln(a) \quad (89)$$

Se $a < 1 \therefore \ln(a) < 0$;

Se $a \uparrow \therefore |\ln(a)| \downarrow$;

Se $m < n$, então o efeito do fracionamento (redução de pseudo-componentes), portanto, é a redução da variação total (saída menos entrada) de entropia. Ao somar os dois termos no balanço total fica impossibilitada a identificação da contribuição de cada um. Como o efeito útil da destilação é justamente o fracionamento, que ao diminuir a variação entropia, aumenta a exergia, o local da fronteira do volume de controle terá impacto direto no balanço. E, portanto, impacto direto no cálculo da entropia gerada, que é igual à variação total de entropia, quando não há, na fronteira do volume de controle, troca de calor.

No limite o efeito da redução de entropia, devido ao fracionamento do petróleo, só é percebido quando se compara os destilados e o petróleo nas condições de referência. Nestas condições a exergia física é nula, restando apenas a exergia química. Portanto a redução de entropia provoca um aumento na exergia química somente.

Assim sendo existem duas formas de fazer a análise exergética; uma verificando o ganho de exergia química para os destilados nas condições de referência, e outra para o eventual ganho de exergia física, se o potencial térmico for útil para um outro processo. Em cada uma destas perspectivas a fronteira do volume de controle deve ser determinada em locais diferentes, e assim deixam de ser comparáveis.

8.2. Primeira Lei X Segunda Lei

Toda transferência de energia dentro do volume de controle é irrelevante do ponto de vista de avaliação do efeito útil, que é a separação. No limite, se os destilados estiverem nas condições de referência, toda energia fornecida se transforma em ganho de entalpia da água de resfriamento e calor rejeitado.

Do ponto de vista energético se tanto o petróleo quanto os destilados estiverem nas condições de referência, o ganho é nulo.

$$m_{\text{petróleo}} \sum x_i h_{f,i}^o = \sum m_{\text{destilado}_j} \sum x_i h_{f,i}^o \quad (90)$$

$$m_{\text{petróleo}} = \sum m_{\text{destilado}_j} \quad (91)$$

Portanto a eficiência energética seria “nula”, mas como o efeito útil não envolve energia, não faz sentido calcular a eficiência energética do processo. Do ponto de vista da primeira lei não há resultados passíveis de análise, já que, no limite, é um processo isoentálpico. Isto pode ser observado na tabela 7.10 onde os fluxos de entalpia se diferem por um erro de 0,32%, que certamente está na margem de erro do cálculo de propriedades.

Assim fica confirmado que o ganho deste processo é devido unicamente à diminuição de entropia, fazendo-se relevante apenas a análise do ponto de vista da segunda lei.

Quanto ao cálculo da eficiência exergética há uma indicação de que a rota de cálculo via balanço de entropia é mais adequado. Na tabela 7.10 o trabalho mínimo de separação é de aproximadamente 600 kW, quando os fluxos de exergia são da ordem de GW. Então o balanço de exergia é completamente afetado pelos erros, que são potencializados devido à ordem de grandeza dos fluxos de exergia.

É importante fazer uma ressalva quando se compara os fluxos de exergia dos insumos (GC e vapor) com a exergia associada ao trabalho mínimo de separação. Os primeiros somam um valor de aproximadamente 200 MW, ou seja, mil vezes maior, em ordem de grandeza. Isto mostra que, para o processo real, o insumo para garantir a separação da mistura é, exergeticamente, muito “caro”; a relação entre o trabalho mínimo e exergia dos insumos é de 1:333. Em outras palavras: é um processo muito ineficiente, colocando à prova a eficiência exergética de quase 30%, como foi apresentado.

8.3. Abordagem da análise termoeconômica

Na análise termoeconômica a sensibilidade do balanço de custos, em relação aos erros inerentes ao balanço de exergia, é pequena. Isto acontece, pois a exergia no balanço de custos é um fator ponderador, portanto o que é relevante é a relação entre as exergias e não os seus valores absolutos. Além disto, o balanço de custos não é calculado a partir de dados levantados para os custos específicos dos destilados, ele é feito a partir de condições de contorno que permitem que o balanço feche. Assim confirma-se que a relevância consiste na relação entre os valores.

Certamente haveria uma mudança nos números absolutos, caso o balanço de exergia estivesse totalmente correto, no entanto, para efeitos de análise, os resultados foram suficientes.

Cabe aqui fazer uma observação quanto à transferência de custos; se a planta operar sob condições de uma política ambientalista haverá um custo associado aos gases de

exaustão e, eventualmente à água quente dos condensadores. Isto diminuirá os custos dos destilados proporcionalmente à ordem de grandeza dos custos de impacto ambiental. Dependendo do valor dos mesmos o custo total dos destilados pode chegar a ser inferior ao custo de petróleo, levando o processo ao prejuízo econômico. A solução para esta situação é buscar novos recursos energéticos, ou, o que está sendo adotado atualmente, o negócio de crédito carbono.

8.4. Estudos futuros

Tendo em vista estudos futuros da análise exergética da destilação combinada, sugere-se uma mudança na abordagem de levantamento de dados. Ficou claro que o cálculo das composições requer uma precisão maior. Ou seja, são necessárias análises laboratoriais que determinam uma quantidade maior de parâmetros para a caracterização mais exata dos destilados.

Os parâmetros faltantes são estimados pelo simulador levando-o a criar um número maior de pseudo-componentes hipotéticos que permitem determinar propriedades. Entretanto o erro de cálculo de propriedades está associado, diretamente, à quantidade de hipotéticos criados pelo simulador.

Na indústria petroquímica existe uma série de parâmetros consolidados para a caracterização do petróleo e suas frações. Dentre eles há a constante de viscosidade-densidade; o fator de Watson que correlaciona densidade com pontos de ebulição; índice de refração-densidade; fator de Huang que é função do índice de refração da substância; índice de correlação do Bureau of Mines (BMCI); outra correlação de temperatura de ebulição com densidade; índice de viscosidade; entre outros (FARAH). Ou seja, há uma série de parâmetros não considerados neste trabalho que certamente comprometeram os resultados.

Além das composições seria necessária uma avaliação dos instrumentos de medição de temperatura, pressão e vazão: aferimento e local de medição.

9. CONCLUSÕES

Entre as duas formas utilizadas para levantamento de dados, a segunda, que consistiu no apelo para a simulação computacional, se mostrou mais eficiente no âmbito numérico. A primeira, que foram dados levantados a partir de medições, não trouxe nenhuma conclusão, devido aos grandes erros encontrados em todos os balanços.

Este trabalho terminou sua etapa como trabalho de conclusão de curso de graduação com mais dúvidas do que respostas. O tempo não foi compatível com a demanda por um estudo aprofundado, mas trouxe questionamentos e resultados positivos para a discussão. A importância destes questionamentos consiste na reavaliação do método de trabalho e método de avaliação do processo. Ficou evidente que a análise exergética via segunda lei da termodinâmica é a forma mais adequada de se determinar a eficiência da destilação, calculando-se a entropia gerada no processo.

Assim como fora observado no capítulo de discussões, o trabalho mínimo de separação – que fornece um valor mínimo da demanda exergética da destilação – indica o quão longe o gasto de exergia está de um processo ideal. E, além disto, é um parâmetro que mostra a necessidade de expandir o volume de controle até as condições de referência. As variações dos fluxos de carga térmica, que conforme as leis da termodinâmica mostram, têm influência direta na entalpia e entropia e, portanto, na exergia, mascaram, também, o verdadeiro efeito útil do processo - Torna-se mais difícil verificar a diminuição da entropia devido à separação, quando há uma variação positiva na entropia devido à carga térmica dos destilados na fronteira do volume de controle.

O balanço de custos não é significativamente afetado pelos erros do balanço de exergia, uma vez que este tem uma influência relativa e não absoluta sobre os custos. A ponderação em base exergética mostra claramente que o custo anual de produção de um destilado aumenta proporcionalmente ao consumo de exergia ao longo do processo, i.e., o custo dos destilados da destilação a vácuo são maiores, depois os da destilação atmosférica e por fim os do pré-flash.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, P. A. “Análise Exergética e Termoeconômica da Planta de Utilidades de Uma Refinaria de Petróleo”. Trabalho de formatura em engenharia mecânica apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.
- BEJAN, A. TSATSARONIS, G. MORAN, M. “Thermal Design & Optimization”. Ed. 4. New York: John Wiley & Sons Inc, 1996.
- BENALI, T. TONDEUR D., JAUBERT, J. N. “An improved process of the crude oil atmospheric distillation for energy integration”. In: ECOS-2010, Lausanne, 2010.
- BOEHM, R. F. “Design Analysis of Thermal Systems”. New York: John Wiley & Sons Inc, 1987.
- CRUZ, F. E. “Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: Avaliação exergética e custos de produção”. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.
- ÉRIJ, V. RÁSINA, M., RUDIN M. “Química y tecnología del petróleo y del gás”. Moscou: Editorial Mir Moscú, 1985.
- FARAH, M. A. “Cálculos fundamentais em engenharia de processamento”. Programa de Trainees Petrobrás-2004, Rio de janeiro, 2005.
- HYSYS, v3.0.1, 2008.
- KOTAS, T. J. “The Exergy Method of Thermal Plant Analysis”. Ed 2. Florida: Krieger Publishing Company, 1995.

- OLIVEIRA JR, S. de. “Fundamentos da Análise Exergética e Termoeconômica de Processos de Conversão de Energia”. Apostila. São Paulo: 2006.
- PetroSIM, v.1, 2010.
- RIVERO, R. RENDÓN C. GALLEGOS S. “Exergy and exergoeconomic analysis of a crude oil combined distillation unit”. Energy, Mexico, n.29, 1909-1927, 2004.
- SZARGUT, J. “Exergy Method: Technical and Ecological Applications”. Southampton; Boston : WIT, c2005
- SZKLO, A. ULLER, V. C. “Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia”. Ed. 2. Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2008.
- WYLEN, V. SONNTAG, R. . BORGNAKKE, C. “Fundamentos da Termodinâmica”. Ed. 6. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- YAMANISHI, E. “Simulação, análise e otimização das colunas atmosférica e debutanizadora da unidade de destilação de refino do petróleo”. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- YAWS, C. L. “Chemical properties handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals”. New York: McGraw-Hill, 1999.

ANEXO 1 – BLEND DE PETRÓLEO

Tabela A1 – Propriedades do blend de petróleos.

Propriedades	MISTURA	MARLIM LESTE JABUTI	GOLFINHO FPSO CID VITORIA	JUBARTE MISTURA	Agbami	BARRAC UDA P-43	MARLIM P-47	ESPADARTE FPSO-CIDADE RJ
Composição / %m	100,00	22,70	17,54	16,56	12,35	8,91	4,43	3,94
Densidade API / adm.		28,10	27,60	29,60	47,60	24,90	19,60	21,00
Densidade 15°C/15°C / adm.		0,89	0,89	0,88	0,79	0,90	0,94	0,93
Enxofre total / %m	0,34	0,43	0,14	0,33	0,05	0,53	0,67	0,50
Número de acidez total / mg KOH g ⁻¹	0,38	0,17	0,49	0,06	0,05	0,40	1,23	0,89
Nitrogênio total / mg kg ⁻¹	2641,87	3546,51	988,45	2547,80	365,42	4257,91	4199,27	4790,53
Níquel / mg kg ⁻¹	8,48	10,00	2,00	4,00	2,40	16,00	21,00	23,00
Vanádio / mg kg ⁻¹	12,45	17,00	5,00	10,00	0,20	18,00	29,00	21,00
Resíduo de carbono (Ramsbottom) / %m	4,71	5,39	2,32	4,29	0,81	7,54	8,87	11,47
Ponto de fluidez / °C	-6,54	-10,00	-12,00	6,00	9,00	-38,00	-38,00	-35,00
Asfaltenos / %m	1,57	1,99	0,25	1,25	0,08	2,92	3,51	5,20
Parâmetro de solubilidade (TPAP) / MPa ^{0,5}		17,70	17,50	18,00		18,50	19,50	
Parâmetro A (ASTM D 341) / adm.		7,86	9,64	8,96	17,62	9,32	9,25	8,98
Parâmetro B (ASTM D 341) / adm.		3,12	3,79	3,60	7,19	3,66	3,58	3,46
Índice de Farah-Stor (IFS) / %v		96,16	96,15	91,67	60,11	101,39	110,67	107,58
Viscosidade (cinemática) a 20°C / mm ² s ⁻¹	38,33	29,40	93,00	16,44	5,23	85,66	468,50	523,50
Viscosidade (cinemática) a 50°C / mm ² s ⁻¹		11,64	22,37	6,70	1,72	21,97	76,04	86,54

Continuação da tabela A1

Propriedades	MARLIM LESTE P-53	Mellitah Blend	MARLIM SUL FPSO MLS	RONCADOR P- 52	ALBACORA P- 31	Pennington	ALBACORA LESTE	Erha
Composição / %m	3,67	2,34	4,11	1,58	0,81	0,48	0,29	0,30
Densidade API / adm.	21,50	41,50	23,00	28,30	28,30	34,90	20,00	33,20
Densidade 15°C/15°C / adm.	0,92	0,82	0,92	0,89	0,89	0,85	0,93	0,86
Enxofre total / %m	0,60	0,12	0,63	0,58	0,44	0,08	0,59	0,17
Número de acidez total / mg KOH g⁻¹	1,90	0,06	0,70	0,09	0,15	0,33	1,92	0,38
Nitrogênio total / mg kg⁻¹	4331,70	1199,84	3921,29	3159,09	3284,42	377,78	4506,42	918,23
Níquel / mg kg⁻¹	16,00	7,04	16,00	9,00	6,20	1,65	10,00	2,08
Vanádio / mg kg⁻¹	20,00	10,10	23,00	16,00	9,00	0,29	17,00	7,58
Resíduo de carbono (Ramsbottom) / %m	7,08	1,79	7,18	6,02	4,23	0,68	7,21	1,32
Ponto de fluidez / °C	-39,00	-45,00	-37,00	-26,00	-21,00	1,00	-42,00	-9,00
Asfaltenos / %m	1,83	0,34	2,66	2,53	1,32	0,03	2,33	0,08
Parâmetro de solubilidade (TPAP) / MPa^{0,5}			18,40	18,50	18,10		19,50	
Parâmetro A (ASTM D 341) / adm.	9,20	9,10	8,85		9,00		9,42	10,23
Parâmetro B (ASTM D 341) / adm.	3,58	3,77	3,46		3,57		3,65	4,16
Índice de Farah-Stor (IFS) / %v	107,54	70,60	104,22		92,83		107,92	86,46
Viscosidade (cinemática) a 20°C / mm² s⁻¹	216,20	3,52	123,20	28,69	39,30	4,87	369,20	7,75
Viscosidade (cinemática) a 50°C / mm² s⁻¹	43,79	2,01	30,52		12,85	2,79	62,30	3,45

ANEXO 2 – PROPRIEDADES DAS CORRENTES

Tabela A2.1 – Propriedades das correntes da destilação combinada.

Correntes	T	p	m	h	s	b_{total}	b_{física}	b_{química}
Entradas	°C	kPa	kg/h	kJ/kg	kJ/kg.K	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg
Ar F2001	25	101	156.462	0	5,40	49	0	49
Ar F2002	25	101	58.740	0	5,40	49	0	49
Ar F2101	25	101	66.384	0	5,40	49	0	49
Gás Combustível F2001	14	482	8.790	-3.241	7,80	44.675	170	44.505
Gás Combustível F2002	14	482	3.300	-3.241	7,80	44.675	170	44.505
Gás Combustível F2101	14	482	3.729	-3.241	7,80	44.675	170	44.505
V13 SAT (VÁCUO)	192	1.317	5.700	-13.097	6,49	970	920	50
V3 SAT (ATMOSFÉRICA)	143	392	13.815	-13.113	6,90	831	781	50
V3 SAT (VÁCUO)	143	392	25.000	-13.113	6,90	831	781	50
Petróleo Salgado	26	2.194	1.012.482	-2.125	1,95	44.941	2	44.939
Água Retificada	30	1.317	90.000	-15.820	0,43	54	4	50
Água Fresca	30	1.317	0	-15.820	0,43	54	4	50
Correntes	T	p	m	h	s	b_{total}	b_{física}	b_{química}
Saídas	°C	kPa	kg/h	kJ/kg	kJ/kg.K	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg
Salmoura	90	1.287	94.756	-15.560	1,19	86	36	50
Offgas (FLASH)	50	293	771	-2.476	3,94	50.691	55	50.636
Offgas (FLASH)	50	293	0	-2.476	3,94	50.636	55	50.636
Água Ácida (FLASH)	50	293	10.883	-15.735	0,70	58	8	50
Offgas (ESTABILIZADORA)	38	932	2.859	-2.416	3,45	49.800	260	49.540
Gás Liquefeito de Petróleo	38	932	1.552	-2.621	1,81	49.668	74	49.594
Nafta Leve	174	1.128	109.803	-1.856	2,60	47.374	122	47.251
Gases de Exaustão F2001	200	101	165.252	-2.230	6,09	161	35	126
Gases de Exaustão F2002	186	101	62.040	-2.245	6,06	156	30	126
Gases de Exaustão F2101	200	101	70.113	-2.230	6,09	161	35	126
Offgas (ATMOSFÉRICA)	79	111	20	-3.118	3,53	47.377	69	47.308
Água Ácida (ATMOSFÉRICA)	79	111	13.864	-15.473	1,06	213	163	50
Nafta Pesada	79	111	27.237	-2.078	2,00	46.996	9	46.987
Refluxo Circulante de Topo	160	115	32.875	-1.874	2,38	46.540	56	46.484
Querosene	214	116	110.121	-1.732	2,75	46.094	104	45.990
Diesel Leve	102	117	102.553	-1.994	2,27	45.463	18	45.445
Diesel Pesado	95	117	174.059	-1.994	2,24	44.870	14	44.855
Offgas (VÁCUO)	45	6	500	-3.178	9,64	46.992	-316	47.308
Gasóleo Residual de Topo	43	9	140	-2.112	1,93	44.766	1	44.765
Água Ácida (VÁCUO)	43	9	34.073	-15.765	0,61	55	5	50
Gasóleo Leve	77	10	376	-2.028	2,14	44.762	8	44.754
Gasóleo Pesado	89	11	258.606	-1.982	2,45	44.162	12	44.151
Resíduo de Vácuo	197	13	212.038	-1.708	3,10	43.078	78	43.000

Tabela A2.2 – Fluxos da destilação combinada

Correntes	H	S	B_{Física}	B_{Química}	B_{Total}
Entradas	kW	kW/K	kW	kW	kW
Ar F2001	-10	235	0,00	2.113,56	2.113,56
Ar F2002	-4	88	0,00	793,49	793,49
Ar F2101	-4	100	0,00	896,74	896,74
Gás Combustível F2001	-7.914	19	414	108.667	109.081,77
Gás Combustível F2002	-2.971	7	156	40.797	40.952,20
Gás Combustível F2101	-3.358	8	176	46.106	46.281,29
V13 SAT (VÁCUO)	-20.738	10	1.456	79	1.535,10
V3 SAT (ATMOSFÉRICA)	-50.321	26	2.997	192	3.188,56
V3 SAT (VÁCUO)	-91.063	48	5.423	347	5.770,10
Petróleo Salgado	-597.596	549	587	12.638.754	12.639.341,27
Água Retificada	-395.499	11	100	1.250	1.349,70
Água Fresca	0	0	0	0	0,00
Correntes	H	S	B_{Física}	B_{Química}	B_{Total}
Saídas	kW	kW/K	kW	kW	kW
Salmoura	-409.555	31	955	1.316	2.270,72
Offgas (FLASH)	-530	1	12	10.839	10.851,07
Offgas (FLASH)	0	0	0	0	0,00
Água Ácida (FLASH)	-47.568	2	23	151	174,43
Offgas (ESTABILIZADORA)	-1.919	3	207	39.341	39.548,09
Gás Liquefeito de Petróleo	-1.130	1	32	21.375	21.407,27
Nafta Leve	-56.595	79	3.733	1.441.202	1.444.935,12
Gases de Exaustão F2001	-102.343	280	1.625,93	5.773,03	7.398,96
Gases de Exaustão F2002	-38.696	104	512,42	2.167,35	2.679,76
Gases de Exaustão F2101	-43.422	119	689,85	2.449,38	3.139,24
Offgas (ATMOSFÉRICA)	-17	0	0	263	263,13
Água Ácida (ATMOSFÉRICA)	-59.590	4	627	193	819,39
Nafta Pesada	-15.720	15	70	355.494	355.563,38
Refluxo Circulante de Topo	-17.115	22	513	424.495	425.007,72
Querosene	-52.989	84	3.172	1.406.789	1.409.961,71
Diesel Leve	-56.802	65	511	1.294.598	1.295.108,76
Diesel Pesado	-96.415	108	692	2.168.742	2.169.433,50
Offgas (VÁCUO)	-441	1	-44	6.571	6.526,66
Gasóleo Residual de Topo	-82	0	0	1.738	1.738,45
Água Ácida (VÁCUO)	-149.216	6	46	473	519,62
Gasóleo Leve	-212	0	1	4.674	4.674,68
Gasóleo Pesado	-142.363	176	834	3.171.566	3.172.399,34
Resíduo de Vácuo	-100.614	182	4.610	2.532.652	2.537.262,07

Tabela A2.3 – Composições elementares

Correntes	O	N	S	H	C	C/H
Entradas	%massa	%massa	%massa	%massa	%massa	kg/kg
Ar F2001	23,30%	76,70%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00
Ar F2002	23,30%	76,70%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00
Ar F2101	23,30%	76,70%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00
Gás Combustível F2001	2,47%	9,33%	0,01%	19,02%	69,16%	3,64
Gás Combustível F2002	2,47%	9,33%	0,01%	19,02%	69,16%	3,64
Gás Combustível F2101	2,47%	9,33%	0,01%	19,02%	69,16%	3,64
V13 SAT (VÁCUO)	88,89%	0,00%	0,00%	11,11%	0,00%	0,00
V3 SAT (ATMOSFÉRICA)	88,89%	0,00%	0,00%	11,11%	0,00%	0,00
V3 SAT (VÁCUO)	88,89%	0,00%	0,00%	11,11%	0,00%	0,00
Petróleo Salgado	0,00%	0,29%	0,40%	12,49%	86,82%	6,95
Água Retificada	88,89%	0,00%	0,00%	11,11%	0,00%	0,00
Água Fresca	88,89%	0,00%	0,00%	11,11%	0,00%	0,00
Gasóleo Leve (Retorno R)	0,00%	0,12%	0,38%	12,30%	87,20%	7,09
Gasóleo Pesado (Retorno L)	0,00%	0,32%	0,54%	11,92%	87,22%	7,32
Gasóleo Pesado (Retorno R)	0,00%	0,32%	0,54%	11,92%	87,22%	7,32
Refluxo Circulante Intermediário Return	0,00%	0,02%	0,22%	12,94%	86,82%	6,71
Refluxo Circulante de Topo Return	0,00%	0,00%	0,03%	13,82%	86,15%	6,23
Saídas						
Salmoura	0,00%	0,00%	0,00%	23,46%	76,54%	3,26
Offgas (FLASH)	2,95%	10,25%	0,03%	17,76%	69,01%	3,88
Offgas (FLASH)	2,95%	10,25%	0,03%	17,76%	69,01%	3,88
Água Ácida (FLASH)	88,89%	0,00%	0,00%	11,11%	0,00%	0,00
Offgas (ESTABILIZADORA)	0,00%	0,00%	0,00%	17,77%	82,23%	4,63
Gás Liquefeito de Petróleo	0,00%	0,00%	0,00%	17,72%	82,28%	4,64
Nafta Leve	0,00%	0,00%	0,01%	14,89%	85,11%	5,72
Gases de Exaustão F2001	22,19%	73,11%	0,00%	1,01%	3,68%	3,63
Gases de Exaustão F2002	22,19%	73,11%	0,00%	1,01%	3,68%	3,63
Gases de Exaustão F2101	22,19%	73,11%	0,00%	1,01%	3,68%	3,63
Offgas (ATMOSFÉRICA)	0,00%	0,00%	0,00%	15,13%	84,87%	5,61
Água Ácida (ATMOSFÉRICA)	88,89%	0,00%	0,00%	11,11%	0,00%	0,00
Nafta Pesada	0,00%	0,00%	0,01%	14,50%	85,49%	5,89
Refluxo Circulante Intermediário Draw	0,00%	0,02%	0,22%	12,94%	86,82%	6,71
Refluxo Circulante de Topo Draw	0,00%	0,00%	0,03%	13,82%	86,15%	6,23
Refluxo Circulante de Topo	0,00%	0,00%	0,03%	13,82%	86,15%	6,23
Querosene	0,00%	0,00%	0,08%	13,46%	86,45%	6,42
Diesel Leve	0,00%	0,02%	0,22%	12,94%	86,82%	6,71
Diesel Pesado	0,00%	0,10%	0,36%	12,39%	87,15%	7,04
Offgas (VÁCUO)	0,00%	0,00%	0,00%	15,13%	84,87%	5,61
Gasóleo Residual de Topo	0,00%	0,00%	0,00%	12,80%	87,20%	6,81
Água Ácida (VÁCUO)	88,89%	0,00%	0,00%	11,11%	0,00%	0,00
Gasóleo Leve	0,00%	0,12%	0,38%	12,30%	87,20%	7,09
Gasóleo Pesado	0,00%	0,32%	0,54%	11,92%	87,22%	7,32
Resíduo de Vácuo	0,00%	0,87%	0,78%	10,99%	87,36%	7,95

Tabela A2.4 – Outras propriedades

Correntes	M	h₀	s₀	PCI	β	b_{Química padrão}
Entradas	kg/kmol	kJ/kg	kJ/kg.K	kJ/kg	(-)	kJ/kg
Ar F2001	28,83	-0,22	5,40	0	0	48,6
Ar F2002	28,83	-0,22	5,40	0	0	48,6
Ar F2101	28,83	-0,22	5,40	0	0	48,6
Gás Combustível F2001	22,59	-3215,97	8,45	42348,59	1,0959	44505,44
Gás Combustível F2002	22,59	-3215,97	8,45	42348,59	1,0959	44505,44
Gás Combustível F2101	22,59	-3215,97	8,45	42348,59	1,0959	44505,44
V13 SAT (VÁCUO)	18,02	-15843	0,37	0,00	0,0000	50,00
V3 SAT (ATMOSFÉRICA)	18,02	-15843	0,37	0,00	0,0000	50,00
V3 SAT (VÁCUO)	18,02	-15843	0,37	0,00	0,0000	50,00
Petróleo Salgado	238,63	-2127,60	1,95	42128,43	1,0667	44938,59
Água Retificada	18,02	-15843	0,37	0,00	0,0000	50,00
Água Fresca	18,02	-15843	0,37	0,00	0,0000	50,00
Gasóleo Leve (Retorno R)	316,96	-2126,54	1,84	41979,17	1,0661	44754,15
Gasóleo Pesado (Retorno L)	466,52	-2102,75	2,08	41427,27	1,0657	44150,73
Gasóleo Pesado (Retorno R)	466,52	-2102,75	2,08	41427,27	1,0657	44150,73
Refluxo Circulante Intermediário Return	234,65	-2151,97	1,80	42585,86	1,0671	45445,36
Refluxo Circulante de Topo Return	136,90	-2183,94	1,53	43493,14	1,0688	46484,10
Saídas						
Salmoura	18,02	-15843	0,37	0,00	1,0940	50,00
Offgas (FLASH)	44,95	-2526,05	3,96	46296,77	1,0937	50635,94
Offgas (FLASH)	44,95	-2526,05	3,96	46296,77	1,0937	50635,94
Água Ácida (FLASH)	18,02	-15843	0,37	0,00	0,0000	50,00
Offgas (ESTABILIZADORA)	46,69	-2526,05	3,96	45941,00	1,0783	49539,99
Gás Liquefeito de Petróleo	51,30	-2292,70	3,16	45995,54	1,0782	49593,59
Nafta Leve	96,47	-2249,72	1,69	44109,20	1,0712	47251,32
Gases de Exaustão F2001	28,11	-2603,13	4,96	0,00	2,1999	125,76
Gases de Exaustão F2002	28,11	-2603,13	4,96	0,00	2,1999	125,76
Gases de Exaustão F2101	28,11	-2603,13	4,96	0,00	2,1999	125,76
Offgas (ATMOSFÉRICA)	62,17	-3803,74	1,46	44138,22	1,0718	47307,81
Água Ácida (ATMOSFÉRICA)	18,02	-15843	0,37	0,00	0,0000	50,00
Nafta Pesada	106,19	-2196,79	1,63	43899,17	1,0703	46986,51
Refluxo Circulante Intermediário Draw	234,65	-2151,97	1,80	42585,86	1,0671	45445,36
Refluxo Circulante de Topo Draw	136,90	-2183,94	1,53	43493,14	1,0688	46484,10
Refluxo Circulante de Topo	136,90	-2183,94	1,53	43493,14	1,0688	46484,10
Querosene	175,31	-2173,37	1,61	43059,43	1,0681	45989,92
Diesel Leve	234,65	-2151,97	1,80	42585,86	1,0671	45445,36
Diesel Pesado	299,39	-2131,10	1,83	42068,81	1,0662	44855,22
Offgas (VÁCUO)	62,17	-3215,97	8,45	44138,22	1,0718	47307,81
Gasóleo Residual de Topo	254,73	-2145,66	1,82	41979,17	1,0664	44764,91
Água Ácida (VÁCUO)	18,02	-15843	0,37	0,00	0,0000	50,00
Gasóleo Leve	316,96	-2126,54	1,84	41979,17	1,0661	44754,15
Gasóleo Pesado	466,52	-2102,75	2,08	41427,27	1,0657	44150,73
Resíduo de Vácuo	881,04	-2061,45	2,17	40390,48	1,0646	42999,67

ANEXO 3 – CUSTOS ESPECÍFICOS

Tabela A3.1 – Custos dos insumos

Insumo	Custo específico (U\$/t)	Exergia química (kJ/kg)
Petróleo	500,00	-
Vapor	20,00	-
Gás Natural	300,00	50.712,12

Tabela A3.2 – Custos específicos das correntes

Correntes	Custo específico (massa)	Custo específico (exergia)	Custo
<i>Entradas</i>	<i>U\$/t</i>	<i>U\$/MJ</i>	<i>U\$/ano</i>
Ar F2001	0,00	0,0000	0,00
Ar F2002	0,00	0,0000	0,00
Ar F2101	0,00	0,0000	0,00
Gás Combustível F2001	264,29	0,0059	20.350.181,33
Gás Combustível F2002	264,29	0,0059	7.639.999,82
Gás Combustível F2101	264,29	0,0059	8.634.189,03
V13 SAT (VÁCUO)	20,00	0,0206	998.640,00
V3 SAT (ATMOSFÉRICA)	17,14	0,0206	2.074.276,78
V3 SAT (VÁCUO)	17,14	0,0206	3.753.663,59
Petróleo Salgado	500,00	0,0111	4.434.670.891,18
Água Retificada	1,11	0,0206	878.028,05
Água Fresca	0,00	0,0206	0,00
<i>Saídas</i>			
Salmoura	1,78	0,0206	1.477.187,03
Offgas (FLASH)	558,18	0,0110	3.768.089,51
Offgas (FLASH)	558,18	0,0110	0,00
Água Ácida (FLASH)	1,19	0,0206	113.470,71
Offgas (ESTABILIZADORA)	548,37	0,0110	13.733.272,85
Gás Liquefeito de Petróleo	546,91	0,0110	7.433.783,14
Nafta Leve	521,65	0,0110	501.761.032,49
Gases de Exaustão F2001	0,00	0,0000	0,00
Gases de Exaustão F2002	0,00	0,0000	0,00
Gases de Exaustão F2101	0,00	0,0000	0,00
Offgas (ATMOSFÉRICA)	521,69	0,0110	91.372,09
Água Ácida (ATMOSFÉRICA)	4,39	0,0206	533.045,80
Nafta Pesada	517,49	0,0110	123.471.183,04
Refluxo Circulante de Topo	512,47	0,0110	147.586.082,74
Querosene	507,55	0,0110	489.616.337,25
Diesel Leve	500,61	0,0110	449.733.067,63
Diesel Pesado	494,08	0,0110	753.346.757,81
Offgas (VÁCUO)	517,45	0,0110	2.266.416,73
Gasóleo Residual de Topo	492,93	0,0110	603.686,17
Água Ácida (VÁCUO)	1,13	0,0206	338.031,37
Gasóleo Leve	492,89	0,0110	1.623.305,46
Gasóleo Pesado	486,29	0,0110	1.101.631.720,76
Resíduo de Vácuo	474,35	0,0110	881.077.089,18
Água de resfriamento Quente	0,04	0,0206	1.720.625,55