

GABRIELA PANNUNZIO CARMIGNOTTO e PATRICIA TIEMI DE ALMEIDA SIGAKI

**ESTUDO DO USO DE ENERGIA EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO –
EXERGIA**

São Paulo
2011

GABRIELA PANNUNZIO CARMIGNOTTO e PATRICIA TIEMI DE ALMEIDA SIGAKI

ESTUDO DO USO DE ENERGIA EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO – EXERGIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito para a aprovação na disciplina PQI2000 – Trabalho de Conclusão de Curso II e para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química

São Paulo
2011

GABRIELA PANNUNZIO CARMIGNOTTO e PATRICIA TIEMI DE ALMEIDA SIGAKI

ESTUDO DO USO DE ENERGIA EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO – EXERGIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito para a aprovação na disciplina PQI2000 – Trabalho de Conclusão de Curso II e para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. José Luís Pires Camacho

São Paulo
2011

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Luís Pires Camacho, pela atenção, apoio, orientação e contribuição no estudo e no trabalho realizado.

Aos professores Roberto Guardani, Tah Wun Song e Wilson Miguel Salvagnini, pela atenção e contribuições para melhoria deste trabalho.

RESUMO

A fim de estudar o uso de energia em colunas de destilação e possibilidades de melhorar sua eficiência energética, propõe-se a realização de análises termodinâmicas de diferentes configurações de processos de destilação, bem como a avaliação dos mesmos, considerando também suas implicações técnicas e econômicas. Para isso, são utilizados conceitos de Operações Unitárias e Termodinâmica, além dos econômicos para a avaliação das alternativas. Na primeira fase, o foco foi a familiarização com o conceito de exergia, sua aplicação nas análises termodinâmicas e sua relação com aspectos energéticos e ambientais. Da literatura, foram levantados modelos para a análise e casos para os quais o estudo tem grande aplicabilidade.

A exergia é definida como o trabalho teórico máximo que pode ser obtido de um processo até que se atinja o equilíbrio termodinâmico e, de forma mais simples, pode ser entendida como a parcela da energia que pode ser convertida em trabalho útil. Dessa maneira, conclui-se que a análise exérgica é fundamental para a avaliação da eficiência energética. Conservada quando há reversibilidade, a exergia é destruída em processos irreversíveis, sendo que em um determinado processo, além da parcela que deixa o volume de controle vinculada aos produtos, há também a saída de exergia devido às imperfeições termodinâmicas existentes, na forma de perdas na qualidade ou utilidade energética.

A perda exérgica está relacionada diretamente com a produção de entropia, permitindo sua quantificação e caracterização do fluxo de exergia em cada componente do processo analisado, através do balanço exérgico (com componentes de entropia, energia, trabalho e, dependendo do caso, de natureza química). Isso possibilita a identificação de pontos termodinamicamente ineficientes e a proposição melhor direcionada de alternativas adequadas a cada caso.

Por fim, são detalhados o equacionamento e as considerações realizadas para a análise da separação de uma mistura de benzeno e tolueno – tanto em uma coluna de destilação convencional como em uma coluna otimizada.

Palavras-chave: Exergia. Destilação. Eficiência termodinâmica. Economia de energia.

ABSTRACT

In order to study how energy is used in distillation columns and how to improve their energetic efficiency, both thermodynamic analysis of different distillation processes configuration and posterior evaluation of those are proposed, considering as well technical and economic implications associated with each alternative. Unit Operations and Thermodynamics concepts, besides the economic ones, were used to evaluate the different possibilities. In this first moment of the present research, the focus was on acknowledging the concept of exergy, its application in thermodynamic analysis and its relation to energy and environmental aspects. Analysis models and cases for which the study has wide applicability were collected from literature references.

Exergy is defined as the maximum theoretical work that can be obtained from a process until it reaches the thermodynamic equilibrium, or in a simpler view, it may be understood as the share of energy that can be converted into useful work. Therefore, exergy analysis can be considered vital to the energetic efficiency evaluation. Conserved when there is reversibility, exergy is destroyed by irreversible processes, leaving the volume control within its products or due to thermodynamic imperfections, as losses in quality or usefulness of energy.

The exergy loss is directly related to entropy production, allowing its quantification and the characterization of the exergy flow in each component of the process analyzed, through exergy balances (which involves entropy, energy, work and – depending on the situation – chemical nature-related components), enabling the identification of thermodynamically inefficient spots and the proposal, in a directed way, of better alternatives, suitable to each case.

Finally, this study presents details on the equations and considerations taken to analyze the separation of a mixture of benzene and toluene - in both a conventional distillation column and an optimized one.

Keywords: Exergy. Distillation. Thermodynamic efficiency. Energy saving.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES E GRÁFICOS

Figura 1 - Exemplos de Diagramas de Grassmann.....	21
Figura 2 - Destilação Multiefeito	23
Figura 3 - Uso de bombas de calor em destilação. (a) Com refrigerante externo. (b) Com compressão do vapor do topo. (c) Com flash do líquido do refeedor.	23
Figura 4 - Uso de condensadores e refeedores intermediários. (a) Sem bomba de calor. (b) Com bomba de calor.	24
Figura 5 - Destilação com integração de calor.	25
Figura 6 – Configuração das colunas de destilação para o Caminho A	26
Figura 7 – Configuração das colunas de destilação para o Caminho C	26
Figura 8 – Configuração das colunas de destilação para o Caminho A-C	27
Figura 9 – Sequência direta com integração de calor reversa	29
Figura 10 – Coluna de destilação totalmente acoplada termicamente	30
Figura 11 – Sistema de destilação de baixa eficiência com integração de calor dianteira	30
Figura 12 – Esquema convencional de destilação direta	31
Figura 13 – Perda exérgica para cada sistema e mistura considerados	32
Figura 14 – Eficiência termodinâmica para cada sistema e mistura considerados ...	32
Figura 15 – Demanda de calor para cada sistema e misturas considerados	32
Figura 16 – Custo Anual de Investimento para cada sistema e misturas considerados	33
Figura 17 – Emissão de CO ₂ para cada sistema e misturas considerados	33
Figura 18 – Redução relativa da emissão de CO ₂ dos sistemas com calor integrado em comparação com o sistema convencional.....	33
Figura 19 – Esquema da planta de destilação MSF	34
Figura 20 – Diagrama de Grassmann do processo estudado	35
Figura 21 – Adição de divisórias em paralelo em duas colunas existentes.....	36
Figura 22 – Três possíveis opções para duas colunas com divisórias ligadas entre si	36
Figura 23 – Possíveis implicações da instalação de divisórias	37
Figura 24 – Duas possibilidades de rearranjo de duas colunas existentes, utilizando o arranjo de pré-fracionador	37

Figura 25 – Seis possíveis configurações envolvendo uma coluna adicional e duas existentes (E1 e E2)	38
Figura 26 – Arranjo de Petlyuk, com o refeedor da coluna deisobutanizadora fornecendo calor para ambas as colunas.....	38
Figura 27 – Arranjo de pré-fracionador, com a utilização total dos equipamentos existentes	39
Figura 28 – Esquema de um estágio da coluna	42
Figura 29 – Parâmetros de projeto.....	42
Figura 30 – Diagrama de Grassmann para a coluna adiabática	43
Figura 31 – Diagrama de Grassmann para a coluna diabática	43
Figura 32 – Fluxograma para a planta original.....	45
Figura 33 – Fluxograma para o projeto modernizado.....	46
Figura 34 – Curvas para a coluna T202	48
Figura 35 – Curvas para a coluna T301	48
Figura 36 – Curvas para a coluna T302	48
Figura 37 – Configuração da coluna HIDiC estudada	50
Figura 38 - Correntes no HIDiC.....	54
Figura 39 – Curvas de ponto de bolha e orvalho para o sistema benzeno-tolueno a 1 atm	63
Figura 40 – Curvas de ponto de bolha e orvalho para o sistema benzeno-tolueno a 2 atm	64
Figura 41 – Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno-tolueno a 1 atm	65
Figura 42 – Curvas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno-tolueno a 1 e a 2 atm	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores dos índices de separação das misturas consideradas	31
Tabela 2 – Comparação dos parâmetros termodinâmicos entre as colunas adiabática e diabática.....	43
Tabela 3 - Comparação entre o processo original e o processo modificado	49
Tabela 4 - Dados fornecidos pelo artigo (NAKAIWA, HUANG, <i>et al.</i> , 1997)	51
Tabela 5 – Dados para os cálculos	51
Tabela 6 – Dados para os cálculos de entalpia (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993)	52
Tabela 7 – Resultados dos balanços de massa e energia e de outras relações.....	55
Tabela 8 – Resultados das análises exergéticas	57
Tabela 9 - Constantes de Antoine	62

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
(V_2-V_1)	Variação de volume
$(W_{\text{líquido}})_{1,2}$	Trabalho útil líquido
A_r	Área da superfície de controle
B	Vazão de produto de fundo
D	Vazão de destilado
E	Energia
Ex_0	Componente química da exergia
Ex_f	Componente física da exergia
Ex_{fluxo}	Exergia para uma corrente com fluxo de matéria
$Ex_{\text{fluxo}, f}$	Exergia para a corrente f com fluxo de matéria
ex_i	Exergia específica para cada componente
Ex_K	Componente cinética da exergia
Ex_P	Componente potencial da exergia
Ex_{Q_i}	Exergia associada à transferência de calor (carga Q_i)
$Ex_{\text{sem fluxo}}$	Exergia para uma corrente sem fluxo de matéria
$Ex_{\text{sem fluxo}, f}$	Exergia para a corrente f sem fluxo de matéria
Ex_w	Transferência de exergia associada ao trabalho de eixo
F	Vazão da alimentação
h_i	Entalpia específica de i
H_i	Entalpia molar de cada componente i
I_i	Perda de exergia
L_i	Vazão de líquido em i
M	Vazão mássica
N_i	Vazão molar ou número de moles em i (ou da espécie i)
P	Pressão do sistema
P_i	Pressão em i
Q	Transferência de calor
Q_i	Carga em i
Q_{min}	Energia mínima requerida para a separação
q_r	Fluxo de calor
Q_t	Calor total trocado durante o processo
R	Razão de refluxo externo (condensador)
R'	Razão de refluxo no fundo da retificação (compressor)
R''	Razão de refluxo no fundo do esgotamento (refervedor)
S	Entropia do sistema
S_{gerada}	Geração de entropia
SI	Índice de separação
T_i	Temperatura em i
U	Energia interna do sistema
v_i	Volume ou vazão volumétrica em i
V_i	Vazão molar de vapor em i
$W_{1,2}$	Trabalho realizado pelo sistema devido a variação de volume

Símbolo	Significado
W_i	Trabalho em i
W_i^{rev}	Trabalho reversível em i
W_{min}	Trabalho mínimo ou Trabalho termodinâmico mínimo
$W_{separação}$	Trabalho de separação
W_t	Trabalho útil realizado pelo sistema ou sobre ele
W_x	Trabalho de eixo
α_{12}	Volatilidade relativa do componente 1 em relação ao componente 2
γ	Relação entre C_p e C_v
ΔH_i	Calor de vaporização de i
η	Eficiência termodinâmica
η_{max}	Máxima eficiência termodinâmica
$\mu_{i,0}$	Potencial químico da espécie i
$\mu_{i,00}$	Potencial químico da espécie i, nas condições ambientes
Ψ	Eficiência energética

Subscritos (i)	Significado
0	Propriedade nas condições ambiente
F	Relativo à corrente de alimentação
D	Relativo às correntes no topo (condensador)
B	Relativo às correntes no fundo (refervedor)
e	Relativo às correntes entre a retificação e o compressor (ou válvula de retificação)
s	Relativo às correntes entre o esgotamento e o compressor (ou válvula de retificação)
R	Relativo ao refervedor
C	Relativo ao condensador
VC	Volume de controle

Sumário

Introdução	13
Conceitos Teóricos.....	15
Exergia.....	15
Balanço de exergia: eficiência exergética	17
Exemplo.....	17
Conceitos Termodinâmicos.....	18
Metodologia.....	22
Destilação Multiefeito	22
Bombas de calor para baixas temperaturas de destilação.....	23
Destilação com refluxo e boilup secundários	24
Integração de troca térmica	24
Valores mínimos de refluxo possível.....	25
Acoplamento de colunas.....	25
Misturas multicomponentes	25
Estudos de Caso	28
1º Caso (KENCSE e MIZSEY, 2010).....	28
Sistemas considerados.....	29
Aplicação do método proposto	31
2º Caso (KAHRAMAN e CENGEL, 2005)	34
3º Caso (AMMINUDIN e SMITH, 2001)	36
Análise e avaliação das opções: pré-fracionador e Petlyuk.....	39
4º Caso (KOEIJER e RIVERO, 2003)	41
5º Caso (NGUYEN e DEMIREL, 2010).....	45
Curva CGCC.....	46
Perfis de perda exergética	47

Resultados das análises	49
Metodologia e discussão da análise exergética	50
Análise Exergética	56
Conclusões.....	58
Referências	60
Anexo I – Curvas de equilíbrio e Diagramas de Temperatura de Ebulição	62
Anexo II – Cálculos pelo método gráfico de McCabe-Thiele (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993).....	67

Introdução

As operações de separação são de grande importância nos processos industriais químicos, encontradas em diversos segmentos industriais, como nas indústrias petroquímica, farmacêutica, alimentar, cosmética, de reciclagem, dentre outras. Esses processos surgem principalmente na etapa de purificação de matérias-primas, na separação dos produtos – quando estes se encontram misturados entre si ou a subprodutos e reagentes que não reagiram – e no tratamento de efluentes industriais.

Todo processo de separação requer consumo de energia, presente tanto na forma de calor como na de trabalho. Atualmente, a preocupação com o consumo consciente de energia vem crescendo cada vez mais, devido ao alto custo e impacto ambiental gerados. Entre os vários processos de separação, o que se destaca em termos de consumo energético é a destilação. Nos Estados Unidos, por exemplo, os processos de destilação consomem o equivalente a cerca de 100.000 barris de petróleo por dia – o que corresponde a aproximadamente 40% do total de energia consumida nas indústrias química e petroquímica (HUMPHREY e KELLER II, 1997). Portanto, é interessante determinar teoricamente o mínimo de energia requerida para a separação e, assim, buscar métodos práticos que minimizem esse consumo.

Para isso, serão empregadas análises termodinâmicas, já que a destilação é uma operação unitária baseada no fenômeno de equilíbrio líquido-vapor, que está relacionado ao equilíbrio termodinâmico entre essas duas fases da mistura. Neste caso, o uso de energia está associado ao estado entálpico da alimentação e ao uso de elementos de troca térmica – refeedor e condensador (HENLEY e SEADER, 1981).

A termodinâmica permite descrever o comportamento, o desempenho e a eficiência de sistemas que convertem energia de uma forma à outra. O resultado de uma análise energética determina quanta energia é utilizada em um processo, transferindo e/ou convertendo energia. Pode indicar seções ineficientes de um sistema e permitir o estudo da eficiência de diferentes tecnologias utilizadas atualmente (DINCER e ROSEN, 2007).

A exergia de um sistema nada mais é que a parcela da energia presente no mesmo que pode ser convertida em trabalho útil, sendo assim análises exergéticas permitem identificar, qualificar e quantificar imperfeições termodinâmicas em plantas industriais, que correspondem a perdas de exergia que, por sua vez, indicam perdas na qualidade ou na utilidade da energia, seja por desperdícios em trabalho ou no potencial de produção de trabalho. Além disso, possibilita determinar as causas dessas imperfeições (HUMPHREY e KELLER II, 1997). Revela, por exemplo, que a baixa eficiência termodinâmica no caso da destilação é devida mais pelo trabalho necessário para fornecer e retirar calor da coluna do que pelo processo de separação propriamente dito (KENCSE e MIZSEY, 2010). Alguns graus de exergia perdida podem ser aceitos para reduzir o capital de investimento. Aceitar a perda de exergia deve ter sempre uma justificativa econômica (SZARGUT, 2005). Dessa maneira, colabora com o desenvolvimento das operações e tecnologias (DINCER e ROSEN, 2007).

Alguns métodos de otimização de colunas de destilação são apresentados. Alguns pesquisadores estudam, de forma mais detalhada, as implicações de alterações na configuração de processos de destilação existentes ou da inclusão de considerações relativas à perda exergética em projetos de construção de plantas industriais. Por fim, é feita uma análise em uma coluna de destilação, a fim de identificar as perdas exergéticas existentes e avaliar esse método, aplicado em otimização de colunas de destilação.

Conceitos Teóricos

Exergia

Utilizando os conceitos da Termodinâmica e das Operações Unitárias, a exergia pode ser entendida como a capacidade máxima de o sistema de realizar trabalho útil enquanto caminha para um estado específico de equilíbrio final com o ambiente a sua volta; a exergia, para um sistema, é o máximo de trabalho que pode ser realizado pela composição do mesmo com um meio de referência adotado (infinito, reversível e incluindo os demais sistemas) (KENCSE e MIZSEY, 2010). Geralmente, esse meio é discriminado pela temperatura, pressão e composição química. Conservada apenas quando todos os processos que ocorrem no sistema e no ambiente no qual está inserido são reversíveis, a exergia é destruída quando há algum processo irreversível (DINCER e ROSEN, 2007).

Tal como a energia, pode ser transportada ou transferida pelas fronteiras de um sistema, sendo que para cada tipo de transporte ou transferência de energia, há um tipo de transporte ou transferência de exergia. Além disso, a análise exérgica leva em consideração os diferentes valores termodinâmicos das diferentes formas e quantidades de energia, como trabalho e calor. A transferência de exergia associada ao trabalho de eixo é igual ao próprio trabalho de eixo (DINCER e ROSEN, 2007):

$$Ex_w = W_x \quad (1)$$

A exergia associada ao trabalho devido a variações de volume é igual ao trabalho útil líquido, dado por (DINCER e ROSEN, 2007):

$$(W_{\text{liquido}})_{1,2} = W_{1,2} - P_0 \cdot (V_2 - V_1) \quad (2)$$

O segundo termo da equação é referente ao trabalho de realocação necessário para mudar o volume contra a pressão ambiente.

Analogamente, a exergia associada com a eletricidade é igual à energia elétrica.

Já no caso da transferência de calor, depende da temperatura em que a transferência ocorre em relação à temperatura do ambiente. Para um sistema em repouso, sendo aquecido ou resfriado a volume constante e interagindo com outro

sistema, a exergia associada com a transferência de calor, Q_i , é dada por (DINCER e ROSEN, 2007):

$$Ex_{Qi} = \int_i^f \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQi = \int_r q_r \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dA_r \quad (3)$$

A segunda parte é a exergia para a transferência de calor por uma região r na superfície de controle, com a variação da temperatura, sendo q_r o fluxo de calor (por área).

Para um sistema fechado, de massa m , a exergia é dada por (DINCER e ROSEN, 2007):

$$Ex_{sem\ fluxo} = Ex_f + Ex_0 + Ex_k + Ex_p \quad (4)$$

$$Ex_{sem\ fluxo,f} = (U - U_0) + P_0 \cdot (V - V_0) - T_0 \cdot (S - S_0) \quad (5)$$

Para uma corrente com fluxo de matéria, associa-se a exergia para o sistema fechado com a associada ao fluxo (DINCER e ROSEN, 2007):

$$Ex_{fluxo} = Ex_{sem\ fluxo} + V \cdot (P - P_0) \quad (6)$$

$$Ex_{fluxo,f} = (H - H_0) - T_0 \cdot (S - S_0) \quad (7)$$

Por fim, pela relação de Gouy-Stodola, o consumo de exergia é irreversível e proporcional à criação de entropia (DINCER e ROSEN, 2007):

$$I = T_0 \cdot S_{gerada} \quad (8)$$

sendo:

$$\begin{cases} S_{gerada} = 0 \text{ para processos reversíveis} \\ S_{gerada} > 0 \text{ para processos irreversíveis} \end{cases}$$

Balço de exergia: eficiência exergética

O balanço de exergia identifica e quantifica a perda exergética e o quanto a eficiência termodinâmica pode ser aumentada.

Para um processo de vazão não-estável, do instante t_1 ao t_2 , o balanço exergético será:

$$\underbrace{\sum_i ex_i \cdot m_i}_{\text{Entrada}} - \underbrace{\sum_e ex_e \cdot m_e}_{\text{Saída}} + \underbrace{\sum_r (Ex_{Q_i})_{1,2}}_{\text{Associada ao calor}} - \underbrace{(Ex_w)_{1,2} - (Ex_{net})_{1,2}}_{\text{Associadas ao trabalho}} - \underbrace{I_{1,2}}_{\text{Consumo}} = \underbrace{Ex_2 - Ex_1}_{\text{Acúmulo}}$$

Além disso, outro conceito importante é a da eficiência exergética que, para estado estacionário, é dada por (DINCER e ROSEN, 2007):

$$\psi = \frac{\text{Exergia nas saídas de produto}}{\text{Exergia na entrada}} = \frac{\text{Exergia perdida somada à consumida}}{\text{Exergia na entrada}}$$

$$= \frac{\sum_e Ex_e}{\sum_i Ex_i}$$

Exemplo

Para a análise exergética em sistemas de destilação em estado estacionário, com fluxo contínuo e com as mudanças nas energias cinética e potencial desprezíveis, tem-se:

$$\text{Balanço de massa: } \sum_i \dot{m}_i = \sum_e \dot{m}_e$$

$$\text{Balanço de energia: } \sum_i \dot{E}_i + \dot{Q}_{vc} = \sum_e \dot{E}_e + \dot{W}_{vc}$$

$$\text{Balanço de exergia: } \sum_i \dot{Ex}_i + \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \cdot \dot{Q}_{vc} = \sum_e \dot{Ex}_e + \dot{W}_{vc} + \dot{I}_{vc}$$

onde os índices i , e , j e vc denotam entrada, saída, componente químico "j" e volume de controle, respectivamente e:

$$\dot{I}_{vc} = \dot{W}_{vc}^{rev} - \dot{W}_{vc}$$

$$Ex = U + P_0 \cdot V - T_0 \cdot S + \sum_i \mu_{i0} \cdot N_i$$

A eficiência exergética será dada por:

$$\psi = \frac{\sum_e \dot{Ex}_e}{\sum_i \dot{Ex}_i} = \frac{\left(\sum_i \dot{Ex}_i + \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \cdot \dot{Q}_{vc} - \dot{I}_{vc}\right)}{\sum_i \dot{Ex}_i}$$

Levou-se em consideração que não há mudanças no volume e, portanto, na exergia associada ao trabalho útil, e tão pouco na exergia química, devido à ausência de alterações na composição química dos componentes da mistura.

Com as equações acima, realizam-se análises individuais para os principais componentes do sistema (trocadores de calor e colunas) e para o sistema como um todo, sendo que a eficiência desta última análise será um parâmetro para a avaliação exergética.

Conceitos Termodinâmicos

Os processos de separação ocorrem mediante o consumo de energia na forma de calor ou trabalho. A partir de conceitos termodinâmicos, pode ser determinada a mínima quantidade de energia na forma de trabalho consumida por um processo genérico de separação. A determinação deste valor mínimo fornece um parâmetro para a avaliação da quantidade de energia que os processos reais consomem além do necessário, energia esta que é desperdiçada em função das irreversibilidades presentes.

Desconsiderando as mudanças de energia cinética e potencial devidas ao processo, a primeira lei da termodinâmica, também conhecida como a lei da conservação de energia, fornece o balanço de energia no sistema:

$$\sum_{in} n_j H_j + Q_t = \sum_{out} n_k H_k + W_t \quad (9)$$

Aplicando a segunda lei da termodinâmica, que afirma se um processo é possível ou não de acontecer e considerando um processo isotérmico e reversível, Q_t será expresso por (HENLEY e SEADER, 1981):

$$Q_t = T_0 \left[\sum_{out} n_k S_k - \sum_{in} n_j S_j \right] \quad (10)$$

Manipulando as equações acima, resulta que a taxa mínima de trabalho será:

$$-W_{\min} = \sum_{out} n_k H_k - \sum_{in} n_j H_j - T_0 \left[\sum_{out} n_k S_k - \sum_{in} n_j S_j \right] \quad (11)$$

A taxa mínima de trabalho depende somente das condições, estados termodinâmicos da alimentação e dos produtos.

Para o caso estudado, fazendo um balanço de energia global na coluna de destilação e lembrando que o volume de controle considerado inclui as colunas e os trocadores de calor (condensadores e refeedores), tem-se:

$$Q_R - Q_c = Dh_D + Bh_B - Fh_F \quad (12)$$

Em muitas destilações, as variações de entalpia da alimentação e dos produtos se aproximam de zero, logo, a taxa de energia fornecida no refeedor é removida no processo de condensação:

$$\dot{Q}_R = \dot{Q}_C \quad (13)$$

Fazendo um balanço de energia no topo da coluna, a taxa de energia necessária no refeedor pode ser escrita em função da taxa de refluxo – admitindo refluxo saturado – e do produto:

$$\dot{Q}_R = \Delta H_v \cdot (R + 1) \cdot D \quad (14)$$

A maioria dos projetos voltados à redução do consumo energético nas indústrias tem foco em medidas de redução da razão de refluxo, mantendo a pureza do produto, o que é explicado pela equação acima, onde a taxa de energia do refeedor é proporcional à razão de refluxo.

Um conceito que serve de base para comparar o desempenho de diferentes processos de separação em termos energéticos é a máxima eficiência termodinâmica que, em processos de destilação, aumenta com a volatilidade relativa (α_{12}) e é dada por (HUMPHREY e KELLER II, 1997):

$$\eta_{m\acute{a}x} = \frac{W_{m\acute{i}n}}{Q_{m\acute{i}n}} \quad (15)$$

onde $Q_{m\acute{i}n}$ é a energia mínima requerida para a separação que, na destilação, corresponde à quantidade mínima de calor requerida no refeedor e ocorre quando a razão de refluxo é mínima e corresponde ao número infinito de estágios de equilíbrio. Ela é dada por (HUMPHREY e KELLER II, 1997):

$$Q_{m\acute{i}n} = \Delta H_B \left[\frac{1}{\alpha_{12} - 1} + x_{Fi} \right] \quad (16)$$

Já W_{\min} é o trabalho termodinâmico mínimo para separar uma mistura homogênea em produtos puros a temperatura e pressão constantes. É independente do processo estudado e é dado por (HUMPHREY e KELLER II, 1997):

$$W_{\min} = -RT \sum_{i=1}^n x_{Fi} \ln \gamma_{Fi} x_{Fi} \quad (17)$$

As operações reais são irreversíveis e consomem mais energia que o trabalho mínimo termodinâmico acima.

A eficiência termodinâmica real – base de comparação da análise exergética, a ser analisada com a máxima eficiência termodinâmica – indica a eficiência em converter o calor fornecido em trabalho de separação e é dada por (KENCSE e MIZSEY, 2010):

$$\eta = \frac{W_{\text{separação}}}{(W_{\text{separação}} + I)} \quad (18)$$

O perfil de perda exergética pode informar algo sobre onde há desperdício energético dentro do sistema de destilação, enquanto que a eficiência termodinâmica caracteriza o processo como um todo.

A comparação entre a eficiência termodinâmica real e a máxima indica o quanto o sistema pode ser otimizado.

Para ilustrar os fluxos de exergia, utilizam-se os Diagramas de Grassmann, ilustrados a seguir. O diagrama de Grassmann é um diagrama de fluxo de exergia, apresentando a exergia que entra no processo e a porcentagem da mesma que sai na forma útil (produtos) ou que é perdida. É um recurso visual que resume os resultados obtidos da análise exergética. As setas em direção ao sistema são as entradas de exergia, enquanto as setas apontando para fora são os produtos ou perdas de exergia. Quando estas últimas apontam para baixo, representam perdas, para a direita, produtos úteis e, para cima, energia que pode ser aproveitada – representando, portanto, oportunidades de otimização.

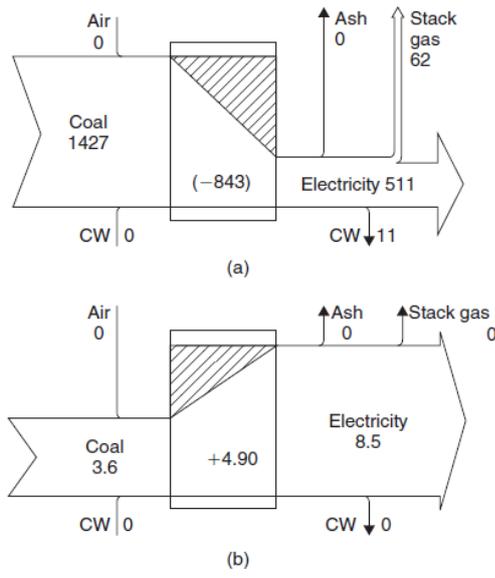


Figura 1 - Exemplos de Diagramas de Grassmann

Metodologia

Os altos custos de energia nos processos de separação estão relacionados aos compressores, refeedores, condensadores e resfriadores. Esquemas elaborados para economia de energia nesses equipamentos estão sendo discutidos. A partir dos conceitos descritos, serão estudadas diferentes configurações de colunas de destilação. É o caso das destilações de multiefeito, bombas de calor integradas para baixas temperaturas de destilação, destilação com refluxo e boilup secundários, integração de trocadores de calor, minimização das taxas de refluxo, acoplamento de colunas e, para misturas multicomponentes, diferentes cursos para a destilação, que diferem entre si tanto no número de colunas quanto na configuração das mesmas e de suas correntes (HENLEY e SEADER, 1981) (STICHLMAIR e FAIR, 1998). A seguir, é apresentada uma breve descrição de cada método.

Destilação Multiefeito

A destilação multiefeito (Figura 2) consiste em dividir a alimentação em um número N de colunas operando em paralelo, mas com pressões diferentes, em ordem decrescente. O vapor do topo da primeira coluna, a de maior pressão, pode ser condensado com a corrente que sai do refeedor da coluna seguinte, que possui menor pressão que esta. Assim, vapor e água de resfriamento auxiliares serão necessários somente no refeedor da coluna de maior pressão e no condensador da coluna de menor valor (HENLEY e SEADER, 1981).

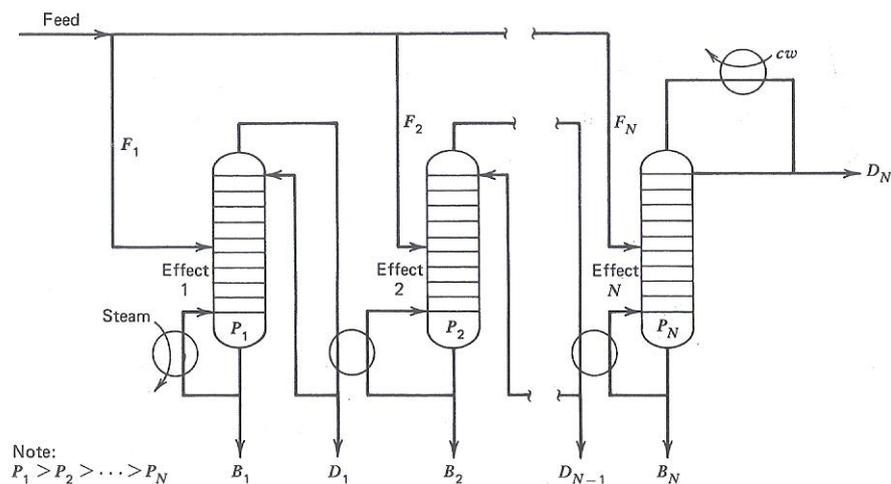


Figura 2 - Destilação Multiefeito

Bombas de calor para baixas temperaturas de destilação

Para destilações em que é necessário operar a coluna a uma pressão suficientemente alta para que água de resfriamento no condensador possa ser utilizada, uma alternativa é especificar uma pressão menor no topo e utilizar um fluido refrigerante no condensador.

Dessa maneira, para destilações que exigem baixas temperaturas, pode-se empregar esse mesmo princípio. Para isso, utiliza-se uma bomba de calor para transferir calor do condensador ao refeedor, conforme a Figura 3. Válvulas de expansão e compressores fazem o papel dessas bombas (HENLEY e SEADER, 1981).

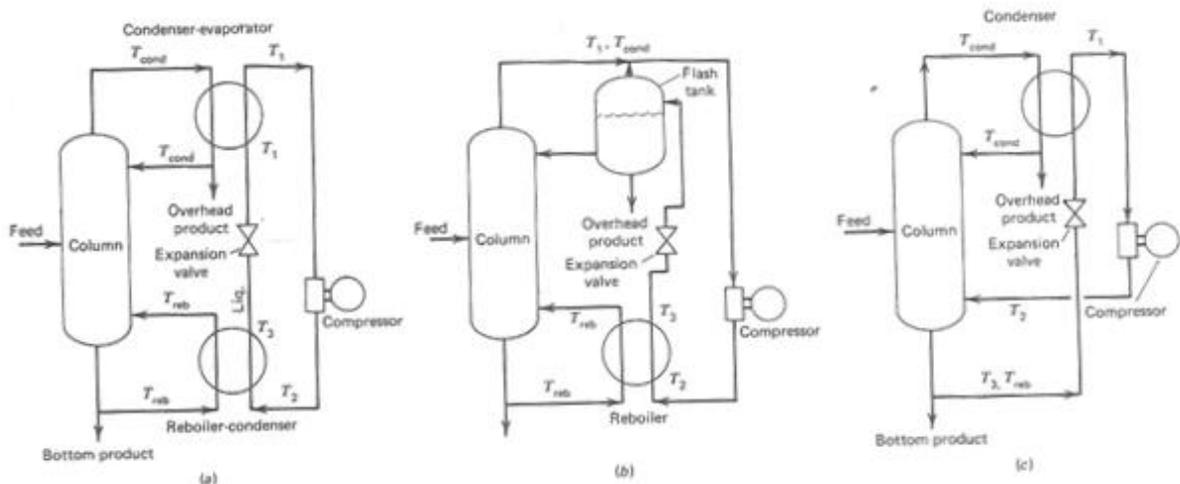


Figura 3 - Uso de bombas de calor em destilação. (a) Com refrigerante externo. (b) Com compressão do vapor do topo. (c) Com flash do líquido do refeedor.

Destilação com refluxo e boilup secundários

A economia provém do uso de condensadores e refeedores intermediários, operando a temperaturas intermediárias. Um melhor aproveitamento é obtido quando é adicionada uma bomba de calor entre os condensadores e refeedores intermediários (HENLEY e SEADER, 1981), como mostrado na Figura 4.

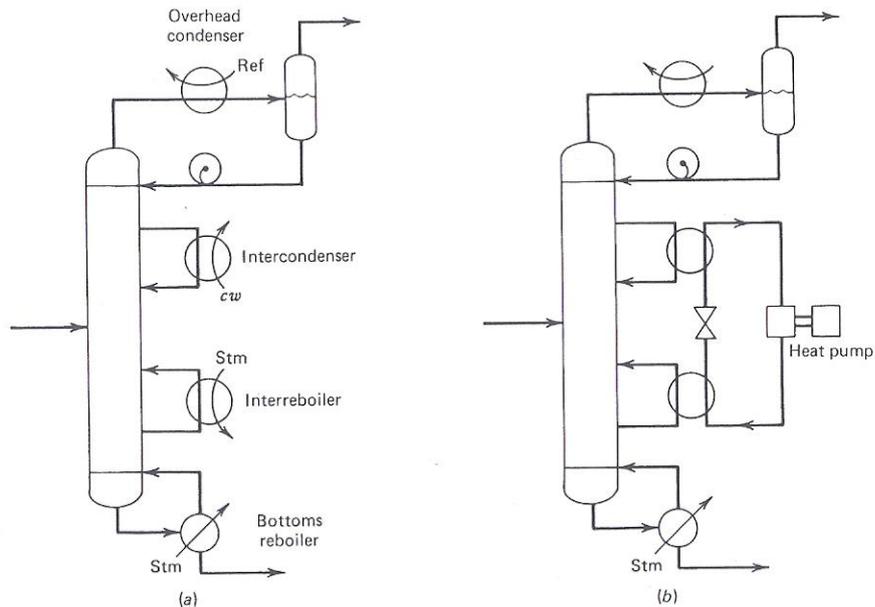


Figura 4 - Uso de condensadores e refeedores intermediários. (a) Sem bomba de calor. (b) Com bomba de calor.

Integração de troca térmica

Quando a alimentação da coluna é um líquido subresfriado e/ou uma grande diferença de temperatura existe entre o topo e o fundo da coluna, os produtos são frequentemente utilizados para pré-aquecer a alimentação e, assim, reduzir a carga do refeedor (HENLEY e SEADER, 1981) (STICHLMAIR e FAIR, 1998). Na Figura 5, é apresentado um esquema desse tipo de configuração.

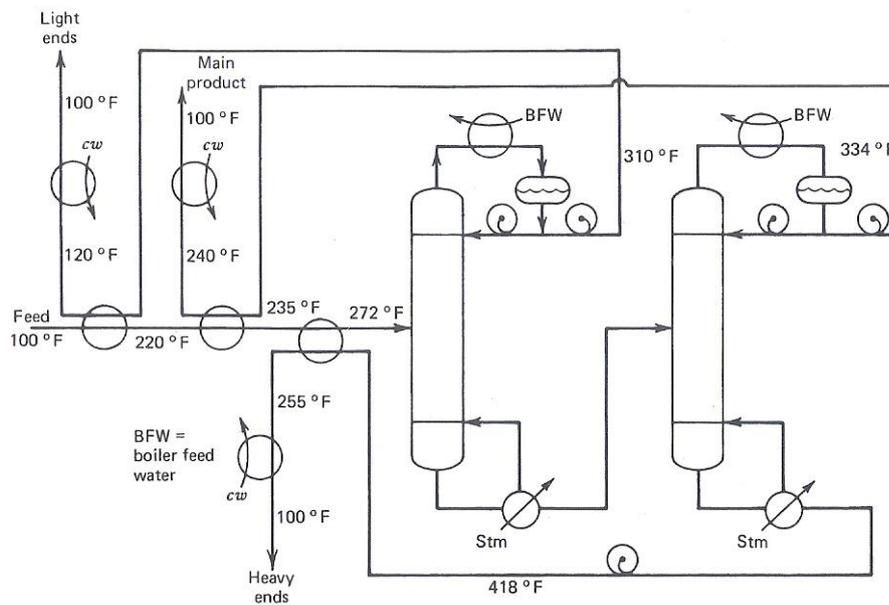


Figura 5 - Destilação com integração de calor.

Valores mínimos de refluxo possível

Ao utilizar menores valores de refluxo, há redução de calor requerido, pois o calor necessário no fundo da coluna pode ser minimizado pela troca efetiva de calor entre os produtos quentes e a alimentação fria. O refluxo deve ser mantido o menor possível (boas taxas de refluxo externo são dadas por: $R=(1,05 \text{ a } 1,1) \cdot R_{\min}$) (STICHLMAIR e FAIR, 1998).

Acoplamento de colunas

Em um acoplamento direto, as colunas são acopladas por meio de suas correntes de produto, estabelecendo um fluxo contracorrente dentro da coluna. Já o acoplamento indireto explora o calor gerado por uma coluna para ser utilizado numa segunda coluna (STICHLMAIR e FAIR, 1998).

Misturas multicomponentes

Essas misturas são separadas de diferentes maneiras, dependendo das substâncias a serem separadas e da composição da alimentação. De acordo com a maneira como é dada a separação, elas foram classificadas em três caminhos diferentes, que podem ser otimizados pelos métodos de acoplamento direto ou indireto de colunas.

Caminho A

Uma substância A, de menor ponto de bolha, é removida primeiro, como fração de topo, restando as substâncias B e C.

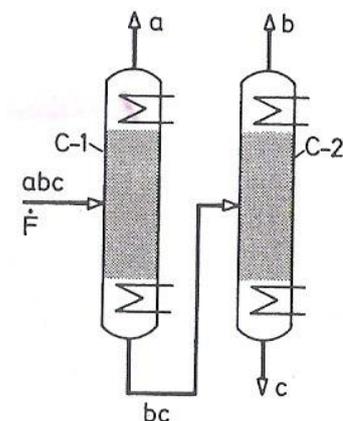


Figura 6 – Configuração das colunas de destilação para o Caminho A

Caminho C

De maneira similar, quando uma substância C, de maior ponto de bolha, é removida primeiro, como fração de fundo, restando A e B.

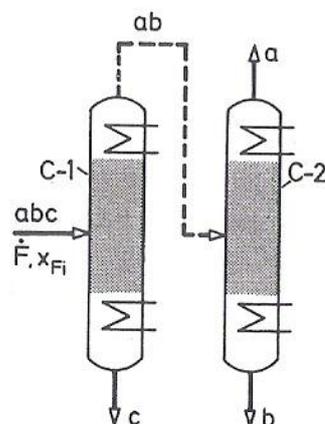


Figura 7 – Configuração das colunas de destilação para o Caminho C

Caminho A-C

São necessárias três colunas para esse método. Separa-se inicialmente uma mistura de A-B e outra de B-C, onde B apresenta ponto de bolha intermediário. Depois se faz a separação de cada mistura (STICHLMAIR e FAIR, 1998).

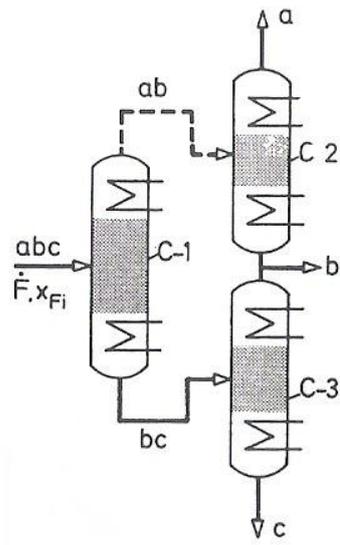


Figura 8 – Configuração das colunas de destilação para o Caminho A-C

Estudos de Caso

1º Caso (KENCSE e MIZSEY, 2010)

(KENCSE e MIZSEY, 2010) avaliaram diferentes sistemas de destilação de acordo com três parâmetros: aspectos econômicos, emissão de gases causadores do efeito estufa e análise exérgica, foco do presente estudo. É importante ressaltar que, assim como (KENCSE e MIZSEY, 2010) o fizeram, deve-se sempre associar os aspectos ambientais aos econômicos quando se projeta ou avalia um sistema produtivo, bem como as possibilidades de aperfeiçoá-lo e o tornar mais eficiente, seja em termos energéticos, produtivos ou em outros que estejam sendo considerados.

Os autores propõem três etapas nesse método:

- 1ª - Definição do problema: consiste na elaboração de alternativas nas primeiras fases de projeto do processo, definição dos volumes de controle das alternativas consideradas e na seleção dos parâmetros de entrada e saída;
- 2ª – Avaliação com critérios múltiplos: coletam-se os dados necessários para as análises em cada um dos parâmetros mencionados para então realizar as mesmas;
- 3ª - Classificação: classificam-se as alternativas de acordo com a “desirability function” ou função objetivo e, finalmente, é tomada a decisão sobre qual método é melhor para a situação em questão.

A metodologia proposta utiliza os três parâmetros mencionados da seguinte maneira:

- Estudo econômico: através do Custo Anual Total (Total Annual Cost - TAC), que leva em consideração o investimento inicial e o custo anual de operação (em função das horas de operação da planta, inclui custos com vapor d’água, eletricidade, gás, água, entre outros);
- Estimativa de emissão de gases do efeito estufa: normalizada para cada gás a partir do equivalente em emissão de dióxido de carbono e;
- Análise exérgica: pelos conceitos de perda exérgica e, como base principal, eficiência termodinâmica.

Colunas de destilação totalmente acopladas termicamente (Fully termally coupled distillation columns - FTDCDC)

Consiste em um pré-fracionador e uma coluna principal, sendo a quantidade de calor necessária para a separação fornecida pelo contato direto entre as correntes.

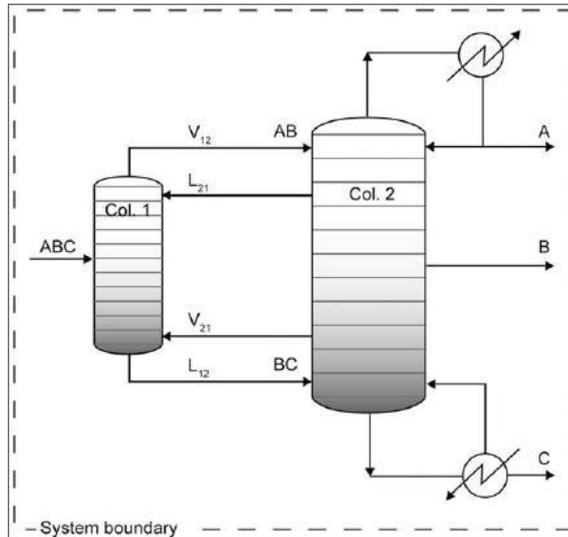


Figura 10 – Coluna de destilação totalmente acoplada termicamente

Sistema de destilação de baixa eficiência com integração de calor dianteira (Sloppy distillation system with forward heat-integration - SQF)

A primeira coluna é um pré-fracionador de alta pressão e seu destilado e produto de fundo são alimentados na segunda coluna, de baixa pressão. A integração de calor entre as duas colunas é dianteira e realizada por um trocador de calor integrado, no qual o vapor do topo do pré-fracionador é usado para aquecer a coluna.

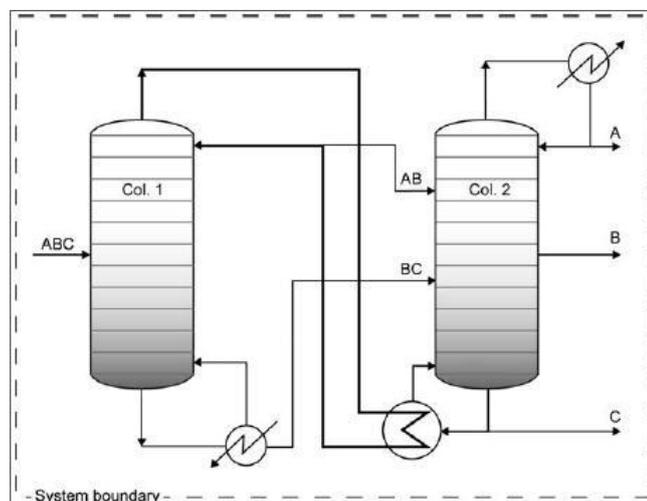


Figura 11 – Sistema de destilação de baixa eficiência com integração de calor dianteira

Esquema convencional de destilação direta (Conventional direct distillation scheme – Conv. Dir.)

Duas colunas de destilação simples são conectadas de forma que o produto de fundo da primeira seja alimentado na segunda. Esse sistema é muito utilizado para separar misturas ternárias.

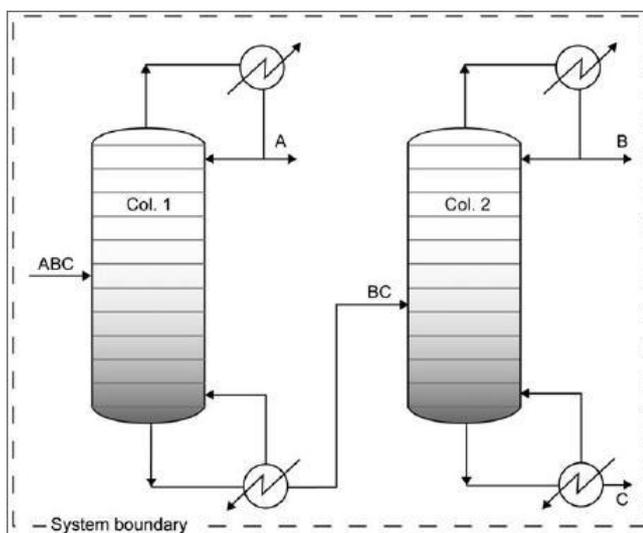


Figura 12 – Esquema convencional de destilação direta

Aplicação do método proposto

Tomando como volume de controle, para cada sistema, as colunas e os trocadores de calor e considerando três misturas ternárias a serem separadas, fixaram-se os dados referentes às condições ambientais (temperatura e pressão), corrente de alimentação (temperatura, composição e vazão) e ao produto (pureza e estado entálpico). Um conceito importante para a caracterização das misturas ternárias foi o índice de separação (separation index - SI), dado por:

$$SI = \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{23}} \quad (19)$$

Tabela 1 – Valores dos índices de separação das misturas consideradas

Mistura	SI
Isopentano, pentano e hexano	0,47
Pentano, hexano e heptano	1,03
Butano, isopentano e pentano	1,74

Com essas considerações, foram realizadas as análises em cada um dos parâmetros descritos (análise exergética, estimativa de emissão de gases de efeito estufa e estudo econômico).

Pela Figura 13, (KENCSE e MIZSEY, 2010) observaram que a perda exérgica é menor quando a facilidade de separação da mistura é mais equilibrada, ou seja, quando o índice de separação está mais próximo a 1; também se mostra que o sistema DBQ apresenta a menor perda, seguido pelo SQF. Ambos os sistemas citados adotam calor integrado e apresentam as melhores economias em energia e, conseqüentemente, as maiores eficiências termodinâmicas, o que é ilustrado pela Figura 14.

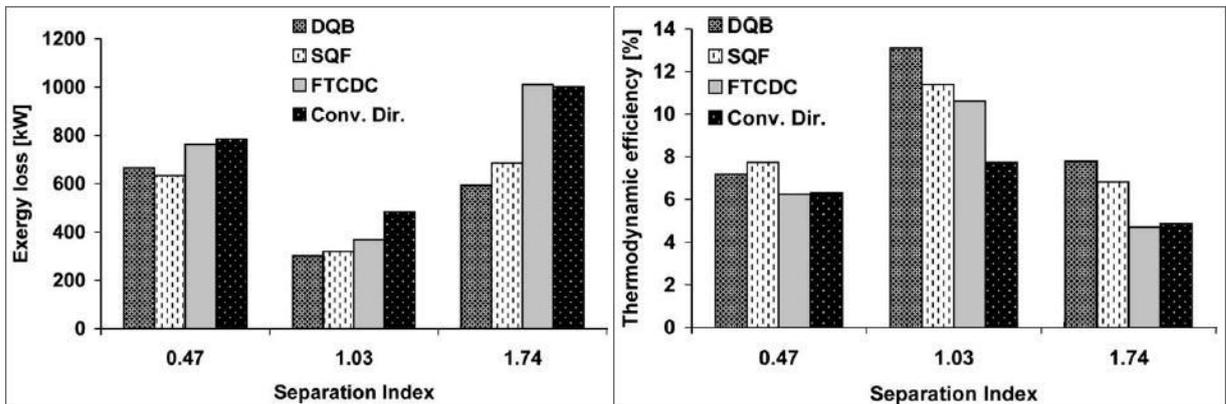


Figura 13 – Perda exérgica para cada sistema e mistura considerados Figura 14 – Eficiência termodinâmica para cada sistema e mistura considerados

Como há pouca diferença entre as eficiências termodinâmicas dos sistemas FTCDC e Convencional Direto para as misturas com valores de SI mais afastados de 1 e o primeiro é mais eficiente no caso da mistura com SI igual a 1,03, pode-se dizer que processos com maior perda exérgica e baixa eficiência termodinâmica podem ser energeticamente melhorados.

Observando a demanda de calor dos sistemas, é possível perceber que esta é semelhante à perda exérgica, como mostra a Figura 15.

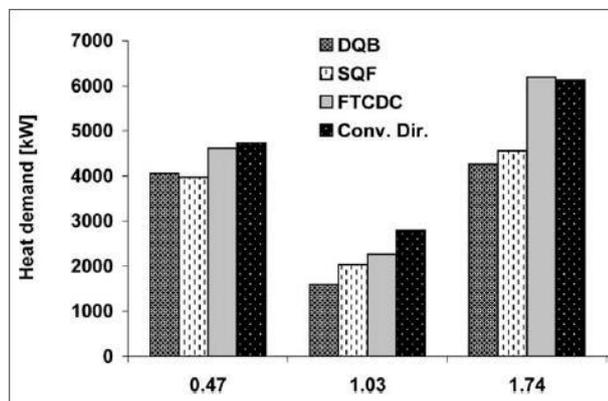


Figura 15 – Demanda de calor para cada sistema e misturas considerados

As estimativas econômica e de emissão de gases do efeito estufa indicam que o sistema DBQ é o melhor dentre os avaliados, seguido pelo SQF, e mostram que a análise exérgica está correlacionada a esses dois aspectos, ilustrados pela Figura 16 e pela Figura 17. Pode-se observar ainda que o sistema DBQ apresenta, em média, 40,3% de redução em emissões em relação ao convencional (Figura 18).

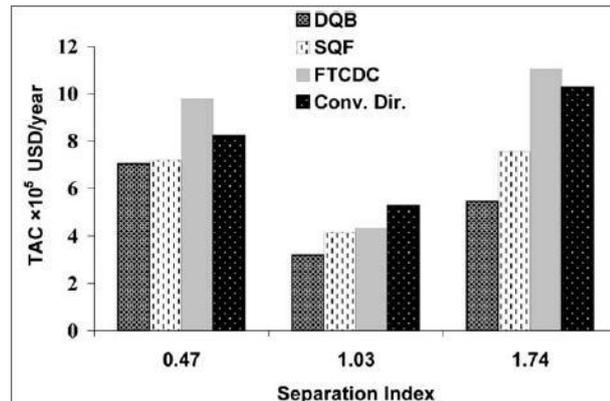


Figura 16 – Custo Anual de Investimento para cada sistema e misturas considerados

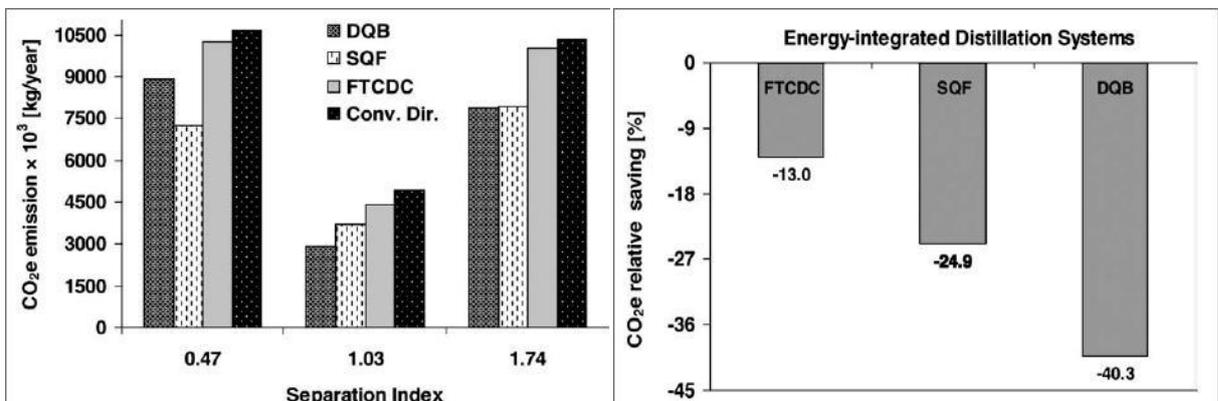


Figura 17 – Emissão de CO₂ para cada sistema e misturas considerados

Figura 18 – Redução relativa da emissão de CO₂ dos sistemas com calor integrado em comparação com o sistema convencional

Aplicando o método, a estrutura DBQ tem o melhor desempenho, sendo o mais abrangente e flexível em relação às variáveis consideradas. Em seguida, tem-se o sistema SQF (que apresenta menores variações nos resultados com as alterações na pureza especificada para os produtos), o FTCDC - estes três primeiros utilizam calor integrado – e, por último, o sistema convencional de destilação direta.

2º Caso (KAHRAMAN e CENGEL, 2005)

(KAHRAMAN e CENGEL, 2005) analisam a eficiência de uma planta de evaporação flash, com múltiplos estágios (multi-stage flash - MSF), localizada na região do Golfo e utilizada na dessalinização da água do mar para a obtenção de água potável, cuja demanda é alta e crescente, o que implica na necessidade de métodos artificiais para sua obtenção. O processo de destilação MSF (Figura 19) é um dos métodos primários de dessalinização, sendo responsável por 44% da capacidade mundial, na época do estudo, e apesar de bem estabelecido, precisa ter sua eficiência melhorada. O custo real do processo é de 5 a 10 vezes maior que na situação ideal, o que corresponde a uma eficiência termodinâmica menor que 20% e indica que há espaço para muitas melhorias em termos de utilização de energia.

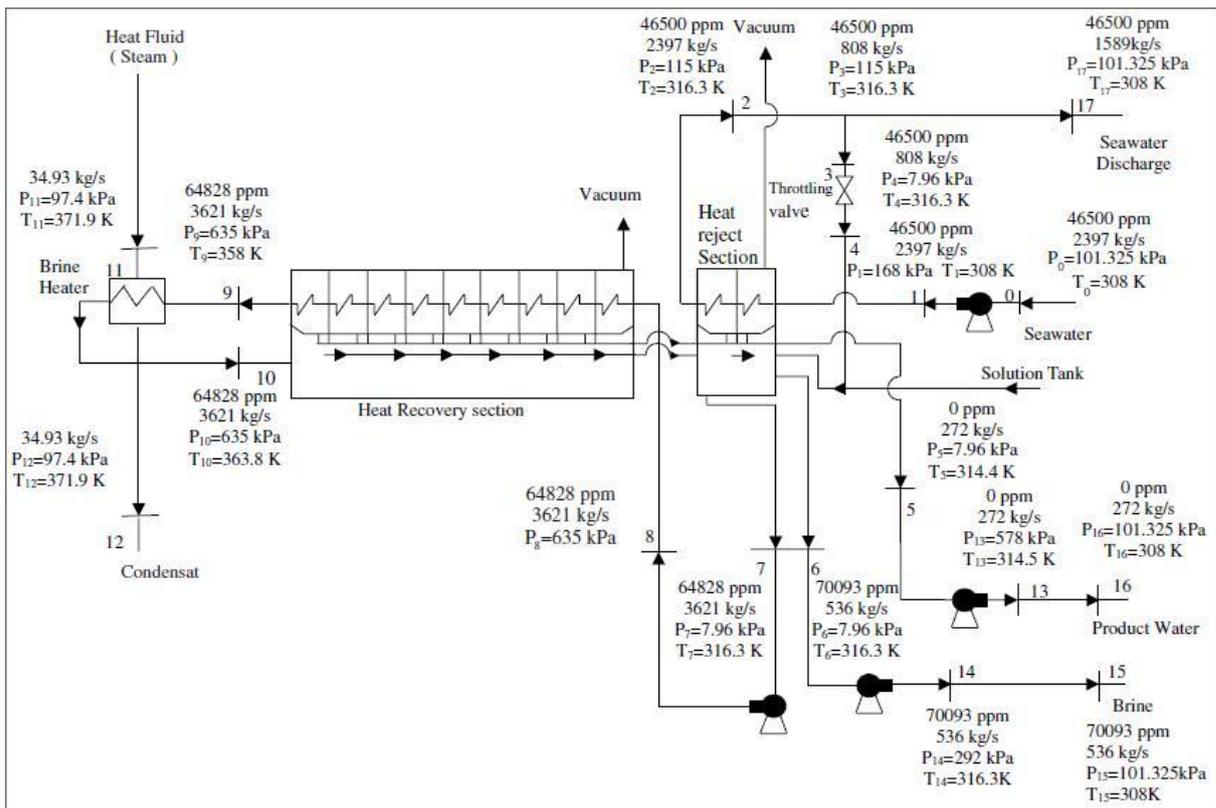


Figura 19 – Esquema da planta de destilação MSF

Como plantas MSF requerem energia térmica a temperaturas relativamente baixas (usualmente abaixo de 100°C), são ótimas para aplicações de cogeração, bastando ser construídas em conjunto com usinas de energia. Neste caso, energia é gerada com vapor de alta temperatura, enquanto que a água do mar é dessalgada com o calor residual da unidade de geração de energia elétrica.

A unidade MSF estudada era composta por 40 unidades de destilação, cada uma com 22 estágios flash, com capacidade de produção de 23.500 m³ de água destilada por dia.

A eficiência termodinâmica da planta, calculada de acordo com a 2ª lei da termodinâmica – como detalhado anteriormente – foi de 4,2%, sendo a da unidade atual de geração de energia elétrica de mais de 50%; isso indica que o desempenho termodinâmico da mesma pode ser melhorado. Pela análise, observa-se que 78% da perda exérgica ocorre dentro da unidade MSF, indicando que este processo é altamente ineficiente.

Abaixo está apresentado o Diagrama de Grassmann obtido deste estudo (Figura 20), pelo qual se pode observar de maneira clara que a perda de exergia e, portanto de energia útil, está associada à irreversibilidade em bombas e motores, já que essa energia não pôde ser aproveitada pelo processo, devido à natureza da mesma.

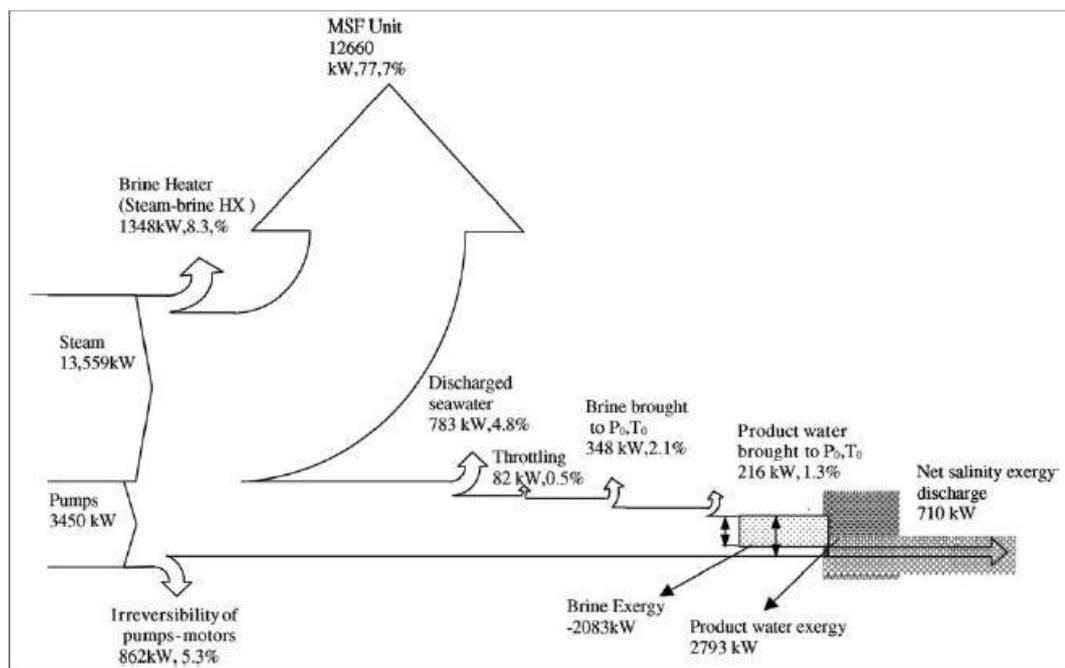


Figura 20 – Diagrama de Grassmann do processo estudado

3º Caso (AMMINUDIN e SMITH, 2001)

(AMMINUDIN e SMITH, 2001) analisaram a aplicação de divisórias (Figura 21 e Figura 22) na atualização tecnológica de processos e, principalmente, de alternativas a esse recurso. Os autores lembram que a utilização das divisórias tem como objetivo o afinamento do processo (no sentido de fazer com que o mesmo convirja para um estado de operação ideal) ou redução do consumo de energia – e não os custos – utilizando colunas existentes de maneira mais eficiente.

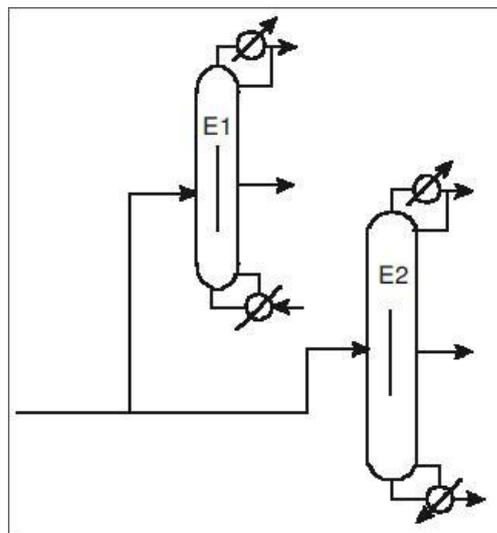


Figura 21 – Adição de divisórias em paralelo em duas colunas existentes

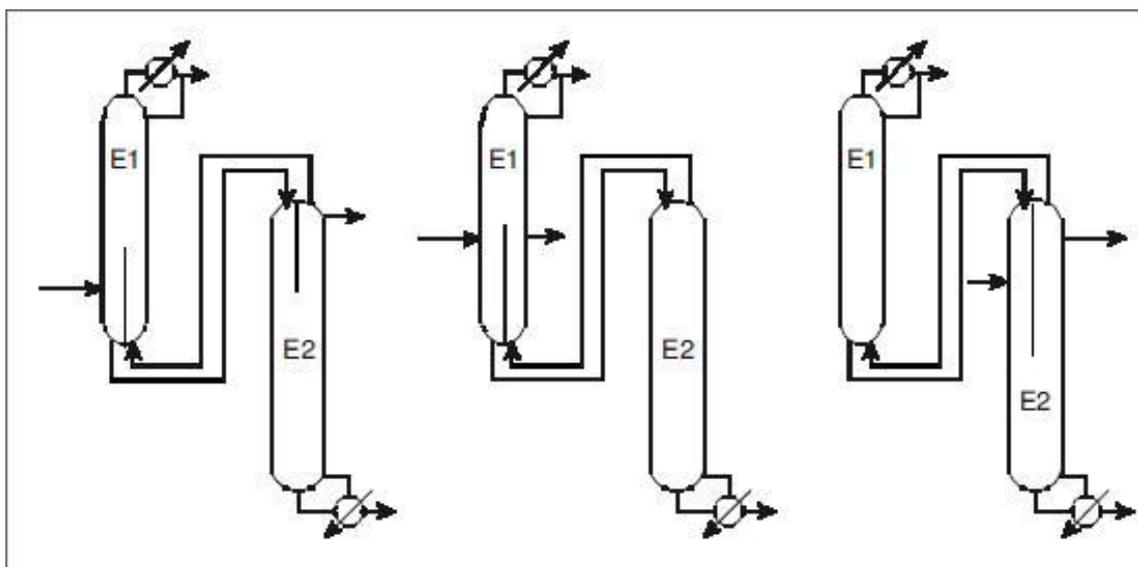


Figura 22 – Três possíveis opções para duas colunas com divisórias ligadas entre si

Como esta opção apresenta dificuldades técnicas e econômicas consideráveis (Figura 23), enfatiza-se que a estratégia adotada na adequação da planta deve minimizar o tempo ocioso para a realização das alterações necessárias e o custo de investimento, com o menor impacto possível na infra-estrutura ao redor, além de maximizar a utilização dos equipamentos existentes e evitar investimentos desnecessários e desativação prematura de equipamentos.

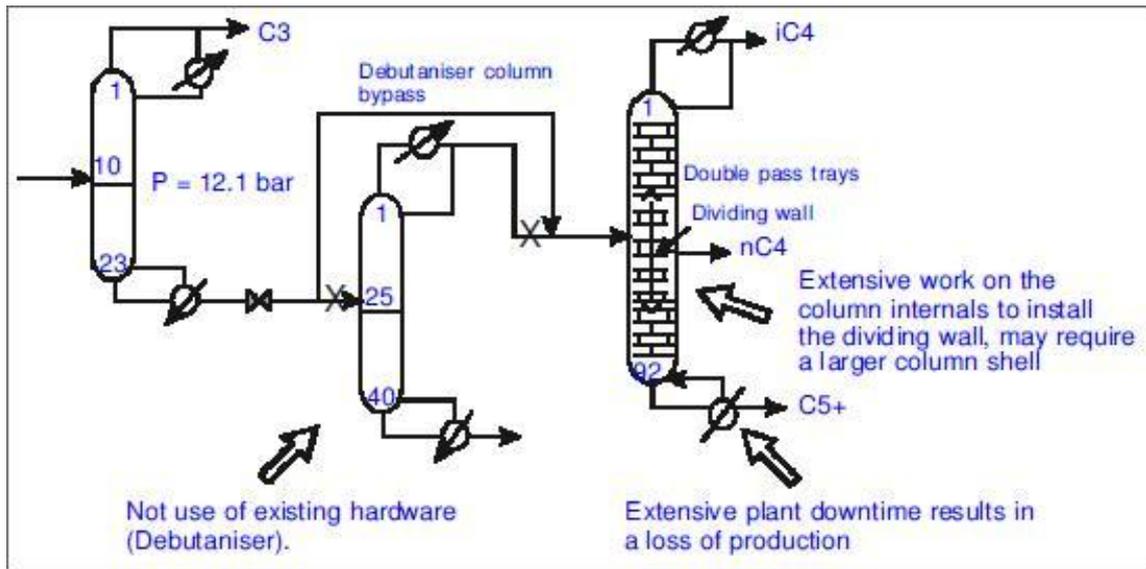


Figura 23 – Possíveis implicações da instalação de divisórias

As seguintes alternativas às divisórias são propostas:

- Utilizar as colunas existentes com arranjo de pré-fracionador (Figura 24): implica na mudança do condensador total em parcial (na coluna pré-fracionadora) e alterações na tubulação para reconectar o estágio de alimentação e as retiradas laterais. Esta alternativa apresenta custo alto e restrições devido à configuração da planta.

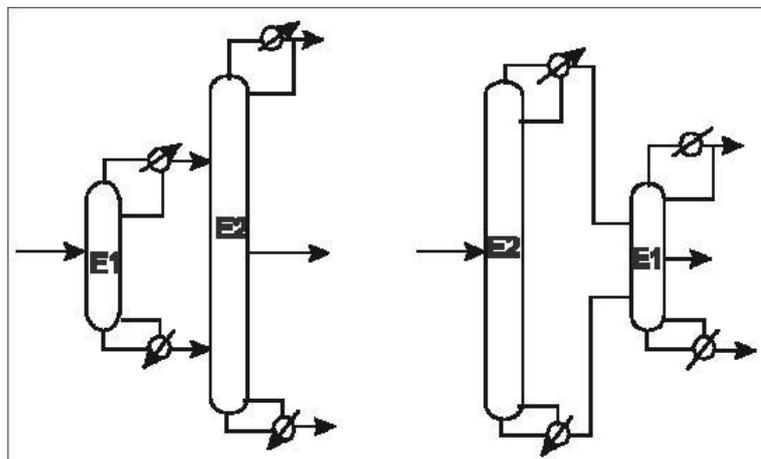


Figura 24 – Duas possibilidades de rearranjo de duas colunas existentes, utilizando o arranjo de pré-fracionador

- Adicionar uma nova coluna, utilizando o arranjo de pré-fracionador: recalcula-se o número de pratos teóricos para as colunas existentes ou se faz a substituição destes por enchimentos de alta eficiência. Porém, além dos custos, essas opções podem requerer modificações significativas e tecnicamente difíceis de serem implementadas. Na Figura 25, são ilustradas algumas configurações para esta alternativa.

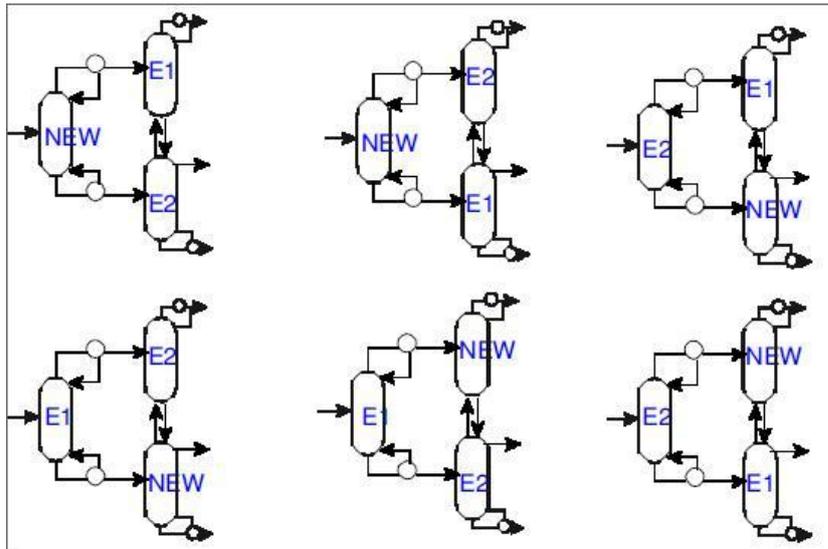


Figura 25 – Seis possíveis configurações envolvendo uma coluna adicional e duas existentes (E1 e E2)

- Utilizar as colunas existentes com arranjo de Petlyuk (Figura 26): deve-se fazer uma conexão para o acoplamento térmico entre o pré-fracionador e a coluna principal, com “by-pass” pelo condensador e refervedor da seção do pré-fracionador, a fim de possibilitar o acoplamento térmico.

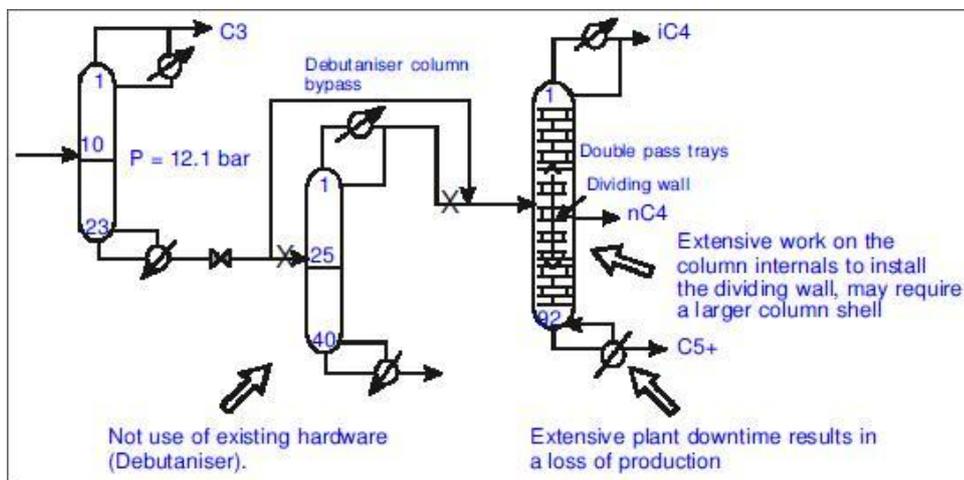


Figura 26 – Arranjo de Petlyuk, com o refervedor da coluna deisobutanizadora fornecendo calor para ambas as colunas

- Adicionar uma nova coluna, utilizando o arranjo de Petlyuk: Essa alternativa é semelhante à sua correspondente com o arranjo de pré-fracionador (inclusive quanto às configurações possíveis, ilustradas na Figura 25), mas com maior complexidade devido às alterações necessárias na tubulação para o acoplamento térmico.

Análise e avaliação das opções: pré-fracionador e Petlyuk

No arranjo de pré-fracionador, os fluxos externos (do refeedor e da coluna debutanizadora) são fáceis de controlar. E além de essa opção economizar 27% de energia em relação ao arranjo existente, seu consumo de energia é distribuído entre os dois refeedores, reduzindo o consumo de energia no refeedor da coluna deisobutanizadora, principal coluna do processo. Pela distribuição da carga térmica nesse arranjo, o problema térmico pode ser minimizado.

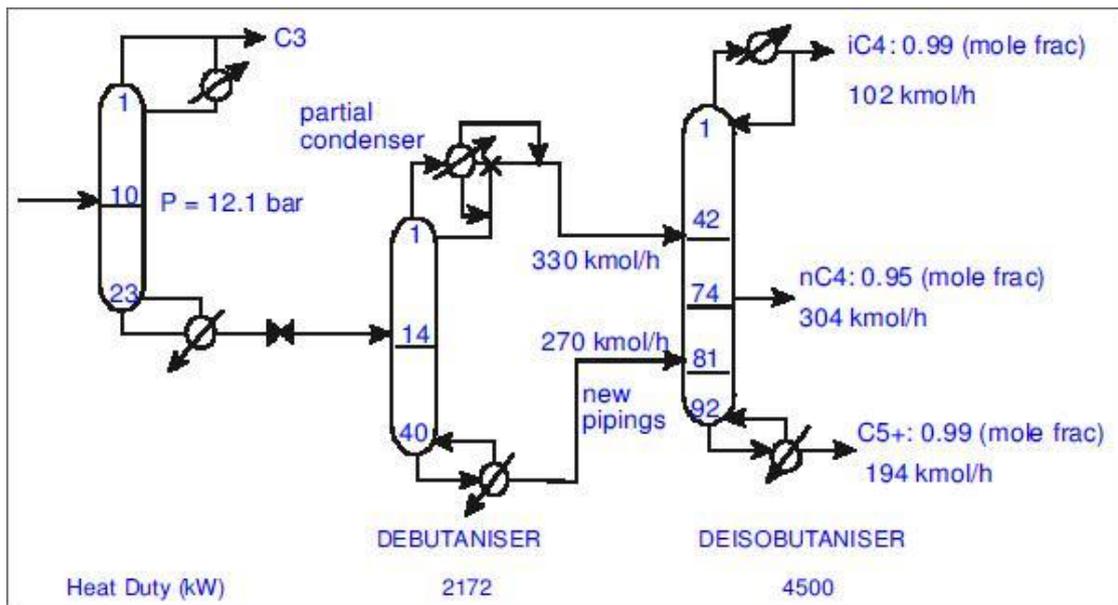


Figura 27 – Arranjo de pré-fracionador, com a utilização total dos equipamentos existentes

Já o arranjo de Petlyuk apresenta dificuldade prática no controle das retiradas laterais de vapor na coluna principal. Apesar de poupar energia em quantidade semelhante ao arranjo de pré-fracionador, essa opção aproveita ao máximo tanto o aquecimento como o resfriamento e como a carga térmica é deslocada para a coluna principal, o refinamento é mais restrito que no arranjo de pré-fracionador, principalmente na coluna principal, além da possibilidade de os trocadores de calor necessitarem de mais área para a troca térmica.

A aplicação de divisórias é muito limitada e deve ser utilizada com atenção devido a possíveis complicações associadas à instalação da divisória numa coluna existente, necessidade de casco maior para a coluna, tempo ocioso maior (decorrente das adaptações necessárias), altos custos com as modificações e risco de inutilizar algum equipamento existente. Das opções termodinamicamente equivalentes apresentadas, o arranjo de pré-fracionador é melhor por ser mais simples de projetar com equipamentos existentes (Figura 27) e oferecer maior capacidade de separação.

4º Caso (KOEIJER e RIVERO, 2003)

A maioria das colunas de destilação são adiabáticas, com trocadores de calor apenas no topo e no fundo (condensador e refeedor, respectivamente). (KOEIJER e RIVERO, 2003) propõem, como alternativa para reduzir a perda de exergia, a utilização de uma coluna diabática, pela adição de um trocador de calor em cada prato, aumentando a eficiência termodinâmica. O objetivo do estudo era analisar as medidas experimentais com as previsões teóricas da termodinâmica irreversível, que descreve o não-equilíbrio dos processos – sobretudo nos quais a análise e otimização da segunda lei da termodinâmica é importante – nas colunas adiabática e diabática para a mistura água-etanol, além de comparar os desempenhos das duas colunas. Considerando o escopo do presente trabalho, serão consideradas, ao menos neste primeiro momento, apenas as comparações entre as alternativas.

A termodinâmica irreversível não precisa das entropias e entalpias para o cálculo da taxa de produção de entropia, com a vantagem de fornecer maior percepção e uma análise completa sobre os fenômenos que produzem entropia, proporcionando bom entendimento e possibilitando a realização de um projeto bem fundamentado para o processo. Essa ferramenta foi utilizada para descrever a transferência de calor (nos trocadores de calor dos pratos, condensador e refeedor) e massa (nos pratos) através da interface entre as correntes nas colunas. No processo estudado, a perda de exergia se dividia em perdas nos pratos, trocadores de calor, condensador e vaporizador (termo utilizado pelos autores para o refeedor). A análise exérgica baseada em balanços pode distinguir as contribuições de transferência de calor, transferência de massa e a diferença de pressão.

Para o estudo experimental, utilizou-se uma coluna em escala piloto. Um esquema de um estágio da coluna é apresentado na Figura 28 e os parâmetros de projeto, na Figura 29.

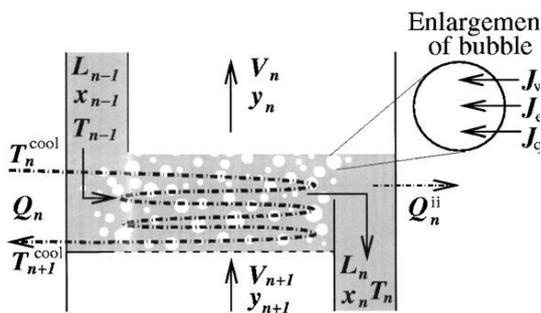


Figura 28 – Esquema de um estágio da coluna

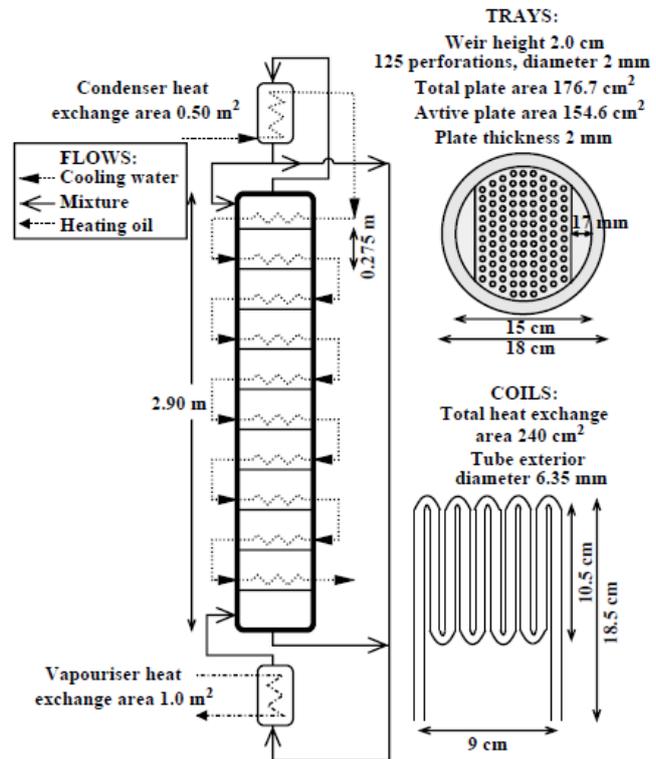


Figura 29 – Parâmetros de projeto

Foram avaliados dois modelos matemáticos obtidos para o processo (de acordo com a termodinâmica irreversível) em relação a dados de referência. Este estudo não será detalhado aqui, mas vale ressaltar que, pelos resultados obtidos pelo mesmo, os modelos utilizados e considerações realizadas estão em conformidade com os dados experimentais. Uma dessas considerações é que a produção de entropia em uma coluna diabática é devida à transferência de calor e massa através da interface e à transferência de calor em trocadores de calor nos pratos da coluna, sendo desprezados os efeitos de outros fenômenos, como queda de pressão.

A Figura 30 e a Figura 31 apresentam, respectivamente, os diagramas de Grassmann das colunas adiabática e diabática, com os diferentes locais e montantes das perdas de exergia. No resfriamento, a entrada de água no condensador não está representada por apresentar um valor de exergia insignificante.

Nos diagramas, 'Water' se refere à água para refrigeração, 'Heat loss' a perdas do tipo Carnot, 'Transfer' a perdas devidas à transferência de calor e massa através da interface na coluna e 'Heat output' às saídas de calor da coluna para o meio ambiente devido a imperfeições no isolamento. Verifica-se que a maior entrada

para ambas as colunas foi a partir do meio de aquecimento, e não da alimentação. Além disso, o maior fluxo exergético não era do destilado ou do produto final, mas das perdas de calor.

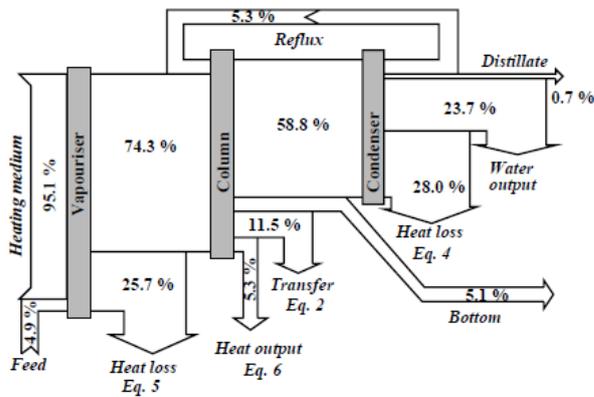


Figura 30 – Diagrama de Grassmann para a coluna adiabática

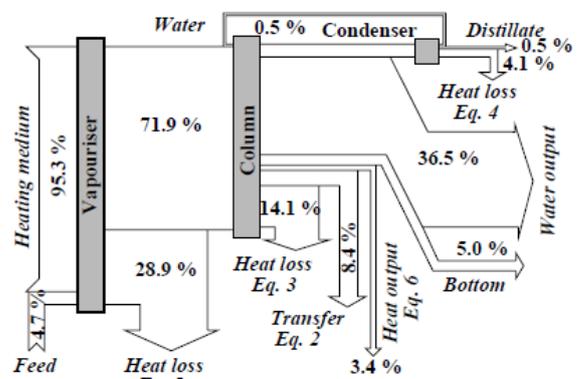


Figura 31 – Diagrama de Grassmann para a coluna diabática

Tabela 2 – Comparação dos parâmetros termodinâmicos entre as colunas adiabática e diabática

Parâmetro	Coluna		Comparação
	Adiabática	Diabática	
Perda exergética (J/s)	4007	2453	Redução de 38,78%
Trabalho Mínimo Requerido (J/s)	73,2	67,5	Redução de 7,79%
Eficiência termodinâmica	0,0179	0,0268	Aumento de 49,72%

Os resultados dos parâmetros termodinâmicos para as duas colunas, bem como a comparação entre os mesmos, estão apresentados na Tabela 2, sendo evidente que o processo diabático é mais eficiente termodinamicamente que o adiabático. Observou-se também diminuição da taxa de produção de entropia de 1,64 para 1,19 J/K.s, proveniente das transferências de massa e calor nos pratos.

A principal melhoria verificada com a adição de trocadores de calor, ou seja, com a diabatização, foi sobre a temperatura da água de refrigeração. Na coluna adiabática, a água de resfriamento proveniente do processo era uma saída sem utilidade a 340 K. No entanto, na coluna diabática, essa corrente atingiu 370 K, tornando-se um produto útil que deve ser usado para aquecimento em algum outro lugar em uma planta, economizando energia. A não utilização dessa corrente torna as economias energéticas desprezíveis e diabatização perde sua finalidade.

As principais mudanças após a diabatização foram observadas nos fluxos mássicos através da interface, especialmente de etanol. Uma grande parte do fluxo

passou do condensador (estágio de número 0) para dentro da coluna. Isto significa que o fluxo foi movido da condensação pura (condensador) para locais com transferência de calor e massa (pratos), explicando em grande parte porque a coluna diabática apresenta menor taxa de produção de entropia devido à transferência de massa e calor que a coluna adiabática. Uma redistribuição semelhante foi observada para o fluxo de água através da interface, porém em escala consideravelmente menor.

A contribuição da transferência de calor nos trocadores de calor (incluindo condensador e vaporizador) diminuiu de 7,67 J/s para 6,56 J/s. Isso foi causado pelas temperaturas mais elevadas, já que a remoção de calor a uma temperatura superior é mais favorável.

5º Caso (NGUYEN e DEMIREL, 2010)

(NGUYEN e DEMIREL, 2010) analisam termodinamicamente o desempenho de três colunas de destilação existentes em uma planta de produção de biodiesel (Figura 32) - utilizadas para purificar o biodiesel e o subproduto glicerol, além de responsáveis por 7% a 22% do custo total do processo - e o comparam com uma planta alternativa (Figura 33), modernizada para minimizar custos de operação, geração de resíduos e perdas termodinâmicas provenientes da transferência de massa e calor, perda de carga e agitação. Vale lembrar que é possível reduzir a perda exergética pela redução ou uniformização da distribuição da irreversibilidade.

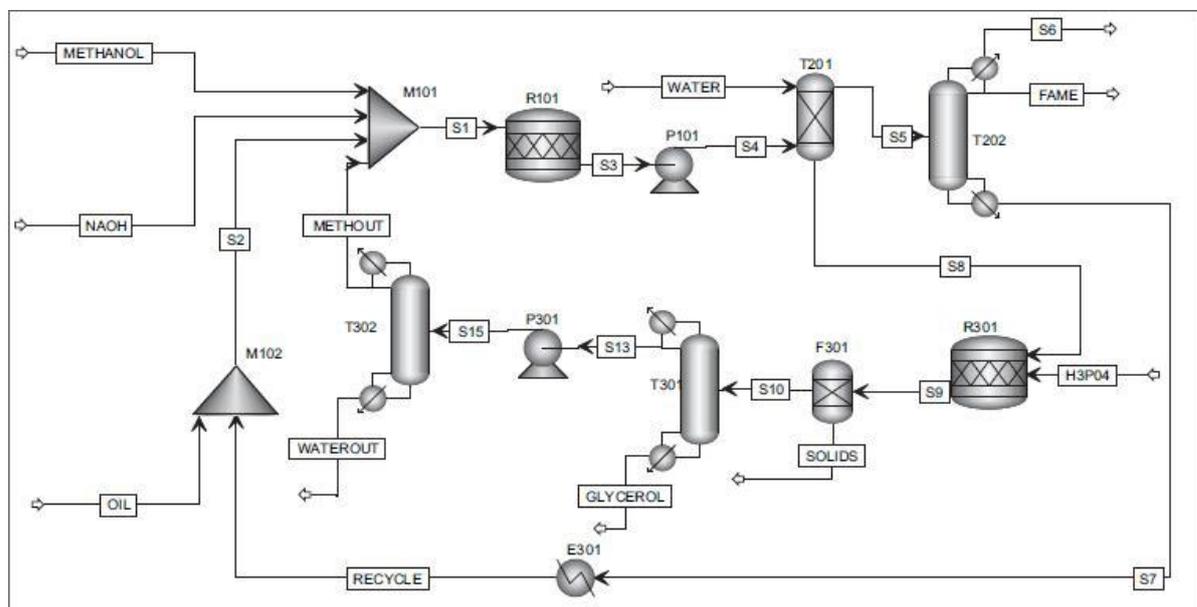


Figura 32 – Fluxograma para a planta original

As ferramentas utilizadas para a análise termodinâmica foram as curvas CGCC (Column Grand Composite Curve), geradas pelo Aspen Plus (programa de simulação matemática) e os perfis de perda de exergia para cálculos de coluna rigorosos baseados nas condições termodinâmicas práticas próximas do mínimo (Practical Near-Minimum Thermodynamic Conditions - PNMTTC). Os perfis de perda exergética podem ser utilizados para examinar a degradação do trabalho disponível para todos os pratos internos da coluna. As curvas CGCC permitem que alterações mais específicas sejam propostas para melhorar o processo.

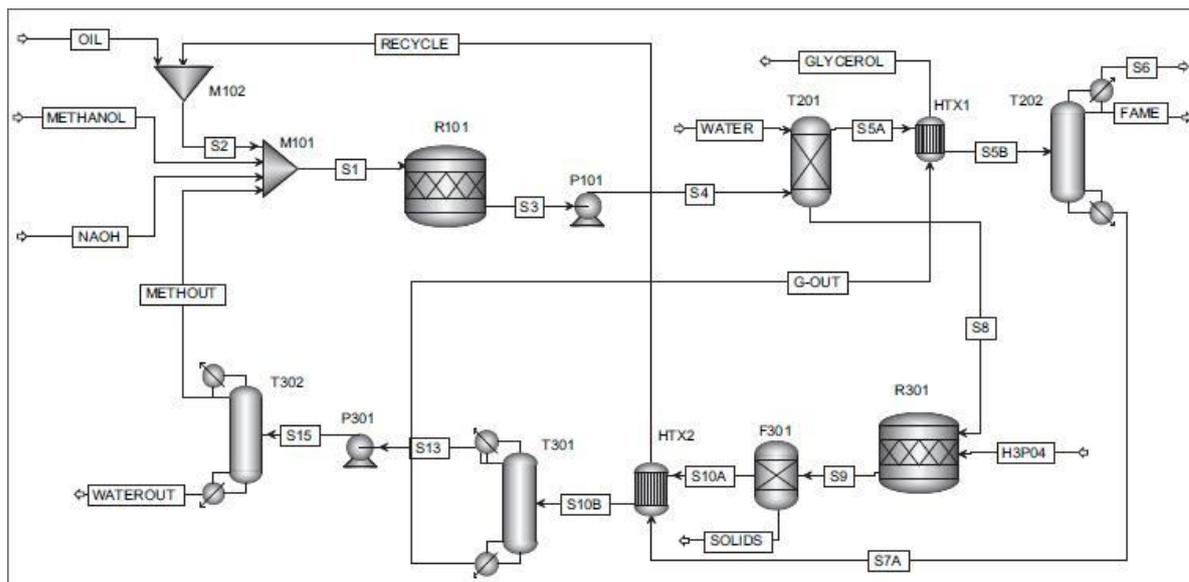


Figura 33 – Fluxograma para o projeto modernizado

Curva CGCC

A curva mostra a interligação entre as entalpias para as operações ideal e real, a cada estágio, além da faixa mínima teórica de temperatura de resfriamento e aquecimento necessária para a separação. Através dessa curva, podem-se identificar as seguintes modificações: localização apropriada e condicionamento (aquecimento ou resfriamento) da alimentação, razão de refluxo em função do número de estágios e condensação e refervura laterais. Mudanças bruscas na curva CGCC do condensador indicam que a alimentação está numa posição muito alta e deveria ser reposicionada em uma altura menor. Analogamente, mudanças bruscas na curva do refervedor indicam que a alimentação está em uma altura muito baixa, devendo ser movida para cima.

A alocação apropriada da alimentação remove distorções na curva CGCC, mas reduz a potência térmica útil do condensador ou do refervedor. Já a redução da razão de refluxo diminui ambas as potências térmicas úteis, diminui os custos operacionais, porém com o aumento do número de estágios e interferência nos custos de investimento, a fim de preservar a separação. Aquecer ou resfriar a alimentação pode reduzir a carga térmica no estágio da alimentação. A utilização de fontes de calor já disponíveis na planta é desejável e a condensação ou refervura laterais fornecem uma utilidade mais barata para aquecimento ou resfriamento.

Uma distância horizontal entre o “pinch point” da curva CGCC e o eixo vertical representa o uso excessivo de energia, indicando a possibilidade de redução da razão de refluxo, o que reduz as potências térmicas úteis dos trocadores de calor. Já a distância horizontal da curva para o eixo da temperatura determina os locais para a instalação de refeedores e condensadores laterais, a temperaturas adequadas. Variações bruscas na entalpia indicam condicionamento inapropriado da alimentação. Ressalta-se que o condicionamento da alimentação é preferível ao uso de trocadores de calor laterais, devido à especificidade dos mesmos em relação à temperatura e estágio da coluna.

Perfis de perda exergética

Como o aumento da perda exergética implica no aumento da carga térmica necessária para possibilitar que a coluna realize a separação, menores perdas significam que há menor desperdício de energia ou menos imperfeições termodinâmicas. Foram utilizados:

- Curvas NQ (carga térmica em função do número de estágios, Q por N): sua análise no Aspen Plus calcula o número de estágios, razão de refluxo e localização ótima da alimentação, na qual a carga térmica (do condensador ou do refeedor) é minimizada.
- Princípio da equipartição: mostra que, em processos de transporte, a perda exergética pode ser menor em uma área de transferência quando as forças motrizes termodinâmicas são uniformes sobre essa área.

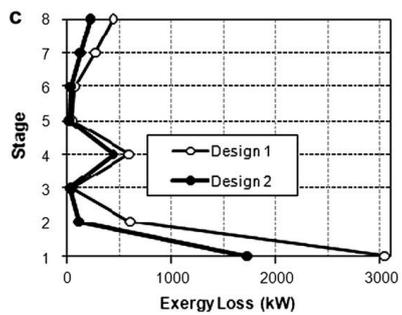
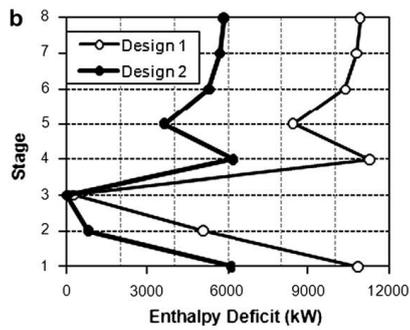
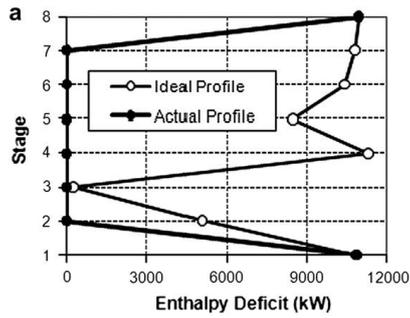


Figura 34 – Curvas para a coluna T202

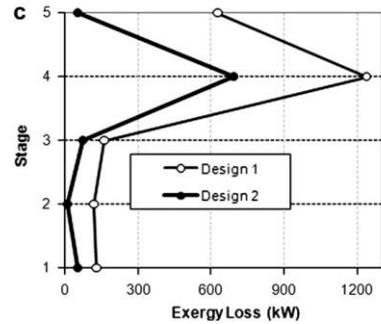
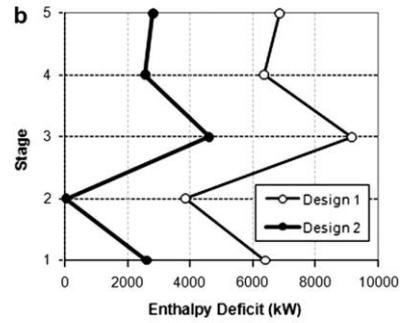
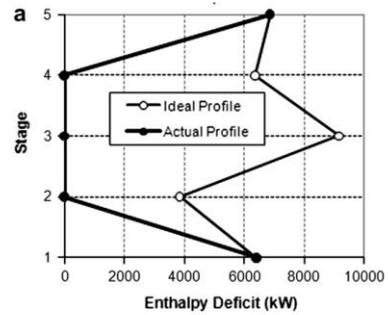


Figura 35 – Curvas para a coluna T301

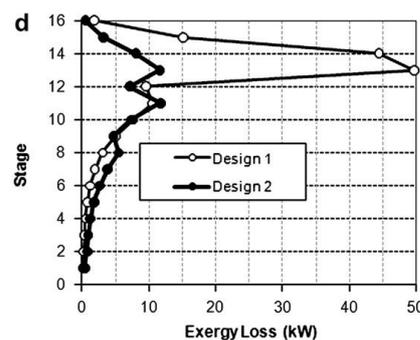
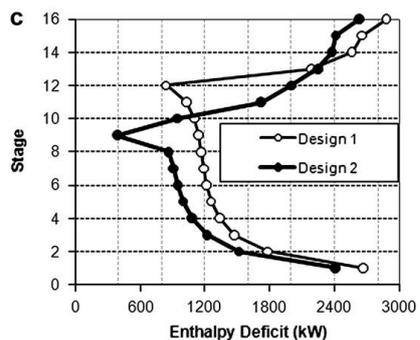
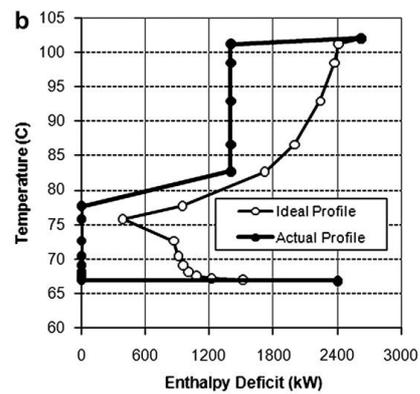
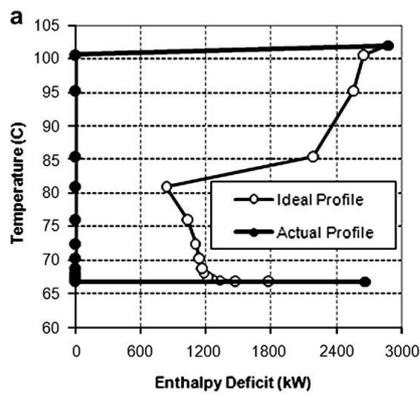


Figura 36 – Curvas para a coluna T302

Resultados das análises

As curvas CGCC e os perfis de perda exergética foram construídos para cada coluna de destilação – Figura 34, Figura 35 e Figura 36. Os valores, originais e após as modificações, das cargas térmicas dos condensadores e refeedores, da perda total de exergia, do número de estágios e as alterações realizadas em cada coluna estão na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação entre o processo original e o processo modificado

Coluna	Carga _{refervedor}		Carga _{condensador}		Perda exergética total			Razão de refluxo	
	Antes (kW)	Depois (kW)	Antes (kW)	Depois (kW)	Antes (kW)	Depois (kW)	Redução	Antes	Depois
T202	10948,77	5840,57	10844,19	6129,29	5062,70	2669,67	47,27%	1,10	0,19
T301	6849,49	2800,34	6401,90	2590,48	2277,30	886,82	61,06%	1,50	0,01
T302	2881,46	1223,18	2663,60	2405,65	151,86	71,48	52,93%	2,00	1,70
Total	-	-	-	-	7491,86	3627,97	51,57%	-	-

As modificações realizadas foram:

- Coluna T202: Pré-aquecimento da alimentação e redução da razão de refluxo, com aumento do número de pratos de 6 para 8;
- Coluna T301: Pré-aquecimento da alimentação e redução da razão de refluxo e;
- Coluna T302: Realocação (para estágio ótimo) da alimentação - do estágio 13 para o 9 - e refervura lateral.

Como se pode observar da Tabela 3, com as modificações propostas, pode-se reduzir a perda exergética total da destilação dentro do processo estudado em 51,57%, em relação ao processo original, o que implica em maior eficiência, menos imperfeições – em termos termodinâmicos – e, conseqüentemente, menos energia necessária para o processo.

Metodologia e discussão da análise exérgica

Amparada pelos conceitos e estudos de casos vistos anteriormente, foi realizada uma análise exérgica de uma coluna de destilação. O objetivo principal foi mostrar os passos para a realização dessa análise e, principalmente, como a mesma pode auxiliar na identificação de seções energeticamente ineficientes e, portanto, indicar quais as melhores opções para otimizar a utilização da energia, reduzindo as perdas nessas seções.

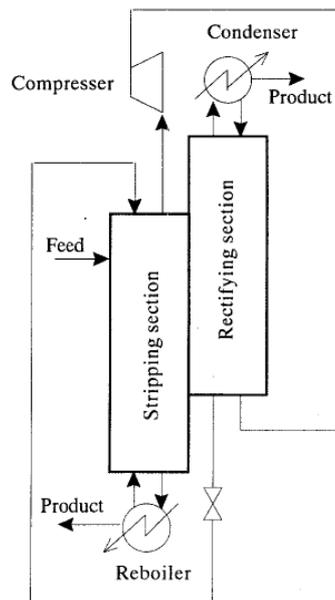


Figura 37 – Configuração da coluna HIDiC estudada

O exemplo que será discriminado neste momento é baseado no caso apresentado em (NAKAIWA, HUANG, *et al.*, 1997), cuja pesquisa é focada na otimização de uma coluna de destilação utilizada na separação de uma corrente de tolueno e benzeno através da inclusão de um compressor e uma válvula de expansão entre as seções de esgotamento e retificação – em uma coluna de destilação de calor integrado ideal (heat-integrated distillation column, HIDiC), representada pela Figura 37. As especificações fornecidas no artigo e utilizadas no estudo se encontram na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados fornecidos pelo artigo (NAKAIWA, HUANG, et al., 1997)

Alimentação	$\tilde{F} = 0,1 \text{ mol/s}$ $\tilde{z}_{F_B} = \tilde{z}_{F_T} = 0,5$ $q = 1,0$ (líquido saturado, $\tilde{L}_F = \tilde{F}$ e $\tilde{V}_F = 0$);
Topo	$\tilde{x}_{D_B} = 0,98$ Condensador total
Fundo	$\tilde{x}_{B_B} = 0,02$
Pressão de operação	$P_{\text{esgotamento}} = P_s = 0,1013 \text{ MPa}$ $P_{\text{retificação}} = P_e = 0,2026 \text{ MPa}$
Temperatura no topo do esgotamento	$T_s = T_F$

Inicialmente, o estudo foi realizado para uma coluna convencional, à pressão constante de 0,1013 MPa.

Assim, foram realizados os balanços de massa global e por componente (benzeno), tendo como volume de controle a coluna e os dois trocadores de calor, para a obtenção das vazões do destilado e do produto de fundo:

$$\begin{cases} \text{BMG} : \tilde{F} = \tilde{D} + \tilde{B} \\ \text{BMC}_{\text{Benzeno}} : \tilde{F} \cdot \tilde{z}_{F_B} = \tilde{D} \cdot \tilde{x}_{D_B} + \tilde{B} \cdot \tilde{x}_{B_B} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \tilde{D} = 0,05 \text{ mol/s} \\ \tilde{B} = 0,05 \text{ mol/s} \end{cases} \quad (20)$$

Além disso, o valor mínimo da razão de refluxo externo, $R_{\text{mín}}$ e de R foram calculados pelo método de McCabe-Thiele (Anexo II). Esses e todos os resultados dessa primeira parte estão apresentados na Tabela 7.

Pela definição da razão de refluxo externo, tem-se:

$$R = \frac{L_D}{D} \Rightarrow L_D = R \cdot D \quad (21)$$

E, por um balanço de massa global no condensador, fica:

$$V_D = L_D + D \quad (22)$$

Também considera-se o refeedor como total e os dados da Tabela 5, para os cálculos seguintes.

Tabela 5 – Dados para os cálculos

Ambiente	$T_0 = 298,15 \text{ K}$ $P_0 = 0,1107 \text{ MPa}$
Constante dos gases	$R = 8,314 \text{ J/(mol.K)}$ $R = 1,987 \text{ cal/(mol.K)}$

As temperaturas das correntes líquidas saturadas são dadas pelas equações das curvas do ponto de bolha, na Figura 39 ou Figura 40, de acordo com a pressão considerada. Analogamente, para as correntes de vapor saturado, utilizam-se as equações das curvas do ponto de orvalho.

Para os balanços de energia, é necessário calcular as entalpias específicas das correntes de líquido e vapor em cada prato, que são dadas por:

$$H_{X,n} = (\sum x_{n,i} \cdot cp_{l,i})(T_{eb,n} - T_{ref}) \quad (23)$$

$$H_{Y,n} = (\sum y_{n+1,i} (\Delta H_{V,i} + cp_{V,i} (T_{orv,n+1} - T_{ref}))) \quad (24)$$

Assim, calculam-se as entalpias das correntes de alimentação, destilado e produto de fundo, sendo todas consideradas como líquidos saturados.

E, para o condensador, tem-se:

$$\tilde{H}_{V_D} = \tilde{y}_{V_D,ben} \cdot \tilde{H}_{V_D,B} + \tilde{y}_{V_D,tol} \cdot \tilde{H}_{V_D,T} \quad (25)$$

Ou, de maneira mais detalhada, a partir das equações (48) e (49), tem-se:

$$\tilde{H}_{V_D,i} = \underbrace{\Delta \tilde{H}_{vap,l} |_{T_{eb,i}}}_{\text{Entalpia de Vaporização do componente } i, \text{ a temperatura } T} + (cp_{l,i} - cp_{v,i}) \cdot (T_{eb,i} - T) + cp_{v,i} (T - T_{ref}) \quad (26)$$

Os dados utilizados para os cálculos de entalpia foram:

Tabela 6 – Dados para os cálculos de entalpia (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993)

Componente	Entalpia de vaporização (cal/mol)	Calor específico à pressão constante (cal/mol°C)	
	$\Delta \tilde{H}_{vap,l} _{T_{eb,i}}$	Líquido	Vapor
Benzeno	7360	33	23
Tolueno	7960	40	33

Adotou-se como temperatura de referência, a temperatura de ebulição do benzeno, assim as entalpias das correntes de saída do condensador (refluxo e destilado) são iguais a zero. Com isso, como o condensador é total, sua carga pode ser calculada pela equação abaixo, resultado do balanço de energia no condensador:

$$Q_C = \tilde{V}_D \cdot \tilde{H}_{V_D} \quad (27)$$

Fazendo o balanço de energia na coluna, é possível calcular a carga no refeedor:

$$F.H_F + Q_R = D.H_D + B.H_B + Q_C \quad (28)$$

E análogo ao cálculo da carga térmica do condensador, para o refeedor, a carga também é dada pela equação (29), pela qual se pode determinar o valor da vazão de vapor proveniente do refeedor.

$$Q_R = V_B \cdot \tilde{H}_{V_B} \quad (29)$$

HIDiC

Por definição:

$$R'' = \frac{V_B}{B} \Rightarrow V_B = B \cdot R'' \quad (30)$$

Além disso, a razão de refluxo no fundo da retificação pode ser considerada como:

$$R' = 1,1 \cdot R_{\text{mín.teórico}} \quad (31)$$

Para a configuração HIDiC, a relação entre q e a expressão $(x_D - z_F)/(x_D - x_B)$, é dada por (32) (NAKAIWA, HUANG, *et al.*, 1997):

$$\left\{ \begin{array}{l} q > (x_D - z_F)/(x_D - x_B) \Rightarrow \begin{cases} R = 0 \\ R'' = |q - (x_D - x_B)/(x_D - z_F)| \end{cases} \\ q = (x_D - z_F)/(x_D - x_B) \Rightarrow \begin{cases} R = 0 \\ R'' = 0 \end{cases} \\ q < (x_D - z_F)/(x_D - x_B) \Rightarrow \begin{cases} R = \left| \frac{(x_D - z_F)}{(x_D - x_B)} - q \cdot \frac{(x_D - x_B)}{(z_F - x_B)} \right| \\ R'' = 0 \end{cases} \end{array} \right. \quad (32)$$

E, para $R = 0$, a coluna conterá apenas um estágio teórico na seção de retificação. Dessa maneira, as especificações da corrente do destilado devem ser atendidas já na corrente de saída do compressor, desconsiderando perdas energéticas para o ambiente.

Logo, na retificação:

$$R = 0 \Rightarrow y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_D}{R+1} \Rightarrow y_{n+1} = x_D \therefore y_e = x_D \quad (33)$$

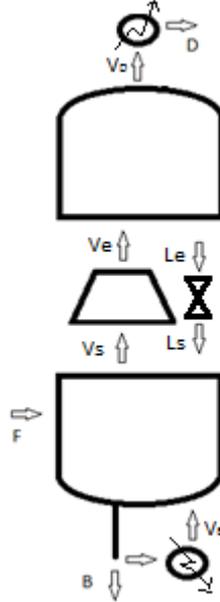


Figura 38 - Correntes no HIDiC

Novamente, por definição:

$$R' = \frac{L_e}{V_D} = \frac{L_e}{D} \Rightarrow L_e = D \cdot R' \quad (34)$$

Assim, pelo balanço de massa global na retificação:

$$V_e = L_e + D = D \cdot (1 + R') \quad (35)$$

Para o compressor, tem-se (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993):

$$\left(\frac{P_e}{P_s} \right)^{1-1/\gamma} = \frac{T_e}{T_s} \therefore T_e = T_s \cdot \left(\frac{P_e}{P_s} \right)^{1-1/\gamma} \quad (36)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - R} \quad (37)$$

Aplicando a equação dos gases ideais, temos:

$$P \cdot v = N \cdot R \cdot T \Rightarrow v_e = \frac{V_e \cdot R \cdot T_e}{P_e} \quad (38)$$

Das equações (36) a (38), obtém-se:

$$v_s = v_e \cdot \left(\frac{P_e}{P_s} \right)^{1/\gamma} \quad (39)$$

Os cálculos foram realizados com o auxílio do software Microsoft Excel 2007®.

Tabela 7 – Resultados dos balanços de massa e energia e de outras relações

Variável	Unidades	Coluna convencional	HIDiC
$(x_D - z_F)/(x_D - x_B)$	-	0,5	
R_{\min}	-	1,25	1,44 (teórico)
R	-	1,50	1,72 (teórico) 0 (equações (32))
R''	-	-	1
R'	-	-	1,58
L_D	(mol/s)	0,075	0
V_D	(mol/s)	0,125	0,05
T_F	(K)		365,25
T_D	(K)	353,6	378,0
T_B	(K)		382,8
T_C	(K)	354,3	378,6
T_R	(K)		383,36
$H_{x,F}$	(cal/mol)	441,67	-434,33
$H_{x,D}$	(cal/mol)	16,28	28,41
$H_{x,B}$	(cal/mol)	1.182,81	226,17
$H_{y,D}$	(cal/mol)	7.388,59	7.400,56
$H_{y,B}$	(cal/mol)	9.131,36	8.360,26
Q_C	(cal/s)	922,14	370,03
Q_R	(cal/s)	937,93	426,19
V_B	(mol/s)	0,103	0,05
V_e	(mol/s)	-	0,129
T_e	(K)	-	389,75
v_s	(m ³ /s)	-	0,002189
v_e	(m ³ /s)	-	0,004126

Análise Exergética

Até este ponto, realizaram-se os balanços de massa e energia que permitem caracterizar as correntes e cargas requeridas na coluna. Agora, para identificar onde há desperdício de energia útil, ou seja, perdas exergéticas, devem ser feitos os balanços de exergia.

A partir das equações vistas em “Conceitos Teóricos” e da definição de entropia (SANDLER, 2006):

$$dS = Cp \cdot \left(\frac{dT}{T} \right) - R \cdot \left(\frac{dP}{P} \right) \quad (40)$$

é possível fazer os balanços de exergia na coluna, a fim de avaliar os locais onde ocorrem as perdas exergéticas. Pela equação (3), a exergia perdida nos trocadores de calor é dada por:

$$\Delta ex_{Q_C} = Q_C \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_C} \right) \quad \text{No condensador} \quad (41)$$

$$\Delta ex_{Q_R} = Q_R \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_R} \right) \quad \text{No refeededor} \quad (42)$$

Da equação (2), a perda relacionada ao trabalho do compressor é:

$$\Delta ex_W = W_{1,2} - P_0 \cdot (v_2 - v_1) = V_e \cdot Cp \cdot (T_e - T_s) - P_0 \cdot (v_2 - v_1) \quad (43)$$

Finalmente, para o sistema de destilação convencional como um todo, a perda de exergia será:

$$\begin{aligned} \Delta e_{col} &= F \left(H_F - H_0 - T_0 \left(Cp \cdot \ln \frac{T_F}{T_0} - R \cdot \ln \frac{P_F}{P_0} \right) \right) - \\ &- D \left(H_D - H_0 - T_0 \left(Cp \cdot \ln \frac{T_D}{T_0} - R \cdot \ln \frac{P_D}{P_0} \right) \right) - B \left(H_B - H_0 - T_0 \left(Cp \cdot \ln \frac{T_B}{T_0} - R \cdot \ln \frac{P_B}{P_0} \right) \right) + \\ &+ \Delta ex_{Q_C} + \Delta ex_{Q_R} + \Delta ex_W \Rightarrow \\ \Rightarrow \Delta e_{col} &= D \cdot Cp \cdot \left(T_F - T_D - T_0 \ln \frac{T_F}{T_D} \right) + B \cdot Cp \cdot \left(T_F - T_B - T_0 \ln \frac{T_F}{T_B} \right) + \Delta ex_{Q_C} + \Delta ex_{Q_R} \end{aligned} \quad (44)$$

E, para o sistema HIDiC:

$$\Delta e_{col} = D \cdot Cp \cdot \left(T_e - T_D - T_0 \ln \frac{T_e}{T_D} \right) + B \cdot Cp \cdot \left(T_F - T_B - T_0 \ln \frac{T_F}{T_B} \right) + \Delta ex_{Qc} + \Delta ex_{QR} + \Delta ex_W \quad (45)$$

Os resultados de ambas as análises estão apresentados na Tabela 8 e foram calculados com o auxílio do software Microsoft Excel 2007®.

Tabela 8 – Resultados das análises exergéticas

Variável	Unidades	Coluna convencional	HIDiC
Δex_{Qc}	(cal/s)	144,697	78,172
Δex_{QR}	(cal/s)	208,484	94,734
Δex_W	(cal/s)	-	21,462
Δex_{Col}	(cal/s)	350,557	192,809
	(W)	1.466,73	806,71
Redução Δex_{Col}	(%)		45

A análise exergética permitiu não apenas identificar a carga necessária em cada trocador de calor – o que foi feito pelos balanços energéticos – mas também visualizar onde há maior perda da utilidade da energia, isto é, perda da exergia.

Como já era esperado, as maiores perdas estão nos trocadores de calor, sobretudo no refeedor. Isto indica possibilidades de otimização do sistema de destilação, com foco na diminuição do uso dos trocadores, pela redução das cargas necessárias em cada um dos mesmos.

O artigo no qual a análise foi baseada tem foco nos benefícios, em termos energéticos, da utilização do sistema HIDiC. Como é possível verificar pelos resultados da análise exergética, a implementação do sistema de compressão do vapor proveniente da seção de esgotamento e a expansão do refluxo líquido da retificação para o esgotamento reduziu consideravelmente as perdas exergéticas (em 45% em relação à coluna convencional). Isso mostra que a análise exergética também é útil para avaliar e comparar alternativas de melhoria de processos.

Conclusões

Com o estudo realizado, foi possível perceber a importância do uso racional de energia e da busca por processos mais eficientes nesse quesito, pois a operação de destilação encontra aplicação na separação de componentes nos mais diversos segmentos industriais e, mesmo atualmente, é uma das operações que mais consome energia, o que implica em altos custos para sustentar o processo. Outro aspecto agravante dessa situação é que esse consumo não é explorado de acordo com seu potencial, ao menos não na maioria dos casos. Assim, alternativas que apresentem possibilidades de diminuir o consumo energético ou gerar um excedente que seja aplicável em outras partes da planta, são interessantes, não apenas do ponto de vista ambiental, mas também econômico.

Através dos estudos de caso apresentados, foi possível perceber o grande potencial de otimização dos processos de destilação. A eficiência termodinâmica obtida no Caso 2 (que sugere a cogeração pela inclusão de uma usina de energia, cujo excedente energético seria utilizado para alimentar os condensadores da unidade MSF), por exemplo, foi de apenas 4,2%, quando o valor encontrado para plantas modernas é em torno de 50%, evidenciando o quanto o processo pode ser melhorado. Neste mesmo caso, 78% da destruição exérgica da planta ocorre na unidade de destilação MSF, o que mostra a ineficiência desse processo.

Outro fator que sustenta essa possibilidade de otimização é a quantidade e variedade de alternativas para sua realização, com naturezas distintas dentro do processo. Considerando que a destilação é uma operação fundamentada na transferência de massa entre as correntes no interior da coluna e baseada em trocas térmicas que possibilitam essa transferência, além da existência de diversos locais em que ocorrem essas trocas térmicas e mássicas, a abrangência das alternativas para melhorar o processo é muito boa, podendo ter foco em componentes distintos da coluna. Isso é ilustrado pelo Caso 1, que compara três diferentes configurações para duas colunas de destilação (todas com “calor integrado”) em relação à configuração convencional, na separação de três misturas diferentes. Esse caso mostra não apenas que o esquema convencional pode ser melhorado – já que apresenta o pior desempenho dentre as alternativas estudadas – mas também que

existem peculiaridades do processo a serem consideradas e que afetam os desempenhos das alternativas, que diferem entre si.

O Caso 3 também ilustra essa diversidade, pois apresenta duas alternativas termodinamicamente equivalentes a uma terceira alternativa de otimização de colunas de destilação (instalação de divisórias internas à coluna).

Além dos casos mencionados, o Caso 4 propõe a diabatização das colunas e, por comparação a uma coluna adiabática – que é o caso da maioria das colunas existentes – mostra que a eficiência termodinâmica é 50% maior, enquanto que a perda exérgica é 39% menor. Por fim, no Caso 5, alterações na razão de refluxo, local de alimentação, pré-aquecimento da alimentação e aquecimento lateral diminuem a perda exérgica em 51,6%, implicando na redução da energia necessária para a operação da planta.

Finalmente, ao final deste trabalho, foi possível realizar uma análise exérgica – o que é interessante tanto pela importância do método, quanto pelo envolvimento de conceitos amplamente empregados e estudados nas disciplinas da Engenharia Química. Além disso, pela análise realizada, verificou-se a aplicabilidade e eficácia da mesma, já que não apenas foram identificadas as seções da coluna mais ineficientes energeticamente, como também quantificar a energia que deixa de ser perdida com a implementação da otimização.

Referências

AMMINUDIN, K. A.; SMITH, R. Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns - Part 2: Application of Dividing Wall Columns in Retrofit. **Trans IChemE**, 79, October 2001. 716-724.

DESTILAÇÃO. **Portal de Engenharia Química**. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=142&id=33&option=com_content&task=view>. Acesso em: Setembro 2010.

DINCER, I.; ROSEN, M. A. **Exergy: energy, environment, and sustainable development**. Elsevier, 2007.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering**. New York: Wiley, 1981.

HUMPHREY, J. L.; KELLER II, G. **Separation process technology**. McGraw-Hill, 1997.

KAHRAMAN, N.; CENGEL, Y. A. Exergy analysis of a MSF distillation plant. **Energy Conversion and Management**, January 2005. 2625-2636.

KENCSE, H.; MIZSEY, P. Methodology for the Design and Evaluation of Distillation Systems: Exergy Analysis, Economic Features and GHG Emissions. **AIChE Journal**, 56, July 2010. 1776-1786.

KOEIJER, G. D.; RIVERO, R. Entropy production and exergy loss in experimental distillation columns. **Chemical Engineering Science**, 58, 2003. 1587-1597.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5ª Edição. McGraw Hill, 1993.

NAKAIWA, M. et al. Characteristics of Energy Savings in an Ideal Heat-Integrated Distillation Column (HIDiC). In: **AIChE Proceedings of the 32nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference**. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1997. p. 1587-1591.

NAKAIWA, M. et al. Energy Savings in Heat-Integrated Distillation Columns. **Energy**, 22, 1997. 621-625.

NAKAIWA, M. et al. Simulation Oriented Development of a New Heat Integrated Distillation Column and its Characteristics for Energy Saving. **Computer Chem. Engn**, 21, 1997. S243-S247.

NGUYEN, N.; DEMIREL, Y. Retrofit of distillation columns in biodiesel production plants. **Energy**, 35, 2010. 1625-1632.

POTTER, M. C.; SCOTT, E. P. **Thermal Sciences: An Introduction to Thermodynamics, Fluid Mechanics, And heat transfer**. 1ª Edição. CL-Engineering, 2003.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4ª Edição. John Wiley & Sons, Inc., 2006.

STICHLMAIR, J.; FAIR, J. R. **Distillation: principles and practices**. New York: Wiley, 1998.

SZARGUT, J. **Exergy method: technical and ecological applications**. WIT Press, 2005.

Anexo I – Curvas de equilíbrio e Diagramas de Temperatura de Ebulição

Para a realização dos cálculos apresentados na Metodologia, foram construídas as curvas de equilíbrio e o diagrama de temperatura de ebulição para o sistema binário, cujos pontos foram obtidos a partir da Equação de Antoine (SANDLER, 2006):

$$\log P^0 (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{(T(^{\circ}\text{C}) + C)} \quad (46)$$

As constantes de Antoine para os componentes benzeno e tolueno estão apresentadas a seguir:

Tabela 9 - Constantes de Antoine

Substância	Fórmula	A	B	C
Benzeno	C ₆ H ₆	6,90565	1211,03	220,79
Tolueno	C ₇ H ₈	6,95464	1344,80	219,48

Calcula-se, então, a temperatura de ebulição dos componentes a uma determinada pressão.

No intervalo limitado por essas temperaturas de ebulição, escolhem-se n temperaturas, para as quais são calculadas as pressões de saturação para o benzeno e o tolueno pela Equação (46).

Com isso, as frações molares de benzeno na mistura para a fase líquida e para a fase vapor são dadas, respectivamente, por:

$$x_{Ben} = \frac{P - P_{Tol}^0}{P_{Ben}^0 - P_{Tol}^0} \quad \text{e} \quad y_{Ben} = \frac{P_{Ben}^0 \cdot x_{Ben}}{P} \quad (47)$$

E a volatilidade relativa será:

$$\alpha_{B,T} = \frac{P_{Ben}^0}{P_{Tol}^0} = \frac{y_B / x_B}{y_T / x_T} = \frac{y_B \cdot x_T}{y_T \cdot x_B} = \frac{y_B (1 - x_B)}{x_B (1 - y_B)} \quad (48)$$

A partir desses dados, os diagramas de temperatura de ebulição (Figura 39 e Figura 40) e equilíbrio foram construídos (Figura 41 e Figura 42), para cada pressão de operação considerada.

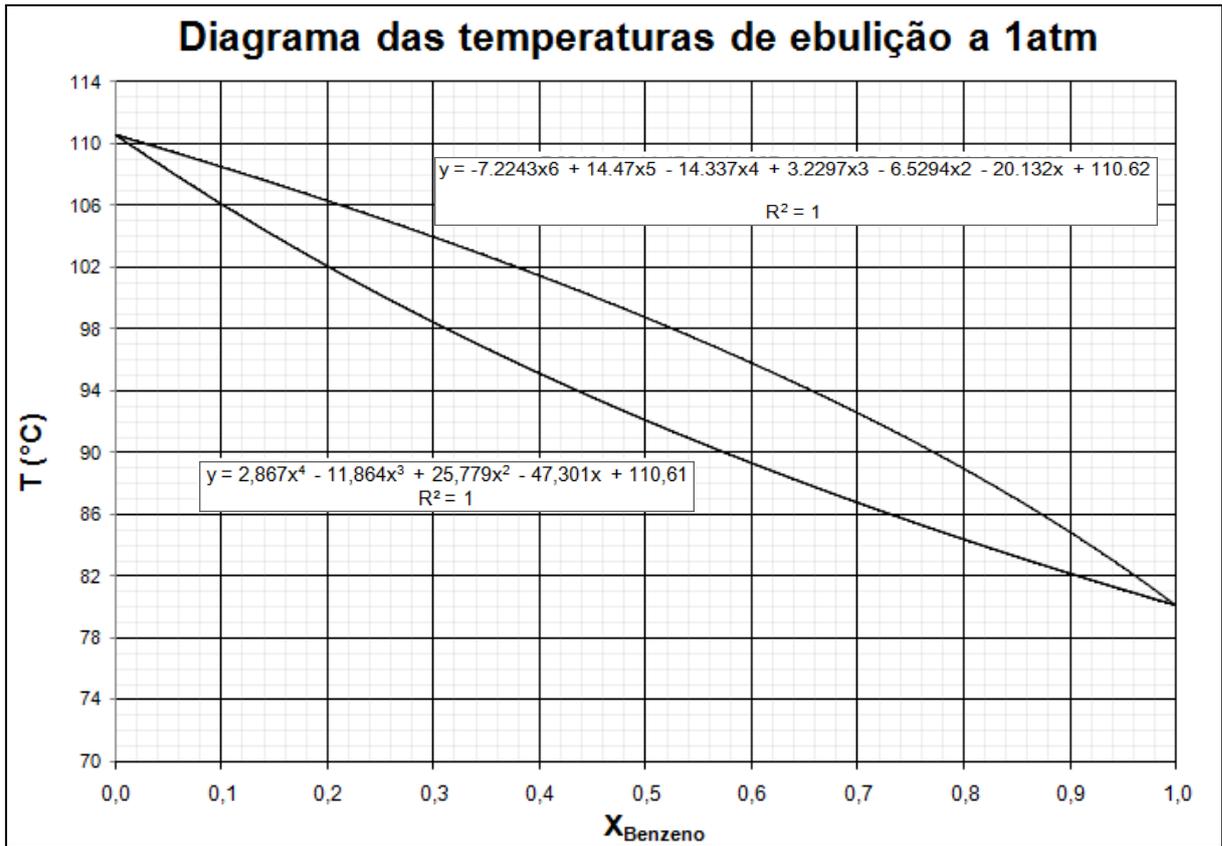


Figura 39 – Curvas de ponto de bolha e orvalho para o sistema benzeno-tolueno a 1 atm

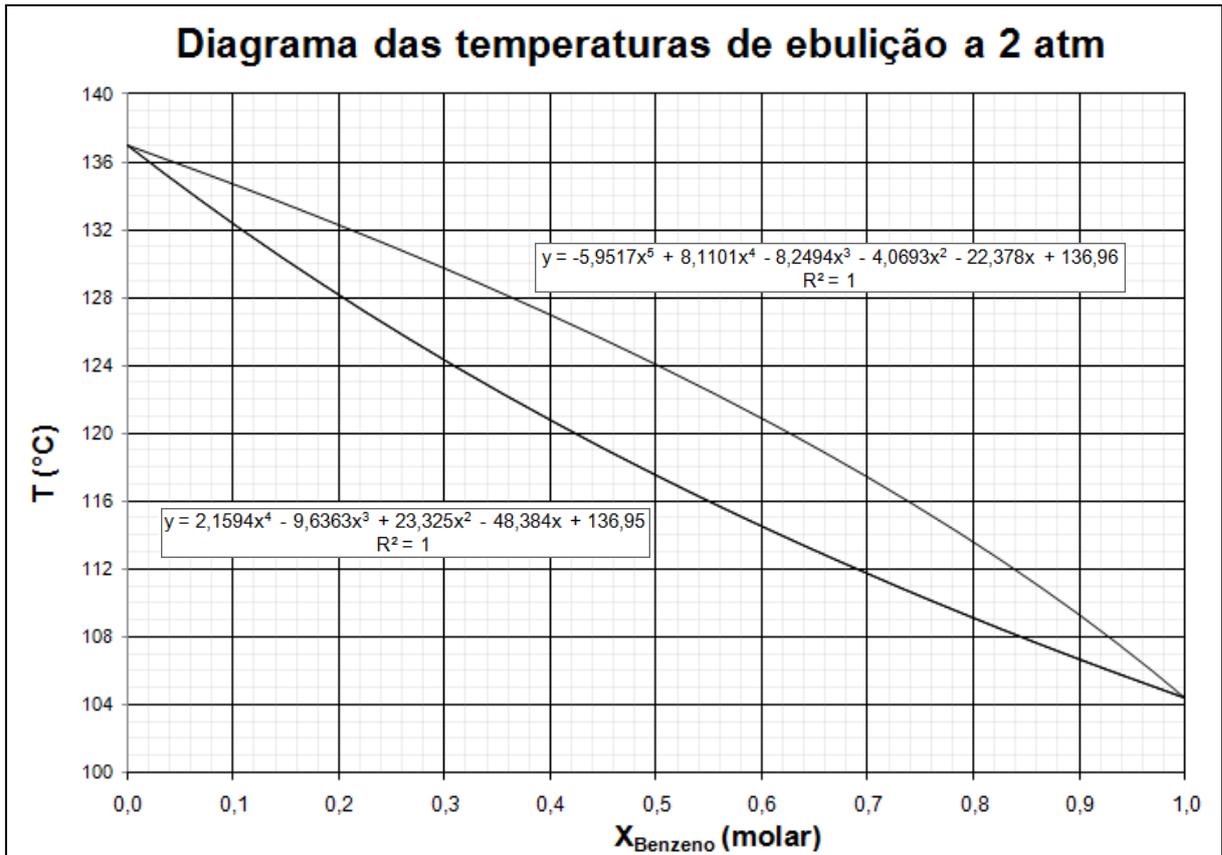


Figura 40 – Curvas de ponto de bolha e orvalho para o sistema benzeno-tolueno a 2 atm

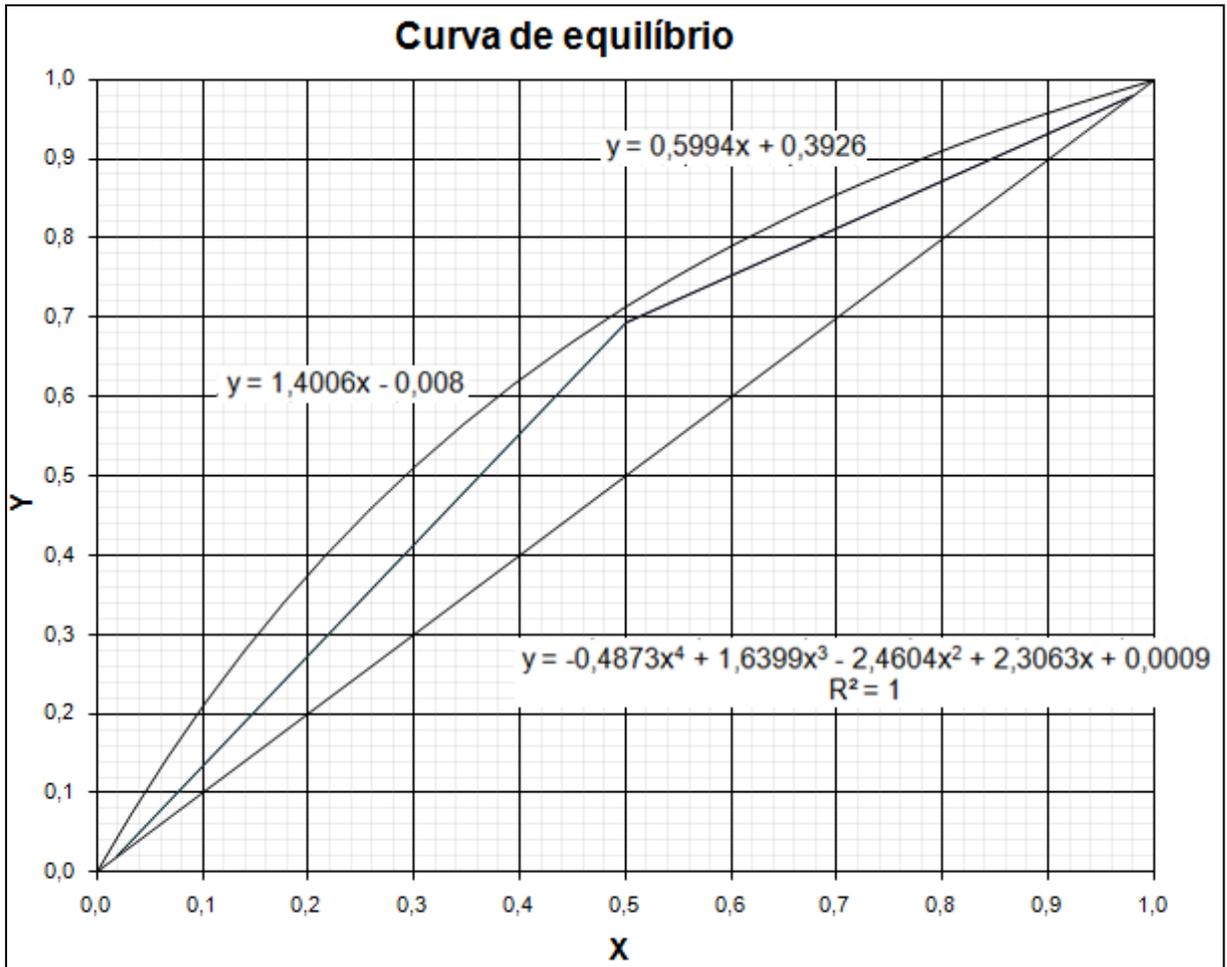


Figura 41 – Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno-tolueno a 1 atm

A Figura 39 e a Figura 41 foram utilizadas para os cálculos da coluna convencional e para os cálculos na seção de esgotamento da coluna HiDiC, ambas com pressão de operação de 1 atm. No diagrama de equilíbrio acima, estão representadas as linhas de operação da retificação e do esgotamento para a razão de refluxo externo R.

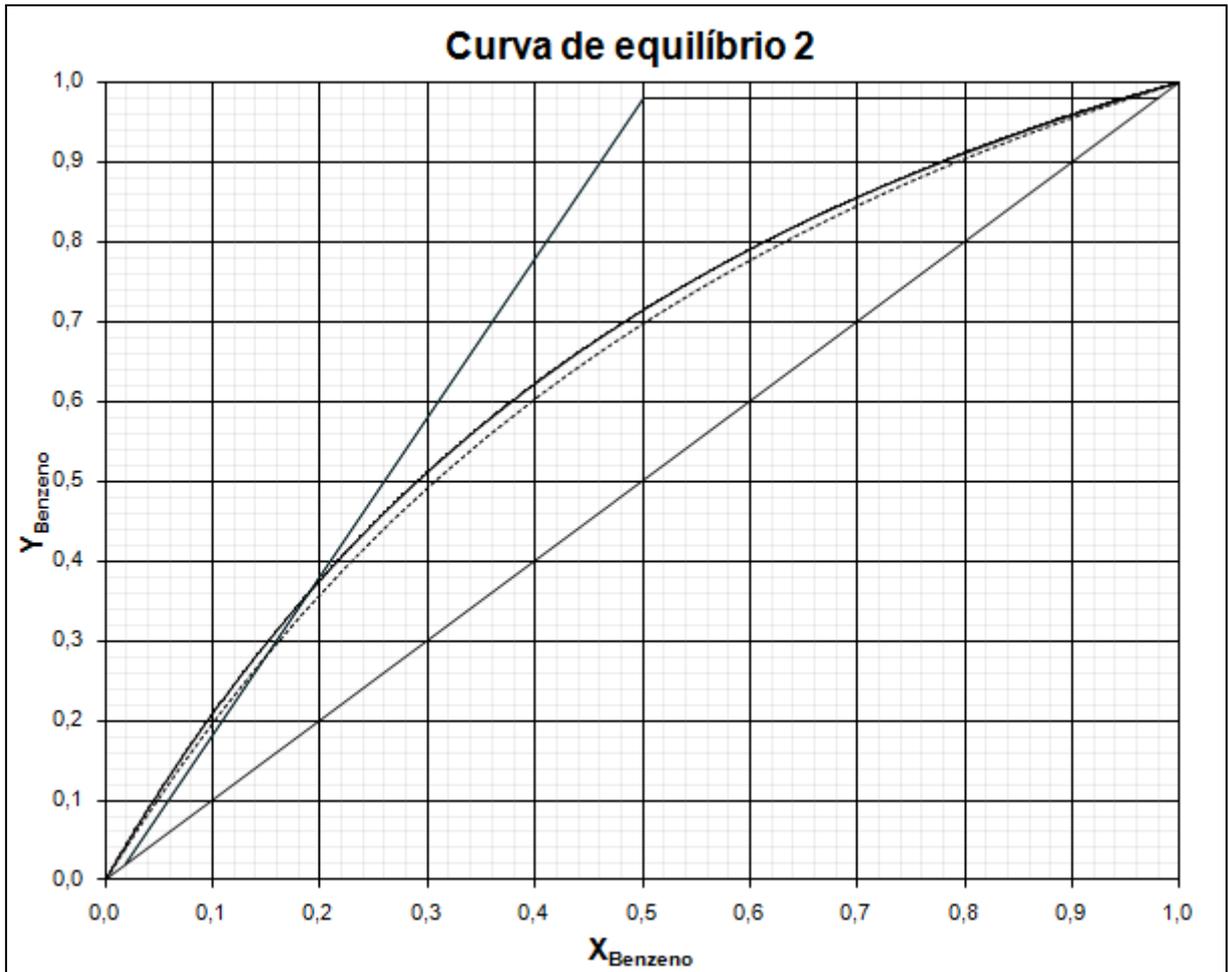


Figura 42 – Curvas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno-tolueno a 1 e a 2 atm

Já a Figura 40 e a Figura 42 foram utilizadas para os cálculos da retificação da coluna HIDiC, a 2 atm. Acima, estão representadas as curvas de equilíbrio do sistema benzeno-tolueno tanto a 1 atm (linha cheia), quanto a 2 atm (linha pontilhada). As linhas de operação representadas são as de razão de refluxo externo igual a zero.

Anexo II – Cálculos pelo método gráfico de McCabe-Thiele (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993)

Com o uso da curva de equilíbrio do sistema (Anexo I), a linha de operação mínima para a retificação é traçada a partir da composição do destilado, até a intersecção da reta q (reta de inclinação q , a partir do ponto $(\tilde{z}_F, \tilde{z}_F)$) com a curva de equilíbrio. Analogamente, a linha de operação mínima do esgotamento é construída a partir da composição do produto de fundo até o ponto de intersecção da reta q com a curva de equilíbrio.

Com isso, o valor de R_{\min} é calculado através da equação:

$$\operatorname{tg} \beta_{\min} = \frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} \quad (49)$$

Sabendo-se que a relação ótima – considerando o consumo energético – entre R e R_{\min} é $R=(1,1 \cdot R_{\min})$ a $(1,3 \cdot R_{\min})$, adotou-se:

$$R = 1,2 \cdot R_{\min} \quad (50)$$

Com o valor de R , podem-se construir as linhas de operação da coluna (como na Figura 41), de maneira semelhante ao do caso de R_{\min} , a partir das composições dos respectivos produtos, intersecção entre as mesmas e a reta q e sendo a inclinação da linha de operação da retificação dada por:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{R}{R + 1} \quad (51)$$