UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS (TPQB)

MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA DE BIOCOMBUSTÍVEIS E PETROQUÍMICA

PROPOSTA DE PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DE DESEMPENHO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO EM UMA UNIDADE PETROQUÍMICA NA PRODUÇÃO DE ETENO

ORIENTADOR: FERNANDO LUIZ PELLEGRINI PESSOA

ALUNO: DANILO SENTO SÉ OLIVEIRA MATOS

RIO DE JANEIRO
2017

Danilo Sento Sé Oliveira Matos

PROPOSTA DE PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DE DESEMPENHO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO EM UMA UNIDADE PETROQUÍMICA NA PRODUÇÃO DE ETENO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Profº. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
2017

Danilo Sento Sé Oliveira Matos

CIP - Catalogação na Publicação

M425p

MATOS, DANILO SENTO SÉ OLIVEIRA
Proposta de procedimento para análise de desempenho de uma coluna de destilação em uma unidade petroquímica na produção de Eteno / DANILO SENTO SÉ OLIVEIRA MATOS. -- Rio de Janeiro, 2017.
107 f.

Orientador: FERNANDO LUIZ PELLEGRINI PESSOA.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Comunicação científica. 2. Destilação. 3. Coluna. 4. Olefinas. 5. Análise. I. PESSOA, FERNANDO LUIZ PELLEGRINI, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

PROPOSTA DE PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DE DESEMPENHO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO EM UMA UNIDADE PETROQUÍMICA NA PRODUÇÃO DE ETENO

Dissertação de Mestrado submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Orientado por:

_____

Prof^{o}. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.sc., (UFRJ)

Aprovado por:

_____

Prof^{a}. Tatiana Felix Ferreira, D.sc., (UFRJ)

_____

Prof^{o}. Luiz Fernando Leite, D.sc., (UFRJ)

_____

Prof^{o}. Victor Rolando Ruiz Ahon, D.sc., (UFF)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio de Janeiro pela oportunidade e à Braskem peladisposição em compartilhar as informações, descritas ao longo do trabalho, com a comunidade acadêmica.

À líder Ivete Silva e ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Pellegrini Pessoa, pela confiança, paciência e fundamental ajuda.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

PROPOSTA DE PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DE DESEMPENHO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO EM UMA UNIDADE PETROQUÍMICA NA PRODUÇÃO DE ETENO

Danilo Sento Sé Oliveira Matos
Rio de Janeiro - RJ, 2017

Orientador: Profº. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Plantas de processo não operam a pleno potencial e podem se beneficiar de melhorias operacionais. O domínio das operações, pelos engenheiros de processo, é um dos meios para garantir a competitividade da planta, através da produtividade e confiabilidade do ativo. Após sucessivos aumentos de carga, ao longo dos anos, a produtividade da planta de Olefinas 1 da Braskem - BA ficou comprometida, por conta de limitação hidráulica em um dos seus principais equipamentos da Área Fria, a coluna Demetanizadora. Sabendo disso, foi proposto um procedimento, para avaliação de desempenho de uma coluna de destilaçãoociosa,reunindo diversas abordagens técnicas, em um único trabalho,que permitiram diagnosticar a viabilidade da sua utilização, em paralelo com a Demetanizadora limitante. A ferramenta de cálculo utilizada foi o simulador comercial Aspen HYSYS. Essa dissertação, além de apresentar uma solução para um problema histórico da planta, também tem um ganho intangível, na forma de conhecimento profissional, para engenheiros de processo.

Abstract of a Thesis presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Petrochemical and Biofuels Engineering.

PROPOSED PROCEDURE FOR DISTILLATION COLUMN PERFORMANCE ANALYSIS IN A PETROCHEMICAL ETHYLENE PRODUCTION UNIT

Danilo Sento Sé Oliveira Matos
Rio de Janeiro - RJ, 2017

Supervisor: Profº. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Process plants do not operate at full performance and can benefit from operational improvements. The operations domain, by process engineers, is one way to ensuring the plant competitiveness by asset productivity and reliability. After successive increases in charge, over the years, the Olefins 1 of Braskem - BA productivity was compromised, because the hydraulic limitation in one of its main Cold Area's equipment, the Demetanizer column.Knowing about that, one procedure was proposed, to evaluate the idle distillation column performance, combining several technical approaches, in a single work, that allowed diagnose the feasibility of its use, in parallel with the limiting Demetanizer. The calculation tool was commercial simulator Aspen HYSYS. This dissertation, besides presenting a solution to historical plant trouble, also has an intangible gain, in the professional knowledge form, for process engineers.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13
2 OBJETIVO E METODOLOGIA 17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20
3.1 Descrição do processo 20
3.2 Descrição do equilíbrio de fases 30
3.3 Equações de estado (relações PVT) e seus desdobramentos 33
3.4 Descrição de métodos rigorosos e especificações 39
3.5 Algoritmo inside-out 45
3.6 Cálculo de eficiência 49
4 DESENVOLVIMENTO E RESULTADOS 57
4.1 Determinação das condições de operação, especificações e balanço material global 57
4.2 Montagem e realização da simulação no Aspen HYSYS 59
4.2.1 Inclusão dos componentes no Aspen HYSYS 60
4.2.2 Seleção do pacote termodinâmico no Aspen HYSYS e definição de parâmetros 63
4.2.3 Importar pacote termodinâmico que não está na base de dados do Aspen HYSYS 66
4.2.4 Ajuste de parâmetros binários usando o Aspen HYSYS 68
4.2.5 Montagem da coluna e inclusão de especificações no Aspen HYSYS 71
4.2.6 Determinação da eficiência real dos pratos da DA-151 78
4.2.7 Aplicação da eficiência real, ajustes e análises finais 86
4.2.8 Análise de sensibilidade 88
4.2.9 Prato ótimo de alimentação, Refluxo mínimo e Número mínimo de estágios 93
4.2.10 Ponto ótimo de operação 95
5 CONCLUSÃO 101
APÊNDICE A - EXEMPLO NUMÉRICO DA LITERATURA PARA O CÁLCULO DE BALANÇO MATERIAL, POR COMPONENTE, POR ESTÁGIO, VIA MATRIZ TRIDIAGONAL, DENTRO DO ALGORITMO INSIDE-OUT DE RUSSEL. 103
ANEXO A – DESENHO ESQUEMÁTICO DA ÁREA FRIA CONTENDO OS CINCO VASOS DE FLASH DO TREM FRIO E A COLUNA DEMETANIZADORA DA-1301. 106
ANEXO B – DESENHO ESQUEMÁTICO DA ÁREA A-150 INCLUINDO A COLUNA DEMETANIZADORA DA-151 E SEUS PERIFÉRICOS. 107
REFERÊNCIAS 108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo do processo de produção de olefinas leves por pirólise. 21

Figura 2 – Trecho do relatório de escaneamento da coluna DA-1301 realizado em 1996 28

Figura 3 – Trecho do relatório de escaneamento da coluna DA-1301 realizado em 2007 28

Figura 4 - Diferença entre curvas de ELV experimental e calculada via simulador para o par O-Xileno e Estireno 38

Figura 5 – Modelo genérico para um estágio de equilíbrio líquido-vapor 42

Figura 6 – Gráfico log-log para linearização da correlação de O'Connell 53

Figura 7 – Tela inicial do Aspen HYSYS 60

Figura 8 – Tela do HYSYS para seleção de componentes 60

Figura 9 – Tela do HYSYS com a lista dos componentes selecionados para a simulação 61

Figura 10 – Tela do HYSYS que permite obter propriedades de substância pura 62

Figura 11 – Tela do HYSYS com a propriedade fator acêntrico de substância pura 62

Figura 12 (a) e (b) - Telas do HYSYS para seleção do pacote termodinâmico 63

Figura 13 – Tela do HYSYS mostrando qual pacote termodinâmico está associado a lista dos componentes selecionados 64

Figura 14 – Tela do HYSYS onde estão os parâmetros binários kij para o modelo selecionado 64

Figura 15 – Tela com a localização da pasta do Aspen Properties disponível para assinantes 66

Figura 16 (a) e (b) – Telas do Aspen Properties para selecionar os componentes (a) e o pacote termodinâmico desejado (b) 67

Figura 17 – Tela do HYSYS para importar o arquivo *.aprbkp com as informações do Aspen Properties 67

Figura 18 – Tela do HYSYS após importar as informações do Aspen Properties 68

Figura 19 – Gráfico Pxy com dados experimentais (oo) de equilíbrio líquido-vapor para o par propeno/1,3-butadieno a 293,2 K 69

Figura 20 (a) (b) (c) – Sequência de telas do HYSYS para selecionar o bloco Equlibrium Unit Operation 69

Figura 21 – Tela do HYSYS com gráfico Pxy para o par propeno/1,3-butadieno 70

Figura 22 – Gráfico Pxy comparando os dados ELV experimentais (o) com aqueles obtidos, via simulador (-) para o par propeno/1,3-butadieno 70

Figura 23 – Tela do HYSYS com Gráfico Txy para o par propeno/1,3 butadieno 71

Figura 24 (a) e (b) - Telas do HYSYS para selecionar a lista de blocos Model Palette. 73

Figura 25 – Telas do HYSYS onde encontra-se o bloco para simulação de uma coluna de destilação 73

Figura 26 – Tela do HYSYS para montagem de uma coluna de destilação..... 74

Figura 27 – Tela com definições de correntes e dados de entrada da DA-151 para a nova condição de operação..... 74

Figura 28 (a) e (b) - Sequência de telas do HYSYS para incluir especificações 75

Figura 29 – Tela do HYSYS para ativar ou desativar uma especificação..... 75

Figura 30 (a) e (b) - Sequência de campos onde se insere a eficiência dos estágios no simulador 76

Figura 31 (a) e (b) – Telas do HYSYS onde encontra-se o algoritmo de cálculo HYSIM Inside-Out 76

Figura 32 – Tela do HYSYS com (a) botão para habilitar o solver e (b) com identificação visual da coluna convergida..... 77

Figura 33 (a) e (b) – Telas do HYSYS para customizar os resultados do Workbook.... 77

Figura 34 – Tela do HYSYS com resultados de simulação para a DA-151 na nova condição de operação..... 78

Figura 35 – Tela do HYSYS com composições calculadas para a DA-151 operando na nova condição 78

Figura 36 – Tela do HYSYS para construção da DA-151 nas condições originais de operação..... 80

Figura 37 – Tela do HYSYS com fluxograma da coluna DA-151 na condição original 81

Figura 38 (a) e (b) - Telas do HYSYS para inclusão das especificações da DA-151 operando na condição original..... 81

Figura 39 – Tela do HYSYS para encontrar as propriedades de fluidos..... 82

Figura 40 – Tela do HYSYS com propriedades físico-químicas de fluidos prato a prato 82

Figura 41 – Tela do HYSYS com constantes de equilíbrio para os componentes chave em cada prato..... 83

Figura 42 – Tela do HYSYS com as eficiências reais dos pratos calculadas pelo método de Schon 84

Figura 43 – Gráfico com o perfil de temperatura da DA-151 calculado pelo simulador (-), temperaturas reais da DA-151 (o) e eficiências de pratos (o) 84

Figura 44 – Tela do HYSYS com dados de processo gerados pelo simulador para a DA-151 operando na condição original e com as eficiências reais de pratos 85

Figura 45 – Tela do HYSYS com composições calculadas pelo HYSYS para a DA-151 operando na condição original e com as eficiências reais de pratos 85

Figura 46 – Tela do HYSYS com dados de processo calculados para a DA-151 operando na nova condição de operação e com as eficiências reais dos pratos 86

Figura 47 – Tela do HYSYS com composições calculadas para os produtos no topo e fundo quando a DA-151 operar na nova condição 87

Figura 48 – Tela do HYSYS com o calor do condensador e refervedor na nova condição de operação 87

Figura 49 – Trecho da folha de dados do condensador EA-160 com calor de projeto .. 88

Figura 50 – Trecho da folha de dados do refervedor EA-158 com calor de projeto 88

Figura 51 (a), (b) e (c) – Tela do HYSYS com campos para iniciar uma análise de sensibilidade 89

Figura 52 – Tela do HYSYS com botão para adicionar variáveis na pasta de estudos de casos 89

Figura 53 – Tela do HYSYS com operações unitárias e variáveis disponíveis para a análise de sensibilidade 90

Figura 54 – Tela do HYSYS para inclusão da variável vazão de refluxo no estudo de caso 90

Figura 55 – Tela do HYSYS para busca da variável fração de eteno no topo para a análise de sensibilidade 91

Figura 56 – Tela do HYSYS com todas as variáveis dependentes e independente e limites de variabilidade..... 91

Figura 57 – Tela do HYSYS com a análise de sensibilidade entre vazão de refluxo, fração de eteno e calor no refervedor 92

Figura 58 – Gráfico com redução do efeito da vazão de refluxo na fração de eteno no topo 92

Figura 59 – Gráfico para determinação de prato ótimo de alimentação para a DA-151 na condição futura 94

Figura 60 – Gráfico com número de mínimo de estágios e refluxo mínimo..... 95

Figura 61 – Tela do HYSYS onde encontra-se o bloco Spreadsheet 96

Figura 62 – Tela do HYSYS com a função objetivo dentro do bloco Spreadsheet 98

Figura 63 – Tela do HYSYS para inclusão de mais um estudo de caso na simulação da DA-151 99

Figura 64 – Tela do HYSYS com novo estudo de caso para determinação do ponto ótimo de operação da DA-151..... 99

Figura 65 – Tela do HYSYS com resultado gráfico da função objetivo de custo versus vazão de refluxo para a DA-151..... 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixa de aplicação da equação de estado de Peng-Robinson 34

Tabela 2 - Lista de variáveis necessárias para descrever matematicamente uma separação multiestágio 43

Tabela 3 - Lista de variáveis especificadas para permitir a convergência pelo simulador 44

Tabela 4 – Composição da corrente de fundo do vaso de flash FA-1305 57

Tabela 5 – Novas condições de operação previstas para a DA-151 59

Tabela 6 – Comparação entre fatores acêntricos levantados em literatura e do banco de dados do simulador 63

Tabela 7 - Parâmetros binários kij de Peng-Robinson extraídos do banco de dados do HYSYS Fonte: Elaboração própria 64

Tabela 8 – Parâmetros binários kij de Peng-Robinson extraídos da literatura 65

Tabela 9 – Parâmetros binários kij de Peng-Robinson de literatura (azul) e do banco de dados do simulador (preto) 72

Tabela 10 – Fatores acêntricos da literatura (azul) e do banco de dados do simulador (preto) 72

Tabela 11 – Condições de operação da coluna DA-151 no seu projeto original 79

Tabela 12 – Balanço material da coluna DA-151 na sua condição original 79

Tabela 13 – Parâmetros binários kij de Peng-Robinson e fatores acêntricos de literatura 80

Tabela 14 – Planilha Excel montada para calcular as eficiências reais dos pratos da DA-151 seguindo o algoritmo proposto por Schon 83

Tabela 15 – Comparação entre composição real de planta e aquela calculada pelo HYSYS para a DA-151 operando na condição original de projeto 85

Tabela 16 – Tabela resumo com resultados de simulação rigorosa para diversas vazões de refluxo e diversos número de estágios mantendo a separação S e mantendo a relação Ns/N 94

1 INTRODUÇÃO

A síndrome do custo fixo ocasionada pela abertura abrupta da economia brasileira no início da década de 90 causou uma reação rápida das empresas químicas. Foi uma época em que apenas tratamentos de choque eram empregados sem se ater a um conceito básico de que a grande redução de custo acontece no campo do custo variável como matéria-prima e energia. É sabido que na indústria petroquímica, cerca de 80% a 90% do custo de produção vem desses dois contribuintes e o restante é custo fixo. Logo, faz mais sentido gastar 10% a mais no custo fixo que é 1% para ganhar 10% no custo variável que é 9% (SARAIVA, 2010). O leitor deve entender que o custo fixo referido aqui vem principalmente do investimento emmão de obra e treinamento de engenheiros de processo na busca de resoluções de problemas e otimizações com o "hardware" existente nas plantas de modo a conquistar confiabilidade da produção e maximização de competitividade.

Segundo Ashton, Cook e Schmitz (2003), a maioria das plantas de processo não operam a pleno potencial e podem se beneficiar de melhorias operacionais. Os autores afirmam que uma empresa de porte médio pode obter crescimento de até 20% ao ano se investir tempo para explorar o potencial dentro das instalações tendo como protagonista o engenheiro de processo.

O custo da mão de obra é onerado por diversos fatores entre eles o deficiente conhecimento específico de área de trabalho. A baixa eficácia operacional, reflexo dessa deficiência, influencia o processo produtivo e pode comprometer os resultados da empresa. Dessa forma, a boa atuação da engenharia de processo constitui parte da gestão de ativos servindo como alicerce para excelência operacional.

O domínio das operações pelos engenheiros de planta é um dos meios de garantir a competitividade dos processos atuando na maximização da produtividade e nas ameaças à confiabilidade. Ele permite que seja feita a análise crítica de desempenho, estudos, projetos de melhoria e de segurança de processo.

Otimizações consistentes e perenes aparecem como fruto da maturidade da equipe de engenharia e da sua capacidade de aplicar os fundamentos teóricos com as observações do dia a dia das unidades industriais. Essas otimizações podem vir na forma de redução de custo variável ou de custo fixo pela identificação e eliminação de causas raízes de ineficiências, perdas, etc.

Price (2005) listou alguns blocos de problemas operacionais: disciplina operacional, projetos, matéria-prima e manutenção sendo que os dois primeiros respondem por mais de 60% dos casos. Ou seja, grande parte dos problemas podem ser tratados diretamente pelos engenheiros com a aplicação adequada do conhecimento teórico para eliminação de causas raízes. Caso contrário os “trobleshootings” não serão tratados da forma adequada, os modos de falha e ineficiências não serão eliminados ou minimizados e a sensação de frustração causada pela falta de resultados pode desmotivar ou inibir a real tratativa dos problemas.

O conhecimento e domínio do engenheiro de processo sobre uma operação unitária ou sistema lhe traz confiança para superar paradigmas. Mas o “gap” gerado pela queda de contratações na década de 1990 inseriu muitos engenheiros jovens e inexperientes nas indústrias. Além disso, muitas vezes o tempo desse profissional é gasto em atividades paralelas ao acompanhamento de planta, como demandas administrativas ou corporativas. Essa distância do processo dificulta o ganho deexperiência e confiança e nem sempre os engenheiros mais experientes ainda estão disponíveis para discutir ideias, sugestões ou percepções. Não é raro também que ocorra a mudança de área de engenheiros de processo e que nem sempre as operações unitárias daquela nova área sejam familiares.

Por isso, é fundamental disponibilizar materiais de treinamento robustos que abasteçam a equipe de engenharia de conceitos associados às aplicações práticas, seja para capacitação de novos integrantes,seja para reciclagem dos mais antigos. Mas nem sempre esse tipo de material, explicitando essa associação,está disponível. Dessa forma,a base do conhecimento técnico vai sendo construído efetivamente ao longo dotempo no seu dia a dia profissional.

Dentre essas operações está um dos processos de separação mais usado na indústria e que demanda grande quantidade de energia: a destilação. Em 2011 ela respondeu por cerca de 5% da energia total consumida em indústrias químicas no mundo. Na central de insumos básicos da Braskem em Camaçari -BA cerca de 15% do custo variável de 2016 foi gasto com energia segundo a área de GDI (Gestão de Desempenho Industrial) da empresa.

Importante ressaltar que uma parte significativa dos investimentos de uma petroquímica acontece em equipamentos e processos voltados para separação. Os custos operacionais também são demasiadamente altos por conta do consumo energia

envolvido. A destilação, em particular, é uma grande consumidora de energia uma vez que fornece calor latente para vaporização de toda ou quase toda carga a ser destilada. Do ponto de vista termodinâmico é uma operação intrinsecamente ineficiente porque parte da energia cedida é removida para condensar o vapor de topo, a menos que, essa energia removida no condensador seja utilizada em outra parte do processo. Mas ainda assim o uso da destilação na petroquímica é amplamente difundido para separar misturas por conta do menor investimento, quando comparada a outros processos, simplicidade mecânica e maturidade tecnológica (KELLER, 1987).

Especificamente na planta de Olefinas 1da Braskem - Camaçari não há destilação extrativa, azeotrópica ou nenhum outro tipo que necessite de um solvente para modificar a volatilidade relativa dos componentes, portanto esses tipos de destilação não serão abordados aqui.

Pelo que foi exposto até aqui o foco do trabalho é propor um procedimento genérico para avaliação de uma coluna de destilação fracionada, multicomponente, no sentido de minimizar o seu consumo energético e maximizar a competitividade doativo existente na planta.A aplicação prática desse procedimento, envolverá duas colunas da planta de Olefinas 1.

Modificações do processo e introdução de novos equipamentos não serão abordados uma vez que são caros, mas sugestões de melhoria e maximização da utilização deequipamentos existentes fazem parte do escopo do trabalho.

O capítulo 2 contemplaum breve comentário do cenário nacional, o objetivo do trabalho,dentro desse cenário, e a metodologia utilizada para nortear o desenvolvimento da dissertação.

O capítulo 3faz uma breve descrição da planta de eteno da Braskem – Camaçari, no sentido de contextualizar o leitor quanto à aplicabilidade do trabalho, na visão de processo. Também, será feita uma breve revisão teórica da termodinâmica, escolha de modelos, importância de parâmetros, etc já que a literatura sobre esse tema é consagrada e muito vasta.

No capítulo 4 o simulador comercial Aspen HYSYSéutilizado como ferramenta de cálculo. Os itens necessários, para realizar uma avaliação prática,serão sugeridos aqui. Informações como dados de entrada e algoritmos serão discutidos, ao longo do trabalho, para que o leitor entenda toda a sequência, usada pelo simulador,até a

geraçãodos dados de saída. Dessa forma, espera-se que a interpretação dos resultados seja facilitada.

Os efeitos de variáveis controladas, ou seja, aquelas manipuladasdiretamente pelo operador,sobre a separação serão discutidostambém.O estado térmico da carga, a pressão da coluna e arazão de refluxo são algumas delas.

No capítulo 5 as conclusõessobre o que foi visto, principalmente quanto a viabilidade de utilizar uma coluna existente como solução de um problema histórico.

2 OBJETIVO E METODOLOGIA

Nesse capítulo serão discutidos alguns aspectos da indústria petroquímica, o cenário brasileiro e, dentro dele, como o projeto proposto nessa dissertação pode contribuir para o resultado da empresa. Também está descrita a metodologia adotada para sistematizar o trabalho.

A indústria petroquímica é hoje uma indústria globalizada, com escasso número de tecnologias e altamente competitiva. Caracteriza-se pela conversão de hidrocarbonetos, contidos no petróleo e gás natural, em uma diversidade de produtos. Para realizar essa transformação tornam-se necessárias diversas etapas de processamento e por conta da sua complexidade é comum tratar a cadeia petroquímica em termo de gerações. A extração e refino do petróleo e gás fornecem matéria-prima para a petroquímica básica (1ª geração). Esta por sua vez, supre a indústria de termoplásticos ou intermediários químicos ou produtos finais (2ª geração) a depender dos processos. As resinas termoplásticas e elastômeros serão insumos para as indústrias de transformação plástica (3ª geração) e os intermediários para a química fina (LEITE; DOS SANTOS, 2012).

Especificamente, a produção de olefinas (eteno, propeno, buteno e butadieno) pertence à primeira geração da cadeia e possui algumas características importantes: uso intensivo de tecnologia, pesquisa e desenvolvimento e fatores de escala (LEITE; DOS SANTOS, 2012). As três estão diretamente relacionadas com o conhecimento técnico das operações pela engenharia de processo, citado no capitulo 1, para maximização de carga e diluição de custos. Mas Leite e dos Santos (2012) afirmam que escala e tecnologia não garantem, por si só, a competitividade do setor. É preciso, também, ter vantagens estruturais como proximidade dos grandes mercados consumidores, estrutura logística para escoar a produção com preço competitivo, proximidade de fontes de matéria-prima barata e diversidade de fornecedores dessa matéria-prima. Nesse sentido, a Braskem vem estudando a viabilidade em flexibilizar a sua matéria-prima. A disponibilidade de etano do “shale gas” americano, mais barato do que a nafta, é uma alternativa interessante uma vez que diminuiria a dependência de nafta e permitiria modular a proporção do consumo, de cada uma delas, de acordo com o mercado.

A demanda por produtos petroquímicos está estreitamente ligada com o grau de aquecimento da economia, que pode ser medido através de parâmetros como p produto interno bruto (PIB) (LEITE; DOS SANTOS, 2012). Nos últimos anos, o PIB brasileiro

vem enfrentando sucessivas quedas, reflexo de uma crise econômica associada a incertezas políticas. 2014 foi o último ano que este indicador apresentou um saldo positivo e todos os meios de comunicação vem divulgando que a previsão para 2017 não será diferente. Como consequência, a demanda interna de produtos petroquímicos, por si só, não é suficiente para absorver altas taxas de utilização da indústria. Nesse cenário, muitas empresas buscam manter a taxa de utilização elevada, escoando o excedente da produção para o mercado externo, mesmo perdendo em margem de contribuição. Essa perda acontece por conta das deficiências da estrutura logística nacional. Com a Braskem não foi diferente. Em 2016, as plantas de etileno mantiveram uma carga elevada por conta das exportações do volume não comercializado no mercado brasileiro (BRASKEM, 2016).

Por tudo o que foi exposto até aqui, fica claro que a taxa de utilização elevada é um fator relevante para a sobrevivência de uma empresa do ramo petroquímico. Restrições de carga são indesejadas e devem ser eliminadas, dentro do possível. O conhecimento do processo também é relevante para garantir uma operação no “ponto ótimo” e reduzir ineficiências. O objetivo desse trabalho é unir esses dois conceitos.

A planta de Olefinas 1 possui um equipamento reconhecidamente limitante de carga, a coluna demetanizadora DA-1301. Ela não absorve toda a carga que a planta pode oferecer. Por outro lado, a planta possui uma unidade periférica para recuperação de etano de gás natural, conhecida como área A-150, que possui uma coluna demetanizadora ociosa DA-151. O papel de cada uma no processo, será detalhado no item 3.1.

O objetivo desse trabalho é sugerir um procedimento, para avaliação de desempenho de uma coluna de destilação, e a sua aplicação prática será validar a utilização da coluna DA-151, recebendo parte da carga da atual coluna demetanizadora DA-1301. Com essa divisão de cargas, entre as colunas, espera-se eliminar a restrição pela DA-1301 e aumentar a produção de eteno na planta de Olefinas 1. Esse procedimento poderá ser utilizado para um outro caso qualquer a depender da necessidade do leitor.

Estruturar uma análise para avaliação de uma coluna de destilação, propondo uma flexibilidade para utilização de equipamentos ociosos e discutindo sobre o que impacta no seu consumo de energia deve proporcionar, além de propostas para

resolução de problemas de interesse da empresa, um ganho intangível na forma de conhecimento profissional.

A metodologia adotada para organizar a dissertação encontra-se listada a seguir:

1. Entendimento da aplicação do trabalho no processo produtivo.
2. Levantamento de dados históricos de campo para a avaliação da coluna DA-151 (vazão, pressão, temperatura, composição).
3. Avaliação propriamente dita para uma nova condição de operação:
    i. Escolha de modelo termodinâmico e ajuste de parâmetros;
    ii. Simulação usando o simulador comercial Aspen HYSYS;
    iii. Cálculo da eficiência de pratos;
    iv. Condições ótimas teóricas (prato de alimentação, R mín, N mín);
    v. Ponto ótimo de operação real a partir de uma função objetivo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Aqui será feita uma breve descrição da planta de Olefinas 1, com suas especificidades, e com foco maior na Área Fria.

Além disso, será feita uma breve revisão de alguns conceitos fundamentais para o entendimento da destilação. O equilíbrio líquido-vapor (ELV), as especificações e os graus de liberdade, necessários para resolver matematicamente uma coluna, o modelo termodinâmico mais adequado e direcionado para descrever o equilíbrio,nas condições reais em uma planta de Olefinas euma visão macro do algoritmo de cálculo, utilizado pelo simulador comercial, são alguns exemplos do que será abordado.

3.1 Descrição do processo

A unidade de insumos básicos (UNIB) da Braskem Camaçari-BA possui duas unidades de produção de eteno denominadas de Olefinas 1 e 2. O trabalho será aplicado em Olefinas 1, cujo arranjo é do tipo “Tail-End”.

A função principal da planta de etileno é produzir etileno grau polímero bem como propeno, graus polímero e químico, pelo craqueamento térmico de diferentes naftas e etano reciclado. Eventualmente o propano também pode ser craqueado, porém em Olefinas 1 o teor de olefinas costuma ser elevado e pode prejudicar a campanha dos fornos de pirólise pela maior geração de coque.De modo geral, a planta consiste nas seguintes macro áreas, independente das tecnologias disponíveis no mercado: Área Quente, Compressão de Gás de Carga eÁrea Fria. Uma representação simplificada encontra-se na Figura 1.

Vale destacar que, além dessas três macro áreas, a planta de Olefinas 1 possui, dois sistemas de refrigeração, a propeno e eteno,e uma unidadepara remoção de etano de gás natural, não representadas na Figura 1.

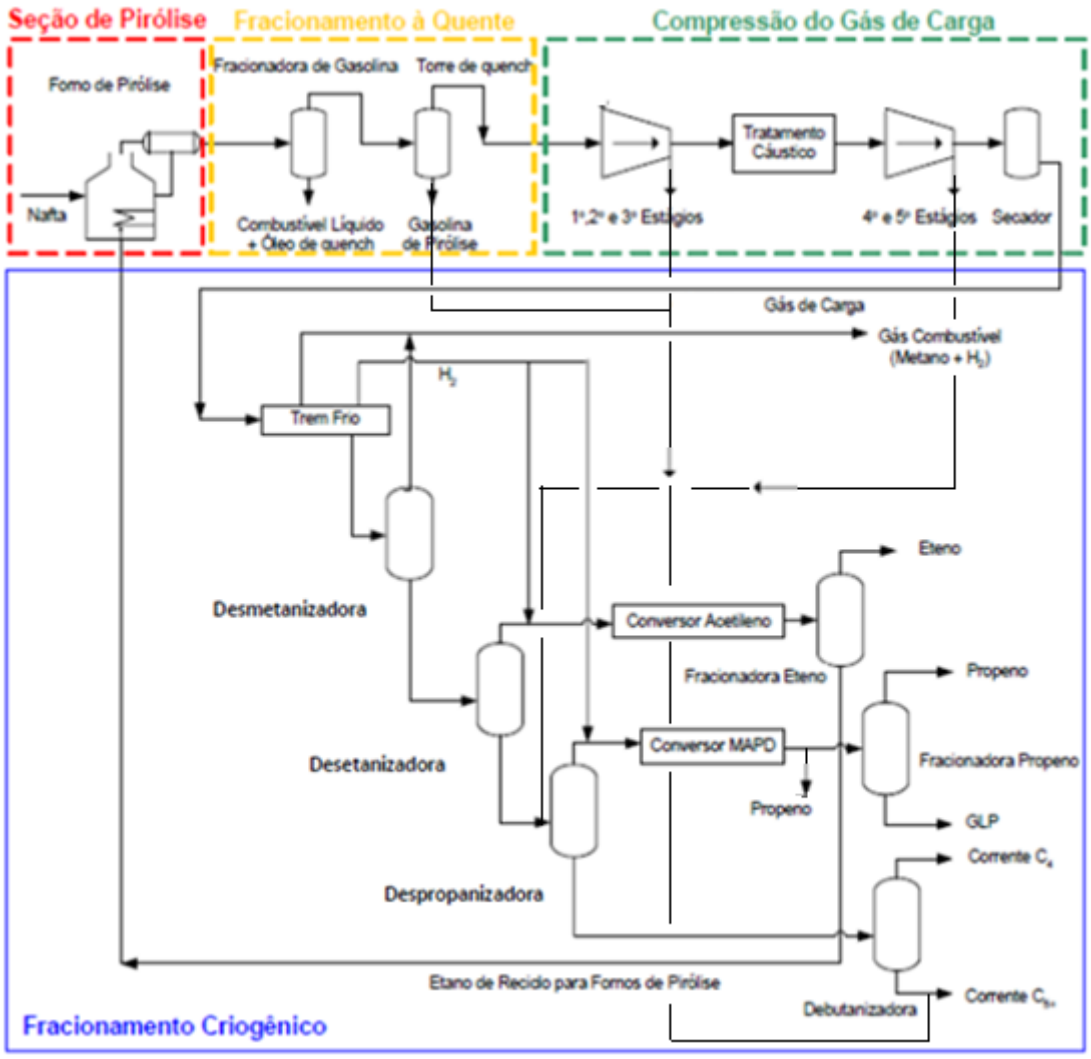


Figura 1 - Esquema representativo do processo de produção de olefinas leves por pirólise.
Fonte: Adaptado de Magalhães (2016)

- **Área Quente (Seção de Pirólise + Fracionamento à Quente)**

A áreaquente compreende a seção de pirólise e fracionamento a quente na Figura 1. Possui 12 fornalhas de pirólise, onde novedelassão projetadas para craquear gasóleo enafta e outrasduas fornalhas para craquear etano. Umafornalha possui flexibilidade para craquear,tanto nafta quanto etano.

O sistema atual de carga das fornalhas prevê o craqueamento de três tipos de nafta: Nafta Pesada, Nafta Bruta e Nafta Leve.

A carga das fornalhas de nafta leve é uma mistura de nafta leve, rafinado das unidades de extração de Aromáticos e eventualmente corrente C_5's (carga e rafinado da unidade de Isopreno).

A carga das fornalhas de etano pode ser etano puro ou, eventualmente,propano oriundos da área fria. O suprimento de etano é feito através do reciclo da própria

unidade,ou do reciclo da unidade de Olefinas 2 ou de etano fresco oriundo da unidade A-150 de recuperação de etano do gás natural. Estaúltima, por sua vez, opera eventualmente, quando há disponibilidade de gás natural associado a um preço competitivo deste insumo.

A mistura de hidrocarbonetos,efluente dos fornos, é fracionada em correntes mais pesadas,constituídas porcombustíveis líquidos e gasolina de pirólise. Os combustíveis seguem para as caldeirasde geração de vapor e a gasolina de pirólise segue para uma torre de retificação de gasolina, não representada na Figura 1.Os hidrocarbonetos mais leves, do fracionamento a quente,seguem como carga gasosa para a área de compressão.

Para que haja uma separação econômica dos vários hidrocarbonetos, oriundosda área quente, torna-se necessário promovê-la a altas pressões nas colunas de destilação criogênica da área fria.

Quando não há limitação nos fornos de pirólise, seja por baixa performance ou por indisponibilidade de algum deles para manutenção, a capacidade de produção da área quente é superior a capacidade de processamento das demais.

- **Compressão do Gás de Carga**

A elevação da pressão do gás de carga é realizada através de um compressor centrífugo, em cinco estágios, promovendo entre cada um deles um resfriamento/condensação dos compostos mais pesados que são posteriormente removidos através de vasos separadores. Este resfriamento tem como finalidade melhorar a eficiência da compressão, bem como minimizar o risco de polimerização nos internos da máquina.Essa polimerização acontece por conta da elevação de temperatura dos hidrocarbonetos, principalmente os compostos insaturados, peloprópriо processo de compressão.

A corrente pesada, gerada nos três primeiros estágios da compressão, constitui-se também por gasolina de pirólise. Junto com a gasolina de pirolise da área quente, alimenta uma torre de retificação de gasolina, não representada na Figura 1, e daí segue como carga das unidades de aromáticos.

Entre a descarga do 3º estágio e a sucção do 4º estágio, o gás de carga é tratado para a remoção dos gases ácidos por absorção em solução de soda cáustica. Os gases ácidos (H_2S e CO_2) são gerados nas fornalhas de pirólise e devem ser removidos do gás

de carga pelos seguintes motivos: Por si só, já são contaminantes dos produtos finais eteno e propeno;Na presença da água, contida nesse ponto do processo, formam ácidos iniciadores dereaçõesde polimerização indesejadas; Na Área Fria, cristalizariam por baixa temperatura na caixa fria causando, no limite, restrição de vazão.

No quinto estágio de compressão, uma parcela de hidrocarbonetos é condensadae enviada para uma torre de retificação de condensado, não representada na Figura 1, cuja finalidade é reduzir a recirculação dos compostos na faixa dos C_3^+, ou seja, não retorná-los para a área quente. Dessa forma, o produto de fundo da torre é enviado diretamente para as colunas depropanizadoras da área fria, enquanto que os gases de topo retornam para a sucção do 4ºestágio.

O gás de carga, descarregado pelo compressor, é seco em peneiras moleculares e, uma vez isento de água, segue como gás seco para a área fria.

- **Área Fria ou Fracionamento Criogênico**

Antes de entrar na breve descrição da área fria é importante saber que para cada tonelada de nafta processada nos fornos de pirólise é gerada cerca de 0,6 tonelada de gás seco que entra como carga da área fria. Esse gás seco constitui-se basicamente em hidrogênio, metano, C_2, C_3 e uma pequena fração de C_4.

Demetanização e purificação do hidrogênio

Aqui começa a área de maior interesse.

Na área fria ocorre a especificação do eteno e propeno para clientes. Começa pelo trem frio, composto por cinco vasos de flash em série e uma caixa fria,cujo propósito é resfriar, sucessivamente, o gás de carga da descarga do compressor, atingindo temperaturas baixas, em vários níveis, em que são separadas as correntes líquidas, geradas a partir dos compostos mais pesados presentes, até obter H_2 na fase gasosa, com pureza de 95% sendo o resto metano e uma pequena fração de CO.A fase gás de cada vaso de flash éresfriada, parcialmente condensada e segue como a alimentação do vaso seguinte. As correntes de líquido de fundo dos primeiros quatro vasos de flash seguem como alimentação da coluna demetanizadora DA-1301. O diagrama dessa sessão encontra-se no Anexo A.

Para conseguir o sucessivo resfriamento do gás de carga, ao longo do trem frio, são usados principalmente os sistemas de refrigeração a propileno e etileno, em

diferentes níveis. O resfriamento do gás seco é realizado através de trocadores tipo chaleira ou “kettle” e trocadores especiais, tipo placas múltiplas (caixa fria), que utilizam diversas correntes, dispostas em arranjos com alta eficiência de troca.Além do resfriamento proporcionado pelos sistemas de refrigeração, também é aproveitado o frio gerado por expansões de correntes liquefeitas dos fundos dos vasos de flash. No quinto vaso de flashparte do hidrogênio do topo é misturado a uma corrente de metano líquido de fundo do vaso, reduzindo a pressão parcial do metano, proporcionando uma nova condição de equilíbrio com temperatura mais fria.

Os hidrocarbonetos, condensados nos primeiros quatro vasos, são enviados como alimentações da coluna demetanizadora DA-1301, onde é feita a separação entre o metano e os hidrocarbonetos mais pesados (C_2^+) como correntes de topo e fundo, respectivamente (ver Anexo A).

O topo do quinto e último vaso de flash, constitui-se de uma mistura 95% molar de H_2, 5% de CH_4 e CO em ppm. O sistema de hidrogênio tem por finalidade a remoção do monóxido de carbono presente na corrente de hidrogênio, pois este contaminante, mesmo sendo um agente promotor de aumento de seletividade para alguns catalisadores, em proporções elevadas, pode causar desativação temporária dos catalisadores de hidrogenação seletiva de Acetileno e MAPD. Os reatores de hidrogenação seletiva são fundamentais para conseguir a especificação dos produtos finais eteno e propeno, pois contaminantes como acetileno não podem ser separados por destilação, devido à proximidade entre as temperaturas de equilíbrio.

Assim, a eliminação de CO é feita através da passagem da corrente de H_2em um reator Metanador, onde se processa a reação do CO com o hidrogênio, num leito fixo de catalisador a base de níquel, reduzindo então o teor de CO para níveis abaixo de 10 ppm mol.

Fracionamento e purificação do eteno e propeno

Existem dois cortes principais na área fria, após o trem frio: o corte C_2 e o corte C_3.

O corte C_2 se inicia pela coluna desetanizadora, ilustrada na Figura 1. Recebe a corrente de fundo da demetanizadora DA-1301 e tem três finalidades principais: primeiro, separar a corrente de hidrocarbonetos C_2 dos hidrocarbonetos mais pesados. Segundo,promover a hidrogenação seletiva do acetileno, presente na corrente C_2de topo

da desetanizadora, eliminando-o do processo. Terceiro,separar o etileno do etano em uma coluna fracionadora de eteno.

O etileno produto pode ser enviado para as plantas consumidoras no pólo de Camaçari ou para armazenagem, enquanto o etano é reciclado, para ser craqueado nos fornos de pirólise.

O corteC_3 se inicia pela coluna despropanizadora e tem por finalidades principais: primeiro, separar os hidrocarbonetos C_3 dos hidrocarbonetos mais pesados,presentes nas correntes de fundo da retificadora de condensadoe defundo da desetanizadora. Segundo,promover a hidrogenação seletiva do propadieno/metil-acetileno,convertidos a propileno/propano,eliminado esses contaminantes do processo. Terceiro, separar propeno de propano em uma fracionadora de propeno. O fracionamento de uma parte da corrente de hidrocarbonetos C_3gera propeno de alta pureza 99,5% (propeno grau polímero) que será enviado para a tancagem criogênica e daí para exportação.

A parcela dos hidrocarbonetos C_3, não fracionados nessa coluna,constituem o propeno de menor pureza (propeno grau químico com 5,0% de propano), sendo esta corrente enviada para as plantas consumidoras no pólo de Camaçari.

Os hidrocarbonetos C_4^+, do fundo da despropanizadora,são separados em uma coluna debutanizadora.Os hidrocarbonetos C_4de topo,constituem a carga da unidade de extração de 1,3-Butadieno, enquanto que os hidrocarbonetos C_5^+de fundo, constituemmais uma corrente de gasolina de pirólise,enviado para as unidades de aromáticos, junto com a gasolina oriunda da retificadora de gasolina.

- **Sistemas de refrigeração**

Existem dois ciclos de refrigeração na planta de Olefinas 1 que proporcionam frio a diversos pontos do processo: Um ciclo com etileno refrigerante e outro com propileno refrigerante.

Refrigeração com propileno

Este sistema tem por finalidade proporcionar níveis de refrigeração menores que os conseguidos pela água de resfriamento, a fim de possibilitar o resfriamento ou condensação de algumas correntes de hidrocarbonetos da planta de etileno, das unidades de separação do etano do gás natural, hidrodessufurização da gasolina de pirólise, bem

como de correntes enviadas para a tancagem criogênica, bem como para aquecimento de fundo da demetanizadora (DA-1301), fracionadora de etileno, demetanizadora (DA-151) e aquecimento de algumas correntes de processo. Para tal, o sistema é constituído de um compressor com quatro estágios de sucção e consequentemente de quatro níveis de refrigeração principais, que são: -40ºC, -24ºC, +3ºC e +18ºC, nas pressões de 0,40 kgf/cm^{2}g, 1,5 kgf/cm^{2}g, 5,5 kgf/cm^{2}g e 9,0 kgf/cm^{2}g. A pressão de descarga atinge cerca de 18,0 kgf/cm^{2}g. A força motriz do compressor vem de uma turbina condensante que admite vapor de alta pressão a 42 kgf/cm^{2}g (V42) e gera vapor de média com 15 kgf/cm^{2}g (V15) mais uma corrente de vapor condensado.

Refrigeração com etileno

Tem por finalidade proporcionar níveis de refrigeração menores que os conseguidos pela água de resfriamento e propeno refrigerante, com o objetivo de possibilitar o resfriamento ou condensação de algumas correntes da planta de etileno na unidade de separação do etano do gás natural, bem como das correntes enviadas para a tancagem criogênica. Para tal, o sistema é constituído de um compressor com três estágios de sucção e consequentemente de três níveis de refrigeração principais, que são: -101ºC, -75ºC e -54ºC, nas pressões de 0,06 kgf/cm^{2}g, 3,1 kgf/cm^{2}g e 8,12 kgf/cm^{2}g, respectivamente. A pressão de descarga atinge cerca de 30 kgf/cm^{2}g. A força motriz do compressor vem de uma turbina de contrapressão que admite vapor de alta pressão a 42 kgf/cm^{2}g (V42) e gera vapor de baixa com 3,5 kgf/cm2g (V3,5).

- **Área de Recuperação de Etano de gás Natural**

A área A-150 tem a função de remover etano do gás natural (GN) e o seu arranjo original será descrito a partir de agora. O diagrama simplificado encontra-se no Anexo B.

Cerca de 24 ton/h de GN chega à unidade com uma pressão de 22,0 kgf/cm²g sendo comprimido até uma pressão de 25,0 kgf/cm²g em um compressor, cujo acionamento é feito por uma turbina a vapor de 42 kgf/cm²g. Em seguida, o gás é resfriado na caixa fria e enviado para um vaso de “knock-out”. Caso ocorra formação de líquido, devido à presença de hidrocarbonetos pesados no gás natural, este será enviado para a área quente. A fase gás do vaso segue para secadores, com peneira molecular, onde a umidade do GN é removida.

O GN é novamente resfriado, em uma caixa fria, em contracorrente com as correntes de metano e etano, ao mesmo tempo em que as aquece. Antes de alimentar a coluna DA-151, o GN passa por um refervedor intermediário EA-157 onde é resfriado pelo aquecimento de uma corrente lateral, retirada do prato #5 da DA-151. O gás é resfriado mais uma vez, na caixa fria, sendo em seguida introduzido no prato #6.

A DA-151 é uma coluna de 32 pratos, cujos produtos são a corrente de topo, metano e incondensáveis e a corrente de fundo, etano e mais pesados. O vapor de topo é enviado para um condensador tipo chaleira ou “kettle”, EA-160, no qual parte do metano e a maior parte do etano são condensados pela vaporização de etileno refrigerante, no seu mais baixo nível de temperatura (-101ºC), e separados no tambor de refluxo.

A fase gás do tambor de refluxo, rica em metano, passa pela caixa fria e aquece, trocando calor com o GN, antes de seguir para o “header” de gás combustível. O líquido do tambor retorna para a coluna pela bomba de refluxo. A vazão de projeto da bomba é 20,0 ton/h sendo que, a vazão mínima recomendada pelo fabricante, é 7,0 ton/h.

O calor para o fracionamento na DA-151 é fornecido pelo refervedor EA-158, cujo fluido de aquecimento é uma corrente oriunda da área quente. O produto de fundo da coluna, rico em etano, passa pela caixa fria, aquecendo-se antes de seguir para as fornalhas de pirólise.

A área A-150 não faz parte da sequência principal de produção de eteno, sendo uma unidade periférica ao processo. Opera esporadicamente, por oportunidade,quando o preço do GN compensa o gasto energético para operação da área. Portanto, os equipamentos da A-150 permanecem fora de operação a maior parte do tempo.

Em cenários de carga elevada nos fornos de pirólise, e consequente vazão alta de gás para a área fria, a coluna demetanizadora DA-1301 apresenta frequentes elevações do seu diferencial de pressão, com estreitamento de temperaturas entre pratos, sintomas típicos de inundação. Essa coluna é uma das principaislimitações de toda a planta.

Elapossuiquatro correntes de carga,todas elas na condição de líquido saturado, e existe a particularidade de grande parte sair comoproduto de fundo enquanto a menor parte segue como gás pelo topo. Logo, o trânsito de líquido ao longo do equipamento é grande.Dois escaneamentos feitos,em 1996 e 2007, apontaraminundação na região do

prato #24 que recebe a corrente de maior vazão entre todas as cargas.Nas Figuras 2 e 3 encontram-se alguns trechos dos relatórios dos escaneamentos:

2º - a região compreeendida acima do prato # 24 (transição de diâmetros) pode estar limitando o escoamento de líquido, implicando com isto, numa elevação de nível de líquido iniciando-se no fundo do downcomer do prato das chaminés inferior, abaixo do leito de recheio. Isto resulta no líquido ser arrastado para o fundo do leito de recheio. Como consequência tem-se: maior "hold up" no leito de recheio, no distribuidor de líquido acima do leito de recheio e no downcomer central para o distribuidor; e evidência de arraste de líquido acima do prato das chaminés superior.

Figura 2 – Trecho do relatório de escaneamento da coluna DA-1301 realizado em 1996
Fonte: Relatório externo contratado pela Braskem

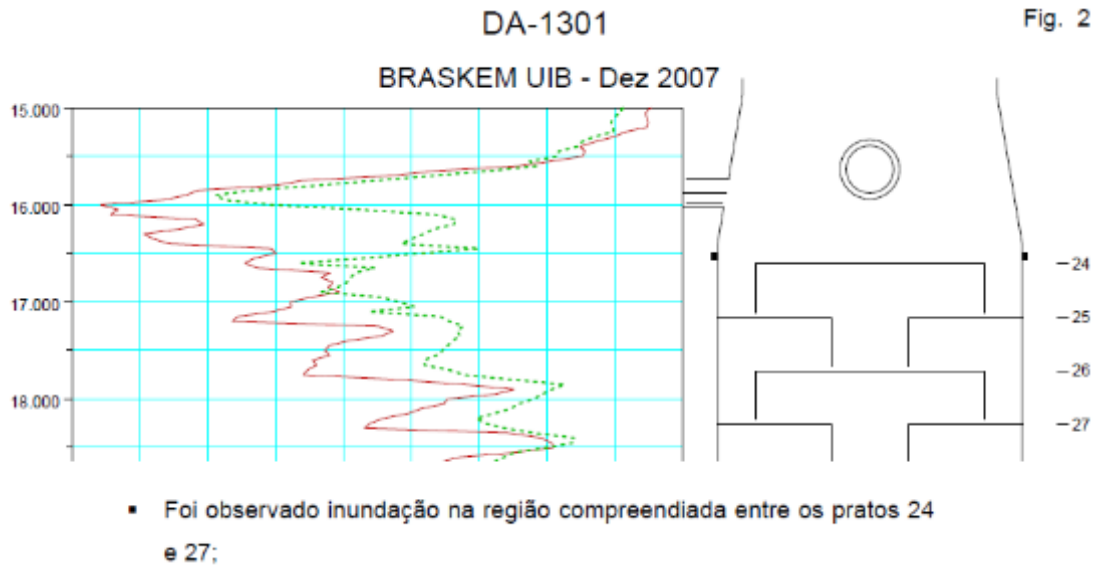


Figura 3 – Trecho do relatório de escaneamento da coluna DA-1301 realizado em 2007
Fonte: Relatório externo contratado pela Braskem

Inundação de colunas demetanizadoras em plantas de olefinas não é algo incomum. É um equipamento que opera com altas taxas de líquidoe Pilling (2006) cita essa característica como fator que desafiaoprojeto e performance dos pratos. Para se ter uma ideia, cerca de 80% de toda a vazão de carga deixa a DA-1301 pela corrente de fundo. Um outro agravante vem do aumento de capacidade da planta, ao longo dos anos, que será citado mais à frente. Nem todos os internos da DA-1301 foram modificados e os pratos #24 a #34, por exemplo, ainda são os originais.

Uma alternativa para solucionar esse problema seria reduzir a carga da DA-1301,desviando uma parte dela para outro ponto do processo. Seguindo essa lógica, surgiu a ideia de utilizar a coluna DA-151 para processar uma fração da carga da DA-1301.

A escolha da DA-151 se deu por conta da sua ociosidade,uma vez que pertence a planta de remoção de etano de gás natural, secundária ao processo produtivo principal. Além disso, a coluna DA-151 é compatível com a mesma classe de pressão de 300 librase temperaturas criogênicas que a DA-1301 costuma operar.

Foi decidido avaliar o desempenho da DA-151, processando 10 ton/h da corrente de fundo do segundo vaso de flash da Área Fria, FA-1305. Por experiência de planta, entende-se que desviar 10 ton/h da vazão de carga da coluna DA-1301 para a DA-151 seja suficiente para tirar a primeira da condição de inundação. Além disso, para cada 1,0 ton/h de gás seco processado a mais na área fria é possível adicionar entre 1,5 – 2,0 ton/h de nafta nos fornos de pirólise, ou seja, é ganho real de capacidade de planta.

O vaso de flash FA-1305, possui uma tubulação de fundo, fora de operação,e nessa tubulação encontra-se uma malha de controle de vazão,configurada no painel na sala de controle, sem utilidade. Essas facilidadesforam os critériosdeescolha desse ponto, para desviar parte da carga da DA-1301 para a DA-151.

Historicamente a planta de etileno já fez trabalhos semelhantesa esse para remover “gargalos”. Instalando equipamentos novos ou reutilizando equipamentos ociosospara eliminar restrições de carga. Os comentários a seguir listamessas pequenas modificações feitas ao longo dos anos para aumento de capacidade e o últimogrande“revamp”.

- Em 1978 a planta 1 partiu com 10 fornos de pirólise.
- Em 1981 foi relocada a coluna DA-152 da área A-150 para ser utilizada como depropanizadora secundária, na área fria, permitindo elevar a carga em 8%.
- Em 1997 foi instalado um turbo-expansor,gerando mais frio na “cold box”, e permitiu elevar a carga em 30%.
- O último grande revamp aconteceu em 2002 determinando a capacidade atual 58% acima da original de 1978.

Aavaliação da DA-151,processando10,0 ton/h do vaso FA-1305,será conservadora, ou seja, sem levar em conta o seu trocador lateral, no item 4.2.5. Dessa forma, as cargas térmicas, que serão demandadas pelo refervedor e condensador, serão avaliadas na condição mais exigente para os dois equipamentos existentes.

Agora que a ideia do trabalho foi introduzida no processo produtivo, daqui pra frente a abordagem será parte teórica e parte aplicação prática.

3.2Descriçãodo equilíbrio de fases

Para realizar um processo de separação é preciso que duas fases estejam envolvidas. Na filtração, por exemplo, estão presentes uma líquida e uma sólida. No peneiramento são duas fases sólidas. Na petroquímica a maioria das separações envolvem fases líquida e vapor ou então duas fases líquidas.

A descrição teórica de um processo de separação como a destilação está relacionada com o equilíbrio de fases em particular o equilíbrio líquido-vapor. Quando duas fases são colocadas em equilíbrio elas tendem a trocar seus constituintes até que a composição de cada fase atinja um valor constante, chamado de estado de equilíbrio.Portanto, é de fundamental importância ter a informação quantitativa mais exata possível do equilíbrio de fases para o projeto e simulação desses processos.

Nesse sentido dois parâmetros iniciais devem ser citados e entendidos: constante de equilíbro Ke volatilidade relativa α.

A constante de equilíbrio mede a tendência de um componente *i*passar para a fase vapor. É definido como $Ki = \frac{fração\ molar\ do\ componente\ i\ na\ fase\ vapor}{fração\ molar\ do\ componente\ i\ na\ fase\ líquida}$ e a sua interpretação é simples. Quanto maior o valor de K*i* maior é a tendência do componente *i*se concentrar na fase vapor. K*i* é função da temperatura, pressão e composição(KISTER, 1992).

No equilíbrio, para um sistema binário,se dois desses parâmetros são fixos o terceiro também estará definido e o valor de K*i* pode ser considerado como uma função de pressão e composição ou temperatura e composição ou pressão e temperatura(KISTER, 1992). Para sistemas multicomponentes vale a regra das fases de Gibbs F = C - P + 2 onde:

P = Número de fases presentes.

F = Número de variáveis independentes (pressão, temperatura, composição de todas as fases, volume molar, etc) que deve ser especificado para definir o estado intensivo (independente da quantidade de massa) do sistema.

C = Número de componentes no sistema.

A volatilidade relativa mede a tendência de vaporização entre dois componentes. É definida como $\alpha ij = \frac{Ki}{Kj}$. Por convenção a volatilidade relativa é a relação entre o valor de K do componente mais volátil pelo menos volátil e dessa forma seu valor é sempre maior ou igual a 1.

Falando um pouco mais sobre equilíbrio termodinâmico este acontece quando a entropia é máxima e a energia livre de Gibbs é mínima. Smith, Van Ness e Abbott (1996) mostram que a energia de Gibbs,definida por$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum_i \mu_i \, dn_i$, é a relação fundamental para análise do equilíbrio termodinâmico. A mínima energia acontece quando a derivada d(nG) é igual a zero. Se no equilíbrio admite-se que T e P são constantes e iguais para todas as fases então $0 = -0 + 0 + \sum_i \mu_i \, dn_i$. Para um exemplo de um sistema com duas fases α e β em equilíbrio com transferência de massa entre as fases$\sum_i \mu_i^\alpha \, dn_i^\alpha = -\sum_i \mu_i^\beta \, dn_i^\beta$. A conservação da massa requer que a massa do componente i que deixa a fase β seja a mesma que entra na fase α, ou seja,$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$. Consequentemente $\sum_i \left(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta\right) dn_i^\alpha = 0$. Para que essa igualdade seja verdadeira $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. Para sistemas com múltiplas fases em equilíbrio $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \ldots = \mu_i^\pi$.Assim, múltiplas fases nas mesmas T e P estão em equilíbrio quando o potencial químico$\mu_i$de cada espécie constituinte é o mesmo em todas as fases.

Smith, Van Ness e Abbott (1996)correlacionam potencial químico e fugacidade f_i da espécie i na mistura através da equação $\mu_i = RTlnfi + C$ onde C é uma constante de integração. Daí, a partir de$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \ldots = \mu_i^\pi$, é possível obter outro critério de equilíbrio agora em termos de fugacidade $f_i^\alpha = f_i^\beta \ldots = f_i^\pi$. Este novocritério de equilíbrio é o normalmente usado por engenheiros na resolução de problemas de equilíbrio de fases. Para o caso particular de equilíbrio líquido-vapor multicomponente:

$$f_i^V = f_i^l \tag{1}$$

Importante dizer que a igualdade de fugacidade é uma condição necessária para o equilíbrio termodinâmico a P e T constante mas não é suficiente para garantir o equilíbrio. Isso porque se a energia livre de Gibbs estiver no máximo (sistema instável) ou ponto de sela (meta estável) a derivada,da energia livra de Gibbs, também é zero e a partir disto chega-se a igualdade de fugacidade. Para garantir o equilíbrio termodinâmico a energia livre de Gibbs deve ser mínima.

A caracterização quantitativa do estado intensivo de um sistema multifásico em equilíbrio,pode ser dada por valores das variáveis termodinâmicas pressão, temperatura e frações molares dos componentes de cada fase. Lembrando que estado intensivo é uma propriedade física que não depende da extensão do sistema, isto é, independe da quantidade de matéria de um dado sistema como temperatura, pressão, densidade, ponto de ebulição, entalpia específica, etc.

Gases ideais seguem a lei de Dalton $p_i = y_i P$ quando a pressão parcial de um componente pode ser obtida diretamente pelo produto da pressão total e da sua fração molar no gás. Para o caso particular de equilíbrio líquido-vapor em que a fase vapor é gás ideal e a fase líquida se comporta como solução ideal chega-se a lei de Rauly$y_i P = x_i p_{i\,sat}$ que,por ser uma versão simplificada da condição de equilíbrio, falha em fornecer uma representação real do comportamento da maioria dos sistemas (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 1996). Soluções ideais são aquelas onde o tipo de ligação entre as moléculas da solução tem que ser qualitativamente igual à ligação das moléculas das substâncias individualmente.

Dessa forma, o equilíbrio entre os componentes na fase líquida e vapor de um sistema ideal pode ser descrito como $y_i P = x_i p_{i\,sat}$ o que remete a $Ki = \frac{yi}{xi} = \frac{pi\,sat}{P}$ (KISTER, 1992).

Mas dificilmente os processos industriais estão nas condições ideais. Muitas colunas de destilação operam compressões altas ou moderadas e com misturas de componentes nem sempre similares. Para esses casos de sistemas não ideais foram introduzidos os conceitos de coeficiente de fugacidade e coeficiente de atividade para corrigir as não idealidades e permitir a determinação da fração de cada componente em cada fase no equilíbrio.A escolha do modelo que irá descrever essa não idealidade deve ser baseada nos compostos presentes e suas composições, pressão e temperatura de operação do processo e disponibilidade de dados e parâmetros do modelo.

A descrição do equilíbrio, para sistemas não ideais, pode vir de uma abordagem gama-fi e de uma abordagem das relações PVT (fi-fi). Na abordagem gama-fioscoeficientes de atividade são usados para representar a não-idealidade da fase líquida, enquanto os coeficientes de fugacidade descrevem a não-idealidade da fase vapor. Esta metodologia pode ser aplicada para descrever o comportamento de diversos tipos de sistemas em equilíbrio a pressões moderadas, sendo, no entanto, não

recomendável a sistemas a altas pressões ou a sistemas contendo componentes supercríticos.

As relações PVT também podem ser utilizadas para realizar cálculos envolvendo o equilíbrio de fases. Neste caso, uma só equação é usada para descrever o comportamento de todas as fases. Esta metodologiaé equivalente a abordagem gama-fi, tendo a grande vantagem sobre esta última de ser aplicável a sistemas com componentes em condições críticas ou supercríticas, além de permitir, diretamente, o cálculo de outras propriedades termodinâmicas, tais como os volumes molares de líquido e de vapor e as entalpias de vaporização.

A equação de equilíbrio para cada abordagem fica(SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 1996):

$$\emptyset_i^V/\emptyset_i^{sat}\psi_i(y_iP)=\gamma_i\,(x_ip_{i\,sat})\rightarrow \text{Abordagem gama-fi} \quad (2)$$

$$\emptyset_i^V\,y_i=\emptyset_i^L\,x_i\rightarrow \text{Abordagem de relações PVT ou fi-fi} \quad (3)$$

Na abordagem gama-fi o coeficiente de fugacidade da espécie i na mistura $\emptyset_i^V$corrige a não idealidade da fase vapor e é calculado por uma relação PVT. O coeficiente de atividade γ_i corrige a não idealidade da fase líquida e é calculado por um modelo de atividade. $\emptyset_i^{sat}$é o coeficiente de fugacidade para i puro como um vapor saturado. Já na abordagem fi-fi ambas as fases, líquida e vapor, são corrigidas por coeficientes de fugacidade de i na mistura da fase líquida$\emptyset_i^L$ e da fase vapor$\emptyset_i^V$. Eles são calculados por relações PVT. O valor $\psi_i = exp\left(-\frac{V_i^L(P-p_i^{sat})}{RT}\right)$ é conhecido como fator de Poynting e serve para corrigir o efeito de pressão alta na fugacidade da fase líquida.

De acordo com Prausnitz, Reid e Poling (1987), o equilíbrio líquido-vapor para sistemas de hidrocarbonetos distantes da idealidade é convenientemente calculado usando uma equação de estado aplicada para ambas as fases. Ele mostra que, de modo rigoroso$Ki = \frac{\emptyset_i^L}{\emptyset_i^V}$, sendo os coeficientes de fugacidade,das fases líquida e vapor, determinados conforme descrito no item 3.3.

3.3 Equações de estado (relações PVT) e seus desdobramentos

Alguns exemplos de relações PVTsão as equações cúbicas de estado, a equação do virial, equações generalizadas. As equações cúbicas de estado são mais genéricas, descrevem o comportamento PVT de fluidos ao longo de grandes intervalos de

temperatura e pressão, não tem estruturas complexas que demandam grandes dificuldades de resolução numérica e tem a capacidade de representarrealisticamente o comportamento de ambas as fases líquidae vapor (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 1996).

Importante citar que além de determinar as frações molares dos componentes no equilíbrio a partir de relações PVT também é possível obter propriedades físicas de espécies através de relações termodinâmicas. Por exemplo, com as relações de Maxwell é possível obter entalpia e entropia como função de P e T (PRAUSNITZ; REID; POLING, 1987).

As equações cúbicas de estado são as mais adequadas para representar tanto a fase líquida quanto a fase vapor, no equilíbrio, em sistemas multicomponentes, que operam com espécies apolares, mesmo com pressões moderadas ou altas,e a partir delas também obter propriedades termodinâmicas (PRAUSNITZ; REID; POLING, 1987). A maior parte da área fria da unidade de Olefinas 1, escopo desse trabalho, atende todos esses requisitos. As principais colunas de destilação operam com hidrocarbonetos leves apressões moderadas (> 15 kg/cm2g) e são isentas de água ou qualquer outra molécula polar.

No caso de misturas de hidrocarbonetos leves, nas quais os campos de forças moleculares são relativamente pequenos, é possível considerar, como uma aproximação aceitável, que as fases líquida e vapor sejam soluções ideais (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 1996).

Para aplicações na petroquímica o manual do Aspen HYSYS recomenda o uso de uma equaçãocúbica de estado: a equação de Peng-Robinson (PR).Ela resolve rigorosamente qualquer sistema com uma, duas ou três fases com alto grau de eficiência e confiabilidade e pode ser aplicada para uma ampla faixa ou range de condições conforme mostrado na Tabela 1 (ASPEN HYSYS, 2013).

Tabela 1- Faixa de aplicação da equação de estado de Peng-Robinson
Fonte: Aspen HYSYS, 2013

Método	Temperatura	Pressão
PR	> -271C	< 15000 psia

A equação de duas constantes de Peng-Robinson (PR) foi desenvolvida em 1975 pelos pesquisadores Ding-Yu Peng e Donald B. Robinson da universidade de Alberta no

Canadá como uma modificação da equação de estadode Soave-Redlich-Kwong (SRK) de 1972. A motivação dos pesquisadores de Alberta veio de deficiências da equação SRK como a imprecisão para reproduzir a densidade (volume molar) de espécies na fase líquida apesar de reproduzir bem o volume molar na fase vapor (PENG; ROBINSON, 1976).

O conceito para a formulação da equação de PR é similar a de outras como as de van der Waals, Redlich-Kwong ou Soave-Redlich-Kwong. Essas equações de estado geralmente expressam a pressão como a soma de dois termos, uma pressão repulsiva e uma pressão atrativa conforme mostrado na equação 4.

$$P = \mathrm{Pr} + Pa \tag{4}$$

Dessa forma, a equação de estado de proposta por Peng-Robinson ficou:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \tag{5}$$

Sabendo que, por definição, Z = PV/RT,A = aP/R^2T^2 e B = bP/RT, multiplica-se os dois lados da equação 5 por V/RT e aplica-se as três na equação 5. Dessa forma, se obtém a equação 6, cúbica em Z (MEDEIROS, 1993):

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \tag{6}$$

Onde:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \tag{7}$$

$$B = \frac{bP}{RT} \tag{8}$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \tag{9}$$

Como a isoterma crítica exibe uma inflexão horizontal no ponto crítico no diagrama PV as seguintes condições podem ser impostasapenas para substâncias puras: $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Tc} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{Tc} = 0$. Aplicando a equação (5) nessas duas condições determina-se o valor das constantes*a*e *b* como função apenas das propriedades críticas Tc e Pc de componente puro.

$$a = 0{,}45724\frac{R^2Tc^2}{Pc}\left[1 + k\left(1 - Tr^{\frac{1}{2}}\right)\right]^2 \; sendo\; Tr = T/Tc \tag{10}$$

$$k = 0{,}37464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2$$

ω é o fator acêntrico característico para cada substância.

$$b = 0{,}07780\frac{RTc}{Pc} \tag{11}$$

Por Peng-Robinson o coeficiente de fugacidade de um componente puro pode ser encontrado pela equação 12:

$$ln\emptyset_i = (Z_i - 1) - \ln\left(\frac{V_i - b}{V_i}\right) Z_i + \frac{a/bRT}{-0{,}414 - 2{,}414} ln\left(\frac{V_i + 2{,}414b}{V_i - 0{,}414b}\right) \tag{12}$$

Onde V*i* = Z*i* RT/P.

Já o coeficiente de fugacidade de um componente*i* em uma mistura é obtido pela equação 13:

$$ln\emptyset_i = \frac{bi}{b}(Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2B}}\left(\frac{2\sum_j x_j \alpha_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b}\right) ln\left(\frac{Z + 2{,}414B}{Z - 0{,}414B}\right) \tag{13}$$

Os parâmetros de mistura usados nas equações (6) e (13) são:

$$a = \sum_i \sum_j x_i\, x_j \alpha_{ij} \tag{14}$$

$$\alpha_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \tag{15}$$

$$b = \sum_i x_i\, b_i \tag{16}$$

Para o cálculo do coeficiente de fugacidade de um componente *i* da fase líquida o valor de Z na equação (13) é o Z^L obtido pela equação (6). As frações são as frações molares na fase líquida. Para o coeficiente de fugacidade de um componente *i*na fase vapor vale o mesmo raciocínio, ou seja, Z = Z^V e as frações molares são*yi* e *yj*.

kij são parâmetros binários experimentais, obtidos aos pares, independentes de temperatura, pressão e composição (PRAUSNITZ; REID; POLING, 1987). Para PR*kij* = *kji* e *kii* = *kjj* = 0. Podem ser encontrados na literatura em fontes como o Dechema. Caso os valores de *kij*, para um determinado par de componentes, não esteja disponível na literatura ele pode ser calculado a partir de dados de diluição infinita (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 1996).

Atenção porque os valores de *kij* de Peng-Robinson não são iguais aos de outra equação de estado como SRK por exemplo. Para um mesmo par de componentes cada equação de estado possui o seu valor de *kij*.

Algumas propriedades termodinâmicas como a entalpia, tanto de substância pura como de mistura, são calculadas pelo Aspen HYSYS também a partir da equação de estado. No caso de Peng-Robinson a equação 17 determina a entalpia da mistura.

$$H - H^{ID} = RT(Z-1) - \left(-\frac{a}{2b\sqrt{2}} + \frac{T}{2b\sqrt{2}}\frac{\partial a}{\partial T}\right) ln\left(\frac{Z-0{,}414B}{Z+2{,}414B}\right) \qquad (17)$$

Onde H^{ID}é a entalpia de formação de gás ideal a 25ºC.

$$\frac{\partial a}{\partial T} = -\frac{R}{2}\left(\frac{\Omega_a}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_i \sum_j y_i y_j (1-k_{ij}) \left[k\left(\frac{a_i T c_j}{P c_j}\right)^{\frac{1}{2}} + k\left(\frac{a_j T c_i}{P c_i}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \qquad (18)$$

$$k = 0{,}37464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2 \qquad (19)$$

Ωa = 0,45724.

A equação de estado também permite calcular a pressão de vapor de um componente puro. Cálculos confiáveis de pressão de vapor de componente puro são fundamentais no cálculo de uma coluna de destilação, pois a representação dos extremos de uma curva de equilíbrio líquido-vaporfaz com que o modelo também se aproxime no meio da curva. Por exemplo, no gráfico Txy da Figura 4a seguir estão representadas as curvas de equilíbrio líquido-vapor da mistura o-xileno e estireno a 15 kPa absoluto.

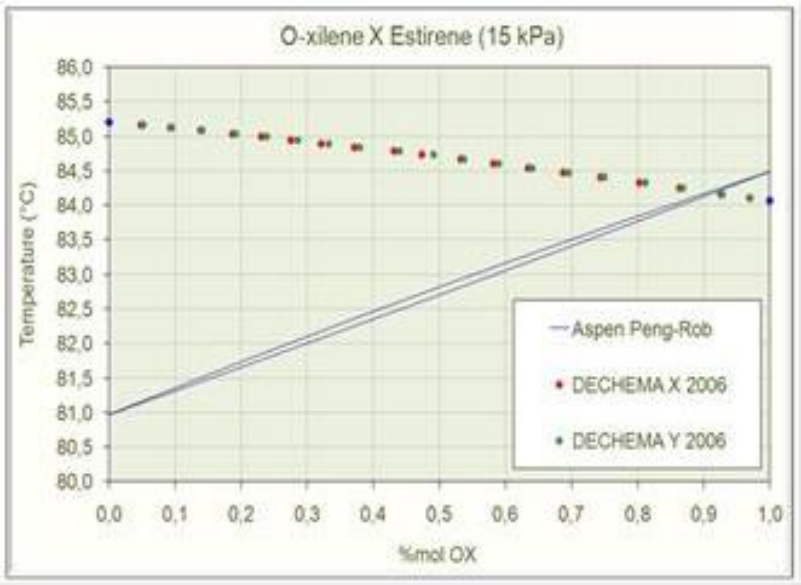


Figura 4 - Diferença entre curvas de ELV experimental e calculada via simulador para o par O-Xileno e Estireno
Fonte: Elaboração própria

Ele ilustraum exemplo em que o modelo de Peng-Robinson não representa bem as pressões de vapor dos componentes puros e, consequentemente, não representa o caminho intermediário.

O Aspen HYSYS usa a equação de estado para calcular a pressão de vapor de um componente puro. Segundo Smith, Van Ness e Abbott, 1996, uma forma alternativa para a equação (1) resulta da introdução do coeficiente de fugacidade e no caso particular de uma espécie purano equilíbrio $ln\emptyset_i^V = ln\emptyset_i^L$. A partir das equações (12) e (6) a pressão de saturação será aquela que atenda esse caso particular para uma determinada temperatura.Lembrando que na fase vapor $Vi^V = Zi^V$ RT/P e na fase líquida $Vi^L = Zi^L$ RT/P (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 1996).

O fator acêntrico é um parâmetro importante para quea equação de estado determine a pressão de vapor do componente puro com uma boa precisão.

Por tudo que foi descrito até agora fica claro que a escolha do modelo termodinâmico adequado é fundamental para uma simulação confiável de uma coluna de destilação. Sempre comparar os valores de Tc, Pc, Vc, ω e parâmetros bináriosda literaturacom aqueles utilizados ou calculados pelo simulador. Se for preciso, deve-se corrigir os parâmetros do simulador.

Apenas a nível de conhecimento, se um modelo de coeficiente de atividade para a fase líquida, como UNIQUAC ou NRTL, for escolhido, o cálculo da pressão de vapor

do componente puro é realizado por uma equação empírica, como a equação de Antoine. A pressão de vapor deve ser sempre verificada e, se necessário, as constantes da equação devem ser regredidas. Não será o caso desse trabalho.

3.4Descrição de métodos rigorosos e especificações

A simulação rigorosa de processos de separação multiestágios em estado estacionário, ou seja, a quantidade de massa e energia que entra é a mesma que deixa a coluna, envolve um conjunto de equações lineares e não lineares que representam as relações de balanço de massa, balanço de energia e equilíbrio de fases conhecidas como equações MESH.

Em uma solução rigorosa nenhuma suposição é feita para simplificar as equações como no método “shortcut”lembrando que estes são caracterizados por serem rápidos e simples podendo ser usados para cálculos manuais porém, a sua utilização é restrita a casos limites como o cálculo do número mínimo de estágios, refluxo total, sistemas binários ou sistema reais sob várias restrições (PESSOA, 1987).

Numerosos algoritmos têm sido propostos para a simulação rigorosa de processos de separação multiestágios. Os algoritmos geralmente podem ser classificados dentro de três categorias: desacoplamento de equação, relaxamento e método de solução simultânea. A maioria deles lida com problemas com números de estágios fixos e locais das alimentações e retiradas definidos. Eles diferem um do outro em grupos de equações e procedimentos de resolução adotada (WASYLKIEWICZ, 1992).

No método de desacoplamentode equação as equações são agrupadas ou por estágios ou por tipos. No primeiro caso as equações são resolvidas estágio por estágio em uma ordem determinada. As composições de topo e fundo são inicialmente assumidas e então os cálculos são conduzidos de ambos os extremos para o estágio de alimentação. As equações também podem ser resolvidas começando de uma extremidade da coluna para outra ou do prato de alimentação para ambas extremidades. As estimativas são atualizadas por substituição direta ou em razão de algum critério de convergência. Os procedimentos são repetidos até que todas as equações sejam satisfeitas. Os métodos estágio por estágio frequentemente falham para misturas não ideais (WASYLKIEWICZ, 1992).

No método de desacoplamento de equação, em que as equações são agrupadas por tipo, as temperaturas dos estágio e vazões são assumidas inicialmente. A combinação dos subconjuntos de balanço de massa e equações de equilíbrio são então resolvidas por estágio mantendo as vazões e razões de equilíbrio constantes. Para isso o método da matriz tridiagonal é, normalmente, usado. As equações de soma e balanço de energia são resolvidas ou separadamente ou simultaneamente para obter as novas temperaturas e vazões por estágio.

No método de relaxamento, a solução do estado estacionário é obtida pela passagem da simulação de operações não-estacionárias para o estado estacionário. As equações de balanço são escritas na forma transiente. Elas criam um sistema de equações diferenciais ordinárias, que normalmente são integradas pelo método de Euler, e rende um conjunto de equações lineares algébricas, que podem ser resolvidas por uma matriz tridiagonal. O método de relaxamento é estável e geralmente converge para a solução final (WASYLKIEWICZ, 1992).

No método de solução simultânea, todas as equações do modelo são linearizadas e então resolvidas, simultaneamente, para todas as variáveis usando a técnica de Newton-Raphson. Derivadas parciais na matriz jacobiana são avaliadas analiticamente ou numericamente. Como essa matriz é geralmente muito grande a eficiência do método depende da sua geração e inversão. É preciso dispor de grande espaço de armazenamento computacional e outra desvantagem é a necessidade de boas estimativas iniciais especialmente para sistema não ideais (WASYLKIEWICZ, 1992).

Por conta da complexidade das equações, o único caminho para resolvê-las rigorosamente é por meio de soluções numéricas implementadas em programas de computadores. As equações que compõem o modelo generalizado de uma coluna incluem muitas não lineares e seu número pode correr em dezenas de milhares. Em uma coluna com 2 especificações, 10 componentes e 30 pratos, o número de equações seria (3 * 10 + 5) *30 + 2 = 1.052. É claro que a solução analítica dessas equações é impossível sendo necessário o uso de técnicas de iteração e computadores. Os computadores tornaram-se indispensáveis para projetos e avaliação de processos de separação multiestágios, tanto para economizar tempo quanto para eliminar erros por cálculos manuais (KHOURY, 2005).

Os simuladores de processo, em geral, incluem uma série de módulos onde cada módulo contém um determinado modelo matemático, representando equipamentos

como fracionadoras, tambores de flash, etc. Eles contêm também módulos de convergência que são usados para acelerar a resolução dos problemas, embora não tenham existência física nos processos (PESSOA, 1987).

Nesse sentido, o simulador comercial Aspen HYSYS utiliza como padrão o algoritimo “HYSIM inside-out” para o cálculo rigoroso de coluna de destilação. Essealgoritmo está inserido nométodo de desacoplamento de equação e será descrito mais a frente,em um tópico específico.

O modelo, para o qual os métodos de solução são desenvolvidos, representa uma configuração fixa da coluna. Assim, parâmetros como número de pratos, locais dos pratos de alimentação e retirada e locais de aquecimento ou resfriamento são fixados. A coluna está completamente especificada, definindo um número adicional de especificações de performance, igual ao grau de liberdade da coluna. Então, o modelo é resolvido para determinar todas as outras variáveis (KHOURY, 2005).

Deve ser enfatizado que o modelo só é bom quando se tem bons métodos (equações de estado, por exemplo) de predição de propriedades físicas, entalpias e de equilíbrio de fases. Mais ainda, no modelo rigoroso de estágio de equilíbrio um prato é considerado um estágio de equilíbrio e isso leva ao conceito de eficiência de prato que será discutido posteriormente no item 3.6 (KHOURY, 2005).

Em uma separação multicomponente, multiestágio em forma de cascata contra-corrente com alimentações múltiplas, retiradas laterais múltiplas e com transferência de calor em todos os estágios pode-se representar um estágio genérico de equilíbrio líquido-vapor pelo modelo daFigura 5 (PESSOA, 1987).

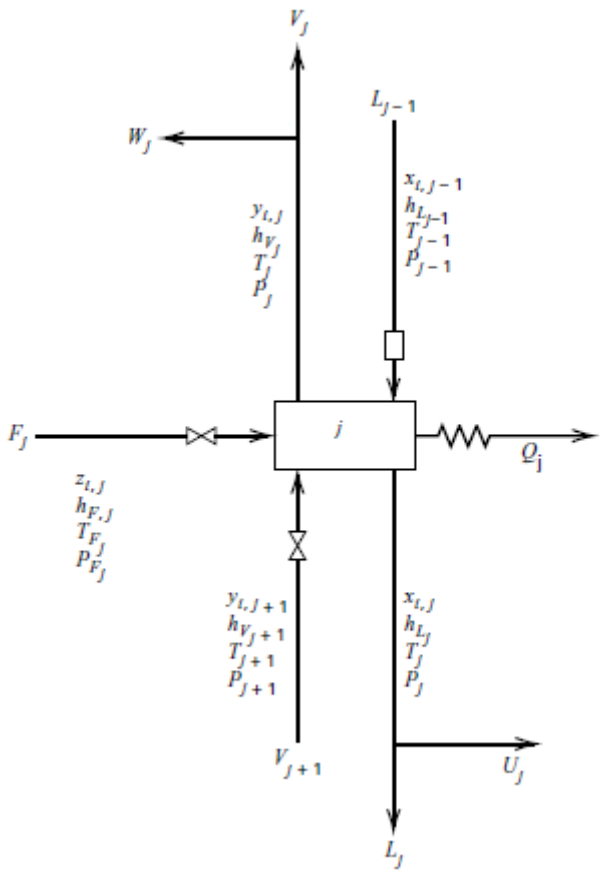


Figura 5 – Modelo genérico para um estágio de equilíbrio líquido-vapor
Fonte: Pessoa,1987

O índice *j* refere-se a um estágio de uma coluna com N estágios, numerados de cima para baixo,e o índice*i*refere-se a um componente para uma quantidade de C componentes.

Em todos os casos, considera-se que a carga líquida se mistura perfeitamente com o líquido contido no estágio acima do seu ponto de entrada. Considera-se que a corrente de alimentação vapor, se mistura perfeitamente com o vapor que vem do estágio abaixo. As retiradas laterais são consideradas como tendo a mesma composição e condições das correntes interestágios, das quais são retiradas.Considera-se que cada estágio é um estágio de equilíbrio perfeito, isto é, a fase líquida é uma mistura perfeita e as fases líquida e vapor que saem de cada estágio estão em equilíbrio termodinâmico perfeito tendo como consequência uma relação que descreve essa restrição (PESSOA, 1987).

Segundo Pessoa (1987), admite-se para qualquer estágio genérico:

- Uma carga que poderá ter uma ou duas fases

- Uma quantidade de líquido do estágio j-1 entrando no estágio j e uma quantidade de líquido saindo do estágio j para o j+1
- Uma quantidade de vapor do estágio j+1 entrando no estágio j e uma quantidade de vapor saindo do estágio j para o j-1
- Uma retirada lateral líquida U_je uma retirada lateral vapor W_j
- Uma taxa de calor Qj, transferido do estágio j ou inserido no estágio j, simulando condensadores ou refervedores

As equações MESH são:

- Equações M - Balanço de massa por componente (C equações para cada estágio N):

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \qquad (20)$$

- Equações E - Relações de equilíbrio por componente (C equações para cada estágio N):

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \qquad (21)$$

- Equações S - Somatórios da fração molar na fase líquida e fase vapor (2 equações para cada estágio N):

$$\sum_{i=1}^{C} y_{i,j} - 1{,}0 = 0 \text{ (fase vapor) e } \sum_{i=1}^{C} x_{i,j} - 1{,}0 = 0 \text{ (fase líquida)} \qquad (22)$$

- Equações H - Balanço de energia (1 equação para cada estágio N):

$$H_j = F_j HF_j + V_{j+1}HV_{j+1} + L_{j-1}HL_{j-1} - (V_j + W_j)HV_j - (L_j + U_j)HL_j - Q_j = 0 \qquad (23)$$

O métodomatemático usado deve garantir que todas as equações MESH atingiram a solução. De modo geral $K_{i,j}$ é função de T_j, P_j, $x_{i,j}$ e $y_{i,j}$. HV_jdepende de T_j, P_j, e $y_{i,j}$ enquanto HL_j depende de T_j, P_j, e $x_{i,j}$(SEADER; HENLEY; ROPER, 2010).

Considerando um sistema com C componentes, em uma separação com N estágios e considerando que a corrente de alimentação possui duas fases, todo o comportamento será descrito quando os valores das variáveis, a seguir, forem conhecidos (PESSOA, 1987).

Tabela 2 -Lista de variáveis necessárias para descrever matematicamente uma separação multiestágio
Fonte: Pessoa, 1987

Variável	Quantidade
$y_{i,j}$	CN
$x_{i,j}$	CN
V_j	N
L_j	N
U_j	N
W_j	N
T_j	N
P_j	N
Q_j	N
F^V_j	N
F^L_j	N
$z^V_{i,j}$	CN
$z^L_{i,j}$	CN
T_j^F	N
P_j^F	N
Total	(4C+11)N

São necessárias (4C+11)N variáveis para se determinar o processo de separação. Algumas delas serão especificadas e outras serão determinadas pela resolução das equações que formam o modelo matemático. Com as equações 20 a 23 são obtidas CN + CN + 2N + N = (2C+3)N equações independentes, sendo preciso especificar (2C+8)N variáveis para resolver o problema. Em todos os casos, as vazões de alimentação (F^V_j, F^L_j), as composições de alimentação ($z^V_{i,j}$, $z^L_{i,j}$) e as condições de alimentação (T_j^F,P_j^F) serão especificadas perfazendo (2C+4)N variáveis conhecidas. Faltará especificar 4N variáveis (PESSOA, 1987).

Opresente trabalho, aborda uma coluna de destilação em estágios, onde o condensador é o estágio 1 e o refervedoré o estágio N. As variáveis especificadas serão:

Tabela 3- Lista de variáveis especificadas para permitir a convergência pelo simulador
Fonte: Pessoa, 1987

Variável	Quantidade
U_j	N
W_j	N

P_j	N
Q_j	N-2
Vazão ou razão de refluxo	1
Vazão do destilado	1
Total	4N

Além das vazões de alimentação, das composições de alimentação e das condições de alimentação, Pessoa (1987) listou outros dados de entrada que devem ser especificados para caracterizar uma coluna de destilação. São eles:

- Número de estágios
- Número de componentes
- Número de alimentações
- Número de retiradas laterais
- Tipo de retiradas laterais (líquido ou vapor)
- Estágios das retiradas laterais
- Estágios das alimentações
- Vazão de alimentação por componentes
- Vazão total das retiradas laterais
- Troca térmica nos estágios exceto condensador e refervedor
- Razão ou vazão de refluxo
- Estado físico da alimentação (líquido e/ou vapor)
- Vazão do destilado
- Pressão nos estágios

Os dados de saída serão os perfis de temperatura, composições e vazões do líquido e vapor das correntes de saída e a taxa de calor no condensador e refervedor.

3.5 Algoritmo inside-out

Tornou-se o método mais popular de resolução de equações MESH por conta da sua robustez e habilidade para resolver uma ampla variedade de colunas. O conceito foi desenvolvido por Boston e Sullivan em 1974.

Para entender o estado da arte do método inside-out a seguinte pesquisa da literatura foi conduzida. Boston e Sullivan propuseram um novo algoritmo, para solução de equações no estado estacionário, que descreve processos de separação

multicomponentes e multiestágios. O algoritmo encontrado é muito estável e eficiente. Boston discutiu os desafios enfrentados na solução de modelos, usando um método chamado ponto de bolha e soma de taxas, e outro método chamado Newton-Raphson, esubsequentemente foi apresentada uma abordagem detalhada de uma simulação de um vaso separador multicomponente e multiestágio pelo método inside-out. Russell sugeriu mudanças para o método inside-out, usando uma abordagem quasi-Newton para atingir todos os balanços de energia e especificações, diretamente. Seager e Bishnoi sugeriram uma modificação para o algoritmo inside-out, para soluções líquidas não ideais, usando um modelo de coeficiente de atividade. Shan sugeriu um método para resolver matrizes tridiagonais, eficientemente, e facilitar a solução de colunas com trocadores laterais.O método inside-out pode resolver qualquer separação multicomponente de líquido e vapor como destilação, absorção, stripping, etc. É muito robusto, permite um amplo range de especificações, é pouco sensível as estimativas iniciais e bastante estável. Converge problemas de separações em que outros métodos de desacoplamento de equações, como Thiele-Geddes e Lewis-Matheson, costumam falhar (BANSAL; MANJARE, 2016).

Em 1983 Russell apresentou o seu método “inside-out”. Ele é o algoritmo usado no HYSYM Inside-out que é o padrão do Aspen HYSYS para colunas de destilação (KISTER, 1992).

Os passos do algoritmo de Russell estão descritos por Seader, Henley e Roper (2010). No livro eles o descrevem,com mais detalhes que o artigo do próprio Russell, e foi decidido incluí-lo nesse trabalho para dar ao leitor uma ideia da lógica utilizada pelo simulador.

O algoritmo inside-out de Russell envolve um procedimento de inicialização e iteração de loops interno e externo.

Procedimento de inicialização

Primeiro é necessário proporcionar estimativas iniciais de $x_{i,j}$, $y_{i,j}$, T_j, V_j, e L_j para todos os estágios. Russell utilizou o procedimentosugerido por Boston e Sullivan:

1. Especificar o número de estágios, condições de todas as correntes de alimentação, pratos de alimentação e perfil de pressão.
2. Especificar os estágios onde ocorrem retiradas laterais ou que seguem para trocadores de calor.

3. Fornecer uma especificação adicional para cada retirada e para cada trocador intermediário, se existir.
4. Se não for especificado, estimar a vazão de cada corrente lateral e estimar o valor de V_j em cada estágio. Obter os valores de L_j a partir da equação de balanço material global $L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^{j}(Fm - Um - Wm) - V_1$.
5. Estimar um perfil de temperatura inicial, T_j, pela combinação de todas as correntes de alimentação e determinação dos pontos de bolha e orvalho pela média da pressão da coluna. A temperatura de orvalho é a temperatura de topo T_1 enquanto a temperatura de bolha é a temperatura de fundo T_N. As temperaturas dos estágios intermediários saem por interpolação.
6. Fazer um flash isotérmico da composição de alimentação à pressão e temperatura média da coluna. O resultado de composição de líquido e vapor x_i e y_i são as composições estimadas para cada estágio.
7. Com as estimativas iniciais dos passos 1 até 6 usar o modelo termodinâmico rigoroso,através das equações 6, 12, 13 e 17, para determinar os valores dos parâmetros A_j, B_j, a_j, b_j,c_j, d_j, e_j, f_j, $K_{b,j}$, e $\alpha_{i,j}$, dos modelos aproximados de K e h, do passo inicial do loop externo.
8. Calcular valores iniciais de $S_{b,j}$, R_{Vj}, R_{Lj} das equações:

$$S_{b,j} = K_{b,j}V_j/L_j$$

$$R_{Lj} = 1 + U_j/L_j$$

$$R_{Vj} = 1 + W_j/V_j$$

Sequência de cálculo do loop interno

9. Calcular a vazão de líquido por componente, por estágio, $l_{i,j}$ do conjunto de N equações $l_{i,j-1} - \left(R_{Lj} + \alpha_{i,j}S_{b,j}R_{Vj}\right)l_{i,j} + \left(\alpha_{i,j+1}S_{b,j+1}\right)l_{i,j+1} = -f_{i,j}$ para cada um dos C componentes pelo algoritmo da matriz tridiagonal. O Apêndice A possui um exemplo prático dos passos 9 até o 11, descrito por Khoury (2005).
10. Calcular a vazão de vapor por componente, por estágio, $v_{i,j}$ pela equação $v_{i,j} = \alpha_{i,j}S_{b,j}l_{i,j}$.
11. Calcular novas vazões $L_{i,j}$ e $V_{i,j}$ a partir das vazões por componente:

$$V_j = \sum_{i=1}^{C} v_{i,j}$$

$$L_j = \sum_{i=1}^{C} l_{i,j}$$

12. Para calcular novas temperaturas dos estágios T_j, calcular o x_i de cada estágio a partir da equação $x_{i,j} = l_{i,j}/L_j$ e então novos valores de $K_{b,j}$ pela equação:

$$K_{b,j} = 1/\sum_{i=1}^{C} (\alpha_{i,j} x_{i,j})$$

Desse novo conjunto de $K_{b,j}$ calcular novas temperaturas dos estágios pela equação:

$$T_j = \frac{B_j}{A_j - lnK_{b,j}}$$

Neste ponto da sequência de iteração do loop interno existe um novo conjunto de $v_{i,j}$, $l_{i,j}$, e Tj que satisfaz o balanço material por componente e equações de equilíbrio de fase para as propriedades estimadas. Contudo esses valores não satisfazem o balanço de energia e equações de especificação a menos que os fatores de striping dos componentes base e de vazão de retirada lateral estejam corretos.

13. Selecionar as variáveis de iteração do loop interno como $lnS_{b,j} = \ln(K_{b,j}V_j/L_j)$ junto com qualquer outra variável de iteração. Se a razão de refluxo (L/D) e vazão de destilado (D) são especificadas as duas equações de especificação são adicionadas na forma de funções de discrepância D_1 e D_2:

$$D_1 = L_1 - \left(\frac{L}{D}\right) V_1 = 0$$

$$D_2 = L_N - B = 0$$

Para cada corrente lateral, um fator é adicionado como variável de iteração do loop interno, $\ln(Uj/L_j)$ e $\ln(W_j/V_j)$ junto com uma especificação na pureza ou outra variável.

14. Calcular as entalpias das correntes por:

$$h = h_V^o + (h - h_V^o) = h_V^o + \Delta H$$

$$\Delta H_{Vj} = c_j - d_j(T_j - T*)$$

$$\Delta H_{Lj} = e_j - f_j(T_j - T*)$$

15. Calcular as discrepâncias H_j, D_1, D_2, etc dos balanços de energia e calcular Q_1 de H_1 e Q_N de H_N onde for apropriado.

16. Calcular a Jacobiana das derivadas parciais de H_j, D_1, D_2, etc pela perturbação de cada variável de iteração e recálculo das discrepâncias através dos passos 9 a 15.
17. Calcular variáveis de iteração do loop interno por Newton–Raphson.
18. Calcular novos valores de variáveis de iteração a partir da soma dos valores prévios e correção pela equação $X^{(k+1)} = X^k + t\Delta X^k$ para reduzir a soma dos quadrados das discrepâncias.
19. Checar se a soma dos quadrados é suficientemente pequena. Se for, seguir para o loop externo. Se não, repetir os passos 15 a 18.
20. Após a convergência dos passos 15 a 19, os passos 9 a 12 terão produzido um conjunto melhor de variáveis primitivas $x_{i,j}$, $v_{i,j}$, $l_{i,j}$, T_j, V_j, e L_j. Os valores de $y_{i,j}$ são calculados por $y_{i,j} = v_{i,j}/V_j$. Os valores dessas variáveis não estão corretos até que as propriedades termodinâmicas aproximadas estejam de acordo com as propriedades dos métodos rigorosos. As variáveis primitivas são dados de entrada do loop externo para trazer a concordância entre os modelos aproximados e rigorosos.

Sequência de cálculo do loop externo

21. Usando os valores das variáveis primitivas do passo 20 calcular as volatilidades relativas e entalpias das correntes pelos modelos termodinâmicos. Se eles estão de acordo com os valores usados previamente para iniciar o conjunto de iterações do loop interno ambos os loops interno e externo estão convergidos e o problema resolvido. Se não, proceder com o passo 22.

22. Determinar os valoresdos parâmetros dos modelos aproximadosde K e h, do passo inicial do loop externo, a partir do modelo termodinâmico rigoroso conforme passo 7 de inicialização.

23. Calcular valores de $S_{b,j}$, $R_{L,j}$ e $R_{v,j}$ conforme passo 8 de inicialização.

24. Repetir os cálculos do loop interno dos passos 9 a 20.

3.6 Cálculo de eficiência

Na destilação a maior separação possível é atingida quando a fase líquida e vapor que saem do mesmo prato estão em equilíbrio. A esse estágio, dá-se o nome de prato ideal. Na prática as condições de equilíbrio entre líquido e vapor são raramente

atingidas e as eficiências são utilizadas para comparar a separação de um prato ideal com a separação real inserindo a não-idealidades.

A descrição do comportamento dos fluidos, apresentada na Figura 5, considera que o líquido do prato j escoa para o prato abaixo j+1. O vapor que sobe para o prato j é dividido em duas partes: uma correspondente à vazão $e \cdot V_{j+1}$ que atinge o prato j e contribui para o equilíbrio no estágio e a outra parte, correspondente à vazão $(1-e) \cdot V_{j+1}$ que passa diretamente para o prato j-1, não interagindo com o fluido do prato considerado. A constante que particiona o vapor, e, representa a Eficiência de Murphree: $e = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y^*_{i,j} - y_{i,j+1}}$, onde $y_{i,j}$* é a composição do vapor emequilíbrio com a composição na mistura líquidado prato. Este parâmetro é usado para o ajuste da não-idealidade, isto é, como uma medida da distância da condição de equilíbrio termodinâmico, expressa pela equação 21, e da condição real dos pratos da coluna (DA SILVA, 2016).

Existem diversos fatores que afetam a eficiência e os fenômenos, ocorrendo dentro de uma coluna, são complexos. Uma pequena mudança em algum parâmetro, pode ter efeito considerável sobre outro parâmetro e no funcionamento da coluna. Consequentemente, a predição das eficiências é muito difícil.

Os fatores que afetam as eficiências podem ser divididos em três grupos: fatores estruturais, fatores de propriedades físicas e fatores funcionais (KLEMOLA, 1998).

Os fatores estruturais são, por exemplo, o tipo de prato, padrão de escoamento, espaçamento entre pratos, o número de passes, a altura de vertedouros e downcomers. Os fatores de propriedades físicas são tensão superficial, densidades do líquido e vapor, coeficiente de difusão, concentração, viscosidade, volatilidade relativa, pressão e temperatura. Os fatores funcionais são regimes de vazão, perda de carga, arraste de líquido, gotejamento, inundação (KLEMOLA, 1998).

Para uma coluna de destilação industrial, o conhecimento da teoria e a habilidade para estimar eficiências são importantes nos projetos dos equipamentos,pois a economia nos custos operacionais e de investimentos podem ser notáveis. Uma vez que são determinados o número de pratos teóricos e a energia requerida para a destilação,as eficiências são introduzidas para chegar ao número de pratos reais. A depender da precisão da eficiência, um certo número de pratos reais seráutilizado.

Embora a teoria da destilação seja bem conhecida a estimação de eficiência ainda é relativamente imprecisa (KLEMOLA, 1998).

Enquanto muito esforço tem sido feito para determinação do número de estágios teóricos de uma coluna, relativamente pouca atenção tem sido dada para a sua conversão para números de estágios ou pratos reais. Em parte, isto resulta do problema complexo de entendimento dos fenômenos de duas fases que existem na zona de contato, onde a transferência de massa ocorre. A predição de eficiência de ponto E_{OG} é um problema de transferência de massa líquido-vapor, enquanto a conversão de eficiência de prato E_{MV} é um problema de geometria e hidráulica do prato (DA SILVA, 2016).

Um procedimento, descrito em diversas literaturas, sugere que a determinação de pratos reais requer a predição de eficiência local (eficiência de ponto E_{OG}), seguida da conversão desse valor para o prato inteiro (eficiência de Murphree E_{MV}) e deste último, o número requerido de pratos reais é calculado através da eficiência global (E_{OC}) (DA SILVA, 2016).

Elas podem ser obtidas por métodos experimentais, empíricos ou teóricos.Dados experimentais de laboratório ou plantas piloto ou colunas de destilação industriais proporcionam a forma mais confiável para estimar eficiência em destilação. Métodos teóricos são baseados em teorias de transferência de massa. Mas na indústria, o método padrão utilizado para estimar a eficiência global E_{OC}, de uma coluna de destilação, é o método empírico de O'Connell (KISTER, 1992).

A correlação de O'Connell é baseada em dados de teste de 31 colunas de plantas incluindo hidrocarbonetos, hidrocarbonetos clorados e coluna de separação de álcool. É um complemento aos dados de eficiência de 54 colunas de refinaria, levantados anteriormente por Drickamer e Bradford em 1943.A geometria da maioria dos pratos dessas colunas era do tipo borbulhador e algumas do tipo prato perfurado. Lockett e King notaram um senso teórico na correlação de O'Connell. Maior viscosidade normalmente implica em menor difusividade e com isso, maior resistência da fase líquida e menor eficiência. Maior volatilidade relativa, aumenta a importância da resistência da fase líquida e assim reduz a eficiência. Lockett expressou a correlação de O'Connell na forma de equação (KISTER, 1992):

$$E_{OC} = 0{,}492(\mu_L \alpha)^{-0{,}245} \tag{24}$$

A volatilidade relativa e viscosidade do líquido na carga são avaliadas pela média aritmética das temperaturas de topo e fundo da coluna. A volatilidade relativarefere-seaos componentes chave leve e chave pesado.

Segundo da Silva (2016), em um processo de destilação binária, a pureza é geralmente definida pela especificação da concentração de um dos componentes nas correntes de destilado e de produto de fundo. Fixando essas concentrações, as vazões das duas correntes de saída estarão determinadas. Para o caso de destilação multicomponente, existem três ou mais componentes, presentes na mistura a ser separada, bem como nas correntes de produto. Portanto, especificar a concentração de um dos componentes nas correntes de produto não é suficiente para determinar todas as outras concentrações e os valores dos fluxos dessas correntes. Desta forma, os cálculos de colunas de destilação fracionada multicomponente geralmente incluem a escolha de dois componentes, chamados de componentes-chave, cujas frações de recuperação nas correntes de destilado e produto de fundo representam que um bom nível de separação foi alcançado. Esses componentes devem possuir valores razoavelmente diferentes de volatilidade.

- Chave leve é o componente menos volátil que se deseja retirar pelo topo. Logo não se deseja o chave leve no fundo.
- Chave pesado é o componente mais volátil que se deseja retirar pelo fundo da coluna. Logo, não se deseja o chave pesado no destilado.

A correlação de O’Connell não leva em conta a geometria de pratos, sendo aplicada de um modo geral.

Em um contato direto com o professor Henry Z. Kister este escreveu a seguinte frase sobre cálculo de eficiência de colunas de destilação: *“I have had bad experiences with theoretical models and would not recommend these. The O'Connell Correlation has been the standard of the industry and has worked well.”*

Na realidade, uma variedade de modelos teóricos e correlações empíricas já foram propostas para determinar a eficiência de pratos, baseado na geometria de pratos e propriedades físicas dos fluidos, mas até agora, não existe um método genérico satisfatório que preveja a eficiência de pratos. A partir daí, Schon (2011) propôs uma metodologia prática e simples em que a eficiência de pratos pode ser estimada a partir do perfil de temperatura real da coluna, comparado com aquele previsto em simulação.

A técnica é baseada na modificação da correlação de O'Connell, para eficiências globais de colunas, usando fatores de correção. Ela tem sido usada com sucesso para avaliar a eficiência de colunas existentes e para projetos com o mínimo de superespecificação e custos associados. Os próximos parágrafos serão dedicados adescrever essa metodologia.

A correlação de O'Connell, conforme citado, é uma forma simples para determinar a eficiência global. A curva original de O'Connell é um gráfico semi-log, mas pode ser linearizada,pela conversão para um gráfico log-log, conforme mostrado na Figura 6(SCHON, 2011):

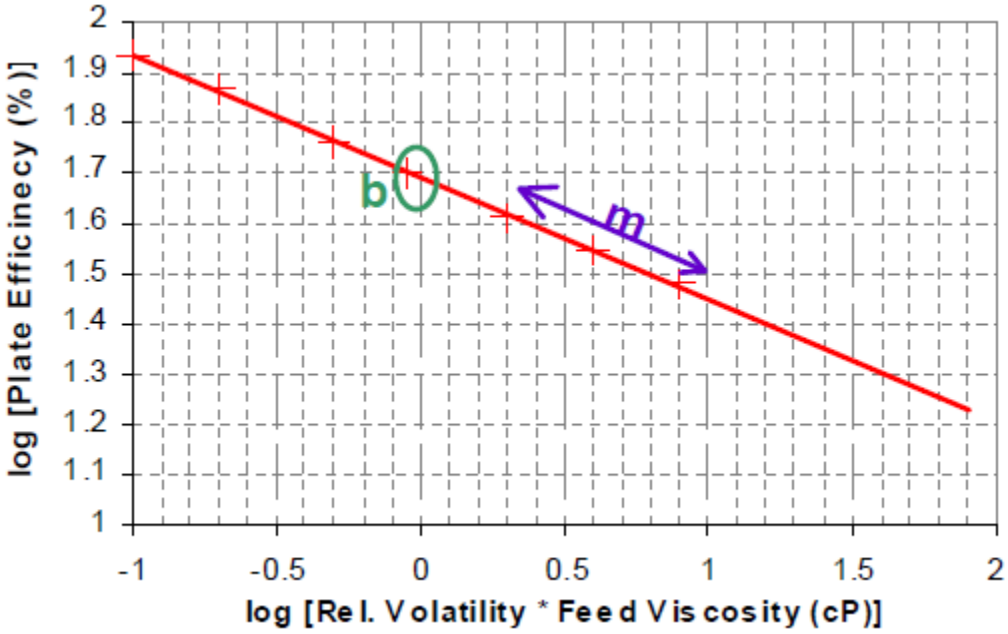


Figura 6 – Gráfico log-log para linearização da correlação de O'Connell
Fonte: Schon (2011)

$$\log \eta = m * \log[param] + b \tag{25}$$

Onde:

η = eficiência global

m = inclinação da reta log-log = -0,244

b = ponto de interseção da reta = 1,6917

param = parâmetro de O'Connell = volatilidade relativa α * viscosidade μ em cp

α = K chave leve / K chave pesado

Fazendo o anti-log da equação (25) fica que $\eta = 10^{(-0,244*log[\alpha*\mu]+1,6917)}$.

Simuladores comerciais modernos geram valores de Ki (constante de equilíbrio), para todos os componentes, bem como propriedades de transporte, incluindo viscosidade da fase líquida, para todos os estágios. Dessa forma, é possível calcular o parâmetro de O'Connell para cada estágio na coluna. A proposta de Schon (2011) é prever a eficiência de todos os pratos da coluna, usando a correlação de O'Connell, mas com fatores de correção, determinados empiricamente, para a geometria dos pratos. Essa técnica chama-se MOCA do inglês "Modified O'Connell Correlation Analysis".

A essência do MOCA é aplicar a correlação de O'Connell, para encontrar as eficiências de cada prato, a partir de dois fatores de correção empíricos, para a inclinação e interseção, usadas na equação de anti-log:

$$\eta_M = 10^{((-0{,}244+a)*log[\alpha*\mu]+(1{,}6917+b))} \quad (26)$$

$$\eta_M = 10^{((A)*log[\alpha*\mu]+(B))} \quad (27)$$

Onde A é a inclinação da curva de O'Connell modificada (-0,244+a) e B é a interseção de O'Connell modificada (1,6917+b).A inclusão dos parâmetros "a" e "b" tem a intenção de aumentar a precisão da equação de O'Connell, corrigindo a correlação empiricamente, para específicas geometrias de pratos (SCHON, 2011).

Os fatores de correção A e B são determinados pela melhor aproximação entre o perfil de temperatura, obtido por simulação, e aquele medido realmente na coluna para um prato de geometria conhecida, bem como as condições operacionais. A sequência do método vem a seguir:

1. Fazer uma suposição inicial de $\eta_M$para cada prato.
2. Rodar a simulação da coluna com o número de pratos reais e a eficiência assumida no item 1. Da simulação obteros valores de K e viscosidade em cada prato e calcular o parâmetro de O'Connell para cada prato.
3. Atribuir valores para os fatores de correção "a" e "b".
4. Recalcular $\eta_M$para cada prato usando a equação (26).
5. Rodar novamente a simulação usando as eficiências calculadas no item 4.
6. Obter os novos valores de K e viscosidades e recalcular os parâmetros de O'Connell. Recalcule $\eta_M$para cada prato usando a equação (26).
7. Comparar o novo $\eta_M$com aquele calculado no item 4. Repetir os passos 4 – 6, substituindo o valor atualizado de η_M do passo 6 no passo 4, até que as eficiências dos estágios estabilizem.

8. Comparar o perfil de temperatura previsto na simulação com o real medido na coluna. Se não estiverem próximos deve-se alterar os valores de “a” e “b”, no item 3 e repetir os passos 4 – 7.

Segundo Schon (2011), uma vez que se tem os parâmetros “a” e “b”, determinados para uma geometria particular de um prato, esses parâmetros podem ser aplicadospara a mesma coluna,operando em uma outra condição, ou seja, para diferentes serviços e diferentes misturas. Os parâmetros “a” e “b” são determinados a partir das condições de operação originais e repetidos para a condição futura. A eficiência dos pratos não serão as mesmas nas duas condições,poisnovoscomponentes chaves leve e pesado,determinarãodiferentes volatilidade relativa e viscosidade, cujo produto é o eixo X na correlação de O’Connell. O que permanecerá igual, nas duas condições, serão os parâmetros “a” e “b”. Elesafetam a inclinação da curva de O’Connelle são específicos para uma determinada geometria de prato.

Algumas considerações sobre o uso do MOCA são importantes. Primeiro, o modelo termodinâmico deve ser adequado para descrever bem o equilíbrio de pelo menos os componentes chave, bem como a viscosidade da mistura líquida. É preciso ter medições do perfil de temperatura da coluna e melhor ainda, se existem transmissores de temperatura em zonas onde ocorre a mudança rápida de prato para prato. A coluna deve estar em condições dentro do range normal de carga hidráulica que fica entre 50 – 80% do flooding. Fora desse range, gotejamento ou inundação podem ocorrer reduzindo drasticamente a eficiência (SCHON, 2011).

É bom ter em mente que o MOCA é uma metodologia empírica e que os fatores de correção acabam sendo específicos. Vários fatores podem influenciar a eficiência de prato e os seus fatores de correção como diâmetro do furo, área perfurada, altura do vertedouro etc.

No item 4.2.6, essa metodologia será aplicada para a avaliação da eficiência real, a partir de dados reais de uma coluna.

O Capítulo 4, a seguir, lançará mão do uso de um simulador comercial para resolver o modelo para uma separação multicomponente, multiestágio e algumas experiências de planta serão divididas com o leitor ao longo do mesmo. Será proposta uma sequência de etapas, sob diversos aspectos, para avaliação de desempenho de uma coluna de destilação. Aqui, o foco será a interface com o simulador comercial, inclusão

de dados de entrada, interpretação de dados de saída ealgumas análises de sensibilidade,úteis em tomadas de decisões.

4DESENVOLVIMENTO E RESULTADOS

Segundo Pessoa (1987), em muitos casos uma análise teórica da operação de uma coluna de destilação, pode não estar disponível para o engenheiro que está tentando identificar oportunidades. Se simuladores comerciais apropriados estiverem disponíveis e se o engenheiro está preparado para disponibilizar tempo suficiente e investimentos ao projeto, uma simulação rigorosa da operação de destilação pode ser realizada para determinar a análise teórica.

A partir de agora,a provocação acima será utilizada na prática com o uso de um simulador comercial. Uma coluna de destilação real será reavaliada, quanto a sua capacidade em realizar uma separação de uma corrente com composição e estado físico diferentes do seu projeto original. A pressão de operação, também será diferente do seu projeto original.

O uso das telas do simulador será uma constante para dar clareza ao leitor quanto ao uso da ferramenta e nortear os passosda sequênciaem curso.Comentários serão feitos ao longo do trabalho.

4.1 Determinação das condições de operação, especificações e balanço materialglobal

Antes de partir para a simulação é preciso definir qual é o objetivo da separação e as condições (temperatura e pressão) em que será realizada.Quais produtos devem sair pelo topo e pelo fundo da coluna?Quais devem ser as vazões de cada corrente? Essas perguntas são facilmente respondidas através de um balanço de massa na coluna. No exemplo do Apêndice A, é possível entender a importância dessas informações, como dados de entrada,e como o simulador as utilizará matematicamente.

No caso específico, conforme citado no objetivo do trabalho, deseja-se que a coluna DA-151 separe o metano e o hidrogênio,da corrente de fundo do vaso de flash FA-1305,dos demais compostos C_2^+. A caracterização dessa corrente está na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição da corrente de fundo do vaso de flash FA-1305
Fonte: Elaboração própria

Estado físico	Líquido saturado
Pressão (kgf/cm^{2}a)	31,0
Vazão (ton/h)	55,0
	Composição (% massa)
Hidrogênio	0,1

Metano	15,3
Acetileno	0,7
Etileno	60,0
Etano	13,0
Propeno	9,5
Propano	0,4
13-Butadieno	0,5
1-Buteno	0,5

A unidade de pressão kgf/cm^2, bastante utilizada no ambiente industrial e nesse trabalho, equivale a 98,07 kPa no Sistema Internacional de Unidades.Escrita na forma kgf/cm^{2}g significa que a pressão é manométrica e kgf/cm^{2}a, absoluta.

É desejado que no topo da DA-151, nessa nova condição, a concentração de eteno não ultrapasse os 4000 ppm mol e no fundo o metano seja inferior a 600 ppm mol,em linha com o projetoda DA-1301.

Uma vez que a DA-151 irá realizar o mesmo trabalho da DA-1301, praticamente todo o metano e hidrogênio deverão sair pelo topo da coluna e praticamente todo o acetileno e mais pesados deverão sair pelo fundo. O balanço material global e por componente para uma coluna, sem retiradas laterais e uma única alimentação, fica:

Entrada – Saída + Geração – Consumo = Acúmulo

Como está sendo considerado o balanço no estado estacionário e sem reação química não há Geração, nem Consumo e nem Acúmulo. Logo Entrada = Saída.

Deseja-se que apenas o metano e o hidrogênio da carga deixem a coluna pelo topo,portanto a vazão aproximada do destilado será 1540 kg/h.Por diferença, a vazão de produto de fundo será, aproximadamente = 10000 – 1540 = 8460 kg/h.

A nova pressão de operação da DA-151 será4,0 kg/cm^2 acimado seu projeto original, uma vez que a corrente de fundo dela será interligada com a corrente de fundo da DA-1301. Por isso, a DA-151 deverá operar com a mesma pressão da DA-1301, ou seja, 28 kg/cm^{2}g.

As perdas de carga do condensador e refervedor da DA-151, não serão considerados, uma vez quea ordem de grandeza da pressão de operação da coluna é muito superior a perda de carga típica de projeto desses trocadores.A perda de carga

para a coluna em si,será mantida a mesma da operação original,uma vez que a perda de carga de projeto para colunas também é pequena.

A vazão de refluxo, usada inicialmente como dado de entrada na simulação,é equivalente a vazão de projeto da bomba de refluxo, 20 ton/h.No item 4.2.6, será visto que o valor típico da vazão de refluxo é 8,0 ton/h. A vazão mínima da bomba, recomendada pelo fabricante, é 7,0 ton/h.

A eficiência inicial dos pratos será de 70% (SARAIVA, 2010). Posteriormente, será aplicado o método proposto por Schon (2011).

Essas informações estão resumidas na Tabela 5 e serão utilizadas como dados de entrada iniciais do simulador.

Tabela 5 – Novas condições de operação previstas para a DA-151
Fonte: Elaboração própria

Estado físico da carga	Liq/Gás	Líq saturado
Vazão de carga	kg/h	10000
Pressão de operação	kgf/cm^2g	28,0
ΔP da coluna	kg/cm^2	0,2
Vazão de produto de topo	kg/h	1540
Especificação eteno no topo	ppm mol	4000
Vazão do refluxo	ton/h	20 / 8,5
Vazão de produto de fundo	kg/h	8460
Especificação metano no fundo	ppm mol	600
Eficiência dos pratos	%	0,70

4.2 Montagem e realização da simulação no Aspen HYSYS

A partir de agora, o simulador comercial será utilizado como ferramenta de avaliação. Por conta da facilidade de interface e familiaridade com o Aspen HYSYS esse foi o software escolhido.

Todas as etapas serão ilustradas utilizando as próprias telas do programa Aspen HYSYS, disponível para os alunos da pós graduação da Escola de Química da UFRJ, porque o autor do trabalho entende que essa é uma forma didática para o leitor.

A tela inicial do software pede que sejam inseridas a lista de componentes “Components List” e o pacote termodinâmico “Property Package” dentro de“Fluid Packages”.

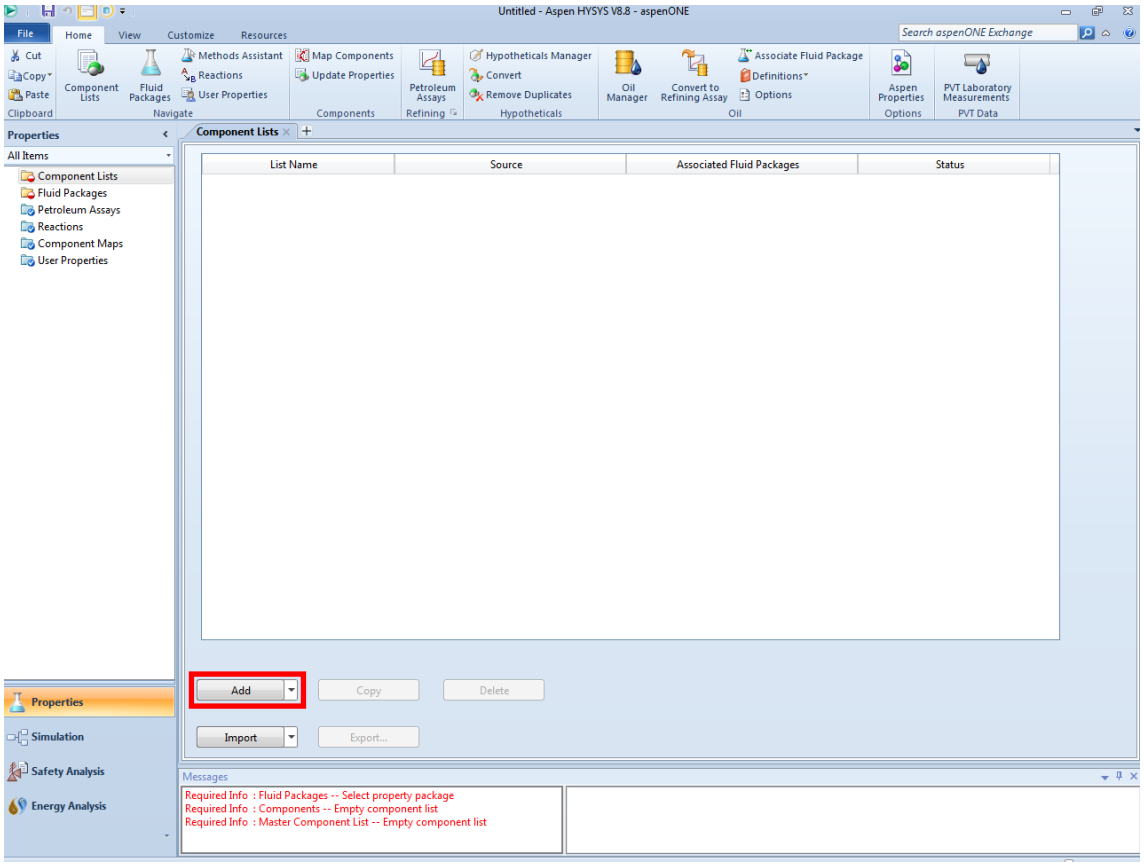


Figura 7 – Tela inicial do Aspen HYSYS
Fonte: Aspen HYSYS

4.2.1 Inclusão dos componentes no Aspen HYSYS

Os componentes podem ser facilmente filtrados por nome, por fórmula. Uma vez encontrados no banco de dados do HYSYS, devem ser adicionados na lista.

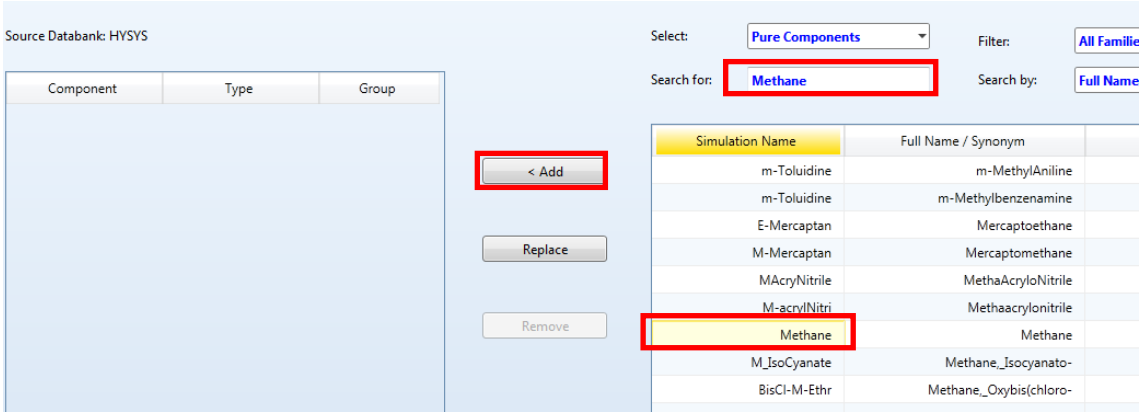


Figura 8 – Tela do HYSYS para seleção de componentes
Fonte: Aspen HYSYS

Existe a possibilidade de criar componentes no HYSYS, caso o processo opere com algum que não exista no seu banco de dados. Esse artifício não será necessário

aqui, uma vez que todos os hidrocarbonetos presentes no fundo do vaso FA-1305 estão no banco de dados do simulador.

Após concluir a lista de componentes, é válido verificar se o fator acêntrico de cada um deles está de acordo com a literatura. Lembrando que o fator acêntrico é um importante parâmetro para o simulador determinar a pressão de saturação de componentes puros.

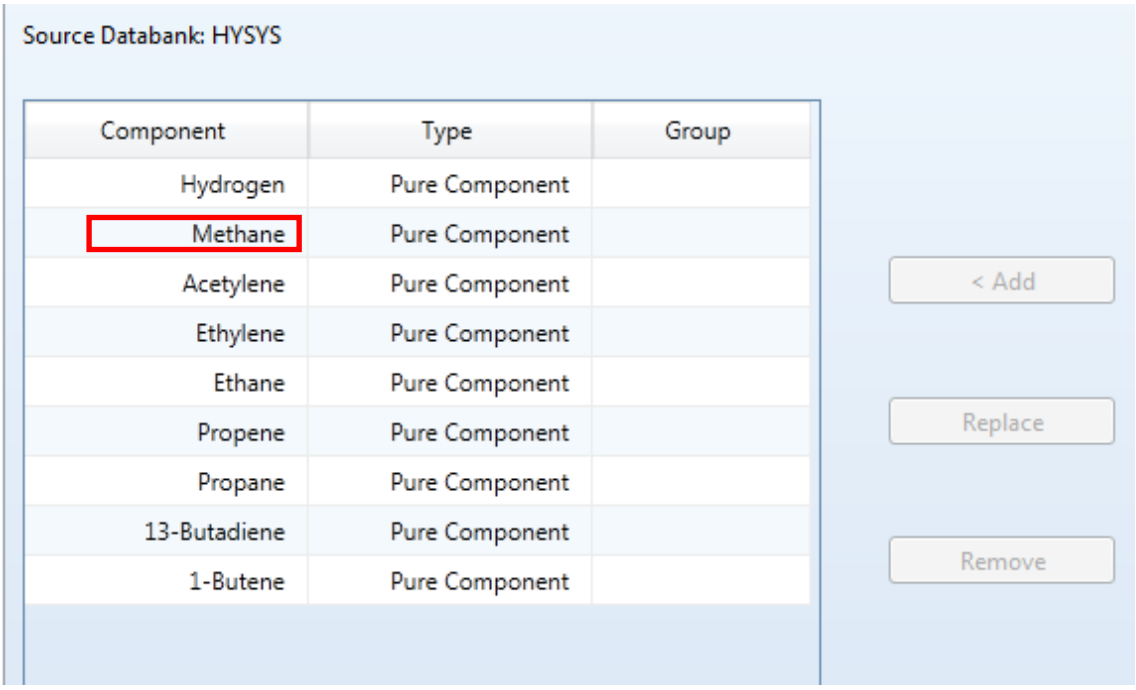


Figura 9 – Tela do HYSYS com a lista dos componentes selecionados para a simulação
Fonte: Aspen HYSYS

Clicando sobre o nome do componente, na Figura 9, o software habilita a telada Figura 10 contendo diversas propriedades específicas. Em “Edit Properties” é possível visualizar e alterar diversos parâmetros, inclusive o fator acêntrico, se necessário.

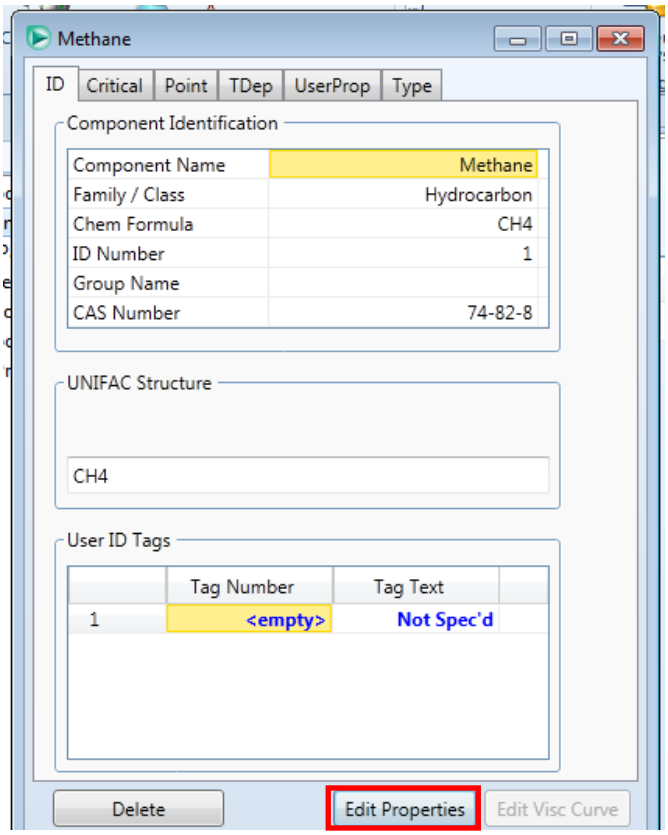


Figura 10 – Tela do HYSYS que permite obter propriedades de substância pura
Fonte: Aspen HYSYS

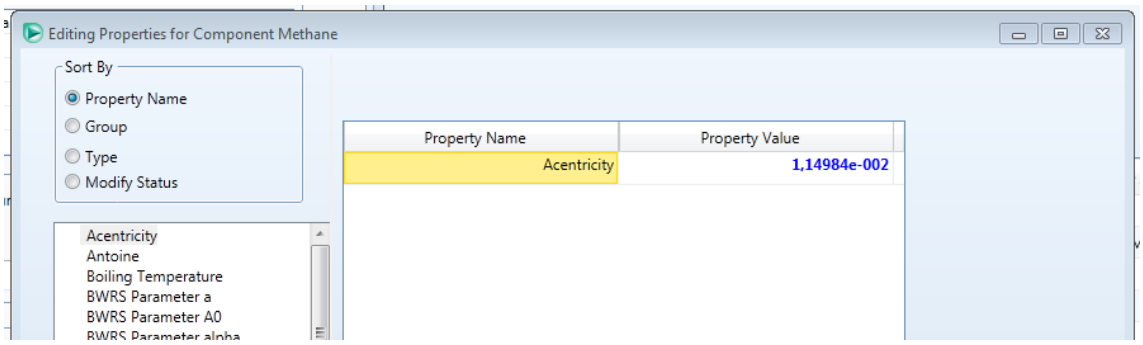


Figura 11 – Tela do HYSYS com a propriedade fator acêntrico de substância pura
Fonte: Aspen HYSYS

No levantamento realizado, foi verificado que o fator acêntrico do HYSYS para o hidrogênio estava mais distante do valor da literatura (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 1996). Especificamente para o hidrogênio,Deiters (2013) recomenda utilizar o fator acêntrico de -0,05 para a equação de estado de Peng-Robinson.

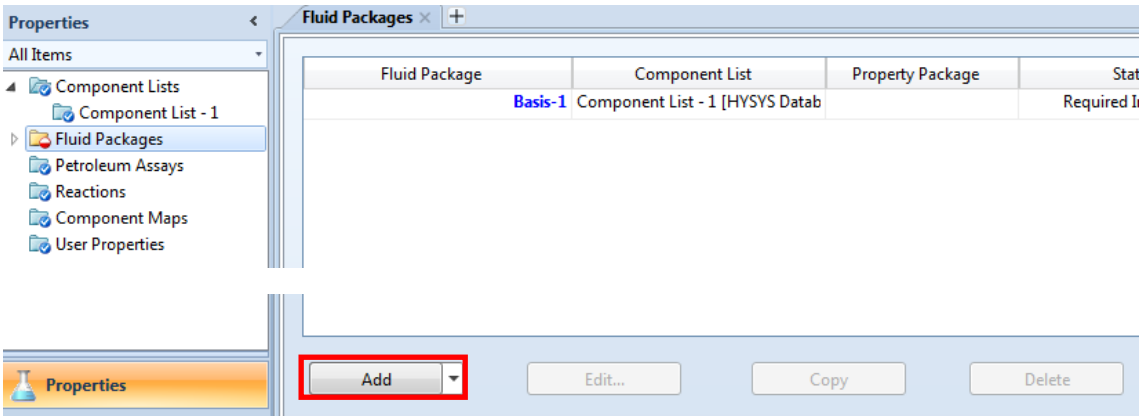
Para os demais componentes,foram mantidos os fatores acêntricos do HYSYS pela proximidade com os valores da literatura.

Tabela 6 – Comparação entre fatores acêntricos levantados em literatura e do banco de dados do simulador
Fonte: Elaboração própria

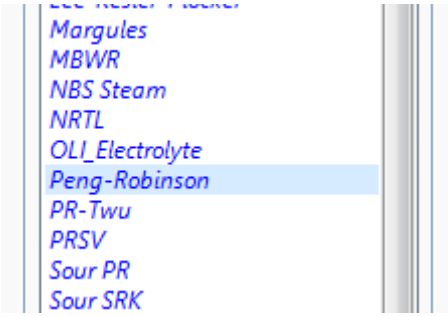
Fator acêntrico	HYSYS	Literatura
Hidrogênio	-0,1201	-0,050
Metano	0,0115	0,012
Acetileno	0,1873	0,187
Etileno	0,0850	0,087
Etano	0,0986	0,100
Propeno	0,1480	0,140
Propano	0,1524	0,152
13-Butadieno	0,1949	0,190
1-Buteno	0,1870	0,191

4.2.2 Seleção do pacote termodinâmico no Aspen HYSYS e definição de parâmetros

Determinados os componentes, o próximo passo é definir o pacote termodinâmico que será utilizado para descrever o equilíbrio líquido-vapor dos hidrocarbonetos,na coluna de destilação.Por tudo o que já foi discutido no Capítulo 3, foi selecionada a equação de estado de Peng-Robinson.



(a)



(b)

Figura 12 (a) e (b) - Telas do HYSYS para seleção do pacote termodinâmico
Fonte: Aspen HYSYS

Uma vez selecionada a lista de componentes e o pacote termodinâmico, eles são correlacionados pelo simulador e descritos como Basis-1 dentro de “Fluid Package”. Qualquer operação unitária simulada pelo Basis-1, utilizará os componentes e o pacote termodinâmico dessa base. Outros pacotes podem ser montados,simultaneamente,criando o Basis-2, 3, etc.

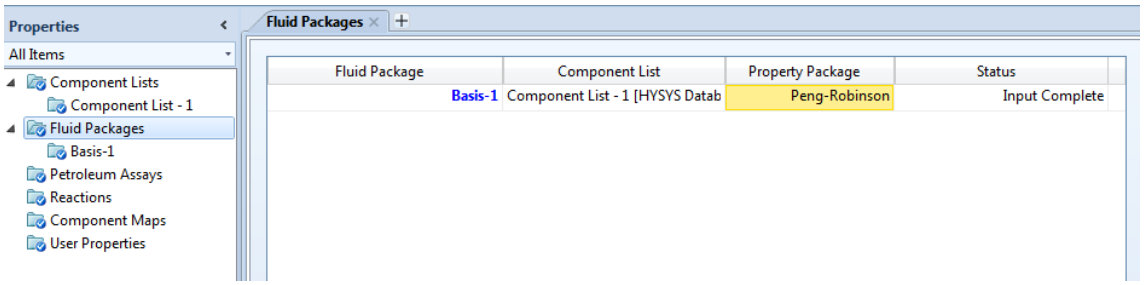


Figura 13 – Tela do HYSYS mostrando qual pacote termodinâmico está associado a lista dos componentes selecionados
Fonte: Aspen HYSYS

Da mesma forma que os fatores acêntricos dos componentes puros foram comparados com os dados da literatura, os parâmetros de interação binária kij de Peng-Robinson, disponíveis no HYSYS para cada par de componentes, também precisam ser validados com os dadosexperimentais.

Essa coleta de dados de parâmetros kij da literatura é uma etapa importante e que demanda tempo.

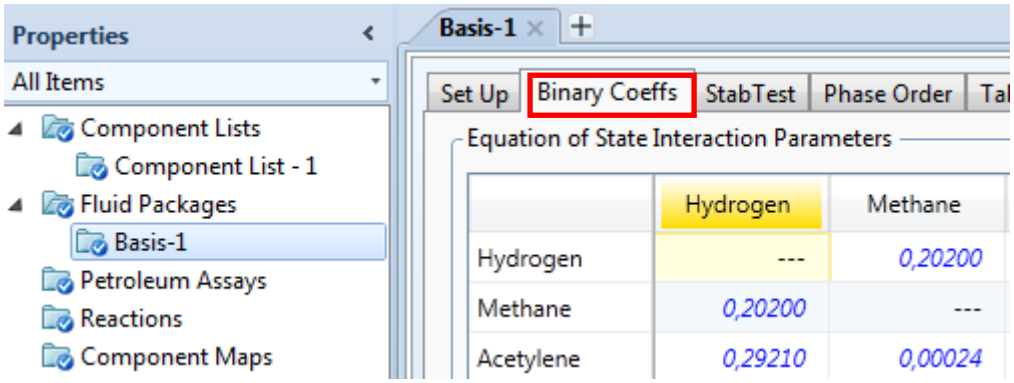


Figura 14 – Tela do HYSYS onde estão os parâmetros binários kij para o modelo selecionado
Fonte: Aspen HYSYS

A Tabela 7 foi extraída do simulador, com todos os parâmetros binários kij de PR configurados dentro do HYSYS.

Tabela 7 - Parâmetros binários kij de Peng-Robinson extraídos do banco de dados do HYSYS
Fonte: Elaboração própria

	Hydrogen	Methane	Acetylene	Ethylene	Ethane	Propene	Propane	13-Butadiene	1-Butene
Hydrogen	-	0,2020	0,2921	0,0074	0,2231	-0,1036	0,2142	0,2921	0,2921
Methane	0,2020	-	0,0002	0,0215	0,0022	0,0330	0,0068	0,0089	0,0108
Acetylene	0,2921	0,0002	-	0,0652	0,0010	0,0652	0,0045	0,0062	0,0078
Ethylene	0,0074	0,0215	0,0652	-	0,0123	0,0016	0,0027	0,0040	0,0053
Ethane	0,2231	0,0022	0,0010	0,0123	-	-0,0019	0,0013	0,0022	0,0032
Propene	-0,1036	0,0330	0,0652	0,0016	-0,0019	-	0,0079	0,0006	-0,0010
Propane	0,2142	0,0068	0,0045	0,0027	0,0013	0,0079	-	0,0001	0,0005
13-Butadiene	0,2921	0,0089	0,0062	0,0040	0,0022	0,0006	0,0001	-	0,0022
1-Butene	0,2921	0,0108	0,0078	0,0053	0,0032	-0,0010	0,0005	0,0022	-

Asprincipais fontes de parâmetros binários experimentais, da literatura, são:

- Dechema Chemistry Data Series- Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection
- Dortmund Data Bankhttp://www.ddbst.com

A Braskem possuiassinatura da coleção Dechema.

Outras referências foram usadas para aquisição de parâmetros binários. Para os pares eteno/1-buteno e eteno/propeno, por exemplo,os kij de PR foram encontrados em Bae,Nagahama e Hirata(1981). Para o par acetileno/etano a referência foi Vrabec, Huang e Hasse (2009).

Concluídas as buscas dos parâmetros binários de PR na literatura,para os componentes envolvidos no processo, os resultados encontram-se na Tabela 8:

Tabela 8 – Parâmetros binários kij de Peng-Robinson extraídos da literatura
Fonte: Elaboração própria

	Hidrogênio	Metano	Acetileno	Eteno	Etano	Propeno	Propano	13-Butadieno	1-Buteno
Hidrogênio	-	0,0156		0,0074	-0,0667	-0,1037	-0,0833		
Metano	0,0156	-		0,0215	-0,0026	0,033	0,014		
Acetileno			-	0,0652	0,156	0,4300			
Eteno	0,0074	0,0215	0,0652	-	0,0089	0,01	0,0000		-0,016
Etano	-0,0667	-0,0026	0,156	0,0089	-	0,0089	0,0011		
Propeno	-0,1037	0,033	0,4300	0,0100	0,0089	-	0,0074		0,0004
Propano	-0,0833	0,014		0,0000	0,0011	0,0074	-		
13-Butadieno								-	
1-Buteno				-0,016		0,0004			-

No caso de um par de componentes, cujo kijque não seja encontrado na literatura, o engenheiro tem uma alternativa. Se dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor estão disponíveis, o parâmetro kij pode ser ajustado com ajuda do próprio simulador. Esse procedimento será descrito no item 4.2.4.

Esse mesmo raciocínio,também pode ser usado para validar se o kij,da base de dados do simulador, está adequado.

4.2.3 Importar pacote termodinâmicoque não está na base de dados do Aspen HYSYS

Uma informaçãoimportante, para quem usa o simulador, refere-se ao recurso que o HYSYS possui,para importar pacotes termodinâmicos que não estão na sua base de dados original.

Para gases leves (CO, N2, etc) com alta temperatura reduzida (>5),também conhecida como condição supercrítica, a função alfa $\left[1 + k\left(1 - Tr^{\frac{1}{2}}\right)\right]^2$ da equação 10 pode fornecer resultados irreais. Por conta disso, Boston-Mathias propuseram uma nova função alfa para temperaturas acima da crítica.

$$\alpha_i = \left[exp\left[c_i\left(1 - T_{ri}^{di}\right)\right]\right]^2 \text{com,}$$

$$di = 1 + \frac{k}{2}$$

$$ci = 1 - \frac{1}{di}$$

Onde k é determinada pela equação 10. Parâmetros adicionais não são necessários, e kij e fatores acêntricos não mudam em relação à equação de PR padrão.A função alfa padrão de PR$\left[1 + k\left(1 - Tr^{\frac{1}{2}}\right)\right]^2$continua sendousada para temperaturas abaixo da crítica (ASPEN PLUS, 1998).

Porém, o HYSYS não possui o modelo de Peng-Robinson, com a modificação de Boston-Mathias, no seu banco de dados. Para incluí-lo é preciso seguir algumas etapas.

1 - Abrir o programa Aspen Properties disponível na pasta da AspenTech para assinantes.

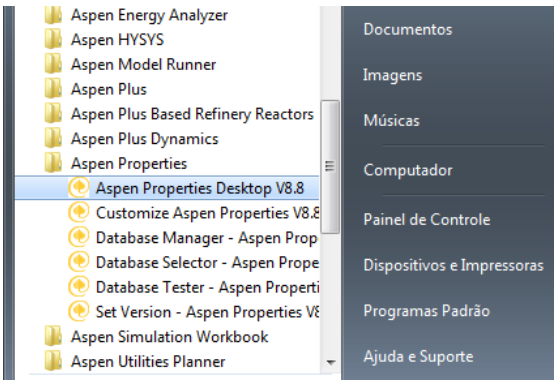
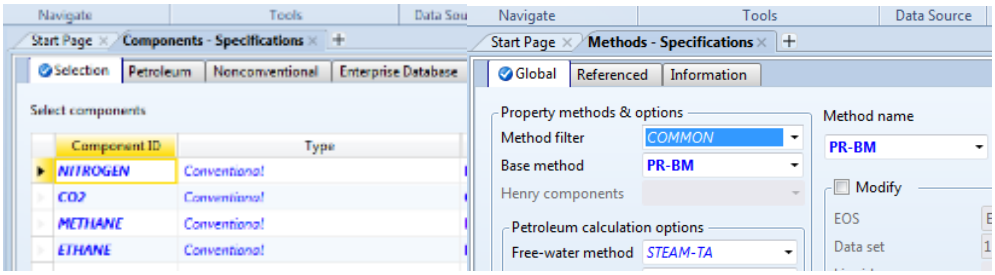


Figura 15 – Tela com a localização da pasta do Aspen Properties disponível para assinantes
Fonte: Aspen Properties

2 - Selecionar os componentes envolvidos e o pacote termodinâmico que se deseja levar para o HYSYS, no caso PR-BM (Peng-Robinson com a modificação de Boston-Mathias).



(a) (b)

Figura 16 (a) e (b) – Telas do Aspen Properties para selecionar os componentes (a) e o pacote termodinâmico desejado (b)
Fonte: Aspen Properties

3 - Em termos de método tudo está feito.Salvar o arquivo com a extensão *.aprbkp (Aspen Properties Backup File).

4 - Já no Aspen HYSYS, na pasta “Fluid Packages”, importar o arquivo *.aprbkp.

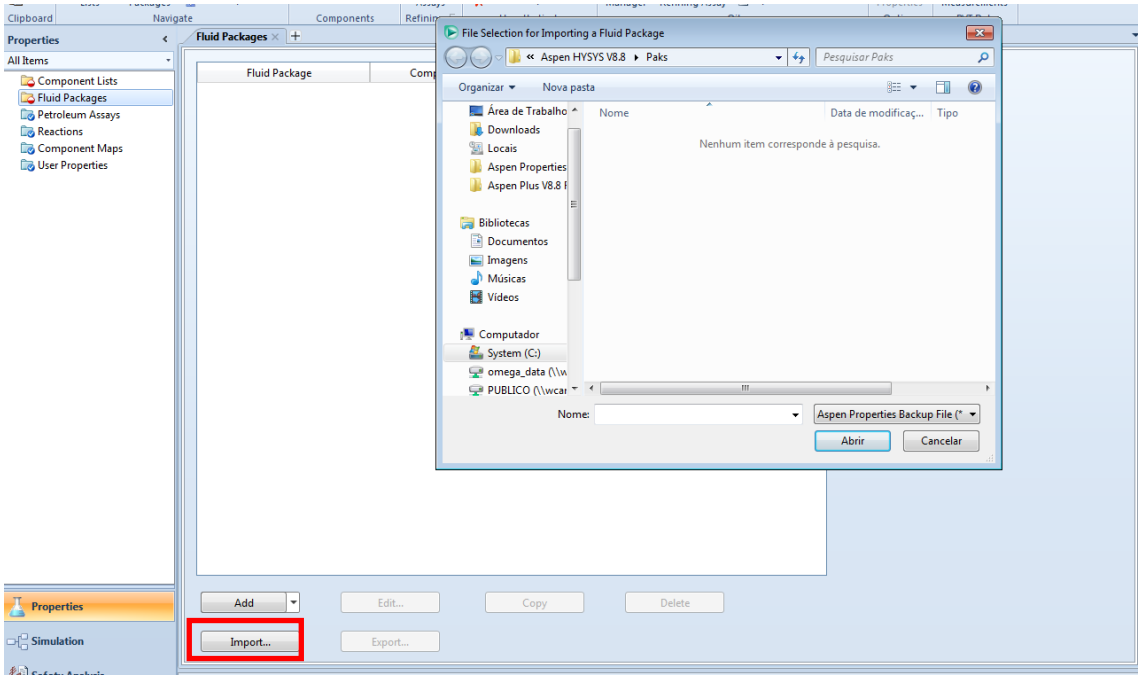


Figura 17 – Tela do HYSYS para importar o arquivo *.aprbkp com as informações do Aspen Properties
Fonte: Aspen HYSYS

Dessa forma o HYSYS coleta todas as informações como componentes, parâmetros binários, propriedades críticas, etc e também utiliza o modelo termodinâmico especificado no arquivo *.aprbkp.

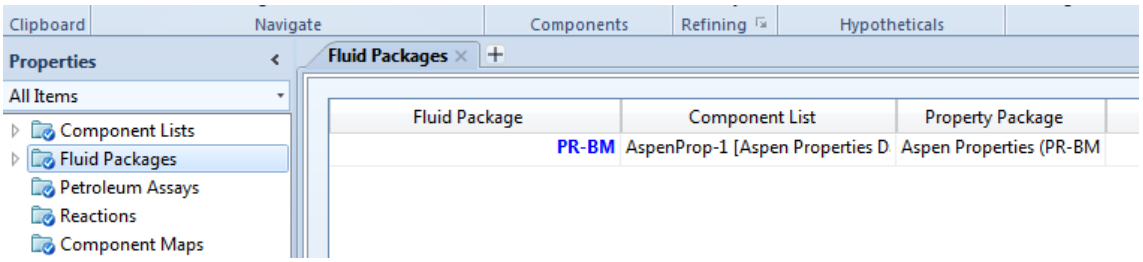


Figura 18 – Tela do HYSYS após importar as informações do Aspen Properties
Fonte: Aspen HYSYS

Na condição original de projeto, a DA-151 processa gás natural removendo o etano dessa corrente.Nitrogênio faz parte da composição do gás natural. Referências como Gangadharan e outros (2012), ratificam que a equação de estado de Peng-Robinson, com a função alfa de Boston-Mathias (PR-BM),é um modelo adequado para representar gases leves na condição de altas temperaturas reduzidas (supercríticas).

O artifício de importar um novo pacote termodinâmico, no caso PR-BM,foi usado para simular a coluna DA-151, na condição de projeto original, para obtenção da eficiência real dos pratos no item 4.2.6. A ideia aqui é ampliar a visão,sobre o uso da ferramenta HYSYS,pelo leitor.

4.2.4 Ajuste de parâmetros binários usando o Aspen HYSYS

Conforme citado em 4.2.2,é possível estimar ou validar um valor de parâmetro binário kij se dados experimentais de equilíbrio, Txy ou Pxy, forem encontrados.

Existem diversas fontes de dados de equilíbrio líquido-vapor disponíveis. Ascoleções a seguir,compilam um grande número de referências de dados ELV para muitas combinações de componentes ou então já disponibilizamdados experimentais de equilíbrio para determinadas condições de P e T.

- Vapor-Liquid Equilibrium – Institute of Chemical Process Fundamentals, Czechoslovak Academy of Science, Prague.
- Vapor-Liquid Equilibrium Data – Physical Sciences Data 37, Department of Applied Chemistry, Tokay University, Japan.

Fazem parte do acervo da Braskem. Também existe a opção de comprar dados de equilíbrio junto ao NIST –“National Institute of Standards and Technology”.

Dentre oscomponentes,presentesno sistema em avaliação e sem o valor de kij daliteratura, foram levantados os dados experimentais de equilíbriolíquido-vapor para o

par propeno/1,3-butadieno na Figura 19 (OSCARSON; LUNDELL; CUNNINGHAM, 1987).

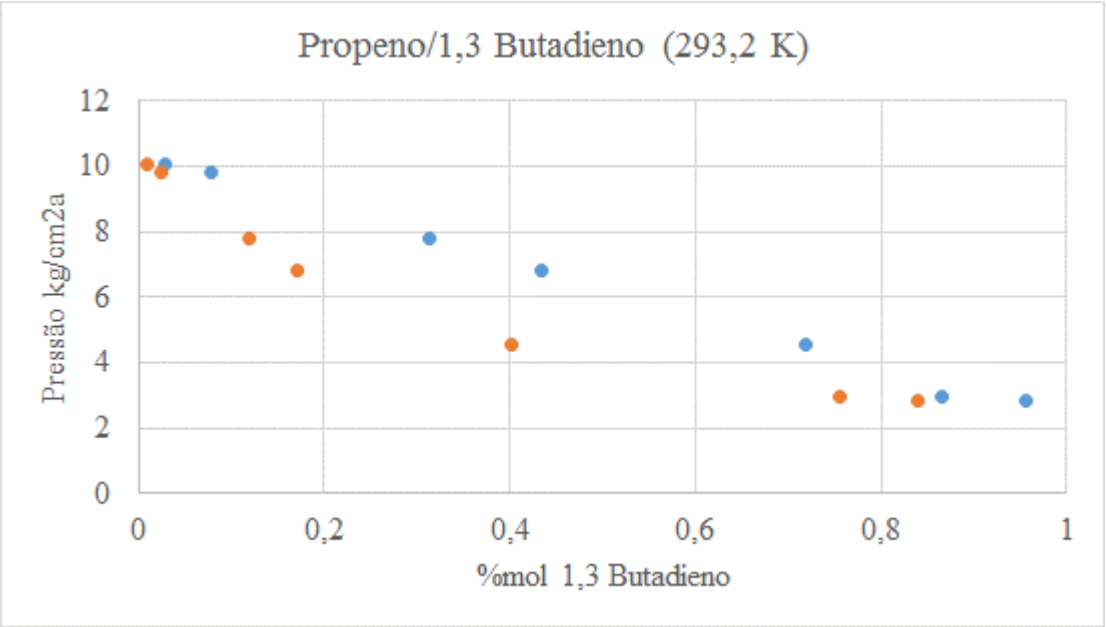
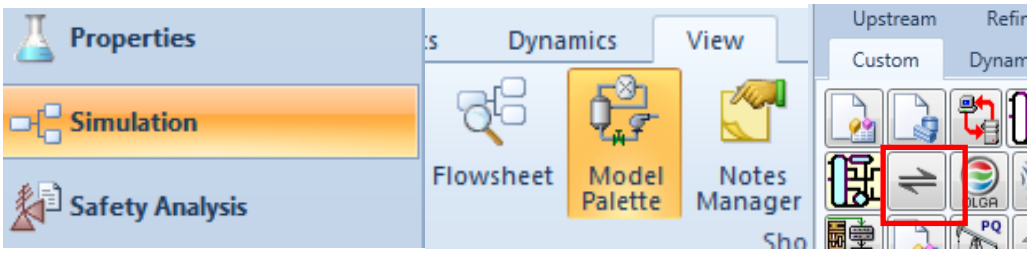


Figura 19 – Gráfico Pxy com dados experimentais (oo) de equilíbrio líquido-vapor para o par propeno/1,3-butadieno a 293,2 K
Fonte: Elaboração própria

A intenção aqui é comparar os dados experimentais de equilíbrio Pxy, do par propeno/1,3-butadieno, com aqueles gerados pelo simulador.Portanto, o mesmo gráfico Pxy foi gerado, via simulador HYSYS, usando o modelo de Peng-Robinson, para a mesma temperatura de 293,2 K.

Existe um módulo que pode ser acessado pelo ambiente de simulação “Simulation” e opção “Model Palette”. Na aba “Custom” buscar “Equlibrium Unit Operation”.



(a) (b) (c)

Figura 20 (a) (b) (c) – Sequência de telas do HYSYS para selecionar o bloco Equlibrium Unit Operation
Fonte: Aspen HYSYS

Nesse módulo do simulador é possível construir os gráficos xy, Txy e Pxy para binários. Uma vez selecionado o tipo de gráfico Pxy, os componentes e a temperatura

(293,2 K = 20,05ºC), o simulador gera as curvas de equilíbrio a partir do modelo escolhido, no caso PR.

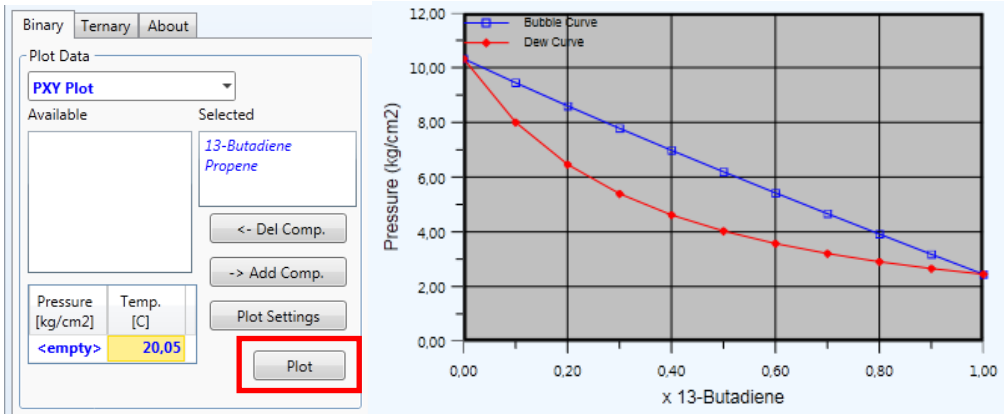


Figura 21 – Tela do HYSYS com gráfico Pxy para o par propeno/1,3-butadieno
Fonte: Aspen HYSYS

Inserindo os dados gerados pelo simulador, no mesmo gráfico dos pontos experimentais, é possível validar que o parâmetro kij, padrão do simulador HYSYS para o binário propeno/1,3-butadieno, é adequado e não precisa ser alterado.

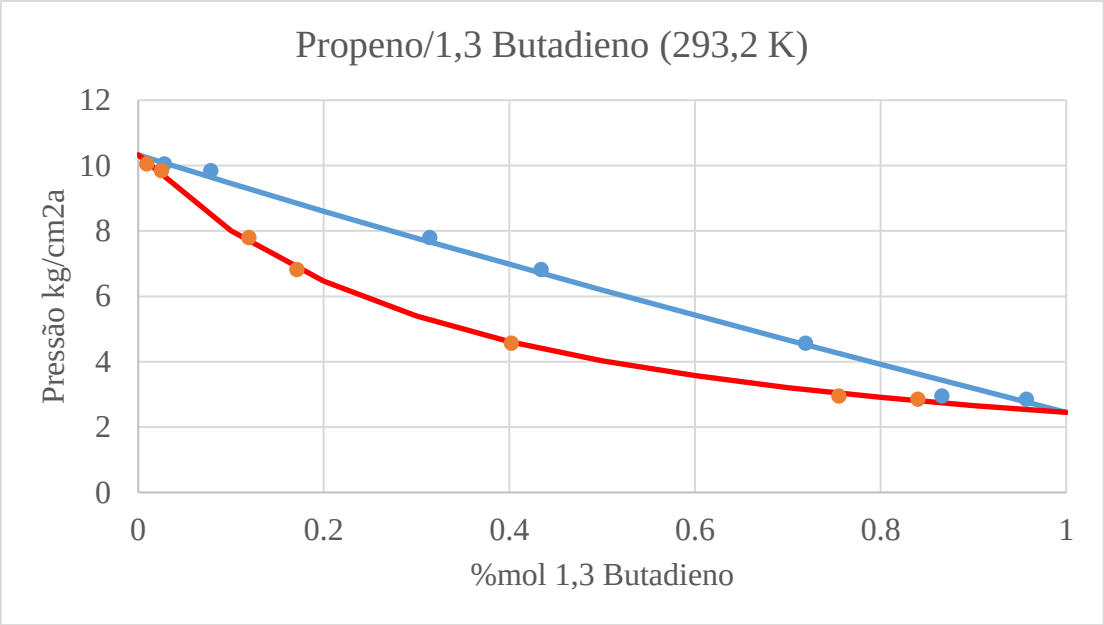


Figura 22 – Gráfico Pxy comparando os dados ELV experimentais (o) com aqueles obtidos, via simulador (-) para o par propeno/1,3-butadieno
Fonte: Elaboração própria

Caso contrário, se a curva gerada pelo HYSYS não se aproximasse dos pontos experimentais, um novo valor de kij deveria ser ajustado no simulador.

Para efeito didático, é possível fazer uma analogia de um gráfico Txy ou Pxy com operações unitárias de uma planta industrial, governadas pelo equilíbrio líquido-vapor, por exemplo, uma coluna de destilação ou um vaso de flash. Supondo que

deseja-se alimentar um vaso de flash com uma mistura propeno/1,3-butadieno sendo que essa alimentação contém 40% mol de 1,3-butadieno. Supondo também que o vaso irá operar com temperatura de 293,2K e pressão de 6,0 kgf/cm^{2}a. Pela curva de equilíbrio Pxy,da Figura 22, a corrente de líquido de fundo do vaso terá cerca de 50% de 1,3-butadieno e a corrente gasosa de topo do vaso terá cerca de 25% de 1,3-butadieno.

No caso de colunas de destilação, o melhor gráfico para análise é o Txy. Isso porque são projetadas para operar com deltaP baixo, ou seja, apressãoao longo de todaa coluna é similar.

Para o mesmo binário propeno/1,3-butadieno, foi gerado um gráfico Txy via simulador, a 18 kgf/cm^{2}a. A pressão escolhida é apenas para efeito didático.

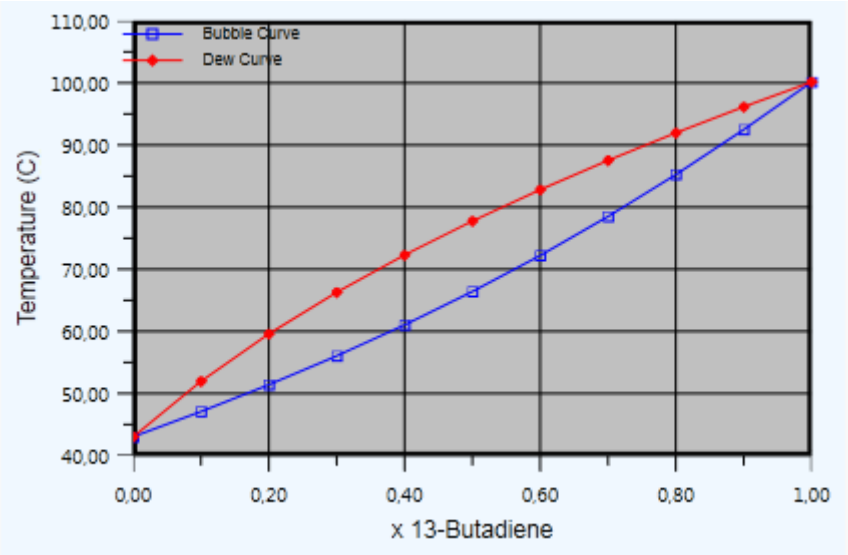


Figura 23 – Tela do HYSYS com Gráfico Txy para o par propeno/1,3 butadieno
Fonte: Aspen HYSYS

A curva de equilíbrio mostra que qualquer que seja a composição da carga da coluna, no eixo x, é possível separar o propeno do 1,3-butadieno via destilação. Desde que a quantidade de estágios seja suficiente, o topo da coluna terá apenas propeno com temperatura próxima de 42ºC. Nessa condição, é possível usar água como fluido de resfriamento no condensador. Já o fundo da coluna, terá apenas 1,3-butadieno com temperatura de 100ºC. Nessa condição, é possível usar vapor no refervedor.

4.2.5 Montagem da coluna e inclusão de especificações no Aspen HYSYS

A etapa de validação de parâmetros é importante para minimizar os erros da modelagem do equilíbrio líquido-vaporpelo simulador.

As tabelas9e 10, resumem a versão final dos parâmetros binários kij e fatores acêntricos. Os valores escritos em azul foram obtidos ou validados da literatura. Os demais, foram mantidos os originais do banco de dados do simulador.

Tabela 9 – Parâmetros binários kij de Peng-Robinson de literatura (azul) e do banco de dados do simulador (preto)
Fonte: Elaboração própria

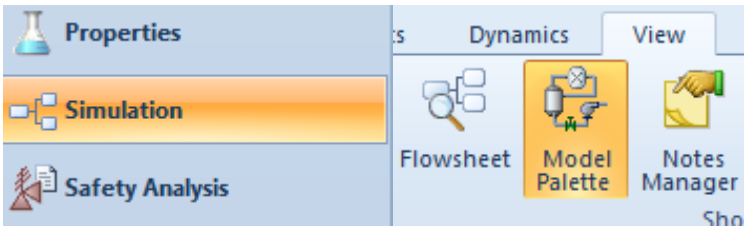
	Hidrogênio	Metano	Acetileno	Eteno	Etano	Propeno	Propano	13-Butadieno	1-Buteno
Hidrogênio	-	0,0156	0,2921	0,0074	-0,0667	-0,1037	-0,0833	0,2921	0,2921
Metano	0,0156	-	0,0002	0,0215	-0,0026	0,033	0,014	0,0089	0,0108
Acetileno	0,2921	0,0002	-	0,0652	0,156	0,43	0,0045	0,0062	0,0078
Eteno	0,0074	0,0215	0,0652	-	0,0089	0,01	0	0,0040	-0,016
Etano	-0,0667	-0,0026	0,156	0,0089	-	0,0089	0,0011	0,0022	0,0032
Propeno	-0,1037	0,033	0,4300	0,01	0,0089	-	0,0074	0,0006	0,0004
Propano	-0,0833	0,014	0,0045	0	0,0011	0,0074	-	0,0001	0,0005
13-Butadieno	0,2921	0,0089	0,0062	0,0040	0,0022	0,0006	0,0001	-	0,0022
1-Buteno	0,2921	0,0108	0,0078	-0,016	0,0032	0,0004	0,0005	0,0022	-

Tabela 10 – Fatores acêntricos da literatura (azul) e do banco de dados do simulador (preto)
Fonte: Elaboração própria

Fator acêntrico	
Hidrogênio	-0,050
Metano	0,0115
Acetileno	0,1873
Etileno	0,0850
Etano	0,0986
Propeno	0,1480
Propano	0,1524
13-Butadieno	0,1949
1-Buteno	0,1870

Todos os dados das Tabelas 9 e 10 foram inseridos no simulador,conformerecomendado nos itens 4.2.1 e 4.2.2.

A próxima etapa é construir a coluna, dentro do “software”. A interface é intuitiva. Para começar, é preciso estar no ambiente de simulação “Simulation” e selecionar a opção View / Model Palette.



(a) (b)

Figura 24 (a) e (b) - Telas do HYSYS para selecionar a lista de blocos Model Palette
Fonte: Aspen HYSYS

Será apresentadauma caixa com diversas operações. Na aba “Columns” a destilação fracionada é a primeira delas, como mostra a Figura 25.

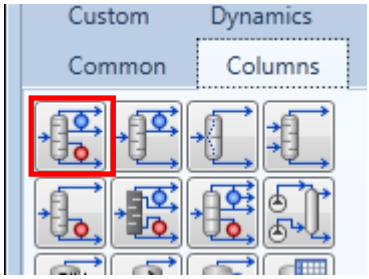


Figura 25 – Telas do HYSYS onde encontra-se o bloco para simulação de uma coluna de destilação
Fonte: Aspen HYSYS

Inicialmente as correntes de processo (alimentações, produto de topo e fundo, retiradas laterais) e energias precisam ser nomeadas. O número de pratos e o prato de alimentação definidos. O tipo de condensador também é definido aqui, conforme a Figura 26.

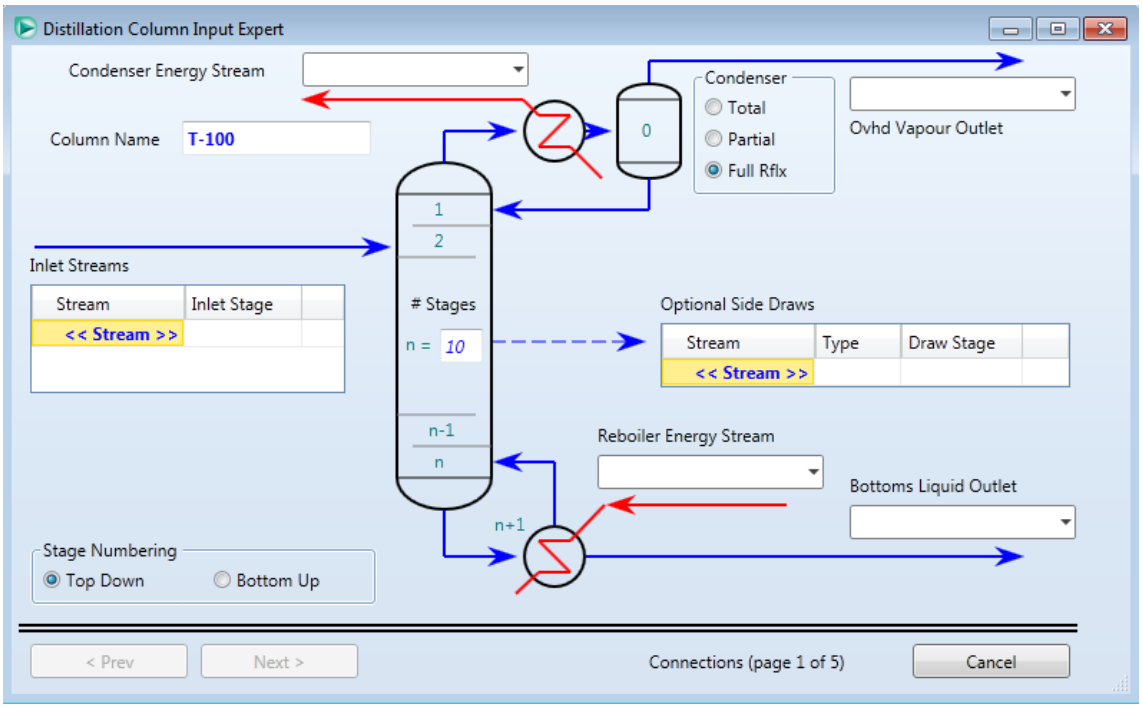


Figura 26 – Tela do HYSYS para montagem de uma coluna de destilação
Fonte: Aspen HYSYS

Quando todas as informações são preenchidas o botão “Next” é habilitado. Novas telas aparecem em sequência pedindo informações como tipo do refervedor (manter o HYSYS reboiler), pressões de topo e fundo da coluna, perdas de carga no condensador e refervedor. A estimativa inicial de temperatura é opcional e não precisa ser inserida, a princípio. A última tela, para uma coluna de destilação simples, solicita a vazão de destilado e razão de refluxo. A vazão do destilado é obtida pelo balanço material, feito anteriormente, e a razão de refluxo pode ser superestimada de início.

A numeração de cada corrente de processo, foi retirada do “Process Flow Diagram” (PFD)em que estãoo vaso FA-1305 e a coluna DA-151. O resultado final,para todas as entradas,encontra-sena Figura 27.

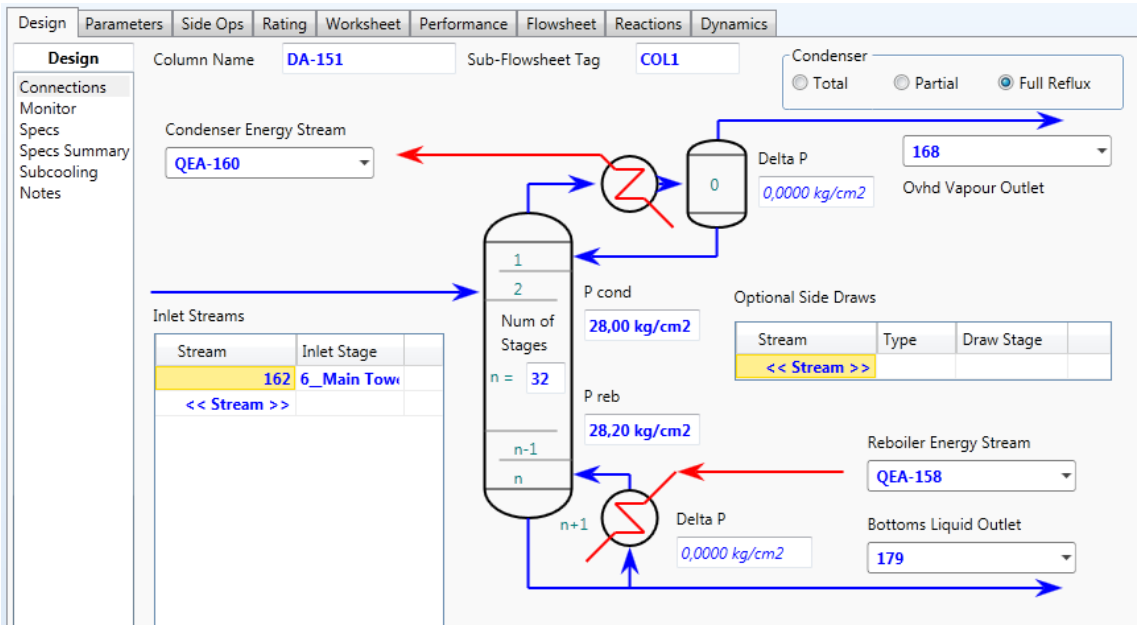
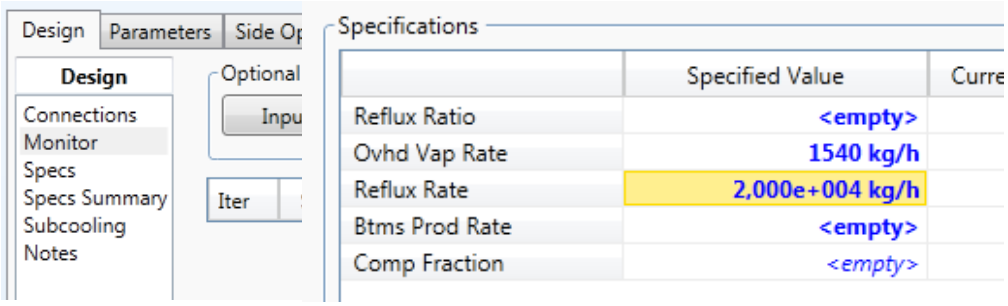


Figura 27 – Tela com definições de correntes e dados de entrada da DA-151 para a nova condição de operação
Fonte: Aspen HYSYS

Para o tipo de condensador da coluna DA-151 não há subresfriamento uma vez que a condensação é parcial e o tambor de refluxo é um vaso de flash. Mas um subresfriamento poderia ser especificado, se o tipo de condensador fosse diferente, através do campo “Subcooling” visto na Figura 27.

Em Design / Monitor encontram-semais algumas especificações,necessárias para descrever a coluna e atender os graus de liberdade (Figura 28). Aqui, como já foi dito,

foram utilizadas a vazão de refluxo e a vazão de destilado, mas poderia ser a fraçãode um determinado componente,no topo e no fundo, por exemplo.



(a) (b)

Figura 28 (a) e (b) - Sequência de telas do HYSYS para incluir especificações
Fonte: Aspen HYSYS

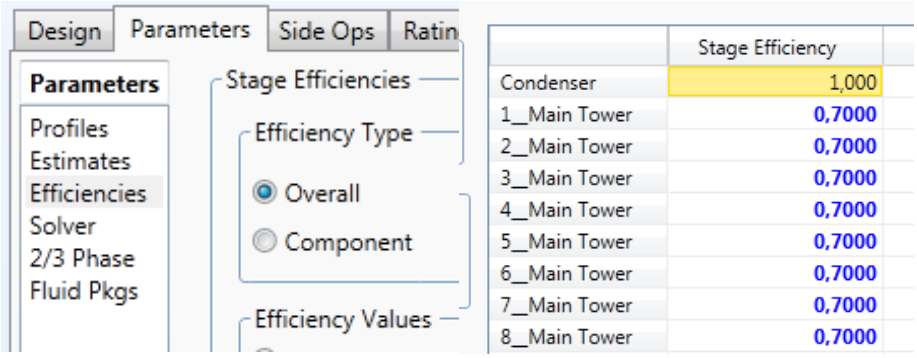
O autor prefere utilizar vazões de correntes, como especificações iniciais, ao invés de fixar as composições. Dessa forma, se o modelo termodinâmico estiver adequado, as composições de topo e fundo serão determinadas pelo próprio simulador e uma análise crítica do engenheiro validará os resultados gerados.

A nível de conhecimento, o HYSYS possui uma característica chamada "Alternate Specification". Significa determinar especificações das quais umas serão ativas enquanto outras serão inativas. O solver primeiro tenta encontrar um valor da especificação ativa, mas se o valor não é solucionado depois de um certo número de iterações a especificação ativa é substituída pela especificação inativa. Essa característica é particularmente útil quando não existem soluções possíveis, em uma região particular, e uma especificação pode ser ignorada para encontrar o resto das especificações e convergir a coluna (SORENSEN, 2006).

	Specified Value	Current Value	Wt. Error	Active	Estimate	Current
Reflux Ratio	<empty>	12,99	<empty>	☐	☑	☐
Ovhd Vap Rate	1540 kg/h	1540	0,0000	☑	☑	☑
Reflux Rate	2,000e+004 kg/h	2,000e+004	0,0000	☑	☑	☑
Btms Prod Rate	<empty>	8460	<empty>	☐	☑	☐
Comp Fraction	<empty>	7,756e-004	<empty>	☐	☑	☐

Figura 29 – Tela do HYSYS para ativar ou desativar uma especificação
Fonte: Aspen HYSYS

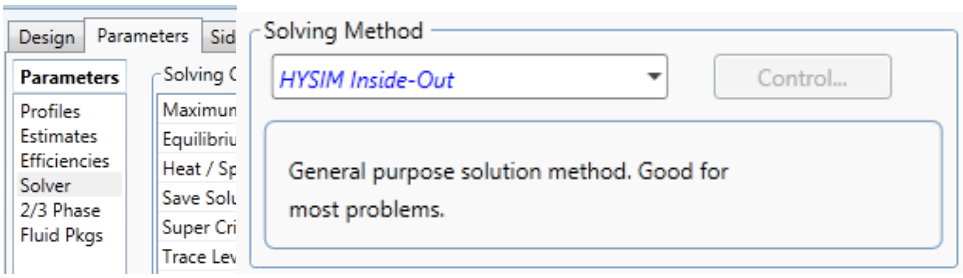
Nesse momento, a eficiência inicial para todos os pratos foi fixada em0,7 conforme citado no item 4.1 e mostrado na Figura 30. Posteriormente,sofrerá alterações.



(a) (b)

Figura 30 (a) e (b) - Sequência de campos onde se insere a eficiência dos estágios no simulador
Fonte: Aspen HYSYS

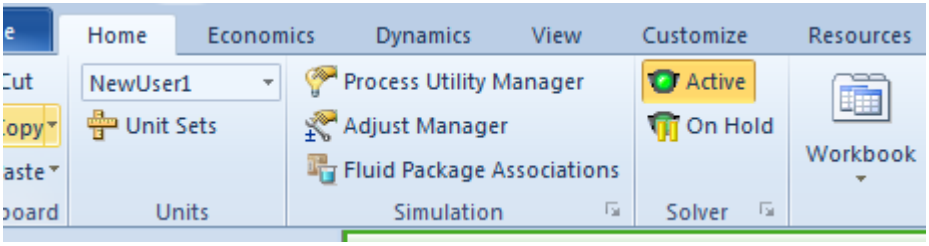
Mantido o método padrão do Aspen HYSYS, HYSIM Inside-Out,citado no item 3.5, para resolução das equações MESH no campo Parameters / Solver.



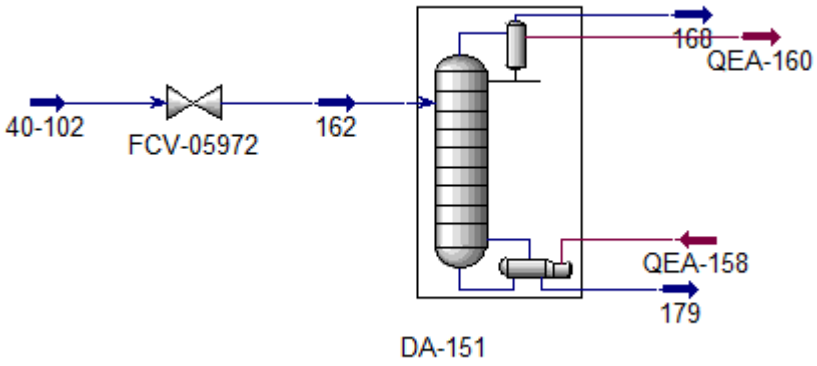
(a) (b)

Figura 31 (a) e (b) – Telas do HYSYS onde encontra-se o algoritmo de cálculo HYSIM Inside-Out
Fonte: Aspen HYSYS

Inseridas todas as informações pertinentes, é possível habilitar o “Solver” do simulador, no botão “Active”, e verificar a convergência.



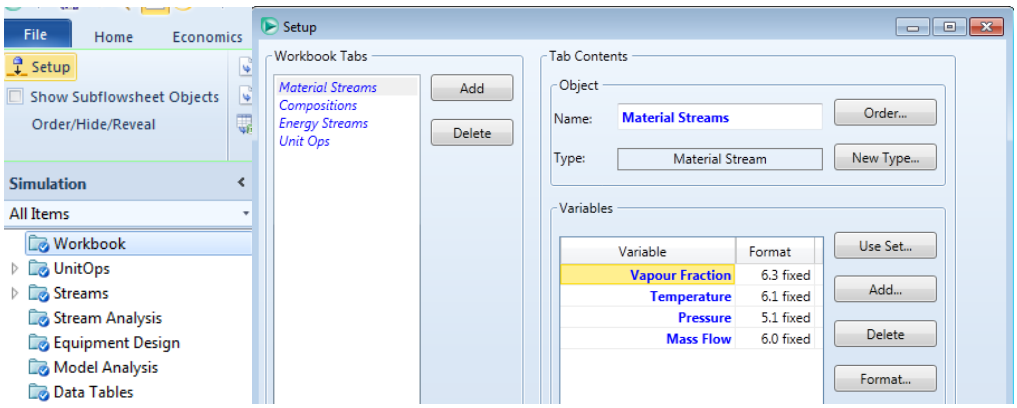
(a)



(b)

Figura 32 – Tela do HYSYS com (a) botão para habilitar o solver e (b) com identificação visual da coluna convergida
Fonte: Aspen HYSYS

Para facilitar a visualização dos resultados, foi realizada uma customização dentro do simulador, através do campo Workbook / Setup, para mostrar apenas o que é considerado pertinente. Dessa forma, é possível realizar uma série de mudanças na quantidade de variáveis e na forma como o simulador apresenta cada uma delas (Figura 33).



(a) (b)

Figura 33 (a) e (b) – Telas do HYSYS para customizar os resultados do Workbook
Fonte: Aspen HYSYS

Aqui, valem alguns comentários sobre essa primeira convergência. Conforme esperado, todo o hidrogênio e praticamente todo o metano deixam a coluna pelo topo. A temperatura da corrente de topo (168) de -101ºC ésimilaraos dados reais,jápraticados na DA-1301 que opera em condições similares, ou seja, corrente rica em metano na pressão de 28 kgf/cm^{2}g e com cerca de 5% molar de H2.

A concentração de eteno,calculada para o topo,ficaria em 200ppm mol, ainda distante do limite de 4000ppm mol, citado no item 4.1. Posteriormente, será feita a correção das eficiências dos pratos e,também, outros ajustes finos para aproximar essa concentração do limite.

A corrente de fundo (179) contém basicamente C_2^+, ou seja, componentes C_2 (eteno, etano, acetileno) e outros mais pesados. Praticamente nenhum metano deixa a coluna por esse ponto.

Material Streams | Compositions | Energy Streams | Unit Ops

Name	162	168	179
Vapour Fraction	0,017	1,000	0,000
Temperature [C]	-59,8	-101,1	-9,3
Pressure [kg/cm2]	28,5	28,0	28,2
Mass Flow [kg/h]	10000	1540	8460

Figura 34 – Tela do HYSYS com resultados de simulação para a DA-151 na nova condição de operação
Fonte: Aspen HYSYS

Material Streams | Compositions | Energy Streams | Unit Ops

Name	162	168	179
Master Comp Mole Frac (Hydrogen)	0,0129	0,0494	0,0000
Master Comp Mole Frac (Methane)	0,2474	0,9503	0,0001
Master Comp Mole Frac (Acetylene)	0,0070	0,0000	0,0094
Master Comp Mole Frac (Ethylene)	0,5549	0,0002	0,7501
Master Comp Mole Frac (Ethane)	0,1122	0,0000	0,1516
Master Comp Mole Frac (Propene)	0,0586	0,0000	0,0792
Master Comp Mole Frac (Propane)	0,0024	0,0000	0,0032
Master Comp Mole Frac (13-Butadiene)	0,0024	0,0000	0,0032
Master Comp Mole Frac (1-Butene)	0,0023	0,0000	0,0031

Figura 35 – Tela do HYSYS com composições calculadas para a DA-151 operando na nova condição
Fonte: Aspen HYSYS

4.2.6Determinação da eficiência real dos pratos da DA-151

A eficiência real de cada estágio da coluna DA-151 será determinada, usando o método proposto por Schon (2011), descrito no item 3.6. Por isso, foi feito o levantamento de um período recente, no caso o primeiro trimestre de 2016, em que houve a operação contínua da coluna DA-151 na sua condição original de projeto.

Posteriormente, foram coletados os dados de processo,com a instrumentação disponível, para aplicação do método. Essas informações estão resumidas na Tabela 11:

Tabela 11 – Condições de operação da coluna DA-151 no seu projeto original
Fonte: Elaboração própria

Estado físico da carga #6	Liq/Gás	Gás	TAG de medição
Vazão de carga	kg/h	24000	FC-02003
Temperatura da carga	ºC	-60	TI-02065
Pressão de operação	kgf/cm^2g	24,2	PC-02005
ΔP da coluna	kgf/cm^2	0,2	PDI-02006
Vazão de produto de topo	kg/h	22000	FI-02001
Temperatura de topo	ºC	-90	TI-02084
Vazão do refluxo	kg/h	8000	FC-02007
Vazão pelotrocador lateral	kg/h	2500	FC-02006
Temperatura do prato #7	ºC	-40	TI-02066
Temperatura do prato #28	ºC	4	TC-02003
Temperatura de fundo	ºC	15	TI-02093
Vazão de produto de fundo	kg/h	2000	FI-02002

Importante pontuar que, na condição de operação original, a DA-151 opera com o trocador lateral EA-157para economizar energia. Ele foi consideradoaqui, parauma determinação mais precisa dos parâmetros “a” e “b”.

O balanço material global real,foi elaborado a partir das análises de rotina de topo e fundoe das medições de vazãodos produtos de topo e fundo, todos resgatados de 2016.O balanço da DA-151 encontra-se na Tabela 12.

Tabela 12 – Balanço material da coluna DA-151 na sua condição original
Fonte: Elaboração própria

		Topo (168)				**Fundo (179)**				**Carga (162)**
Componentes	**PM**	**PM**	**% mol**	**kmol/h**	**kg/h**	**PM**	**% mol**	**kmol/h**	**kg/h**	**kg/h**
Nitrogênio	28		4,8	62	1725					1725
Dióxido de Carbono	44		0,5	6	280		0,1	0	2	282
Metano	16		90,8	1161	18568		0,9	1	8	18577
Etano	30		3,7	48	1426		70,3	40	1199	2626
Propano	44						19,0	11	477	477
n-Butano	58						9,5	5	314	314
Total		17			22000	35			2000	24000

Foram levantados os parâmetros de interação bináriakij de PR e os fatores acêntricos dos componentes,nasliteraturas já citadas, para validar os dados encontrados no simulador. Encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros binários kij de Peng-Robinson e fatores acêntricos de literatura
Fonte: Elaboração própria

	Nitrogênio	CO2	Metano	Etano	Propano	n-Butano	Fator acêntrico
Nitrogênio	-	-0,017	0,0311	0,0515	0,0852	0,0800	0,038
CO2	-0,017	-	0,0919	0,1322	0,1241	0,1333	0,224
Metano	0,0311	0,0919	-	-0,0026	0,0140	0,0133	0,012
Etano	0,0515	0,1322	-0,0026	-	0,0011	0,0096	0,100
Propano	0,0852	0,1241	0,0140	0,0011	-	0,0033	0,152
n-Butano	0,0800	0,1333	0,0133	0,0096	0,0033	-	0,200

Uma vez coletadas as informações de processo, referentes a operação da coluna na sua condição original, e coletados os parâmetros termodinâmicos da literatura,foram repetidos os mesmos passos descritosnos itens anteriores e montada a simulação.

Um novo arquivo foi criado para avaliar a DA-151, na condição original, e permitir determinar a eficiência real dos pratos. Segue, a partir da Figura 36 até o final desse item. Lembrando que aqui existe a particularidade do uso do modelo de PR-BM, importado do Aspen Properties para o Aspen HYSYS, conforme orientado no item 4.2.3.

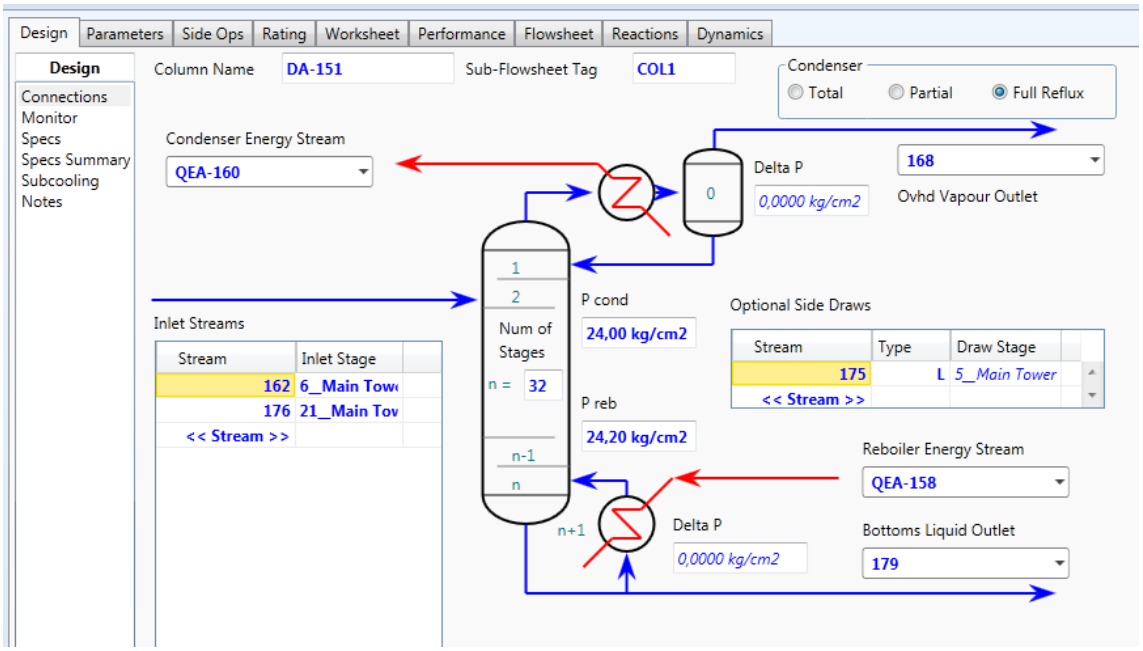


Figura 36 – Tela do HYSYS para construção da DA-151 nas condições originais de operação
Fonte: Aspen HYSYS

Para facilitar o entendimento do arranjo físico, o autor optou por montar o economizador lateral externamente,com auxílio de um de reciclo RCY-1.Porém, o simulador possui recurso para configurar um trocador lateral dentro do próprio bloco da coluna.

Fisicamente, otrocador lateral recebe uma corrente delíquido, retirado do prato #5e retorna para o prato #21.

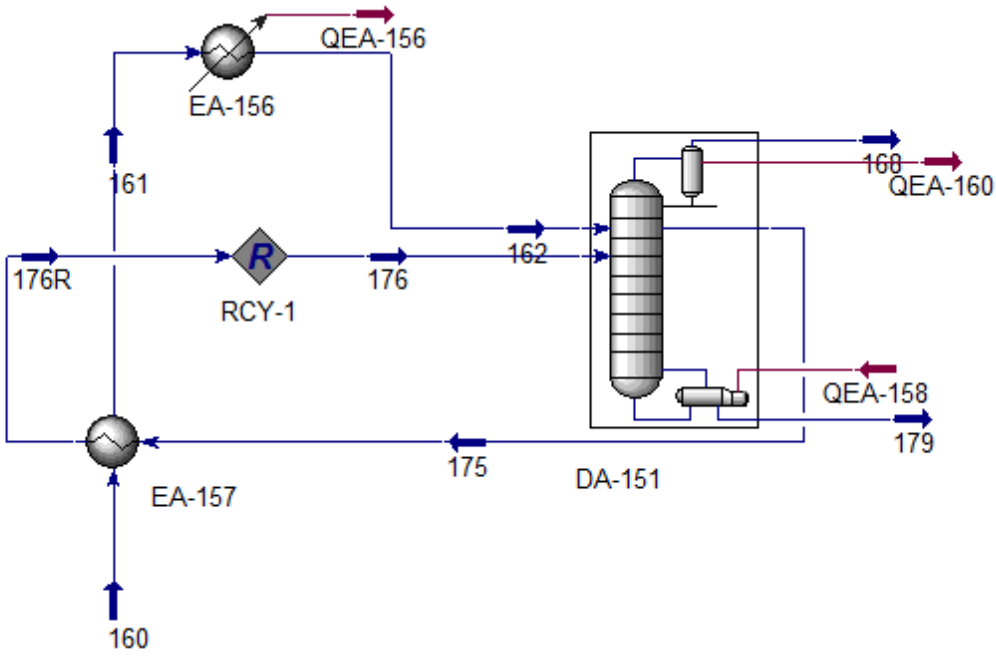
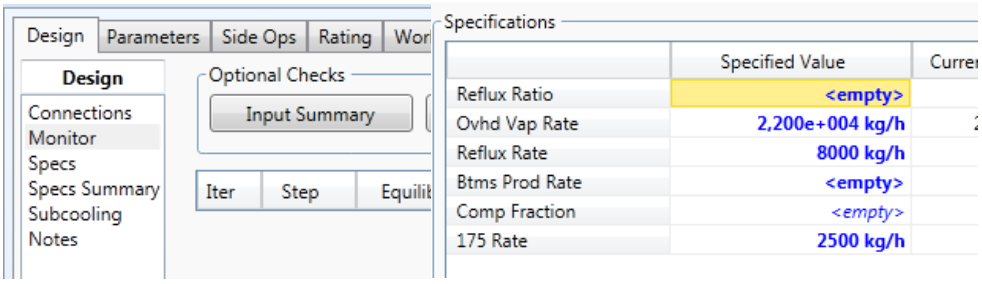


Figura 37 – Tela do HYSYS com fluxograma da coluna DA-151 na condição original
Fonte: Aspen HYSYS

Verificado que os parâmetros binários e fatores acêntricos, importados pelo simulador,já estavam de acordo com a literatura. Os dados de entrada, usados como especificações para atender os graus de liberdadeforam a vazão de destilado, vazão de refluxo e vazão pelo trocador lateral, inseridos no campo Design / Monitor conforme Figura 38.Mantida a eficiência de prato de 0,7.



(a) (b)

Figura 38 (a) e (b) - Telas do HYSYS para inclusão das especificações da DA-151 operando na condição original
Fonte: Aspen HYSYS

Convergida a simulação foi iniciado o algoritmo proposto por Schon (2011), no item 3.6,para o cálculo de eficiência de pratos. Nesse momento, foram mantidos os

parâmetros originais A (-0,244) e B (1,6917) da correlação de O'Connell como estimativa inicial, ou seja, considerado "a" = 0 e "b" = 0.

O simulador calcularigorosamente os valores de viscosidade de líquido e as constantes de equilíbrio Ki de cada componente, em cada estágio. É preciso determinar os componentes chave leve e pesado para seguir com a metodologia. Seguindo o conceito do item 3.6,o chave leve é o metano e o chave pesado é o etano.

A viscosidade da fase líquida em cada estágio é obtida em Performance / Plots / Transport Properties / View Table conforme Figuras 39 e 40.

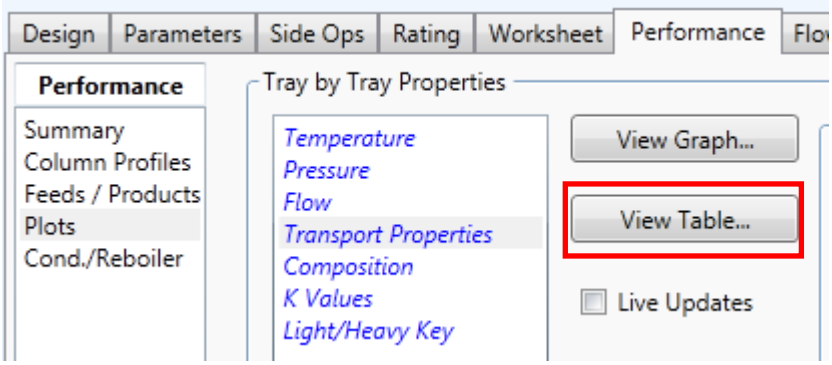


Figura 39 – Tela do HYSYS para encontrar as propriedades de fluidos
Fonte: Aspen HYSYS

	Surface Ten [dyne/cm]	Mole Weight (Lt Liq)	Density (Lt Liq) [kg/m3]	Viscosity (Lt Liq) [cP]	T
Condenser	6,534	21,63	454,2	7,260e-002	
1_Main Tower	7,602	24,04	473,4	7,941e-002	
2_Main Tower	8,047	25,14	481,1	8,267e-002	
3_Main Tower	8,130	25,53	482,6	8,349e-002	
4_Main Tower	8,130	25,76	482,8	8,369e-002	
5_Main Tower	8,050	26,16	481,8	8,339e-002	

Figura 40 – Tela do HYSYS com propriedades físico-químicas de fluidos prato a prato
Fonte: Aspen HYSYS

Já em Performance / Plots / K values / View Table é possível gerar uma tabela com os valores de Ki, em cada estágio, para qualquer componente selecionado. Na Figura 41, estão apenas os componentes chaves.

Profile Table: K Values Profile

	METHANE	ETHANE
Condenser	1,473	0,1031
1_Main Tower	2,008	0,1710
2_Main Tower	2,275	0,2080
3_Main Tower	2,385	0,2247
4_Main Tower	2,452	0,2356
5_Main Tower	2,573	0,2570
6_Main Tower	2,626	0,3620
7_Main Tower	3,485	0,5123

Figura 41 – Tela do HYSYS com constantes de equilíbrio para os componentes chave em cada prato
Fonte: Aspen HYSYS

A Tabela 14 foi montada para realizar o cálculo das eficiências reais, em cada prato, utilizando a sequência descrita no item 3.6. Destaque para a simplicidade do método.

O algoritmo proposto por Schon foi aplicado e o resultado final apontou para valores de eficiências de pratos variando entre 50% a 70%, ou seja, em linha com o esperado para colunas de destilação (KISTER, 1992). Na Figura 42, o simulador já encontra-se com os valores das eficiências reais.

Tabela 14 – Planilha Excel montada para calcular as eficiências reais dos pratos da DA-151 seguindo o algoritmo proposto por Schon
Fonte: Schon, 2011

							A	-0,244	Parâmetros de correlação de O'Connell ajustados linearizados			
							B	1,6917				
Coluna Estágio Do Topo	HYSYS Estágio Do Topo		T Real C	Eficiência Assumida	HYSYS T C	Visc Líquido cP	K = Y/X Light Key	K = Y/X Heavy Key	O-Connell Parâmetro (Vol Rel * Visc)	Eficiência Calculada Efi = (10 ^ [A*log[Param] + B]) / 100		Eficiência Calculada - Assumida
	1	Condensador	-90	1	-88,3	0,0726	1,47	0,10		1		
1	2			0,500	-73,4	0,0794	2,01	0,17	0,933	0,5001		0,0000
2	3			0,504	-67,0	0,0827	2,28	0,21	0,904	0,5039		0,0000
3	4			0,506	-64,5	0,0835	2,38	0,22	0,886	0,5064		0,0000
4	5			0,509	-62,8	0,0837	2,45	0,24	0,871	0,5086		0,0000
5	6			0,514	-59,8	0,0834	2,57	0,26	0,835	0,5139		0,0002
6	7	Alimentação		0,609	-49,6	0,0585	2,62	0,36	0,424	0,6062		-0,0025
7	8		-40	0,569	-35,1	0,0806	3,48	0,51	0,549	0,5693		0,0000
8	9			0,605	-18,9	0,0775	4,02	0,73	0,428	0,6048		-0,0004
9	10			0,629	-10,8	0,0734	4,21	0,85	0,365	0,6289		-0,0002
10	11			0,640	-7,5	0,0713	4,27	0,90	0,340	0,6399		0,0000
11	12			0,644	-6,3	0,0705	4,29	0,91	0,330	0,6442		0,0000
12	13			0,646	-5,9	0,0701	4,29	0,92	0,327	0,6459		0,0001
13	14			0,646	-5,7	0,0700	4,29	0,92	0,326	0,6465		0,0001
14	15			0,647	-5,7	0,0699	4,29	0,92	0,325	0,6468		0,0001
15	16			0,647	-5,6	0,0699	4,29	0,92	0,325	0,6470		0,0001
16	17			0,647	-5,7	0,0699	4,29	0,92	0,325	0,6471		0,0001
17	18			0,647	-5,7	0,0698	4,28	0,92	0,324	0,6472		0,0001
18	19			0,647	-5,7	0,0698	4,28	0,92	0,324	0,6473		0,0001
19	20			0,647	-5,9	0,0697	4,27	0,92	0,324	0,6474		0,0001
20	21			0,647	-6,2	0,0696	4,26	0,91	0,324	0,6472		0,0001
21	22			0,656	-7,2	0,0667	4,13	0,90	0,307	0,6561		0,0000
22	23			0,668	-2,5	0,0660	4,19	0,97	0,284	0,6683		0,0000
23	24			0,679	0,7	0,0645	4,21	1,02	0,267	0,6788		0,0000
24	25			0,685	2,3	0,0636	4,22	1,04	0,257	0,6848		0,0000
25	26			0,688	3,1	0,0630	4,23	1,06	0,253	0,6879		0,0000
26	27			0,689	3,5	0,0628	4,23	1,06	0,250	0,6894		0,0000
27	28			0,690	3,7	0,0627	4,23	1,06	0,249	0,6901		0,0000
28	29		4	0,690	3,9	0,0627	4,24	1,07	0,249	0,6904		0,0000
29	30			0,691	4,2	0,0627	4,25	1,07	0,249	0,6906		0,0000
30	31			0,690	4,7	0,0631	4,26	1,08	0,249	0,6901		0,0000
31	32			0,691	5,8	0,0633	4,30	1,10	0,249	0,6906		0,0000
32	33			0,692	8,2	0,0638	4,38	1,13	0,247	0,6918		0,0000
	34	Reboiler	15	1	15,1	0,0711	4,84	1,25		1		

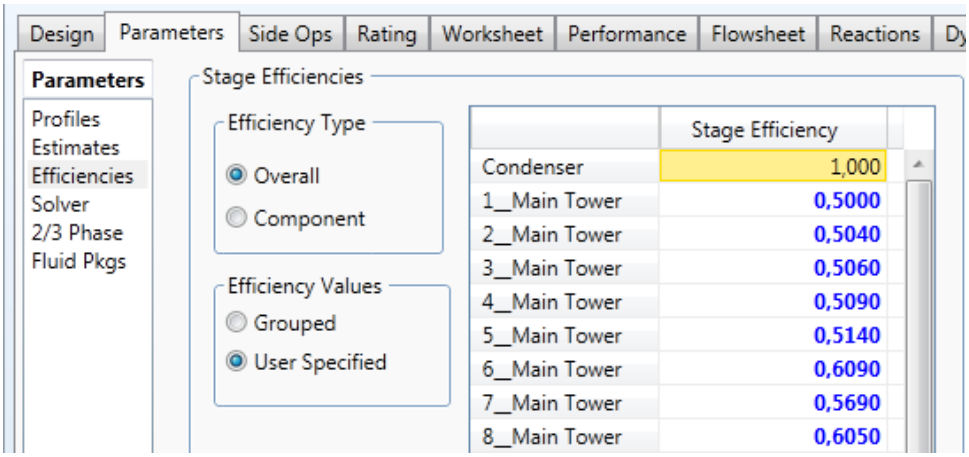


Figura 42 – Tela do HYSYS com as eficiências reais dos pratos calculadas pelo método de Schon
Fonte: Aspen HYSYS

O gráfico da Figura 43,mostra que o perfil de temperatura, obtido pelo simulador em Parameters / Profiles,ficou compatível com o perfil de temperatura real da coluna.

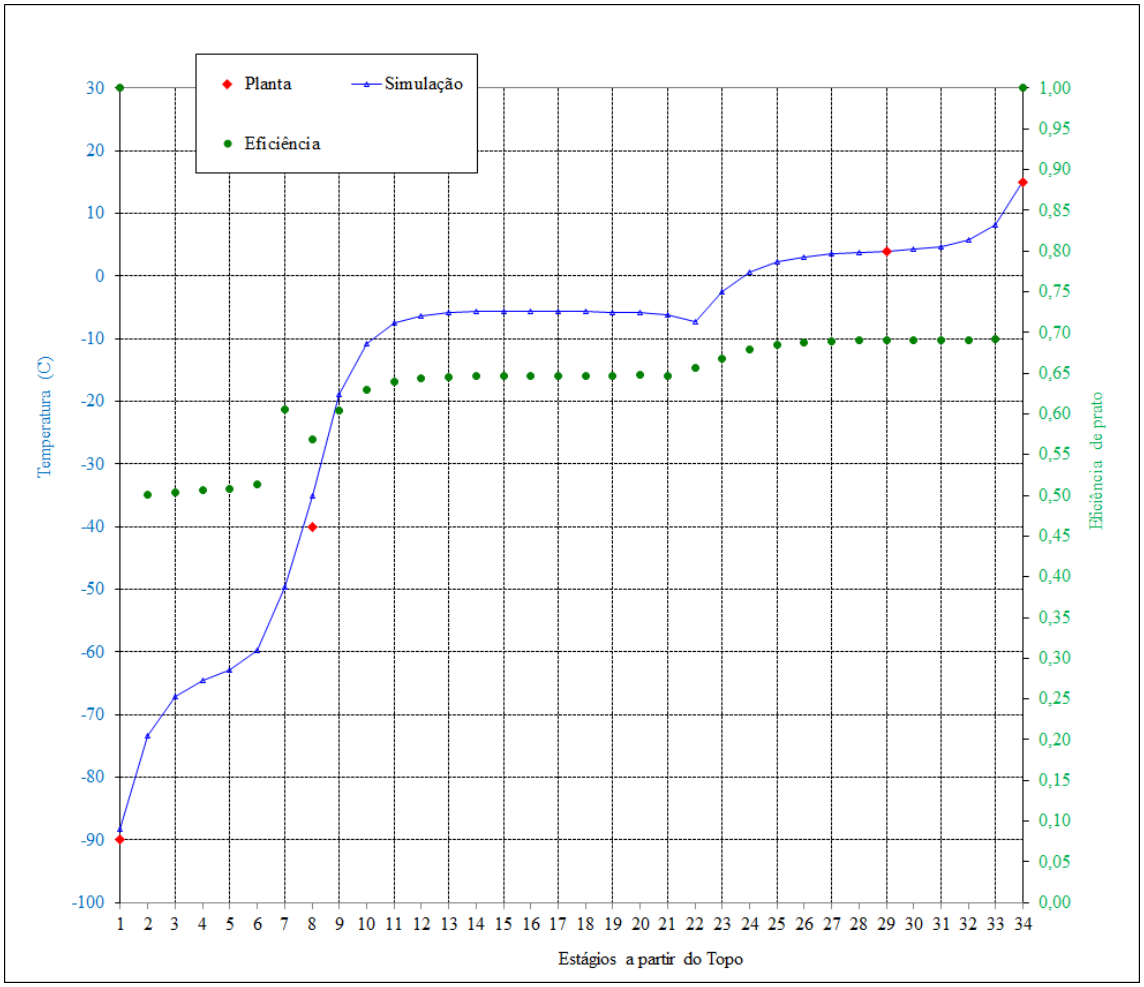


Figura 43 – Gráfico com o perfil de temperatura da DA-151 calculado pelo simulador (-), temperaturas reais da DA-151 (o) e eficiências de pratos (o)
Fonte: Elaboração própria

É possível observar mudanças no comportamento das eficiências, nos pratos #6 e #21, por se tratarem do prato de alimentação e do retorno do trocador lateral, respectivamente.

Além do perfil de temperatura,as composições de topo e fundo, calculadas pelo HYSYS, ficaram em linha com dos dados reais de planta, conforme ilustrado nas Figuras 44 e 45 e Tabela 15.

Material Streams | Compositions | Energy Streams | Unit Ops

Name	162	168	179
Vapour Fraction	0,99	1,00	0,00
Temperature [C]	-60,0	-88,3	15,1
Pressure [kg/cm2]	24,5	24,0	24,2
Mass Flow [kg/h]	24001	22000	2000

Figura 44 – Tela do HYSYS com dados de processo gerados pelo simulador para a DA-151 operando na condição original e com as eficiências reais de pratos
Fonte: Aspen HYSYS

Material Streams | Compositions | Energy Streams | Unit Ops

Name	162	168	179
Master Comp Mass Flow (NITROGEN) [kg/h]	1725	1725	0
Master Comp Mass Flow (CO2) [kg/h]	282	282	0
Master Comp Mass Flow (METHANE) [kg/h]	18577	18577	0
Master Comp Mass Flow (ETHANE) [kg/h]	2626	1415	1210
Master Comp Mass Flow (PROPANE) [kg/h]	477	1	476
Master Comp Mass Flow (N-BUTANE) [kg/h]	314	0	314

Figura 45 – Tela do HYSYS com composições calculadas pelo HYSYS para a DA-151 operando na condição original e com as eficiências reais de pratos
Fonte: Aspen HYSYS

Tabela 15 – Comparação entre composição real de planta e aquela calculada pelo HYSYS para a DA-151 operando na condição original de projeto
Fonte: Elaboração própria

	Topo		**erro**	**Fundo**		**erro**
Componentes	**Planta**	**HYSYS**	**%**	**Planta**	**HYSYS**	**%**
Nitrogênio	1725	1725	0,0	0	0	0,0
Dióxido de Carbono	280	282	0,7	2	0	0,0
Metano	18568	18577	0,0	8	0	0,0
Etano	1426	1415	0,8	1199	1210	0,9
Propano	0	1	0,0	477	476	0,2
n-Butano	0	0	0,0	314	314	0,0
Total (kg/h)	22000			2000		

As diferençasentre os valores, real e calculado, para propano no topo e CO_2 e metano no fundo são desprezíveis em relação ao global.

Pelo que foi visto ao longo do item 4.2.6, as eficiências dos pratos calculadas pelo método de Schon (2011), considerando “a” = 0 e “b” = 0 e inseridas no simulador, representaram bem o comportamento real da DA-151, na sua condição original de operação. Por isso, de acordo com Schon (2011) no item 3.6, esses valores de “a” = 0e “b” = 0 estão adequados para os pratos da DA-151 e poderão ser repetidos no cálculo da eficiência de pratos, na condição de operação futura, descrita no item 4.2.7.

4.2.7 Aplicação da eficiência real,ajustese análises finais

De acordo com o que foi visto até agora, a equação de O’Connell linearizada por Schon, com os parâmetros “a” = 0 e “b” = 0,é adequado para determinar as eficiências reais dos pratos da DA-151.

Esses valores de “a” e “b”, validados em 4.2.6, foram repetidos aqui, para calcular as eficiências dos pratos da DA-151, na condição futura,pelo mesmo algoritmodescritoem 3.6.Mas agora os componentes chave leve e pesado, serão o metano e eteno, respectivamente. As eficiências reais dos pratos serão calculadaspela simulação montada,inicialmente, no item 4.2.5.

Após convergência, o Workbook customizado, com os resultados das condições de processo das correntes, composições de interesse e energias do refervedor e condensador estão nas Figuras 46, 47 e 48.

Material Streams | Compositions | Energy Streams | Unit Ops

Name	162	168	179
Vapour Fraction	0,017	1,000	0,000
Temperature [C]	-59,8	-101,0	-9,3
Pressure [kg/cm2]	28,5	28,0	28,2
Mass Flow [kg/h]	10000	1540	8460

Figura 46 – Tela do HYSYS com dados de processo calculados para a DA-151 operando na nova condição de operação e com as eficiências reais dos pratos
Fonte: Aspen HYSYS

Material Streams | Compositions | Energy Streams | Unit Ops

Name	162	168	179
Master Comp Mole Frac (Ethylene)	0,5549	0,0008	0,7498
Master Comp Mole Frac (Methane)	0,2474	0,9497	0,0005

Figura 47 – Tela do HYSYS com composições calculadas para os produtos no topo e fundo quando a DA-151 operar na nova condição
Fonte: Aspen HYSYS

Flowsheet Case (Main) - Solver Active | Workbook | Case Study 2

Material Streams | Compositions | Energy Streams | Unit Ops

Name	QEA-160	QEA-158
Heat Flow [kcal/h]	1407822	1749290

Figura 48 – Tela do HYSYS com o calor do condensador e refervedor na nova condição de operação
Fonte: Aspen HYSYS

Comparando esses resultados com aqueles da simulação inicial do item 4.2.5, não houve grande variação das condições de processo. O calor dorefervedor e do condensador também não sofreram grandes alterações. Ou seja, as eficiências reais dos pratos não impactaram significativamente o que já havia sido considerado como estimativa inicial.

A correção das eficiências dos pratos,manteve a fração de eteno no topo (corrente 168) em um valor abaixo do limite estipulado. O simulador encontrou 800 ppm molar quando o limite estipulado é até 4000 ppm molar. Dessa forma, ajustes finos na vazão de destilado ou na vazão de refluxo podem ser feitos para que a composição de topo não permaneça superespecificada.

Alterando a vazão de destilado (168),de 1540 kg/h para 1550 kg/h, a concentração de eteno no topo sobe para cerca de 3500 ppm molar, ficando mais próxima do valor limite.

Já o valor final do metano no fundo (179),manteve-se próximo dos 600 ppmmol, sem a necessidade de preocupação com maiores ajustes.

Os periféricos da coluna foram avaliados, por comparação entre os resultados de carga térmica da simulação e os dados de projeto. De acordo com a folha de dados do condensador (Figura 49),ele é projetado para uma capacidade de troca acima de 1,5 milhões de kcal/h. Já o refervedor tem capacidade de projeto próxima de 1,8 milhões de kcal/h (Figura 50).

Heat exchanged-~~Btu/hr~~	kcal/h	1,500,000 x 1.1	M. T. D. (corrected)	8.4	°C
Transfer rate-service	456	~~Btu/hr-ft²-°F~~ kcal/h-m²-°C			

Figura 49 – Trecho da folha de dados do condensador EA-160 com calor de projeto
Fonte: Folha de dados do fabricante do equipamento

Heat exchanged-~~Btu/hr~~	kcal/h	1,568,000 x 1.15	M. T. D. (corrected)	37.8	°C
Transfer rate-service	485	~~Btu/hr-ft²-°F~~ kcal/h-m²-°C			

Figura 50 – Trecho da folha de dados do refervedor EA-158 com calor de projeto
Fonte: Folha de dados do fabricante do equipamento

Portanto, ambos,condensador e refervedor,estão dimensionados à nova condição de processo da DA-151, sem a necessidade de intervençõesnesses equipamentos.

4.2.8 Análise de sensibilidade

Um recurso importante e muito útil dos simuladores comerciais é a possibilidade de realização de análise de sensibilidade de variáveis dependentes em relação a variáveis independentes.

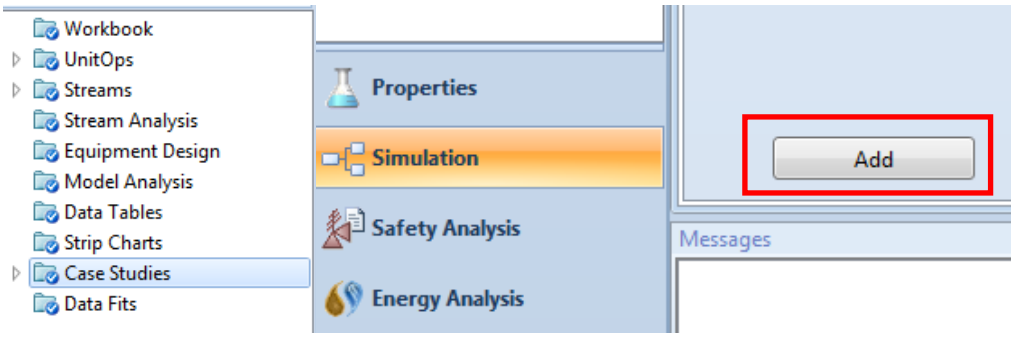
As variáveis dependentes são aquelas calculadas pelo simulador e as independentes são dados de entrada. O HYSYS permite analisar a influência de uma variável independente sobre até duas dependentes.

Análises desse tipo, podem ser feitas para vislumbrar pontos de operação proibitivos, sob diversos aspectos, como perdas de produtos nobres para uma determinada corrente da coluna, por exemplo.

Para essa dissertação, o autor usou como exemplo prático o efeito da variável independente, vazão de refluxo, nas variáveis dependentes, fração de eteno no topo e energia consumida no refervedor.

A escolha dessa análise parece um tanto óbvia, uma vez que eteno é um produto nobre e a sua perda pela corrente de topo deve ser minimizada, porém sem demandar muita vazão de refluxo, já que ele afeta, diretamente, a energia consumida pela coluna.

Voltando-se para a simulação, em 4.2.7, na pasta Case Studies, é possível adicionar um estudo dessa natureza no ambiente de simulação conforme a Figura 51.



(a) (b) (c)

Figura 51 (a), (b) e (c) – Tela do HYSYS com campos para iniciar uma análise de sensibilidade
Fonte: Aspen HYSYS

Na aba Setup, o botão Add habilita o quadro onde estão os blocos com todas as operações unitárias e correntes da simulação.

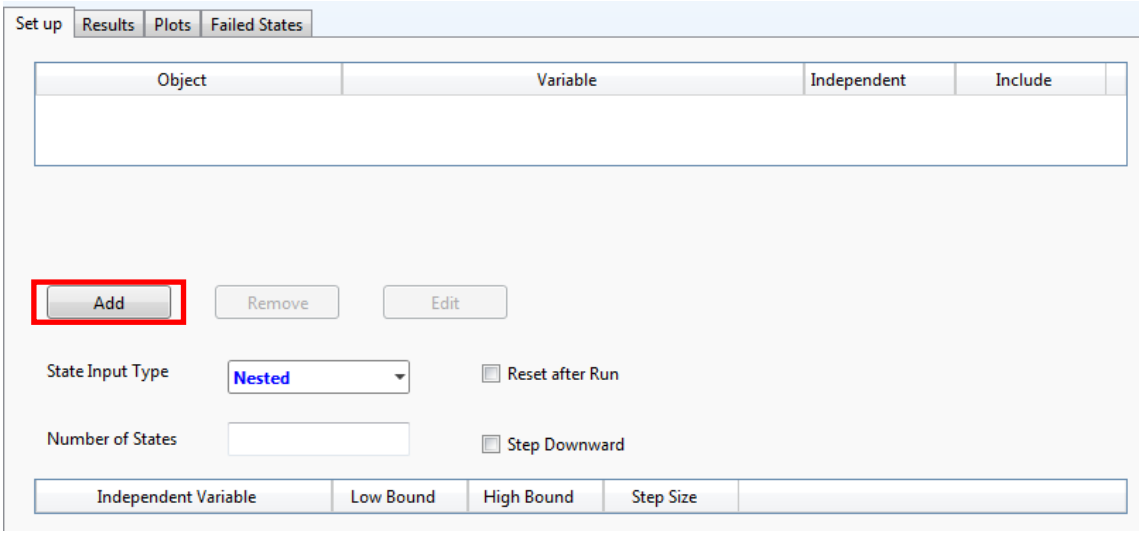


Figura 52 – Tela do HYSYS com botão para adicionar variáveis na pasta de estudos de casos
Fonte: Aspen HYSYS

Dentro do bloco da coluna DA-151, encontra-se a variável independente,vazão de refluxo (Spec Value / Reflux Rate), mostrada na Figura 53.

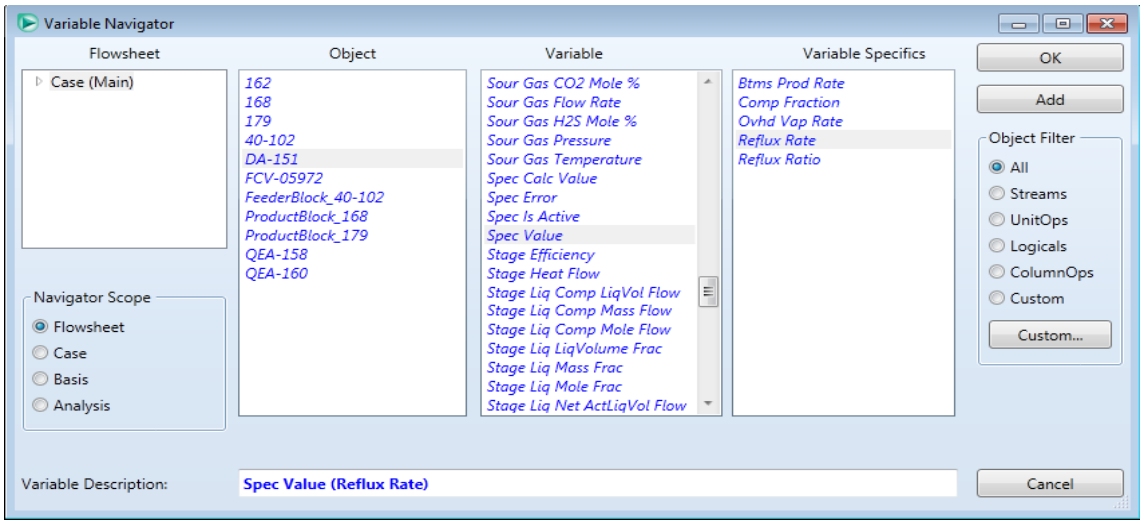


Figura 53 – Tela do HYSYS com operações unitárias e variáveis disponíveis para a análise de sensibilidade
Fonte: Aspen HYSYS

O HYSYS reconhece automaticamente que a vazão de refluxo é uma variável independente, muito claro na Figura 54.

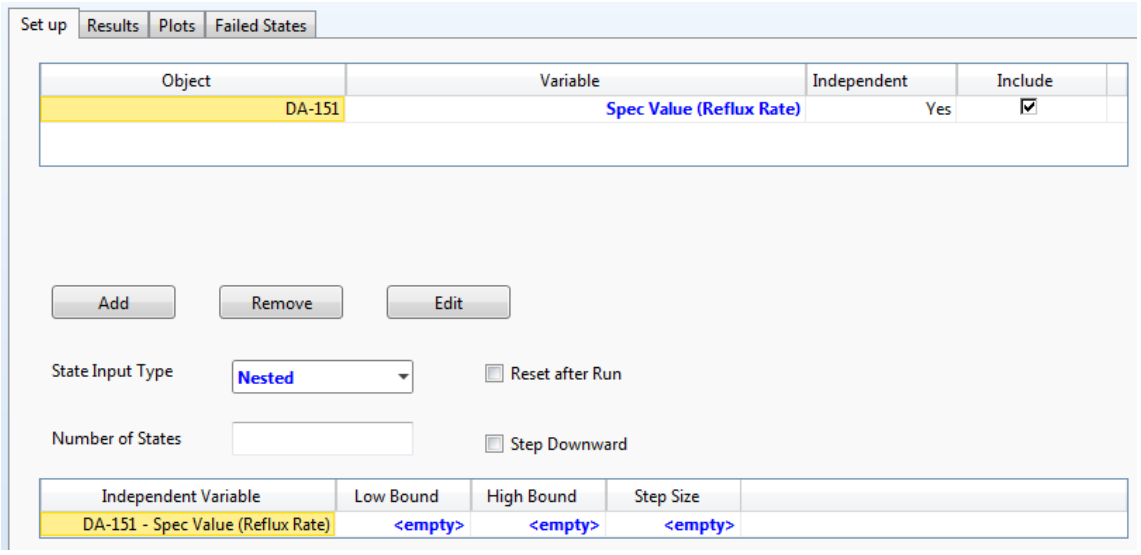


Figura 54 – Tela do HYSYS para inclusão da variável vazão de refluxo no estudo de caso
Fonte: Aspen HYSYS

Da mesma forma, dentro da coluna DA-151, buscam-se as variáveis dependentes calor no refervedor e fração de eteno na corrente de topo. A Figura 55, mostra como buscar a variável fração de eteno no topo.

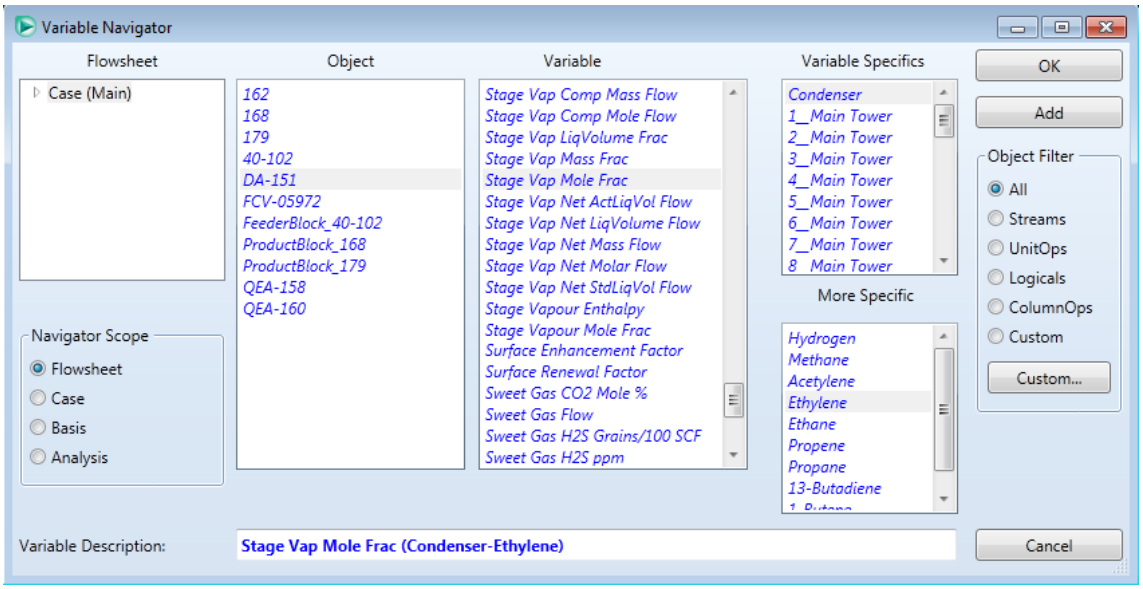


Figura 55 – Tela do HYSYS para busca da variável fração de eteno no topo para a análise de sensibilidade
Fonte: Aspen HYSYS

Novamente, o próprio HYSYS reconhece estas como variáveis dependentes, conforme pode ser visto na Figura 56.

Por fim,são inseridos os limites inferior e superior, para variabilidade da variável independente e o intervalo entre cada passo. Todos estão apresentados na Figura 56.

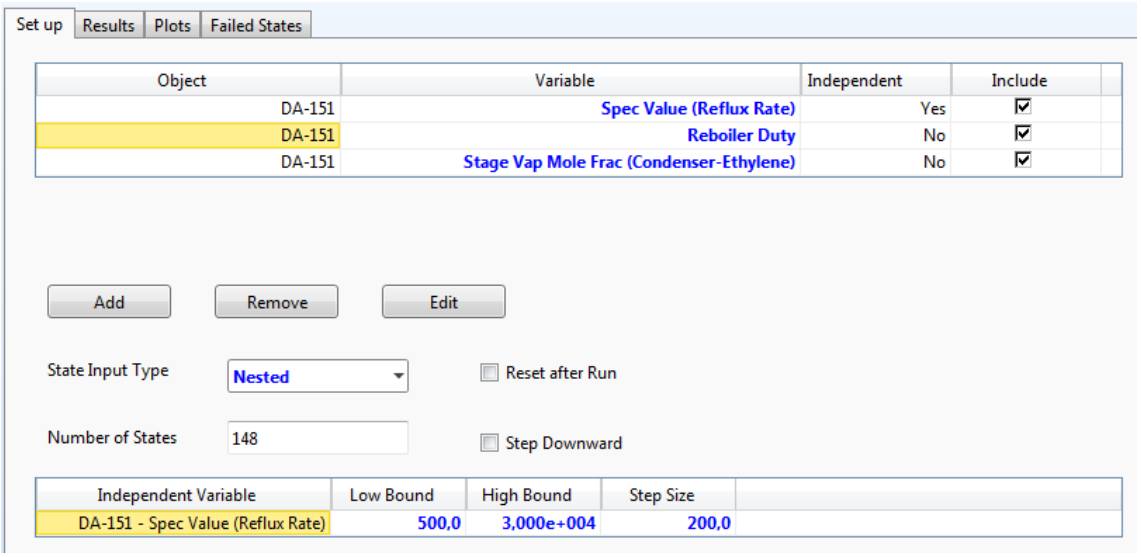


Figura 56 – Tela do HYSYS com todas as variáveis dependentes e independente e limites de variabilidade
Fonte: Aspen HYSYS

Uma vez inseridas todas as informações, basta convergir o estudo de caso. O simulador disponibiliza o gráfico com o resultado final da análise de sensibilidade na aba Plots.

A Figura 57 mostra que o aumento da vazão de refluxo, reduz a perda de eteno pela corrente de topo, mas em contrapartida demanda mais energia do refervedor. Conceitualmente, esses efeitos já eram esperados.

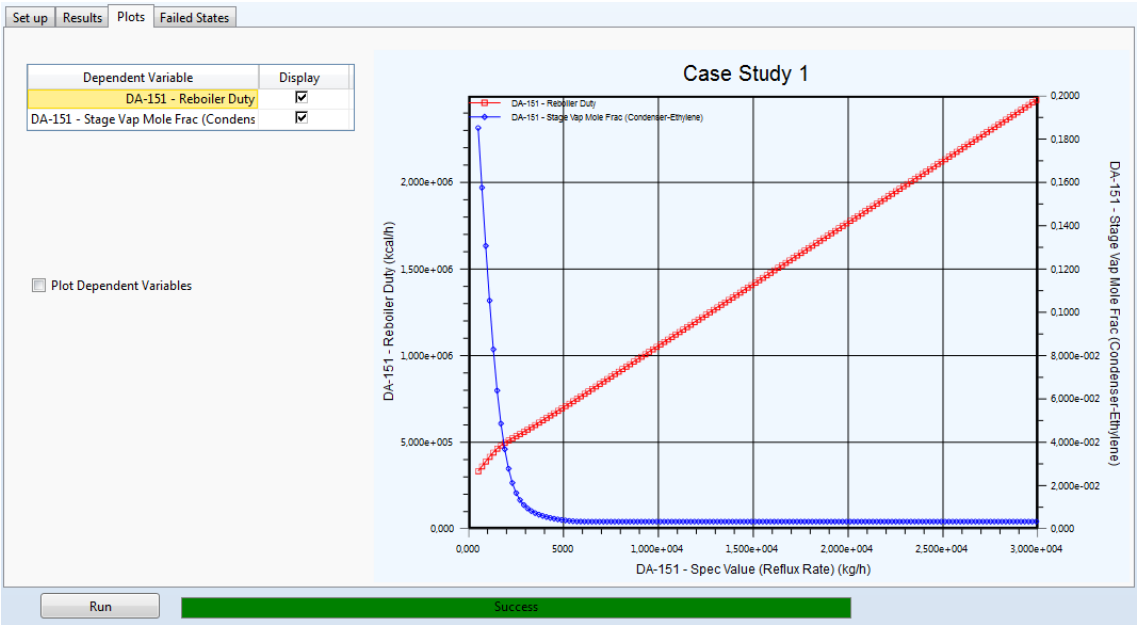


Figura 57 – Tela do HYSYS com a análise de sensibilidade entre vazão de refluxo, fração de eteno e calor no refervedor
Fonte: Aspen HYSYS

Ampliando o gráfico anterior,na região de baixa vazão de refluxo,é possível notarque a partir de um determinado momento a sua influência na fração de eteno é cada vez menor,porém a demanda de energiacontinua crescente. A Figura 58 mostra esse comportamento.

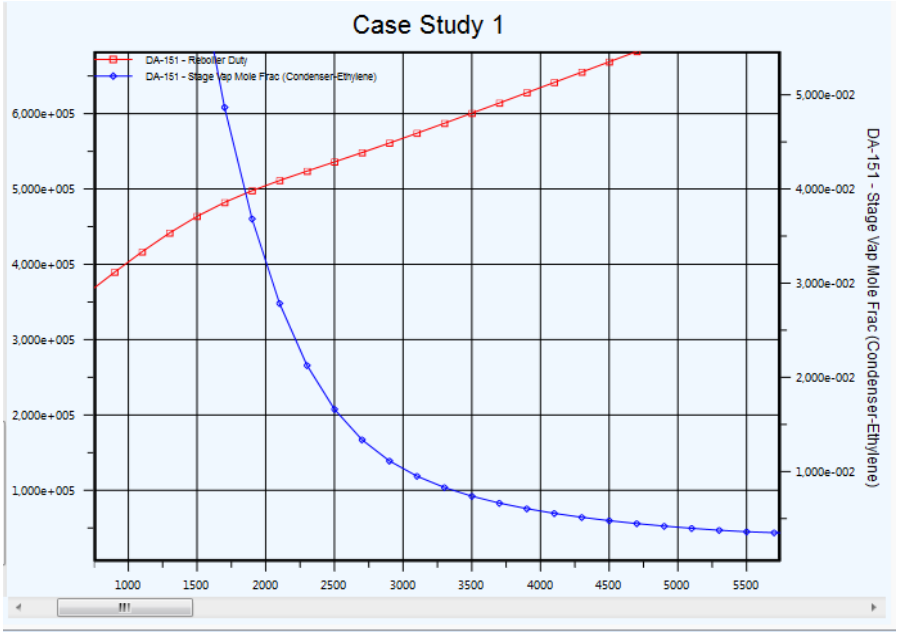


Figura 58 – Gráfico com redução do efeito da vazão de refluxo na fração de eteno no topo

Fonte: Aspen HYSYS

A decisão sobre o melhor ponto de operação depende, então, de uma análise financeira envolvendo o custo da utilidade versus o preço do produto nobre (eteno) perdido. Ela será feita mais a frente, levando em conta as especificidades da coluna, dentro do processo produtivo, para o caso futuro.

Mas nesse momentoa análise de sensibilidade foi apresentada, por um exemplo simples, para dar ao leitor conhecimento de mais uma ferramenta útil disponibilizada pelo “software”.

4.2.9 Prato ótimo de alimentação, Refluxo mínimo e Número mínimo de estágios

Além da análise de sensibilidade entre variáveis é importante conhecer qual seriao arranjoteóricopara a separação desejada.Kister (1992) define separação como uma relação entre os componentes chave leve (LK) e chave pesado (HK), no destilado (D) e fundo (B) da coluna, representado pelo termo S onde$S = (x_{LK}/x_{HK})_D(x_{HK}/x_{LK})_B$

Entre as informações que compõem esse arranjo figuram:

- Prato ótimo de alimentação;
- Refluxo mínimo;
- Número mínimo de estágios.

Kister (1992) afirma que uma coluna de destilação existente, desde que seu número de estágios seja fixo, opera no seu melhor ponto quando o consumo de utilidades é minimizado. Essa mesma referência descreve que o prato ótimo de alimentação pode ser determinado via simulação, variando o estágio de alimentação mas mantendo o balanço material, razão de refluxo e número de estágios constantes. O consumo de utilidades deve ser coletado do simulador para os diferentes pratos de alimentação. Plotando prato de alimentação versus consumo de energia determina-se o prato ótimo como aquele onde o consumo de energia é mínimo.

Esse conceito foi aplicado para a simulação do item4.2.5. Coluna DA-151 com 32 estágios, vazão de destilado e vazão de refluxo constantes e eficiências de pratos 1,0 (melhor condição teórica). Para cada estágio de alimentação Ns, o HYSYS encontrou uma demanda de energia no refervedorEA-158,para atender a separação.

Graficamente, o prato ótimo acontece por volta do número #14. Geralmente, a relação entre prato ótimo de alimentação e número de pratos total independe do número de pratos (KISTER, 1992). Aqui Ns/N = 14/32 = 0,44.

Ns	Q EA-158 (kcal/h)	Ns/N
2	1816796	
4	1813357	
6	1812671	
8	1812338	
10	1812162	
12	1812057	
14	1811995	0,44
16	1811995	
22	1811999	
25	1812719	

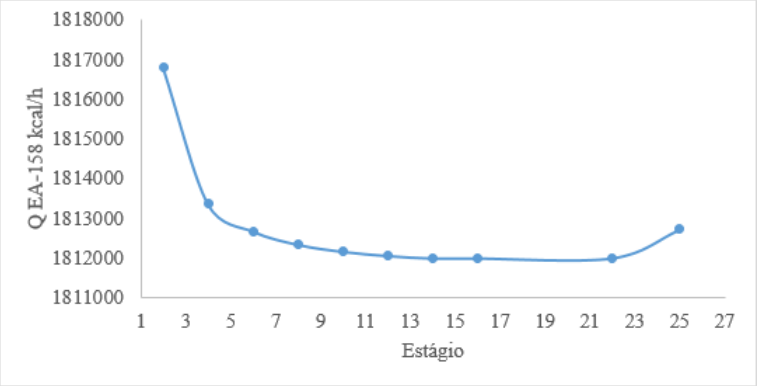


Figura 59 – Gráfico para determinação de prato ótimo de alimentação para a DA-151 na condição futura
Fonte: Elaboração própria

Para obter o refluxo mínimo e o número mínimo de estágios,via simulação rigorosa, Kister (1992) sugere uma metodologia gráfica simples e sem problema de convergência. Para isso deve-se realizar a simulação para diferentes números de estágios N mantendo o balanço material, composição dos produtos e Ns/N constantes. A vazão de refluxo varia para atender a separação desejada.

Voltando para o item 4.2.5,as frações de eteno e metano no topo e no fundo, respectivamente, foram usadas como especificação no simulador com a eficiência dos pratos em 1,0. Para diferentes números de estágios, mantendo o Ns/N fixo, o simulador determinou diferentes vazões de refluxo. A Tabela 16 resume o levantamento dos dados.

Tabela 16 – Tabela resumo com resultados de simulação rigorosa para diversas vazões de refluxo e diversos número de estágios mantendo a separação S e mantendo a relação Ns/N
Fonte: Elaboração própria

Ns/N	N	Ns	Refluxo Calculado	Refluxo mín	N mín
0,44	8	= 8*0,44 ≈ 4	47780	2585	8
0,44	10	4	13820	2585	8
0,44	20	9	3475	2585	8
0,44	32	14	2618	2585	8
0,44	40	18	2591	2585	8
0,44	60	26	2586	2585	8
0,44	80	35	2586	2585	8
0,44	100	44	2586	2585	8

A partirde Ne vazão de refluxo,da tabela 16, foi obtido graficamente o número mínimo de estágios de 8 e a vazão de refluxo mínimo em aproximadamente 2585 kg/h. Com Ns/N em 0,44o simulador não encontra soluçãoabaixo de 8 estágios.

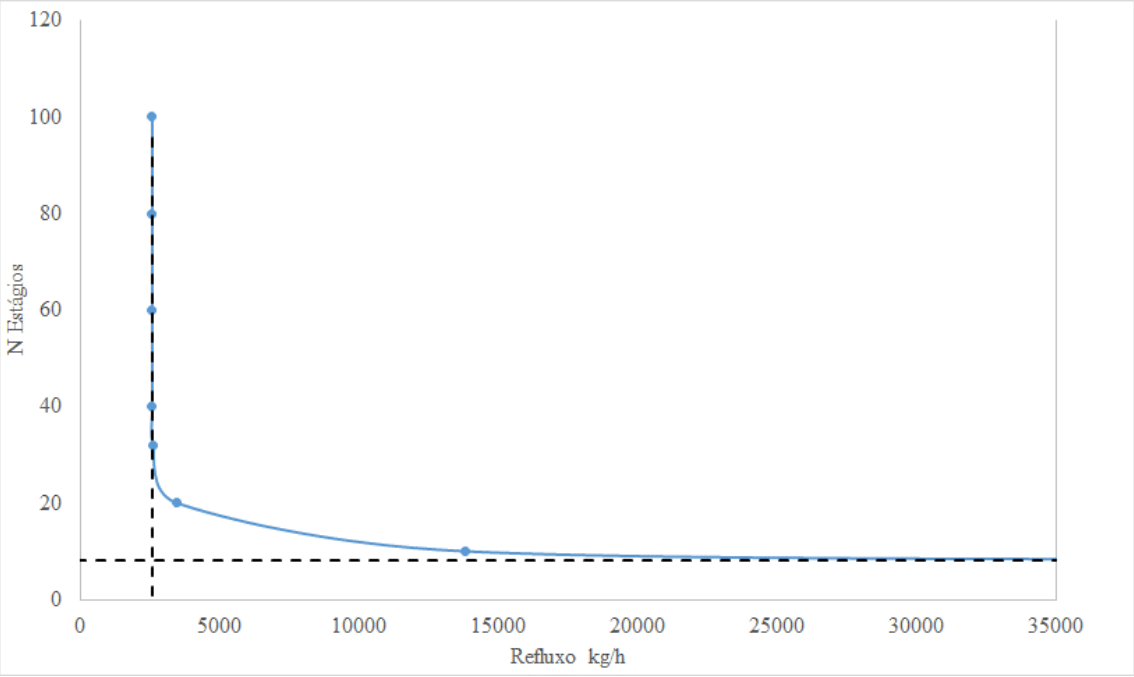


Figura 60 – Gráfico com número de mínimo de estágios e refluxo mínimo
Fonte: Elaboração própria

Mais uma vez, o autor dessa dissertação lançou mão de referências da literatura,com metodologias simples e objetivas e que permitem uma aplicação diretados resultados de um simulador comercial na análise de uma separação.

4.2.10 Ponto ótimo de operação

Kister (1992)sugere um método simples para encontrar o valor ótimo de recuperação de uma coluna de destilação existente. Nesse tópico da dissertação, será mostrada aplicação desse método, para a nova condição de operação da DA-151,com suas especificidades,para dar ao leitor mais um exemplo didático e prático do recurso da ferramenta HYSYS.

Em uma coluna, onde a fonte de resfriamento, usada pelo condensador, é água ou ar, o calor do refervedor é o fator dominante no custo de operação (KISTER, 1992). Porém, a DA-151 tem algumas especificidades. O fluido de resfriamento, usado no condensador, é etileno refrigerante do ciclo de refrigeração. A fonte de calor, usada no refervedor, vem de uma corrente quente do processo. O calor dessa corrente quente,

quando não aproveitada pela DA-151, é descarregadana água da torre de resfriamento, portanto não é valorada pela empresa.

Uma vez fixado o número de pratos, a separação é função apenas do refluxo. É conhecido que a vazão de refluxo afeta diretamente o consumo de utilidades, seja no condensador, seja no refervedore afeta as composições de topo e fundo. Como a coluna em estudo já é existente e depreciada,todos os custos envolvidos na operação são os custos das utilidades (KISTER, 1992).

Uma vez definido, como premissa,que a cargada DA-151, na condição futura, é 10 ton/h, o ponto ótimo de operação é obtido pela minimizaçãoda soma entre a perdadeprodutonobre e o custo das utilidades. Para fazer essa análise no HYSYS, uma função objetivo simples foi montada,utilizando o bloco de cálculo Spreadsheet, mostrado na Figura 61.

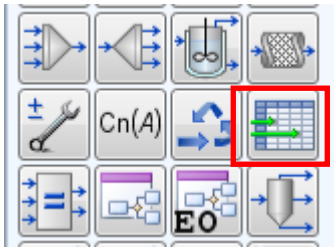


Figura 61 – Tela do HYSYS onde encontra-se o bloco Spreadsheet
Fonte: Aspen HYSYS

Dentro do Spreadsheet a versão final da função objetivo ficou: Custo = Perda de eteno para gás combustível+ Custo das utilidades.

Algumas considerações e simplificações foram feitas para montar a função objetivo e serão discriminadas nos próximos parágrafos.

O ganho com a operação da coluna vem da recuperação do eteno na corrente de fundo da coluna, minimizando a perda do eteno para gás combustível pelo topo.

A área de GDI (Gestão de Desempenho Industrial) da empresa,calcula mensalmente os custos e preços de matérias-primas e produtos. Para o produto nobre etileno o custo de produção médio em 2017 é R$ 1765/ton (1,765 R$/kg).

Para cada kg de etileno perdido para o header de gás combustível deixa-se de injetar o equivalente energético de gás natural (GN) no header. Esse equivalente de gás natural é obtido pela equação kg de GN = kg de eteno * 11280/10746 sendo a razão formada pelos valores dos PCIs (Poder Calorífico Inferior) do eteno e do GN, em

kcal/kg, respectivamente.O preço médio de GN em 2017 é R$ 1371/ton (1,371 R$/kg) de acordo coma área de GDI.

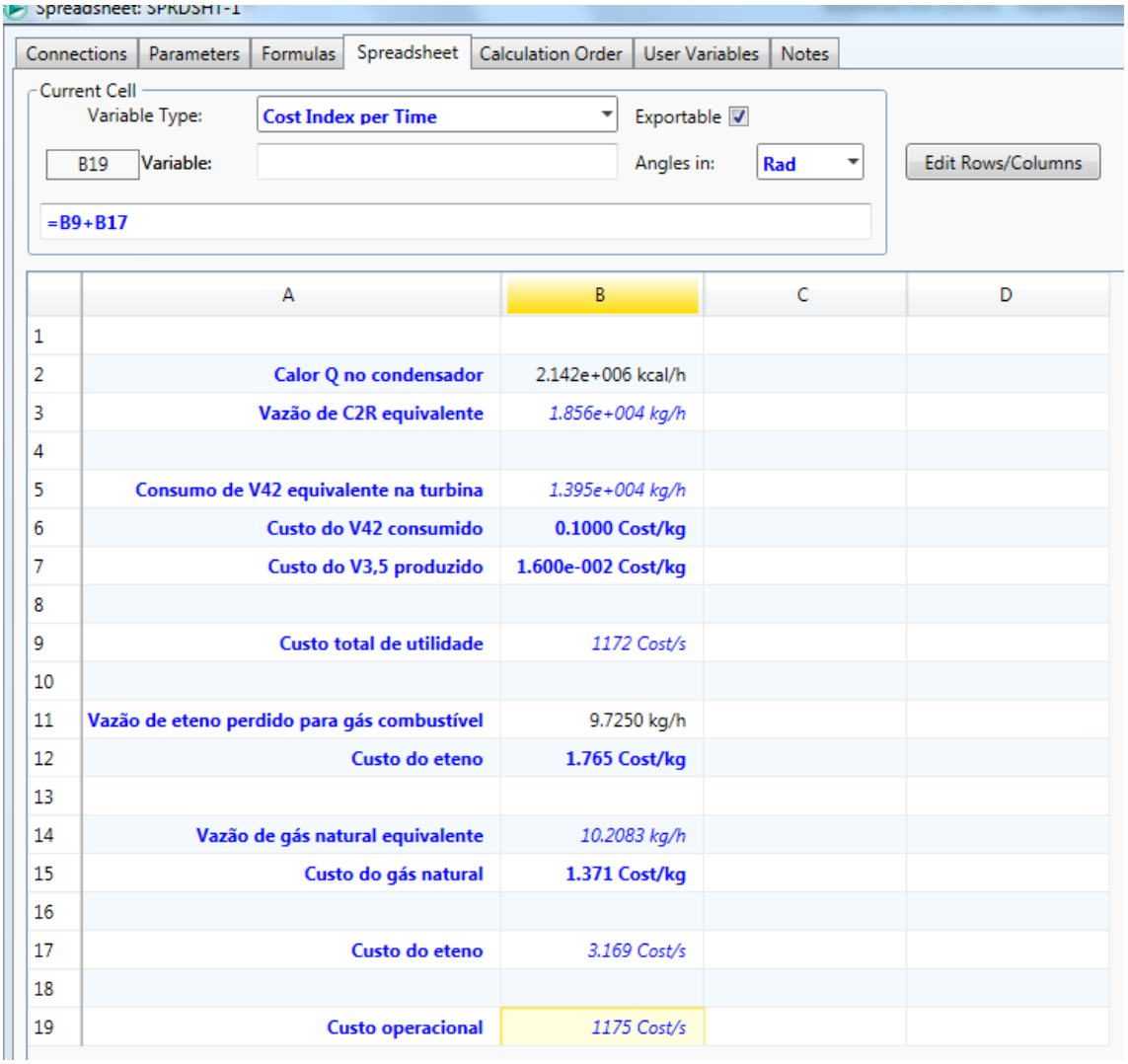
A perda líquida financeira cometeno será, quanto dele foi para gás combustível menos quanto de gás natural equivalente deixou de ser comprado da concessionária, uma vez que o eteno ocupou o seu lugar.

Na Figura 62 a perda de 9,725 kg de eteno para combustível reduz o consumo de 9,725 * 11280/10746 = 10,208 kg de GN. Financeiramente, a perda líquida é 9,725 * 1,765 – 10,208 * 1,371 = R$ 3,169 e o valor positivo mostra que não é interessante perder eteno para gás combustível, o que faz todo sentido.

Já o custo de operação da coluna vem do consumo de utilidades. O condensador utiliza como fluido frio uma corrente de C2R (etileno),líquido saturado a 0,0 kg/cm2g do ciclo fechado de refrigeração descrito no item 3.1. O etileno é vaporizado no condensador EA-160 e comprimido novamente, por um compressor que opera com vapor,como força motriz, sendo este reduzido de alta pressão (V42)para baixa pressão (V3,5) em uma turbina de contrapressão. Uma simulação simples, que não é o foco desse trabalho, apontou que para cada 1,0 ton de eteno vaporizado no condensador são consumidos cerca de 750 kg de V42 na turbina, ou seja, C2R/V42 ≈ 1,33. A área de GDI apurou um custo do V42 de R$ 100/ton (0,100 R$/kg)e R$ 16/ton (0,016 R$/kg) para o V3,5 em 2017.

O custo da utilidade quente no refervedor, conforme citado, foi desconsiderado.

A Figura 62, mostra como ficou o bloco Spreadsheet, após inclusão das informações dos parágrafos anteriores, para montagem da função objetivo. Vale ressaltar que esses dados da Figura 62 são específicos, para uma determinada vazão de refluxo, e mudam a medida que a vazão de refluxo varia.



	A	B	C	D
1				
2	Calor Q no condensador	2.142e+006 kcal/h		
3	Vazão de C2R equivalente	1.856e+004 kg/h		
4				
5	Consumo de V42 equivalente na turbina	1.395e+004 kg/h		
6	Custo do V42 consumido	0.1000 Cost/kg		
7	Custo do V3,5 produzido	1.600e-002 Cost/kg		
8				
9	Custo total de utilidade	1172 Cost/s		
10				
11	Vazão de eteno perdido para gás combustível	9.7250 kg/h		
12	Custo do eteno	1.765 Cost/kg		
13				
14	Vazão de gás natural equivalente	10.2083 kg/h		
15	Custo do gás natural	1.371 Cost/kg		
16				
17	Custo do eteno	3.169 Cost/s		
18				
19	Custo operacional	1175 Cost/s		

Figura 62 – Tela do HYSYS com a função objetivo dentro do bloco Spreadsheet
Fonte: Aspen HYSYS

O calor demandado pelo condensadoré capturado da simulação,copiando e colando essa variável do Workbook,por exemplo, para dentro do bloco. Uma fórmuladiretacalcula a vazão de C2R, usado como fluido refrigerante no condensador, sabendo queo calor de vaporização de eteno líquido saturado a 0,0 kg/cm^{2}g é 13,54 KJ/mol (115,4 kcal/kg)por Felder e Rousseau (2004). Na figura 62, vê-se 2,142e+6 / 115,4 = 18560 kg/h. O equivalente em consumo de vapor de alta V42 na turbina,vem da equação da relaçãoC2R/V42 =1,33 escrita diretamente no bloco 18560 / 1,33 = 13950 kg/h.

Como a turbina é de contrapressão, todo o vapor de alta pressão irá gerar a mesma quantidade de vapor de baixa pressão. O vapor de baixa pressão,será aproveitado como fonte de calor em outros pontos da planta, e ele também tem um custo. No final, ocusto com vapor será 13950 * (0,100 – 0,016) = R$ 1172.

A vazão de etileno perdido para o topo, para uma determinada razão de refluxo, (nesse caso 9,725 kg/h), é capturadada simulação para bloco Spreadsheet, da mesma forma que o calor do condensador.

A forma final da função objetivoescrita direto no bloco fica: B19 = B9 + B17.

Terminada a montagem da função objetivo, é possível enxergar a sua evolução gráfica, em função da vazão de refluxo, através de um novo estudo de caso.

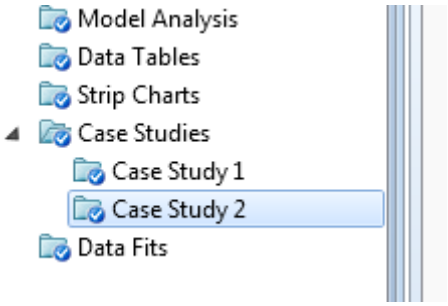


Figura 63 – Tela do HYSYS para inclusão de mais um estudo de caso na simulação da DA-151
Fonte: Aspen HYSYS

Seguindo o procedimento descrito no capítulo4.2.8, a variável independente continua sendo a vazão de refluxo e a variável dependente agora, será o resultado da função objetivo montada na célula B19,dentro do bloco Spreadsheet, para esse caso específico. O range de variação da variável independente, também é definido. A versão final, com todas as informações, encontra-se na Figura 64.

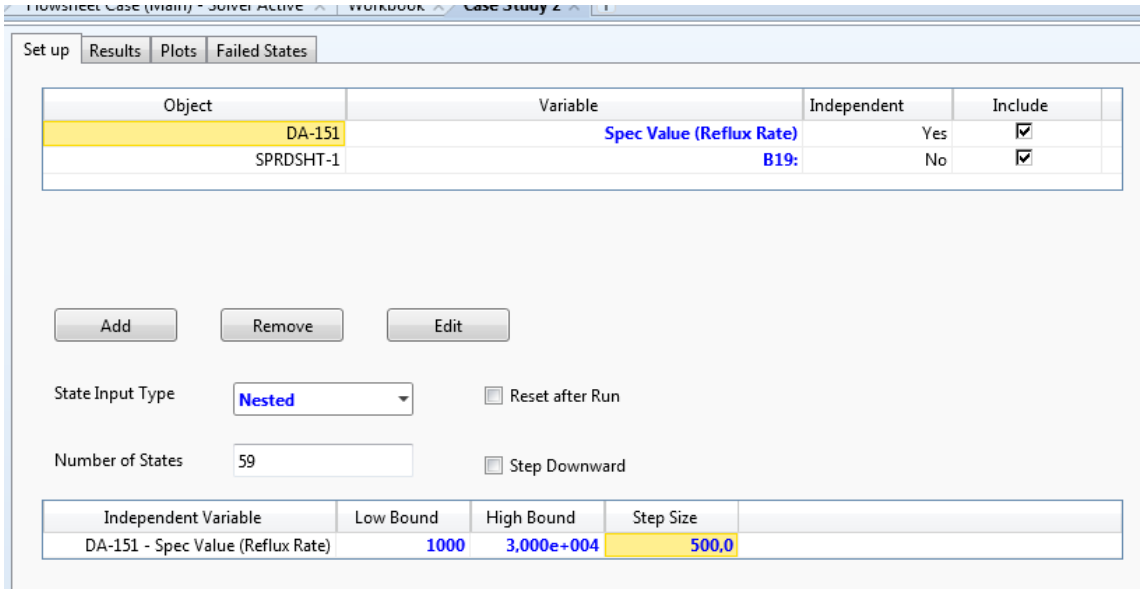


Figura 64 – Tela do HYSYS com novo estudo de caso para determinação do ponto ótimo de operação da DA-151
Fonte: Aspen HYSYS

O simulador realiza o estudo de caso e monta cada ponto do gráfico,a partir de cada passo da variável independente (vazão de refluxo). Na Figura 65,o ponto de mínimo da curva é o melhor ponto de operação da coluna, ou seja, de menorcusto operacional.

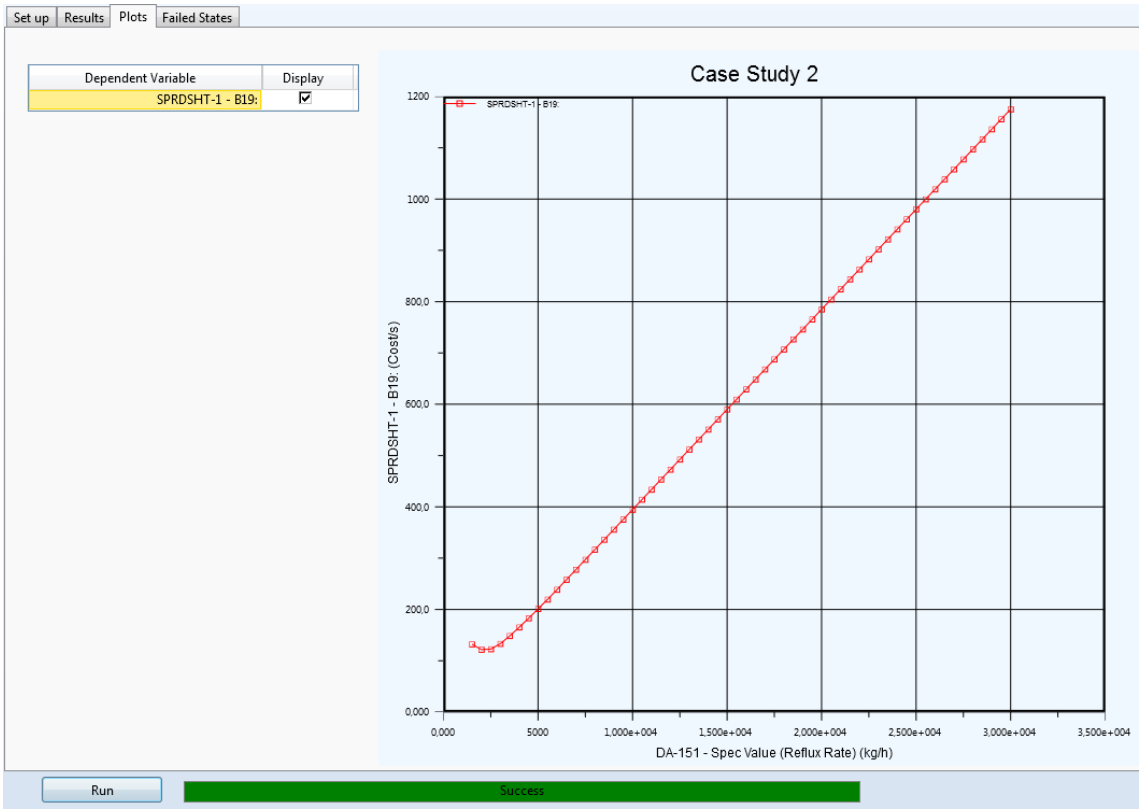


Figura 65 – Tela do HYSYS com resultado gráfico da função objetivo de custo versus vazão de refluxo para a DA-151
Fonte: Aspen HYSYS

O ponto ótimo de operação, encontra-se próximo da vazão de refluxo mínima, determinada no item 4.2.9, em linha com a teoria descrita por Kister (1992).Essa é uma análise puramente matemática e não necessariamente a vazão de refluxo, da operação futura,será exatamente essa. Para sistemas criogênicos, a abordagem holística afirma que a razão de refluxo mais econômica é 1,2 o refluxo mínimo (SARAIVA, 2010). Na prática a vazão de refluxo da DA-151, na condição futura, será aquela que garanta, pelo menos, a estabilidade hidráulica da bomba de refluxo. Portanto, deverá operar entre o valor mínimo recomendado pelo fabricante e o valor de projeto da bomba.

5CONCLUSÃO

O objetivo do trabalho foi avaliar e sugerir uma solução para um problema histórico de planta. No caso, a eliminação de um gargalo histórico da unidade de Olefinas 1 da Braskem - Bahia que impede a manutenção de cargas elevadas de forma contínua e estável.

No âmbito das pessoas a sequência dos tópicos, sugerida aqui, reúne num só trabalho diversos aspectos práticos e proporciona ao leitor uma visão de pontos relevantes que podem ser verificados quando uma coluna de destilação está sendo avaliada. A associação da teoria com uma ferramenta, como o simulador comercial, é indiscutivelmente útil aos engenheiros de processo e o bom uso dela pode maximizar resultados. Alguns dos itens analisadas ao longo do capítulo 4 podem ser retirados e outros acrescentados, dependendo da necessidade de cada leitor, mas no geral, o diagnóstico de uma coluna não deve fugir muito do que foi apresentado aqui.

Em termos práticos, a avaliação mostrou que a coluna DA-151 é capaz de realizar a separação desejada para uma carga de 10 ton/h, oriunda do fundo do vaso de flash FA-1305, atendendoa especificação desejada de até 4000 ppm molar de eteno no topo e até 600 ppm molar de metano no fundo.

O arranjo físico da coluna, com 32 pratos, atende a separação desejada, considerando o número mínimo de estágios teórico em 8,corrigidopelas eficiências reais dos pratos.

Seus principais periféricos (condensador e refervedor), também já estão adequados para essa nova condição, dispensando a necessidade de novos investimentos nesse sentido, e isso pontua positivamente para a atratividade da ideia. No item 4.2.7, a simulação já considerou as eficiências reais dos pratos, a vazão de refluxo na vazão de projeto de 20 ton/h da bomba de refluxo e a coluna DA-151 operando sem o trocador economizador lateral. Mesmo assim, as energias demandadas,pelo condensador e refervedor, ficaram abaixo do valor de projeto desses equipamentos.A bomba de refluxo é suficiente para garantir a vazão acima da mínima teórica de 2,58 ton/h.O aproveitamento dessesativos, frente a novos investimentos, favorece o resultado financeiro da planta.

Ao invés de redimensionar e substituir os internos da coluna limitante DA-1301, que demandaria um investimento de parada, pode-se construir um novo alinhamento, de

modo que a DA-151 opere em paralelo com a DA-1301. Por conta da proximidade física das duas colunas, o custo e esforço para essa opção provavelmente seria menor que o “revamp” dos internos da DA-1301.

Não foi avaliada a hidráulica da coluna DA-151 quanto a inundação de pratos ou pratos secos ou outros fenômenos nesse sentido. Empresas fabricantes de internos, consagradas no mercado, podem ser contratadas para isso. Mas uma boa simulação do processo é fundamental para representar as propriedades físicas dos fluidos (densidade, viscosidade, tensão superficial, etc), de uma forma realista, já que essas propriedades são necessárias e importantes para o dimensionamento dos internos (PILLING, 2006). O trabalho de busca e ajuste de parâmetros de modelos caminhou com esse intuito, ou seja, obter uma simulação o mais próximo possível da realidade.

A avaliação hidráulica da DA-151 fica como uma sugestão para trabalhos futuros.Deve ser feitaconsiderando uma carga de 10 ton/h, do vaso FA-1305, e a vazão de refluxo variando na faixa entre 7,0 ton/h (mínimo recomendado pelo fabricante da bomba) e 20 ton/h (vazão de projeto da bomba). Uma vez concluída a avaliação hidráulica, recomenda-se operar com a menor vazão de refluxo possível, dentro da faixa citada.

APÊNDICE A - EXEMPLO NUMÉRICO DA LITERATURA PARA O CÁLCULO DE BALANÇO MATERIAL, POR COMPONENTE, POR ESTÁGIO, VIA MATRIZ TRIDIAGONAL, DENTRO DO ALGORITMO INSIDE-OUT DE RUSSEL.

Para o exemplo de uma coluna com quatro estágios de equilíbrio incluindo um condensador parcial e um refervedor e sem retiradas ou trocadores laterais. A alimentação na condição de líquido saturado entrando no segundo estágio contado a partir do topo. A pressão da coluna 680 kPa, a taxa de destilado é 48 kmol/h e a razão de refluxo 2,0. Determinar as vazões de líquido e vapor para o propano em cada estágio.

		Alimentação		**Estágio j**			
		kmol/h		**1**	**2**	**3**	**4**
1	Propano	32	αj1	3,32	3,10	2,90	2,75
2	n-Butano	29	Kjb	0,49	0,70	0,93	1,21
3	n-Pentano	39	αj3	0,340	0,364	0,387	0,405
		100					

A taxa de líquido pelo estágio 1 é calculada a partir da vazão de destilado e razão de refluxo. Eles são dados de entrada do simulador. Aqui é possível observar como esses dados são usados nos cálculos internos do simuladorconforme comentado no capítulo 4.1.

$$L1 = 2V1 = (2)(48) = 96 \text{ kmol/hr}$$

Desde que a alimentação está entrando como liquido saturado no estágio 2 a vazão de líquido pelo estágio 2 é calculada como:

$$L2 = L1 + F = 96 + 100 = 196 \text{ kmol/hr}$$

Assumindo um escoamento constante de líquido:

$$L3 = L2 = 196 \text{ kmol/hr}$$

Pelo balanço material global da coluna:

$$L4 = F - V1 = 100 - 48 = 52 \text{ kmol/hr}$$

Pelo balanço material no condensador:

$$V2 = V1 + L1 = 48 + 96 = 144 \text{ kmol/hr}$$

Pelo balanço material no demais estágios:

$$V4 = V3 = V2 = 144 \text{ kmol/hr}$$

Os fatores de “striping” são calculados pela equação:

$$Sjb = Kjb\ Vj / Lj$$

$$S1b = (0,49)(48)/96 = 0,245$$

$$S2b = (0,70)(144)/196 = 0,514$$

$$S3b = (0,93)(144)/196 = 0,683$$

$$S4b = (1,21)(144)/52 = 3,351$$

Esses valores são usados na equação de balanço de massa por componente para o propano nos estágios 1 a 4, com R^V e R^L em 1,0 desde que não há retiradas laterais:

$$L_{j-1,i} - \left(R_j^L + \alpha_{ji} S_{jb} R_j^V\right) L_{ji} + (\alpha_{j+1,i} S_{j+1,b}) L_{j+1,i} + F_{ji} = 0$$

$$-[1 + (3,32)(0,245)]L11 + (3,10)(0,514)L21 = 0$$

$$L11 - [1 + (3,10)(0,514)]L21 + (2,90)(0,683)L31 = -32$$

$$L21 - [1 + (2,90)(0,683)]L31 + (2,75)(3,351)L41 = 0$$

$$L31 - [1 + (2,75)(3,351)]L41 = 0$$

As equações se reduzem para:

$$-1,8134L11 + 1,5934L21 = 0$$

$$L11 - 2,5934L21 + 1,9807L31 = -32$$

$$L21 - 2,9807L31 + 9,2152L41 = 0$$

$$L31 - 10,2152L41 = 0$$

Escrito na forma de matriz:

$$\begin{bmatrix} -1,8134 & 1,5934 & 0 & 0 \\ 1 & -2,5934 & 1,9807 & 0 \\ 0 & 1 & -2,9807 & 9,2152 \\ 0 & 0 & 1 & -10,2152 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L11 \\ L21 \\ L31 \\ L41 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -32 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

As constantes são:

$$B11 = -1,8134 \qquad C11 = 1,5934 \qquad D11 = 0,0$$

B21 = −2,5934 C21 = 1,9807 D21 = −32

B31 = −2,9807 C31 = 9,2152 D31 = 0,0

B41 = −10,2152 C41 = 0,0 D41 = 0,0

Por eliminação:

p1 = C11 / B11 = 1,5934 / -1,8134 = -0,8787

q1 = D11 / B11 = 0 / -1,8134 = 0

p2 = C21 / (B21 – p1) = 1,9807 / (-2,5934 + 0,8787) = -1,1551

q2 = (D21 – q1) / (B21 – p1) = (-32 – 0) / (-2,5934 + 0,8787) = 18,6622

p3 = C31 / (B31 – p2) = 9,2152 / (-2,9807 + 1,1551) = - 5,0478

q3 = (D31 – q2) / (B31 – p2) = (0 – 18,6622) / (-2,9807 + 1,1551) = 10,2225

q4 = (D41 – q3) / (B41 – p3) = (0 – 10,2225) / (-10,2152 + 5,0478) = 1,9783

As novas equações na forma de matriz:

$$\begin{bmatrix} 1 & -0{,}8787 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1{,}1551 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -5{,}0478 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L11 \\ L21 \\ L31 \\ L41 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 18{,}6622 \\ 10{,}2225 \\ 1{,}9783 \end{bmatrix}$$

Por substituição inversa:

L41 = q4 = r4 = 1,9783 kmol/hr

L31 = q3 − p3L41 = r3 = 10,2225 + (5,0478)(1,9783) = 20,2086 kmol/hr

L21 = q2 − p2L31 = r2 = 18,6622 + (1,1551)(20,2086) = 42,0052 kmol/hr

L11 = q1 − p1L21 = r1 = 0,0 + (0,8787)(42,0052) = 36,9100 kmol/hr

A vazão de vapor do propano é calculada pela equação Vji = αji Sjb Lji:

V11 = (3,32)(0,245)(36,9100) = 30,0226 kmol/hr

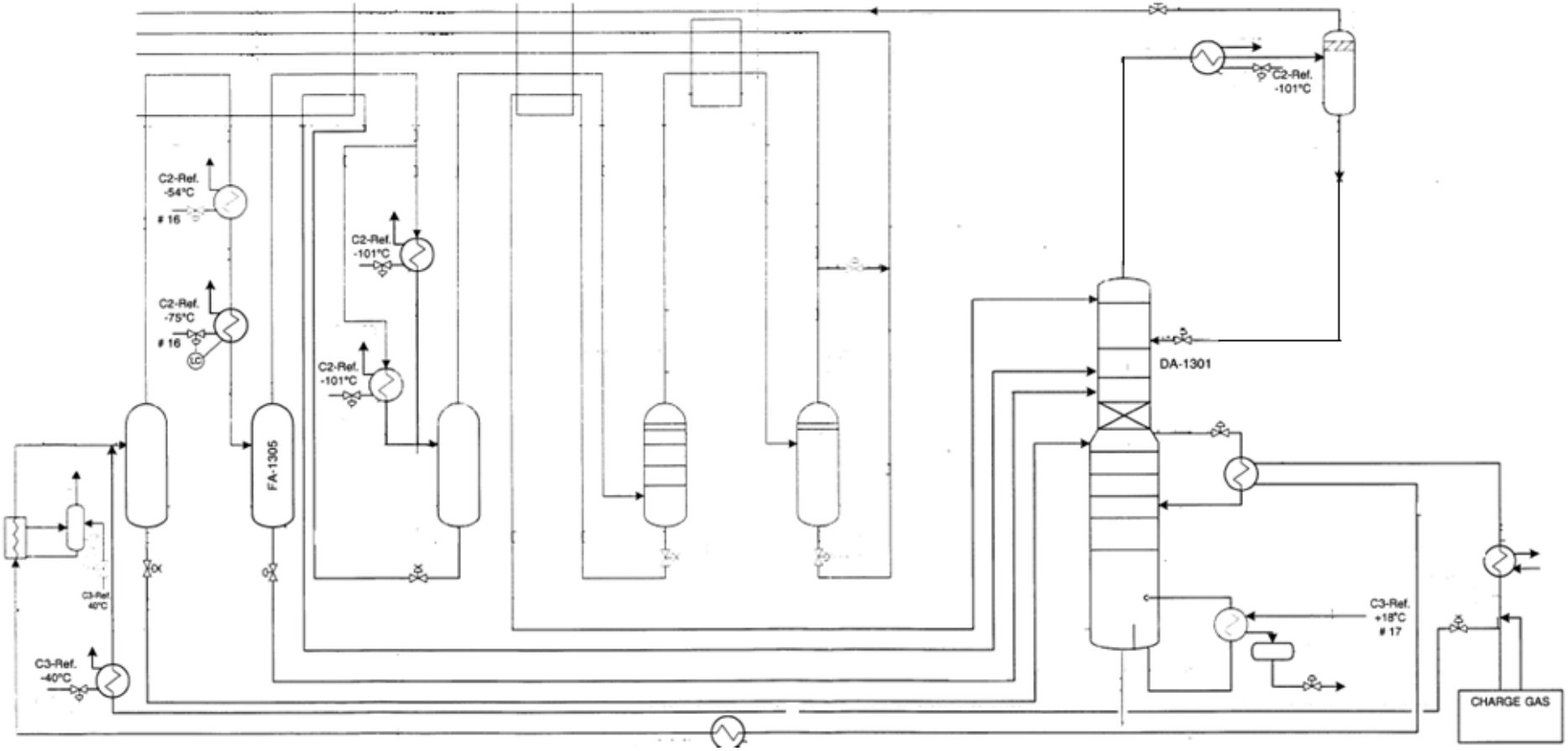
V21 = (3,10)(0,514)(42,0052) = 66,9311 kmol/hr

V31 = (2,90)(0,683)(20,2086) = 40,0272 kmol/hr

V41 = (2,75)(3,351)(1,9783) = 18,2305 kmol/hr

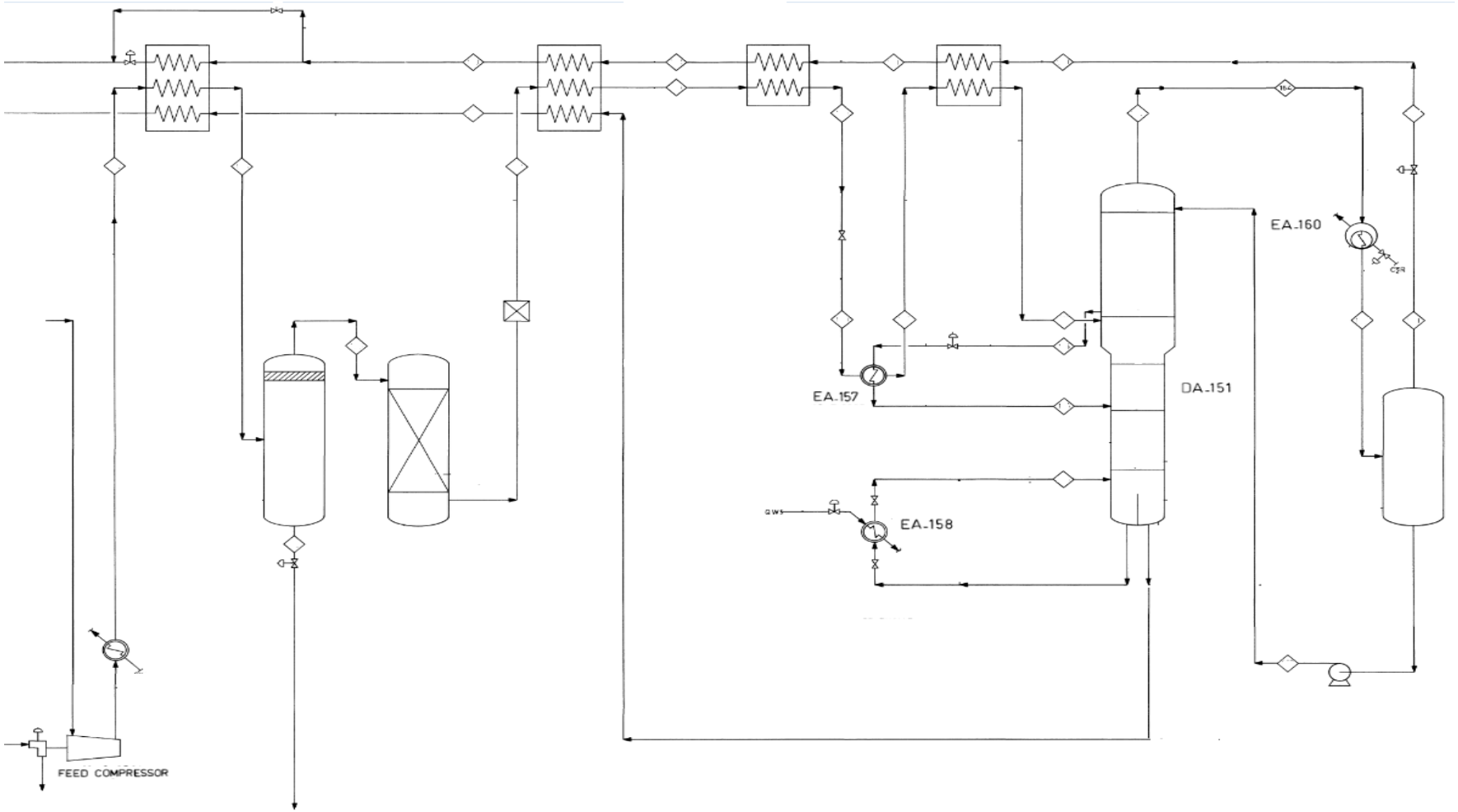
A mesma sequência é repetida para os demais componentes.

ANEXO A – DESENHO ESQUEMÁTICO DA ÁREA FRIA CONTENDO OS CINCO VASOS DE FLASH DO TREM FRIO E A COLUNA DEMETANIZADORA DA-1301.
Fonte: Adaptado do "Process Flow Diagram" (PFD) da unidade.



ANEXO B – DESENHO ESQUEMÁTICO DA ÁREAA-150 INCLUINDO A COLUNA DEMETANIZADORA DA-151 E SEUS PERIFÉRICOS.

Fonte: Adaptado do "Process Flow Diagram" (PFD) da unidade.



REFERÊNCIAS

1. Ashton, J. E.; Cook,Jr F. X,;Schmitz, P. Geração de valor começa em casa. Harvard Business Review, 2003, p. 81

2. Price, B. M. Achieving world class operating performance. Hydrocarbon Processing, 2005, n. 1, p. 70

3. Kister, H.Z. Distillation Design. New York: McGraw-Hill Inc., 1992

4. Simth, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química, 1996

5. Prausnitz, J. M.; Reid, R. C.; Poling, B. E. The Properties of Gases and Liquids, 1987

6. Pessoa, F. L. P.Modelos Simplificados na Promoção da Convergência de Cálculo e Simulação de Processos Químicos, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFRJ, 1987

7. Aspen HYSYS Properties and Methods Technical Reference Manual, 2013.

8. Peng, D. Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State,Ind. Eng. Chem., Vol. 15, No. 1, 1976

9. Keller, G. E. Separation new directions for an old field, AIChE Monograph Series, Vol. 83, No. 17, p. 1-52, 1987

10. Klemola, K.T. Efficiencies in Distillation and Reactive Distillation. Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Technology Series No. 257, Espoo 1998, 36 pp.

11. Schon, S. G. Predicting Distillation Tray Efficiencies Based on Modified O'Connell Correlation Analysis (MOCA) Technique, presented at the Distillation Topical Conference at the 2011 Spring Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, March 13-17, 2011, Chicago, Illinois, USA

12. KHOURY, F. M. Multistage Separation Processes, 2005

13. WASYLKIEWICZ S, THE APPLICATION OF THE SUBSTITUTE OBJECTIVE FUNCTION MINIMIZATION FOR SOLVING MULTI-STAGE SEPARATION PROBLEMS, Maihl. Compui. Modelling Vol. 16, No. 5, pp. 13-26, 1992

14. Deiters,U. K. Comments on the modeling of hydrogen and hydrogen-containingmixtures with cubic equations of state, Fluid Phase Equilibria, 352 (2013), p. 93– 96

15. Bae, H. K.; Nagahama, K.; Hirata, M. J. Chem. Eng. Jpn., Measurement and correlation of high pressure vapor-liquid equilibriums for the systems ethylene-1-butene and ethylene-propylene, 1981, 14, 1

16. Dechema Chemistry Data Series - Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection

17. Saraiva, A. J. Engenharia de Processo nas Plantas Industriais, Solisluna, 2010.

18. Vrabec, J.; Huang, Y.; Hasse, H. Molecular models for 267 binary mixtures validated by vapor-liquidequilibria: a systematic approach, Elsevier, 2009

19. Oscarson, J. L.; Lundell, S. O.; Cunningham, J. R. AIChE Symp. Ser., Phase equilibria for ten binary systems, 1987, 83, 1-17

20. Sørensen E. Distillation and Absorption,Institution of Chemical Engineeres, UK, 2006, IChemE

21. Aspen PlusPhysical Properties and Methods and Models Reference Manual, 1998

22. Gangadharan, P.; Zanwar, A.; Zheng, K.; Gossage, J.; Lou, H. H. Sustainability assessment of polygeneration processes based on syngas derivedfrom coal and natural gas, Computers and Chemical Engineering, 39, (2012), 105– 117

23. Felder, R. M.; Rousseau, R. W. Princípios Elementares dos Processos Químicos, LTC, 2004

24. Seader, J. D.; Henley, E. J.; Roper, D. K.Separation Process Principles Chemical and Biochemical Operations, John Wiley & Sons, Inc., 2010

25. Bansal, S.; Manjare, S. D. Theoretical Investigation on the Performance of Multicomponent Distillation Column for the Separation of Hydrocarbon Mixture Using Inside out Approach, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 7, No. 4, August 2016

26. Pilling, M. Design Considerations for High Liquid Rate Tray Applications, AIChE Annual Meeting, November 2006

27. Magalhães, S. V. Estudo da área de compressão do gás de carga de uma unidade petroquímica de produção de eteno, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFRJ, 2016

28. Leite, L. F.; dos Santos, P. C. Integração Refino-Petroquímica: Tendências e impactos, FAPERJ, 2012

29. BRASKEM S.A., Relatório Anual, 2016.

30. da Silva, C. Q.Simulação e Otimização de um Sistema de Recuperação de Solvente utilizando ossoftwares PRO/II e o ROmeo, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFBA, 2016

31. Medeiros, S. D. Equilíbrio líquido-vapor utilizandouma nova relação PVT cúbica, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UNICAMP, 1993