UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EFICIÊNCIA DE TORRES DE DESTILAÇÃO

ÍGOR RENZ CADORE

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Farenzena

Porto Alegre, Julho de 2011.

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo, a meus pais, Otacir Cadore e Rosani Renz Cadore, e a meu irmão, Lucas Renz Cadore, sempre presentes em minha vida, nos momentos bons e ruins, dispostos a comemorar, ajudar e aconselhar, e a quem devo imensa gratidão por todos ensinamentos que foram me passados.

Agradeço aos professores que tive a oportunidade de conhecer durante o curso de graduação, principalmente aos professores do Departamento de Engenharia Química, sempre disponíveis no esclarecimento minhas dúvidas.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Farenzena, por todas as orientações recebidas durante a realização deste trabalho e também, pelos momentos descontraídos que ele proporcionou durante suas aulas e conversas, sem deixar de exercer em momento algum seu papel de mestre e educador.

Agradeço ao Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler, por ter me dado a oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa.

Por fim, agradeço a meus colegas de graduação que estiveram presentes durante toda esta etapa, com os quais aprendi muitas coisas sobre minha futura profissão, e os levarei com carinho para o resto da vida.

Sumário

Lista de Figuras v

Lista de Tabelas vi

Lista de Símbolos e Abreviaturas vii

Resumo viii

1 Introdução 1

2 Revisão bibliográfica 3

2.1 Destilação 3

2.2 Destilação fracionada 4

2.3 Razão de refluxo e número de estágios 6

2.4 Métodos para energia mínima 7

2.4.1 Princípios físicos e matemáticos: ocorrência de zonas de pinch 8

2.4.2 Misturas Ideais 10

2.4.3 Misturas não ideais 16

3 Metodologia 19

3.1 Introdução 19

3.2 Equações de Underwood 20

3.2.1 Definições básicas 20

3.2.2 Raízes de Underwood 21

3.2.3 Raízes de Underwood para vazão mínima de vapor 21

3.2.4 Procedimento de cálculo 23

3.3 Diagrama de Energia Mínima 25

4 Descrição do caso de estudo 27

4.1 Funcionamento da unidade 27

4.2 Construção da simulação 27

4.3 Construção do diagram de V_{min} 29

5 Resultados e discussão 30

5.1 Simulação em Aspen 30
5.2 Modelo e diagrama de energia mínima 31
6 Conclusões 35
6.1 Sugestões para trabalhos futuros 35
7 Referências Bibliográficas 36

Lista de Figuras

Figura 1: Situação de desenvolvimento dos processos de separação (Extraído de Domingues,2005). 4

Figura 2: Torre de destilação fracionada (Extraído de Roitman,2002). 5

Figura 3: Número de estágios e razão de refluxo (Extraído de Koehler *et al.*,1995). 7

Figura 4: Destilação com o consumo mínimo de energia em um diagrama ternário. 8

Figura 5: Destilação binária em um diagrama de McCabe-Thiele. 9

Figura 6: Destilação binária com retiradas laterais de produtos. 12

Figura 7: Coluna com várias alimentações e produtos laterais. 13

Figura 8: Corrente lateral da seção de esgotamento e da seção de retificação. 15

Figura 9: Sistema de Petlyuk termicamente acoplado. 16

Figura 10: Critério do ângulo mínimo para uma separação com quatro componentes (a, chave-leve; b, chave-pesada; P_r e P_s, pontos de pinch). 17

Figura 11: Critério de energia mínima baseado na teoria de autovalores (b, chave-leve; c, chave-pesada; P_r e P_s, pontos de pinch na direção dos autovalores). 18

Figura 12: Diagrama de energia mínima para uma mistura de alimentação ternária (A, B e C). Todas as soluções para energia mínima estão nas regiões de distribuição AB, BC e ABC. As raízes de Underwood ativas também estão indicadas em cada região. 25

Figura 13: Fluxograma da Unidade de Processamento de Gás Natural. 28

Figura 14: Folha de trabalho da simulação realizada no Aspen Plus. 29

Figura 15: Relação L_n/V_n em cada estágio (L_n = vazão molar de líquido no estágio n; V_n = vazão molar de vapor no estágio n). 31

Figura 16: Diagrama de Vmin para a torre desbutanizadora. O ponto onde a torre está operando, segundo a simulação em Aspen Plus, também está no gráfico. 33

Lista de Tabelas

Tabela 1: Número de variáveis desconhecidas e equações 23

Tabela 2: Comparação dos dados de temperatura da simulação realizada em ASPEN com os dados de projeto. T1 refere-se à torre desetanizadora e T2 à torre desbutanizadora. ...30

Tabela 3: Dados da alimentação da torre desbutanizadora obtido pelo ASPEN PLus . A fração líquida da alimentação (q) é igual a 0,507. 31

Tabela 4: Raízes de Underwood referentes à alimentação da torre desbutanizadora. .32

Tabela 5: Pontos Pij obtidos pela resolução do sistema (18). 32

Lista de Símbolos e Abreviaturas

L – vazão de líquido (kmol/s)

V – vazão de vapor (kmol/s)

F – vazão da alimentação (*feed*) (kmol/s)

D – corrente de topo da coluna (*distillate*) (kmol/s)

B – corrente de fundo da coluna (*bottoms*) (kmol/s)

R – vetor formado pelas recuperações r

r – razão entre a vazão do componente transportada em uma corrente pela vazão de alimentação

z – composição molar da alimentação

q – fração líquida da corrente de alimentação

α – volatilidade relativa

w – transporte material líquido (kmol/s)

y – fração molar na fase vapor

x – fração molar na fase líquida

ϕ – raízes de Underwood para o topo

ψ – raízes de Underwood para o fundo

θ – raízes comuns de Underwood

Subscritos

T – topo

i – componente

n – estágio

D – destilado

B – resíduo

N_c – número de componentes

N_d – número de componentes distribuídos

k – contador

d – distribuído

Resumo

A indústria petroquímica, juntamente com seus produtos, têm chamado muito a atenção de todos os setores da sociedade. Política e economicamente, o petróleo representa uma forte moeda de negociação entre os países. Sabe-se também da atual “crise energética” que o mundo está passando, o que aumenta ainda mais o interesse pelos produtos petroquímicos, que em sua maioria são utilizados para produção de energia. O processo de obtenção dos produtos petroquímicos passa por diversas etapas, que se fazem necessárias para separar os mesmos. O principal processo de separação utilizado na indústria do petróleo é a destilação, e este necessita de certa quantidade de energia para que as especificações dos produtos sejam atingidas. Dentro desse contexto é apresentado um estudo sobre a energia mínima de torres de destilação. Tal estudo torna-se útil já que, além de minimizar os custos ambientais relacionados ao consumo de energia, pode-se obter uma medida indireta da eficiência global da coluna a partir do cálculo de energia mínima requerida pela mesma. O método de Underwood foi aplicado a um caso de estudo, e o resultado foi a obtenção de um diagrama de V_{min}, ferramenta que pode ser construída apenas com os dados da alimentação da torre e permite uma visualização de todos os pontos operacionais a partir da distribuição dos componentes nos produtos.

1 Introdução

A destilação desempenha um importante papel em muitos processos químicos, principalmente no setor de refino de petróleo, onde é a operação unitária mais utilizada. Esta situação está longe de ser mudada, devido ao fato que as demais operações unitárias são menos competitivas comercialmente. O contínuo aperfeiçoamento de colunas de destilação vem exercendo influência considerável no sucesso econômico de processos produtivos. Isso porque a destilação necessita de energia para que a separação ocorra, e quando se fala em eficiência energética, trata-se de minimizar a energia requerida pelo sistema para atingir a especificação dos produtos, resultando em menores custos financeiros para a empresa, e também, menores custos ambientais à sociedade.

Junto com a recente tendência de aumento no custo da energia, está o interesse em estudar projetos energicamente eficientes, já que em décadas anteriores, apenas custos de investimentos eram minimizados. Por esse cenário, duas estratégias podem ser tomadas para se reduzir o consumo de energia na destilação:

- Substituição das colunas antigas por novas colunas, com estágios adicionais (ou recheios);
- Integração energética entre colunas (vapor de uma aquece a alimentação da outra, por exemplo) ou operar de forma mais eficiente.

A primeira alternativa exige custos de investimentos e requer tempos razoáveis de retorno. A integração energética também exige investimentos, porém o retorno é mais rápido, e para operar de forma eficiente, na literatura estão disponíveis uma série de métodos que avaliam o desempenho energético de colunas de destilação. Sendo assim, pode-se adotar a eficiência energética como uma medida indireta da eficiência global da coluna.

Dentro deste contexto, o diagrama de vazão mínima de vapor (diagrama de V_{min}) é apresentado. Esta é uma ferramenta visual que pode ser construída a partir do método de Underwood e permite uma visualização de como a energia mínima de consumo está relacionada com a distribuição dos componentes da alimentação (Halvorsen e Skogestad, 2003). As equações de Underwood são usadas para obter expressões analíticas do caso ideal, assumindo volatilidade relativa constante e vazões molares constantes em cada estágio. Entretanto, o diagrama também pode ser usado para misturas não ideais.

O objetivo do trabalho é aplicar o método de Underwood à torre desbutanizadora da Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN), situada em Guamaré (RN). Primeiramente

uma simulação da unidade será construída a partir das informações de projeto da mesma. Como os dados da alimentação da torre desbutanizadora não estão disponíveis diretamente, há necessidade de validar a simulação e, assim, feita a validação, o simulador fornece os dados desejados. Então, o método pode ser aplicado e o resultado final será a construção do diagrama de V_{min}, utilizado para avaliar o desempenho da torre de destilação.

Inicialmente, no capítulo 2, uma revisão bibliográfica é feita a respeito do processo de destilação: principais tipos utilizados, variáveis importantes para o processo, métodos utilizados para cálculo de energia mínima. Em seguida (capítulo 3), o método de Underwood é descrito com todas suas equações e considerações. A descrição do caso de estudo e como será aplicada a metodologia está no capítulo 4. O capítulo 5 apresenta o principal resultado do trabalho: o diagrama de V_{min}, onde é possível fazer a análise da quantidade mínima de vapor requerida para a separação desejada. No capítulo 6 estão expostas as conclusões obtidas com a aplicação do método.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Destilação

O processo de separação mais amplamente usado na indústria química é a destilação. A separação dos constituintes está baseada nas diferenças de volatilidade. Na destilação, uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida, e há transferência de massa do líquido para o vapor e deste para aquele. O líquido e o vapor contêm, em geral, os mesmos componentes, mas em quantidade relativas diferentes. Há transferência simultânea de massa do líquido pela vaporização, e do vapor pela condensação. O efeito final é o aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido (Foust, 1982).

O processo de destilação é muito utilizado em toda indústria química, por exemplo, na obtenção de álcool etílico em processos fermentativos (indústria de bebidas), também na indústria petrolífera para a separação das frações contidas no petróleo bruto, como GLP, nafta, querosene, diesel, gasóleo, óleo combustível. É um processo muito utilizado também na indústria petroquímica, para a separação de frações da nafta petroquímica (Roitman, 2002).

Em todo o mundo, cerca de 95% das separações são feitas dessa forma. Só nos Estados Unidos, existem aproximadamente 40 mil colunas de destilação, representando um investimento de capital ao redor de 8 bilhões de dólares e utilizando energia equivalente a 1 milhão de barris por dia de óleo cru, que representam aproximadamente 15% do total de toda energia consumida nas indústrias dos Estados Unidos (Garcia, 1999 apud Domingues, 2005).

A Figura 1 mostra que há uma correlação entre a maturidade de uso e maturidade tecnológica nos processos de separação. Sem dúvida, a destilação é a mais importante tecnologia de separação utilizada em processos industriais e o método mais desenvolvido (Garcia, 1999 apud Domingues, 2005).

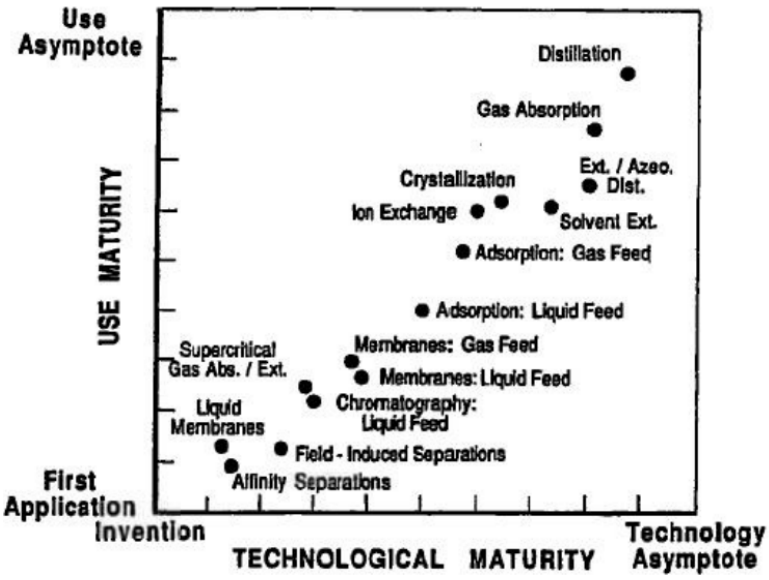

Figura 1: Situação de desenvolvimento dos processos de separação (Extraído de Domingues, 2005).

2.2 Destilação fracionada

A destilação fracionada é o tipo de destilação mais utilizada em indústrias de grande porte. Nos outros tipos de destilação (destilação em bateladas ou do tipo flash), a separação das diversas substâncias que compõem a mistura é realizada de forma imperfeita ou incompleta (Roitman, 2002).

A mistura a ser destilada é introduzida em um dado estágio da coluna, denominado estágio de alimentação. No seu interior, a mistura irá descer até atingir a base da coluna onde estará o refervedor, que consiste em um permutador de calor usado para aquecer a mistura até seu ponto de ebulição. Esse vapor então circula no sentido ascendente, em contracorrente com a mistura da alimentação. Conforme ilustrado na Figura 2, atingindo o topo da coluna, o vapor irá para um condensador, onde será liquefeito e deixará a coluna como produto de destilação, ou destilado. Na base da coluna, a mistura deixa o equipamento como produto residual, ou resíduo.

Para melhorar a separação das frações desejadas, utiliza-se o retorno de parte do destilado na forma de refluxo, o que faz aumentar a concentração de leves no topo, consequentemente aumentando a pureza do destilado e mantendo uma vazão descendente de líquido na coluna.

A parte da coluna compreendida entre o prato de alimentação e o topo é denominada seção de enriquecimento ou absorção. Nela, são concentradas as substâncias mais voláteis, ou seja, nos pratos acima do prato de alimentação, a percentagem de compostos leves é maior que na carga.

Abaixo do prato de alimentação temos a chamada seção de esgotamento da torre. Nesta seção são concentradas as frações mais pesadas, ou seja, em todos os pratos abaixo do prato de alimentação, a percentagem de compostos mais pesados é maior do que na carga. Os componentes mais pesados são removidos dos vapores que ascendem, pelo refluxo de líquido que desce pelo interior da torre.

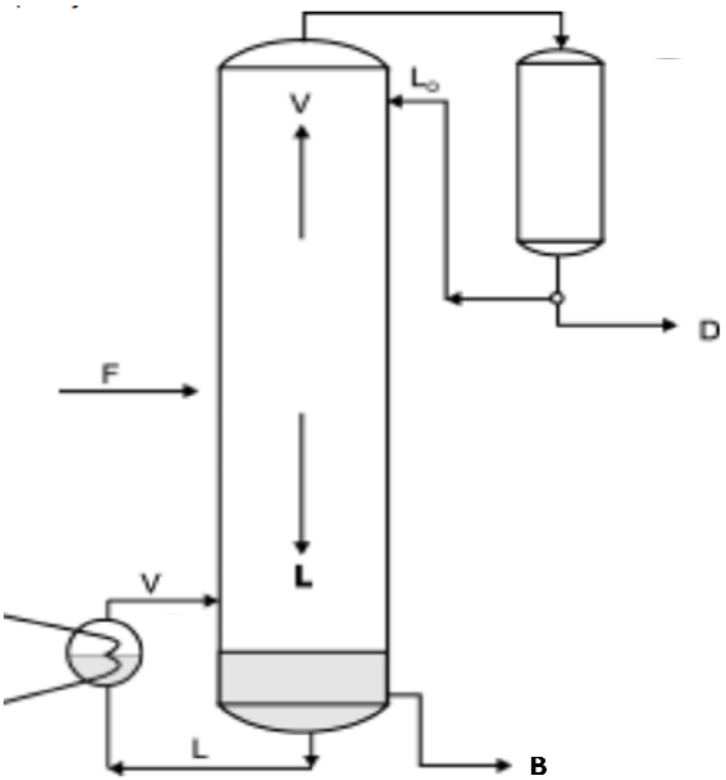

Figura 2: Torre de destilação fracionada (Extraído de Roitman, 2002).

2.3 Razão de refluxo e número de estágios

Nas torres de destilação fracionada existem dois tipos de refluxo: externo e interno. A razão de refluxo interna acontece tanto na região de absorção quanto na região de esgotamento, e consiste na razão entre a vazão de líquido pela vazão de vapor da respectiva seção. O refluxo externo é definido como a razão entre o líquido que retorna à torre (vindo do condensador) pela vazão de destilado (produto de topo).

O grau de fracionamento que acontece em uma coluna de destilação é determinado pelas razões de refluxo interno na torre, que por sua vez são geradas a partir a carga e do refluxo externo à torre de destilação, ou seja, o refluxo interno na seção de absorção é gerado pelo refluxo externo, enquanto que na seção de esgotamento, é gerado pelo refluxo interno mais a carga (Roitman, 2002).

Na seção de enriquecimento, quanto mais líquido descer na torre por unidade de massa de vapor que sobre, tanto melhor será a separação, pois, nesta seção, a finalidade é reter os compostos pesados (menos voláteis) contidos nos vapores. Quanto maior a razão, tanto melhor será, então, o fracionamento nesta região da torre.

Na seção de esgotamento, tem-se o contrário da seção de absorção, quanto mais vapor subir na torre por unidade de massa de líquido que desce, melhor será a separação nesta seção da torre, já que a finalidade, nesta região, é a remoção dos compostos leves (mais voláteis) do líquido que desce pela torre. Portanto, na seção de esgotamento quanto maior a razão, melhor será o fracionamento.

Resumindo-se, pode-se afirmar que, para uma determinada coluna, o grau de fracionamento é tanto maior quanto maior for razão de refluxo interna.

Existe uma relação entre o número de pratos de uma coluna de destilação e a razão de refluxo interna ou externa deste equipamento. Quanto menor for o número de pratos de uma coluna, pior será seu fracionamento. Podem ser construídas torres com grande número de pratos para operarem com pequena razão de refluxo interna, assim como torres com pequeno número de pratos e razões de refluxo internas elevadas, para uma carga com as mesmas características.

Tendo em vista a relação anteriormente descrita, a condição de refluxo ou razão de reluxo mínimo corresponderá a uma coluna com um número infinito de pratos para que seja atingido o fracionamento desejado, assim como a condição de refluxo ou razão de refluxo total corresponderá a uma coluna com um número mínimo de pratos para que o fracionamento desejado seja atingido. Nenhuma destas condições é satisfatória, uma vez que uma torre com

número de pratos infinito é um projeto totalmente inviável economicamente, bem como a construção de uma coluna que não produza, pois para o refluxo total não se tem retirada de produtos.

A Figura 3 ilustra a relação entre o número de pratos e a razão de refluxo da torre.

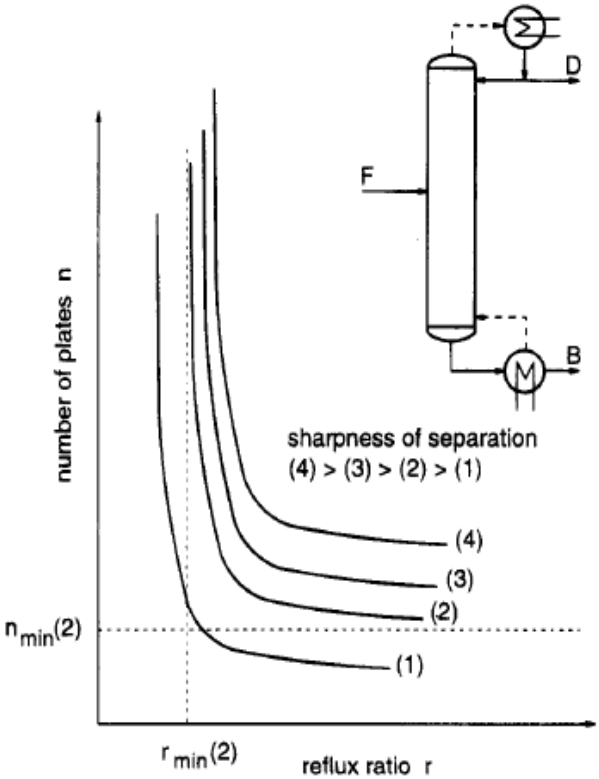

Figura 3: Número de estágios e razão de refluxo (Extraído de Koehler *et al.*,1995).

2.4 Métodos para energia mínima

Nesta seção estão apresentados alguns princípios utilizados para o cálculo de energia mínima em destilação. Uma boa revisão sobre o assunto pode ser encontrada em Koehler *et al.* (1995).

2.4.1 Princípios físicos e matemáticos: ocorrência de zonas de pinch

Durante a destilação, em condições de refluxo mínimo, zonas de composição constante – chamadas zonas de pinch – podem ocorrer nos perfis de concentração. Nestas regiões da coluna, a fase vapor e líquido estão em equilíbrio (Koehler *et al.*,1995). Devido à ausência de força motriz nestas zonas, para que aconteça uma mudança infinitesimal de concentração seria necessária uma quantidade elevada de estágios de separação, no caso extremo, infinitos estágios. A Figura 4 mostra qualitativamente, em um sistema triangular de coordenadas, o perfil de separação da fase líquida, sob as condições de refluxo mínimo, para uma mistura ternária composta por acetona, clorofórmio e benzeno. Ambas as zonas de pinch podem ser identificadas pelos pontos próximos um ao outro, e essas zonas ocorrem tanto na região de esgotamento (próximo ao estágio de alimentação) quanto na região de retificação.

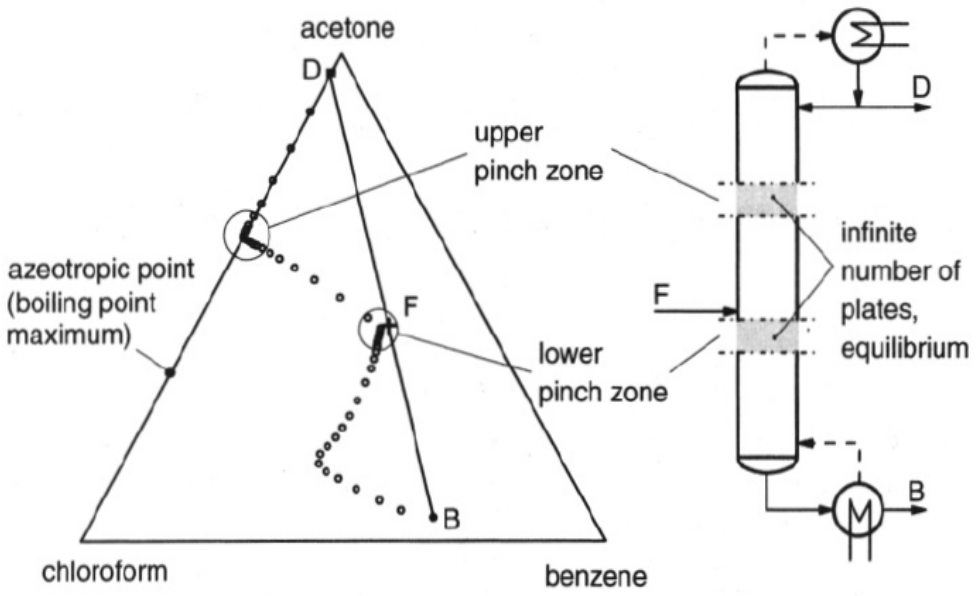

Figura 4: Destilação com o consumo mínimo de energia em um diagrama ternário (Extraído de Koehler *et al.*,1995).

Considerando um processo de destilação em uma coluna convencional, onde todos os componentes da alimentação estão presentes tanto na corrente de fundo quanto na de topo, então, para situações de mínimo refluxo, apenas uma zona de pinch vai ocorrer, normalmente na região do prato de alimentação. No caso especial de uma separação altamente reversível, a composição nesta zona é a mesma composição da alimentação. Este tipo especial de

separação é chamado separação preferida por Stichlmair (1988), e separação transitória por Levy *et al.* (1986) e Fidkowski *et al.* (1993).

A Figura 5 mostra, em um diagrama de McCabe-Thiele, as linhas de operação para as seções de retificação e esgotamento para várias razões de refluxo r, tratando-se de uma separação ideal, com mistura binária parcialmente vaporizada. As linhas de operação para as duas seções encontram-se em outra linha, que depende do grau de vaporização da alimentação e do balanço de massa em torno do estágio de alimentação. Para a razão mínima de refluxo, as linhas de operação das duas seções encontram-se na linha de equilíbrio. Na área entre a linha de operação e a linha de equilíbrio, para a condição de refluxo mínimo, um número infinitos de estágios são necessários para que a separação ocorra.

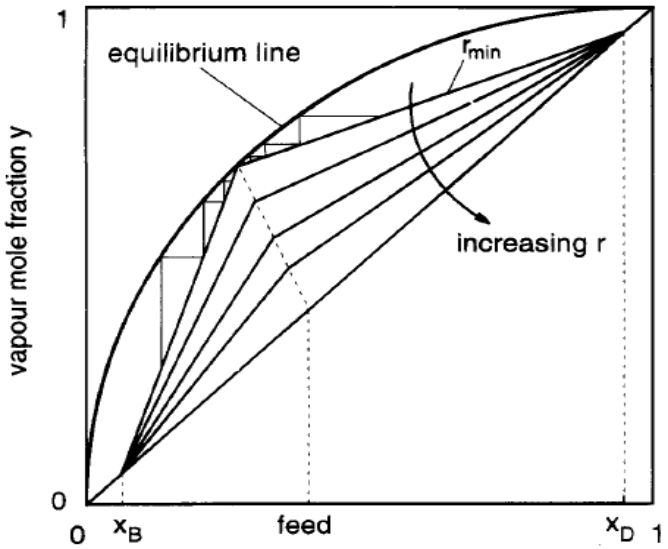

Figura 5: Destilação binária em um diagrama de McCabe-Thiele (Extraído de Koehler *et al.*,1995).

A maioria das separações multicomponentes são geralmente menos abruptas. Com exceção de casos extremamente não ideais, toda separação sob condição de refluxo mínimo ocasiona uma zona de pinch em cada seção da coluna. No caso de destilações em que uma das correntes de produto não contém algum dos componentes da alimentação, a zona de pinch correspondente à seção da coluna não coincidirá mais com o estágio de alimentação, mas se deslocará para algum lugar entre a alimentação e uma das correntes de saída. Na parte da coluna situada entre o ponto de alimentação e o pinch, as concentrações dos componentes a serem removidos caem à zero. Na Figura 4 isso é mostrado pela porção reta do perfil de

concentrações, entre a alimentação e o lado do triângulo correspondente à acetona e clorofórmio, onde a concentração de benzeno é reduzida a zero.

O deslocamento das zonas de pinch próximas à alimentação é dependente tanto dos componentes-chave quanto da dificuldade de separação. Componentes-chave são definidos por King (1980) como componentes que aparecem de forma significativa nos dois produtos da coluna, enquanto componentes que tem ponto de ebulição menor que o chave-leve ou maior que o chave-pesada aparecem quase que exclusivamente em uma ou outra corrente de produto.

2.4.2 Misturas Ideais

2.4.2.1 Princípios do método de Underwood

O mais importante atalho para o cálculo do refluxo mínimo em uma coluna de destilação convencional origina-se de uma publicação de Underwood no ano de 1932 e outras publicações nos anos de 1945 e 1948 (Underwood, 1945 e Underwood,1948). Underwood obteve uma solução geral para o problema de energia mínima requerida para misturas, sujeita às considerações de volatilidade relativa constante e vazões molares constantes. Os resultados também são qualitativamente válidos para misturas reais (Koehler *et al*., 1995). O equacionamento referente a este método está apresentado no capítulo 3.

A grande realização de Underwood consistiu em fornecer um método que determina, diante de um grande número de pontos de pinch, aquele que representa a separação sob condições de consumo mínimo de energia. Ele provou que, em refluxo mínimo, dois parâmetros, φ para seção de retificação e Ψ para a seção de esgotamento (serão apresentados no capítulo 3), coincidem e situam-se no intervalo de volatilidade relativa dos componentes. Assim, um sistema linear de equações pode ser resolvido para obter de que forma os componentes se distribuem nas correntes de produto (Underwood, 1932 apud Koehler *et al*., 1995).

Shiras (1950) comenta que pode ser difícil prever – em misturas com pontos de ebulição muito próximos – como os componentes se distribuem nos produtos. Entretanto, se durante a resolução do sistema de equações, for assumido incorretamente que determinado componente está distribuído nos produtos, então o resultado será que a quantidade do componente no destilado é maior que a quantidade do componente na alimentação, se, de fato, ele for um componente mais leve. Por outro lado, se for assumido que ele é um componente

mais pesado, o resultado será uma composição negativa no destilado. Isso é um indicativo de como se podem melhorar as especificações dos produtos para várias iterações. Os métodos mais conhecidos para a estimativa de distribuição dos componentes nos produtos para misturas ideais podem ser úteis e são encontrados nos trabalhos de King (1980) e Wagner (1976).

Acrivos e Amundson (1955) desenvolveram uma série de trabalhos para o cálculo de destilações ideais de misturas contínuas, isto é, misturas que são descritas não pelos seus componentes, mas sim por uma distribuição de propriedades. Cerda e Westerberg (1981) também desenvolveram um método simples para determinação de energia mínima requerida. Este método pode ser estendido para colunas que possuem correntes laterais de saída, tanto na seção de retificação quanto na seção de esgotamento. Essas derivações, entretanto, necessitam algumas considerações além daquelas feitas por Underwood, como por exemplo, as zonas de pinch de ambas as seções ocorrem exatamente dois estágios abaixo e acima do ponto de alimentação. Embora esses autores comprovassem resultados satisfatórios comparados ao método de Underwood, tais simplificações provavelmente causariam imprecisões desnecessárias. Lestak *et al.* (1989) demonstrou isto usando uma análise estatística comparando o método de cálculo, concluindo que as equações utilizadas por Cerda continham erros. Glinos e Malone (1984) encontraram uma aproximação para as equações de Underwood para destilações ternárias e propuseram a formação de pseudocomponentes para uso em misturas multicomponentes.

A ideia de substituir o método de Underwood por procedimentos com considerações adicionais deve ser criticamente examinada. Para diversos casos especiais, se tratando de destilação ternária ideal (remoção completa do chave-leve ou chave-pesada), Stichlmair (1988) deduziu soluções analíticas para as equações de Underwood.

2.4.2.2 Métodos de Underwood para diversas alimentações e diversas correntes laterais

Em 1932, Underwood investigou o cálculo de destilação multicomponentes em colunas com correntes laterais. Alguns anos depois, os métodos comentados na seção 2.4.2.1 para misturas multicomponentes foram estendidos diversas vezes para colunas contendo múltiplas alimentações e correntes laterais. Métodos gráficos e soluções para separações especiais

também foram propostos. Chou e Yaws (1988) citam uma série de publicações para o cálculo – alguns de forma gráfica – do refluxo mínimo para sistemas binários ideais.

A ideia de cada procedimento para lidar com as correntes laterais é a consideração seguinte: se as correntes laterais são retiradas da coluna, então, por regra, a retirada será feita da fase líquida na seção de retificação, e da fase vapor na seção de esgotamento, de forma a garantir a máxima pureza possível. Para o caso binário, a Figura 6 mostra que, na ocorrência de retiradas laterais, a razão de refluxo mínima sempre surge na região da alimentação. Por causa disso, acontece também neste tipo de coluna que os dois pontos de pinch têm a mesma composição da alimentação. Se um pseudoproduto (D') se origina de todos os produtos da seção de retificação e o mesmo acontece na seção de esgotamento (B'), então a razão de refluxo mínima pode ser calculada novamente pela resolução do sistema de equações dos pontos de pinch para a composição de alimentação. Sugie e Benjamin (1970) tiveram a mesma ideia para destilações multicomponentes e provaram que os pontos de pinch devem ser encontrados entre o ponto de alimentação e a primeira retirada lateral.

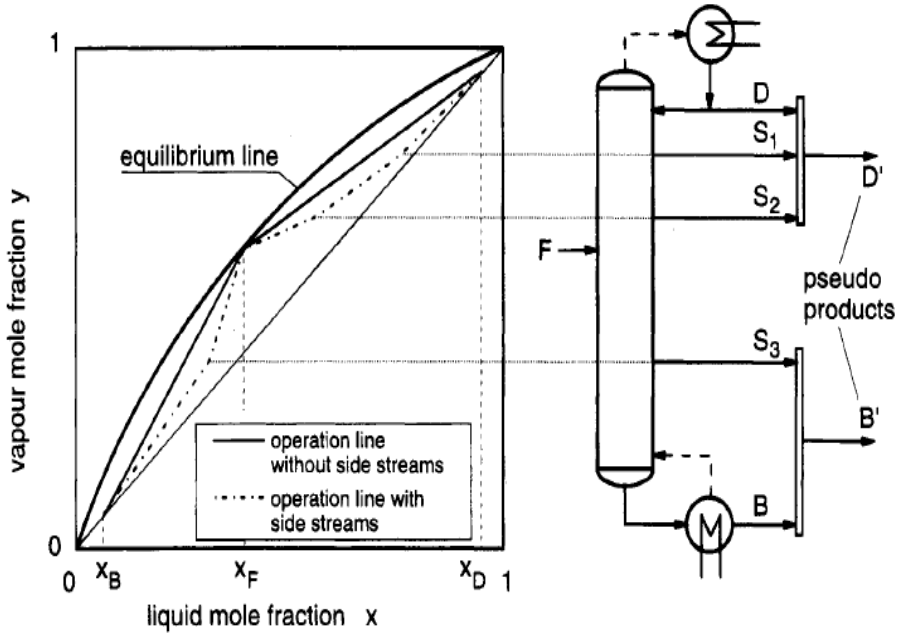

Figura 6: Destilação binária com retiradas laterais de produtos (Extraído de Koehler *et al.*,1995).

O cálculo de energia mínima para colunas com diversas alimentações e retiradas laterais procede de forma análoga a Figura 7. A princípio qualquer corrente de alimentação pode determinar a energia mínima necessária, e as duas zonas de pinch mais uma vez serão

encontradas entre o ponto de alimentação e a primeira retirada lateral. A questão a ser respondida seria qual das alimentações está controlando a 1ª retirada lateral? Em outras palavras, procura-se a alimentação que ocasiona primeiro os pontos de pinch conforme reduz-se o refluxo, partindo de um valor inicial elevado. Por isso, o valor energético mínimo deve ser avaliado para todas as alimentações, sendo regido pelo maior destes. O volume de controle na Figura 7 (corresponde a linha pontilhada que combina o ponto de pinch com a alimentação 1) mostra que, quando faz-se um balanço material para cálculos de pinch, deve-se levar em conta as várias alimentações e correntes laterais que entram e saem do respectivo volume de controle. Nikolaides e Malone (1987) também usam este método recém descrito, onde derivam relações para o projeto da coluna, e obtiveram critérios de aproximação para estimar as composições das correntes laterais.

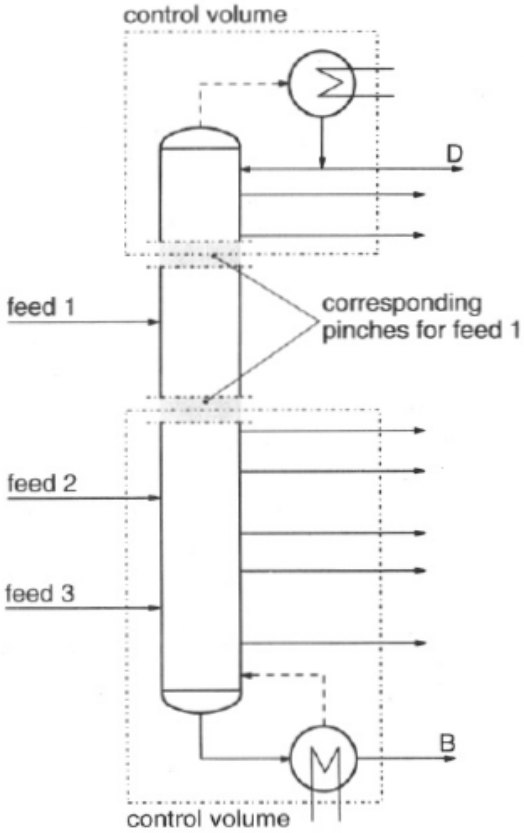

Figura 7: Coluna com várias alimentações e produtos laterais (Extraído de Koehler *et al.*,1995).

2.4.2.3 Método de Underwood para correntes laterais e a configuração de Petlyuk

Mais informações a respeito de colunas com correntes laterais e da configuração de Petlyuk encontram-se nas publicações de Carlberg e Westerberg (1989) e nos trabalhos de Glinos e Malone (1985) e Nikolaides e Malone (1988).

No cálculo da razão de refluxo mínimo para colunas com correntes laterais, tanto na seção de retificação como na seção de esgotamento, arranjos termodinâmicos equivalentes das colunas foram considerados, como é mostrado na Figura 8. A quantidade líquida de produto pode ser considerada uma corrente alocada na 1ª coluna da sequência equivalente. Esta corrente consiste na diferença entre as correntes que estão entrando e as correntes que estão saindo do fim da coluna sob esta consideração (isto é, $D' = V - L$). Então, a energia mínima necessária pode ser calculada usando as equações de Underwood. A ideia chave desta aproximação com arranjos equivalentes de colunas é que as relações de Underwood derivam de balanços materiais. As composições do produto não precisam ser explícitas. Nas equações de Underwood também não há considerações que o refluxo (ou retorno de vapor) deve ser gerado por um permutador (condensador ou refervedor) no fim da coluna.

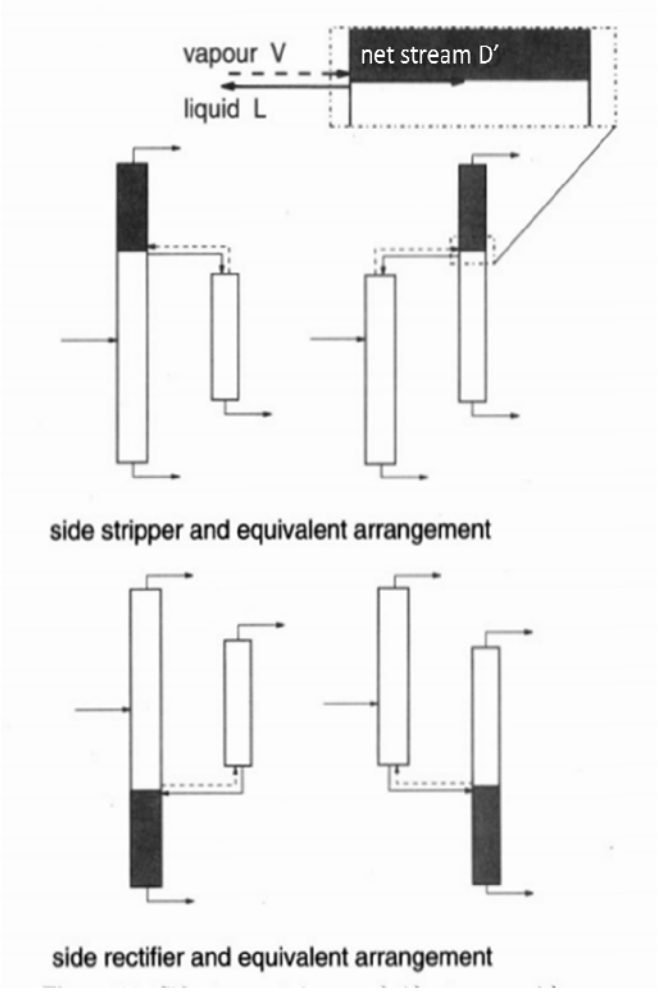

Figura 8: Corrente lateral da seção de esgotamento e da seção de retificação (Extraído de Koehler *et al.*,1995).

Outras formas de aproximação para estas sequências de colunas com correntes laterais e para o chamado sistema de Petlyuk termicamente acoplado (mostrado na Figura 9) também foram discutidas por Carlberg e Westerberg (1989). Para este último caso, a primeira coluna executa apenas um pré-fracionamento. Esta coluna não possui seus próprios trocadores, sendo que o refluxo e o vapor originam-se das colunas à jusante da mesma.

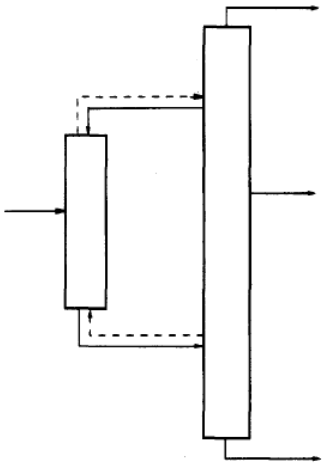

Figura 9: Sistema de Petlyuk termicamente acoplado (Extraído de Koehler *et al.*,1995).

2.4.3 Misturas não ideais

2.4.3.1 Misturas binárias

Featherstone (1971) e Vogelpohl (1974) deduziram aproximações para tratar de misturas binárias azeotrópicas. Enquanto Featherstone obteve resultados relativamente imprecisos, Vogelpohl reportou boa concordância entre modelo rigoroso e simplificado. Na intenção de utilizar as equações de Underwood, ele aplicou uma transformação de coordenadas para as frações molares, dividindo o sistema em dois subsistemas, um contendo o azeótropo como pseudocomponente, e o outro contendo duas espécies puras como outro componente. Graficamente, o diagrama de McCabe-Thiele para misturas azeotrópicas é dividido na composição azeotrópica em dois diagramas para misturas ideais. Em ambos os subsistemas, as volatilidades relativas transformadas são assumidas constantes. Esta transformação de coordenadas também pode ser aplicada a sistemas multicomponentes. Anderson e Doherty (1984) usaram o mesmo procedimento e conseguiram bons resultados. Obviamente, as soluções podem ser obtidas de forma puramente gráfica através do diagrama de McCabe-Thiele ou, se a consideração de vazão molar constante não pode ser aplicada, através do diagrama de Ponchon-Savarit (Scheiman, 1969).

2.4.3.2 Importância das curvas de pinch

Um método de aproximação pode ser utilizado para o cálculo de energia mínima em destilações ideais, não ideais e azeotrópicas, sem a necessidade de simulação da coluna ou de parte dela. O princípio do método está baseado nas curvas de pinch, mencionadas anteriormente. Um algoritmo de análise unidimensional identifica os pares de pontos de pinch que determinam a energia mínima requerida através de um critério geométrico.

A Figura 10 representa uma explicação gráfica deste método. A mistura abcd é separada em produto de topo a, com uma pequena quantidade do componente b, e em produto de fundo bcd, com traços do componente a. As duas curvas de pinch originadas dos dois produtos são mostradas pelas linhas traço-ponto. $P_{s,2}$ e $P_{r,2}$ são os dois pinches sob mínimo refluxo; o ângulo indicado está com seu valor mínimo. Qualquer razão de refluxo menor ou maior – pares $P_{s,1}/P_{r,1}$ e $P_{s,3}/P_{r,3}$ respectivamente – produz um ângulo maior. O triângulo inclinado pontilhado da Figura 10 está representado para indicar a concentração dos dois pinches ($P_{s,2}$ e $P_{r,2}$) e a alimentação está localizada no plano do triângulo.

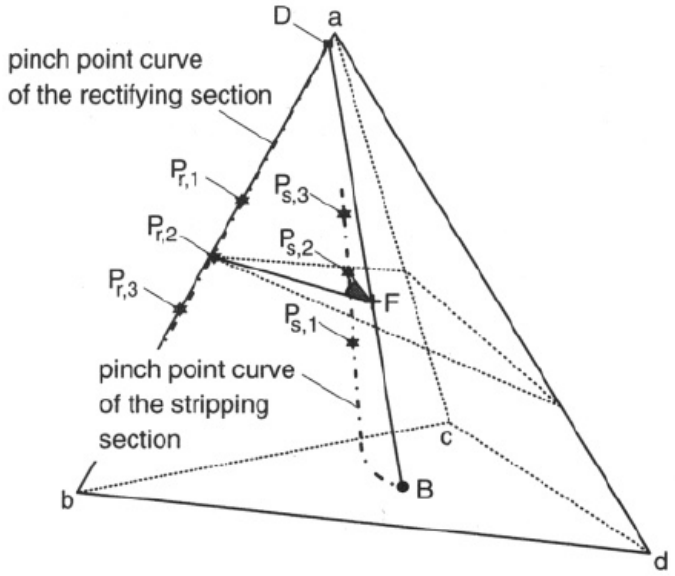

Figura 10: Critério do ângulo mínimo para uma separação com quatro componentes (a, chave-leve; b, chave-pesada; P_r e P_s, pontos de pinch) (Extraído de Koehler *et al.*,1995).

Muitas verificações destes cálculos, com misturas ideais, não ideais e azeotrópicas, indicam que este "critério de ângulo" pode ser usado seguramente de forma a fornecer boas

soluções aproximadas para destilações azeotrópicas e multicomponentes. Mais detalhes e informações podem ser encontrados em Koehler *et al.* (1994).

Poellmann *et al.* (1994) mostra que a predição rigorosa de energia mínima é possível usando autovalores teóricos. Como um exemplo, a Figura 11 mostra uma separação entre dois componentes intermediários de uma mistura não azeotrópica de quatro componentes abcd. Se traços de componentes não-chave estiverem presentes nas correntes de produto, as separações passarão pelos pontos de pinch (representados por P_s e P_r) e deixarão a região do ponto de pinch seguindo as direções indicadas pelas linhas finas da Figura 11. Essas direções são as direções dos autovalores da matriz Jacobiana calculada prato-a-prato e avaliada no ponto de pinch. A direção aponta para o interior do espaço de concentrações. Isto permite que sejam feitos cálculos de perfis de concentração próximo aos pontos de pinch P_s e P_r nas direções dos autovalores e no interior do espaço de concentrações: se estes dois perfis de concentração (linhas pontilhadas) se interceptam, a razão mínima de refluxo está determinada. Em misturas ideais seria suficiente verificar a intersecção das direções dos autovalores e somente mínimas diferenças ocorreriam comparadas às rigorosas predições. Em misturas fortemente não ideais, entretanto, os perfis de concentração diferenciam significativamente das linhas de direção dos autovalores.

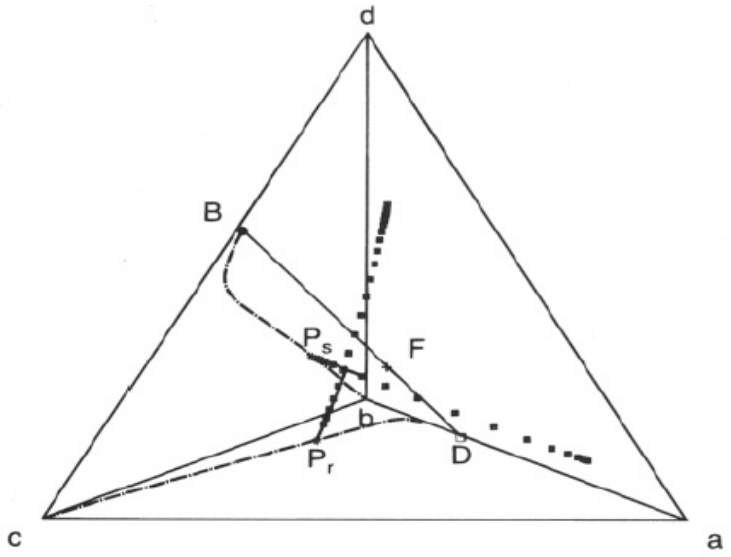

Figura 11: Critério de energia mínima baseado na teoria de autovalores (b, chave-leve; c, chave-pesada; P_r e P_s, pontos de pinch na direção dos autovalores) (Extraído de Koehler *et al.*,1995).

3 Metodologia

O bom funcionamento de uma coluna de destilação depende de algumas variáveis, que em tempo real, podem ser manipuladas de forma a controlar as especificações desejadas.

Na teoria, algumas dessas variáveis não podem ser descritas matematicamente, ou considerações devem ser feitas para facilitar os cálculos. A seguir é apresentado um método que, baseando-se na modelagem simplificada de uma coluna de destilação, permite uma visualização gráfica simplificada da energia mínima para a coluna tendo como função a distribuição de componentes na alimentação. Tal método foi proposto por Halvorsen e Skogestad (2003).

3.1 Introdução

Para uma dada alimentação, uma coluna de destilação com duas correntes de saída, possui, em estado estacionário, dois graus de liberdade de operação. Para uma mistura binária, é suficiente especificar qualquer distribuição de produto. Entretanto, no caso de alimentação multicomponente, a composição em ambos os produtos não pode ser livremente especificada. Na prática, geralmente em um produto é especificado a distribuição dos componentes-chave, e assim a distribuição dos demais componentes é completamente determinada para uma dada alimentação. Em alguns casos, a pressão da coluna pode ser considerada como um terceiro grau de liberdade, mas assume-se pressão constante, devido ao fato que esta variável impacta na distribuição dos produtos.

Para qualquer ponto de operação, deseja-se obter a vazão de vapor normalizada (V/F), a separação global de produtos (D/F ou B/F), e a distribuição, dada por uma lista de recuperações $R = [r_1, r_2, \dots, r_{Nc}]$. Isto pode ser expresso para o topo da coluna como:

$$\left[\frac{V_T}{F}, \frac{D}{F}, R_T\right] = f(Spec_1, Spec_2, feed\ properties) \quad (1)$$

É suficiente considerar apenas uma seção da coluna, pois as recuperações e vazões na outra seção podem ser obtidas através de um balanço material no estágio de alimentação. As propriedades da alimentação são dadas pelo vetor composição z, vazão F, fração líquida q, e volatilidades relativas α. A recuperação (r_i) é a razão entre vazão do componente i transportada em uma corrente e vazão de alimentação.

3.2 Equações de Underwood

3.2.1 Definições básicas

O ponto inicial para o método de Underwood tratando-se de misturas multicomponentes é a equação do balanço material em uma seção da coluna. O transporte material líquido (w_i) de um componente i através do estágio n é definido como a diferença entre a quantidade de matéria na fase vapor que sai do estágio (sentido ascendente) e a quantidade de matéria na fase líquida que entra no estágio (sentido descendente):

$$w_i = V_n y_{i,n} - L_{n+1} x_{i,n+1} \tag{2}$$

Nota-se que no estado estacionário w_i é constante através de cada seção da coluna. Assumem-se vazões molares constantes ($L = L_n = L_{n-1}$ e $V = V_n = V_{n+1}$) e volatilidades relativas constantes (α_i).

O equilíbrio líquido vapor em um estágio é dado por:

$$y_i = \frac{\alpha_i x_i}{\sum_{i=1}^{Nc} \alpha_i x_i} \tag{3}$$

Na seção superior da torre, a vazão líquida de produto é $D = V_n - L_{n+1}$, e:

$$w_{i,T} = x_{i,D} D = r_{i,D} z_i F \tag{4}$$

Na seção inferior da torre, $B = V_n - L_{n+1}$ e a quantidade líquida material é dada por:

$$w_{i,B} = -x_{i,B} B = r_{i,B} z_i F \tag{5}$$

A direção positiva para o fluxo material líquido é definida como sendo para cima, porém no fundo os componentes geralmente descem, logo $w_{i,B} < 0$. Na alimentação, a vazão líquida é dada por

$$w_{i,F} = z_i F \tag{6}$$

As recuperações podem ser consideradas como vazões normalizadas dos componentes:

$$r_i = {}^{w_i}/_{w_{i,F}} = {}^{w_i}/_{z_i F} \tag{7}$$

3.2.2 Raízes de Underwood

As raízes de Underwood (ϕ) na seção de topo são definidas como as Nc soluções de (Halvorsen e Skogestad, 2003):

$$V_T = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{\alpha_i w_{i,T}}{\alpha_i - \phi} \tag{8}$$

Para a seção inferior, também se pode definir outro conjunto de raízes de Underwood (ψ), dado pela solução de:

$$V_B = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{\alpha_i w_{i,B}}{\alpha_i - \psi} \tag{9}$$

Estas equações estão relacionadas através do balanço material no estágio de alimentação:

$$w_{i,T} - w_{i,B} = w_{i,F} = z_i F \tag{10}$$

(que é equivalente a $r_{i,T} - r_{i,B} = 1$).

3.2.3 Raízes de Underwood para vazão mínima de vapor

Underwood mostrou uma série de propriedades das raízes (ϕ e ψ) para uma coluna com dois produtos, um refervedor e um condensador. Nesta coluna convencional, assume-se que todos os componentes sobem na seção de retificação ($w_{i,T} \geq 0$) e descem na seção de

esgotamento ($w_{i,T} \leq 0$). Para uma mistura com Nc componentes, há, para cada ϕ e ψ, Nc soluções que obedecem:

$$\alpha_1 > \phi_1 > \alpha_2 > \phi_2 > \alpha_3 > \ ... > \alpha_{Nc} > \phi_{Nc} \tag{11}$$

$$\psi_1 > \alpha_1 > \psi_2 > \alpha_2 > \psi_3 > \alpha_3 > \ ... > \psi_{Nc} > \alpha_{Nc} \tag{12}$$

Quando a vazão de vapor é reduzida, as raízes da parte superior da coluna diminuem, enquanto as raízes da parte inferior da coluna aumentam. Underwood mostrou que, para a vazão mínima de vapor e qualquer distribuição nos produtos, um ou mais pares de raízes coincidem para uma raiz em comum (denotada por θ_i, ou seja,$\phi_i = \ \psi_{i+1} = \theta_i$).

Retomando que $V_T - \ V_B = (1 - q)F$, e fazendo a subtração das equações definidas para o topo (8) e fundo (9) , obtém-se uma outra equação, que é válida somente para as raízes comuns:

$$1 - q = \sum_{i=1} \frac{\alpha_i z_i}{\alpha_i - \theta} \tag{13}$$

A equação (13) também é denominada equação da alimentação, pois apenas as propriedades da alimentação são contempladas (q e z). Ela possui Nc raízes, mas uma dessas não será uma raiz comum, então se tem $Nc \ - \ 1$ possíveis raízes comuns as quais obedecem:

$$\alpha_1 > \theta_1 > \alpha_2 > \theta_2 > \ ... \ > \theta_{Nc-1} > \alpha_{Nc} \tag{14}$$

Denota-se θ_k como uma raiz ativa, para o caso em que $\phi_k = \ \psi_{k+1} = \theta_k$. Inserindo as raízes ativas para as equações do topo e fundo definidas anteriormente, tem-se a equação para a vazão de vapor mínima para uma dada distribuição de componentes.

$$V_{T,min} = \sum_{i=1} \frac{\alpha_i w_{i,T}}{\alpha_i - \theta_k} \qquad ou \qquad V_{T,min} = \sum_{i=1} \frac{\alpha_i r_{i,T} z_i F}{\alpha_i - \theta_k} \tag{15}$$

Com *Na* raízes ativas, pode-se obter *Na* equações linearmente independentes, que serão usadas para encontrar a distribuição dos componentes que aparecem em ambos os produtos.

3.2.4 Procedimento de cálculo

A chave para a solução está em identificar os componentes distribuídos. Um componente da alimentação é distribuído se aparece na corrente de topo e fundo, ou está exatamente no limite de se tornar distribuído se a vazão de vapor é reduzida infinitesimalmente.

Parte-se de uma lista de componentes distribuídos, denotada por $\{d_1, d_2, \dots, d_{Nd}\}$. As recuperações no topo são consideradas $r_{i,T} = 1$ para os componentes leves não-distribuídos ($i < d_1$), e $r_{i,T} = 0$ para os componentes pesados não-distribuídos ($i > d_{Nd}$). Logo, para uma dada distribuição, têm-se as $Nc - Nd$ recuperações dos componentes não-distribuídos.

Para cada solução onde a vazão de vapor é mínima, as raízes de Underwood ativas serão aquelas com valores pertencentes a faixa de volatilidade relativa dos componentes distribuídos ($\alpha_{d1} > \theta_k > \theta_{d_{Nd}}$). Isto implica que, com Nd componentes distribuídos, o número de raízes ativas será:

$$N_a = N_d - 1 \tag{16}$$

Analisando a Tabela 1, vê-se que havendo duas especificações tem-se informação completa para a resolução do sistema.

Tabela 1: Número de variáveis desconhecidas e equações

	Número total de variáveis (V_T,R_T)	$N_c + 1$
-	Número de componentes distribuídos	$N_c - N_d$
	Variáveis desconhecidas restantes	$N_d + 1$
-	Nº equações = Nº raízes ativas Na	$N_d - 1$
	Graus de liberdade	2

Definindo o vetor **X**, contendo as recuperações dos N_d produtos distribuídos e a vazão de vapor normalizada para a seção superior (sobrescrito T significa transposto):

$$X = [r_{d_1,T}, r_{d_2,T}, \dots, r_{d_{Nd},T}, \frac{V_T}{F}]^T \tag{17}$$

A lista de equações pode ser escrita de forma matricial, obtendo assim um sistema linear onde M e Z são conhecidos:

$$M \,.\, X = Z \tag{18}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\alpha_{d_1} z_{d_1}}{\alpha_{d_1} - \theta_{d_1}} & \frac{\alpha_{d_2} z_{d_2}}{\alpha_{d_2} - \theta_{d_1}} & \dots & \frac{\alpha_{d_{Nd}} z_{d_{Nd}}}{\alpha_{d_{Nd}} - \theta_{d_1}} & -1 \\ \frac{\alpha_{d_1} z_{d_1}}{\alpha_{d_1} - \theta_{d_2}} & \frac{\alpha_{d_2} z_{d_1}}{\alpha_{d_2} - \theta_{d_2}} & \dots & \frac{\alpha_{d_{Nd}} z_{d_{Nd}}}{\alpha_{d_{Nd}} - \theta_{d_2}} & -1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & -1 \\ \frac{\alpha_{d_1} z_{d_1}}{\alpha_{d_1} - \theta_{d_{Nd-1}}} & \frac{\alpha_{d_2} z_{d_1}}{\alpha_{d_2} - \theta_{d_{Nd-1}}} & \dots & \frac{\alpha_{d_{Nd}} z_{d_{Nd}}}{\alpha_{d_{Nd}} - \theta_{d_{Nd-1}}} & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} r_{d_1,T} \\ r_{d_2,T} \\ \dots \\ r_{d_{Nd},T} \\ \frac{V_T}{F} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sum_{i=1}^{d_1-1} \frac{\alpha_i z_i}{\alpha_i - \theta_{d_1}} \\ -\sum_{i=1}^{d_1-1} \frac{\alpha_i z_i}{\alpha_i - \theta_{d_2}} \\ \dots \\ -\sum_{i=1}^{d_1-1} \frac{\alpha_i z_i}{\alpha_i - \theta_{d_{Nd-1}}} \end{bmatrix}$$

Os elementos das colunas de **M** surgem da equação (15) relacionada aos componentes distribuídos, e tem-se uma linha para cada raiz ativa. **Z** contém a parte de (15) referente aos componentes leves não distribuídos, cuja recuperação no topo é igual a 1. As recuperações no topo para os componentes pesados não distribuídos são iguais a zero, logo estes termos desaparecem.

Tem-se $N_a = N_d - 1$ equações (linhas de **M** e **Z**) e $N_d + 1$ variáveis em **X** (colunas de **M**). Com isso, devem-se especificar duas variáveis de **X** como graus de liberdade, assim restam $N_d - 1$ variáveis, que podem ser obtidas a partir da resolução do sistema linear (18).

Para obter a separação de produto, introduz-se a variável D/F, que pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{D}{F} = \sum r_{i,T} z_i \tag{19}$$

3.3 Diagrama de Energia Mínima

O diagrama de energia mínima permite a análise da faixa de operação da coluna, dado um número arbitrário de componentes na alimentação. No eixo das abscissas coloca-se D/F e nas ordenadas V_T/F (assume-se implicitamente F = 1).

Há apenas uma solução para energia mínima para cada par de especificações possíveis dos produtos, e esta solução está sempre abaixo ou exatamente na fronteira de V_{min}.

Acima desta fronteira a solução não é única, pois sempre é possível reduzir a vazão de vapor até a vazão mínima sem haver mudanças nas especificações dos produtos. Abaixo da fronteira, podem-se identificar regiões descritas por polígonos, as quais correspondem às regiões dos componentes distribuídos. Por exemplo, para o caso ternário, têm-se três regiões distintas: AB, BC e ABC. A Figura 12 ilustra o diagrama de energia mínima para uma alimentação com três componentes.

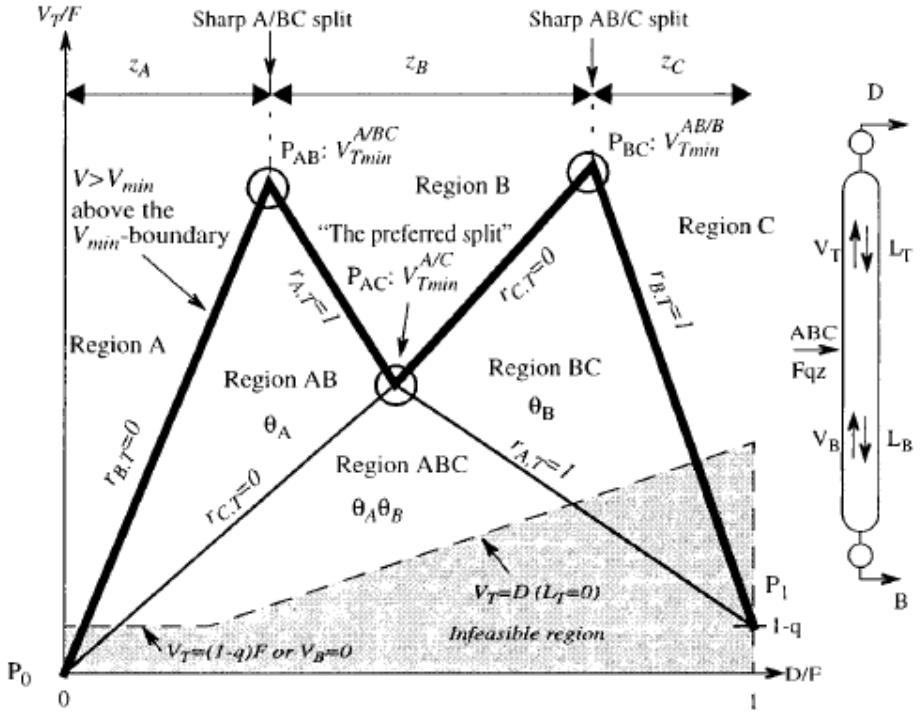

Figura 12: Diagrama de energia mínima para uma mistura de alimentação ternária (A, B e C). Todas as soluções para energia mínima estão nas regiões de distribuição AB, BC e ABC. As raízes de Underwood ativas também estão indicadas em cada região (Extraído de Halvorsen e Skogestad, 2003).

Observando a Figura 12, nota-se a presença de uma região inviável. Esta surge da intersecção de duas curvas:

$$V_T = (1 - q)F \tag{20}$$

$$V_T = D \tag{21}$$

A expressão (20) surge da consideração que, na seção de retificação os componentes apenas sobem. De forma simplificada, em $V_T - V_B = (1 - q)F$, considera-se $V_B = 0$. A expressão (21) vem do balanço de massa no topo, onde $D = V_T - L_T \geq 0$, sendo assim, para $L_T = 0$, tem-se $V_T = D$.

O diagrama de V_{min} pode ser obtido apenas através dos dados de alimentação, e fornece uma visão de qual a energia mínima requerida para uma determinada separação global de produtos. Através das regiões de distribuição dos produtos, tem-se uma estimativa de quanta energia será gasta para separar totalmente um componente do outro (um sai no topo e outro no fundo, por exemplo).

4 Descrição do caso de estudo

A metodologia descrita no capítulo 3 pode ser aplicada a qualquer torre de destilação, desde que possua alimentação simples e dois produtos. Sendo assim, esta metodologia será aplicada a uma das torres da Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN), pertencente a Petrobras, situada a 8 km da cidade de Guamaré, Rio Grande do Norte.

4.1 Funcionamento da unidade

Esta unidade possui três produtos: gás residual, gás liquefeito de petróleo (GLP) e gasolina. Os equipamentos mais importantes são a torre desetanizadora e a torre desbutanizadora. O gás natural recebido pela unidade possui hidrocarbonetos leves e pesados, desde metano (C1) até heptano (C7). Inicialmente, o gás passa por uma série de vasos do tipo flash e trocadores de calor, assim temperaturas e pressões desejadas para o 1º fracionamento (torre desetanizadora) são atingidas. A torre desetanizadora possui alimentação em quatro estágios diferentes, de forma a manter o gradiente de temperatura na mesma. O gás residual é composto basicamente de metano e etano, e é separado no topo da 1ª torre, sendo ao final comprimido para uso posterior. A corrente de fundo da 1ª torre (isenta de metano) segue para a torre desbutanizadora para o fracionamento dos outros produtos. O GLP sai do topo da 2ª torre e seus componentes principais são o propano e o butano. A gasolina origina-se da corrente de fundo da 2ª torre, e é composta dos elementos mais pesados, que vão do pentano até o heptano.

A Figura 13 apresenta um fluxograma da unidade em questão.

4.2 Construção da simulação

Para aplicação do método de Underwood, é necessário obter os dados da carga da torre de destilação. Sendo assim, uma simulação da UPGN foi realizada no software Aspen para obtenção destes dados e são eles: composição de alimentação (z), fração vaporizada (q), e volatilidade relativa dos componentes (α_i). A validade da simulação será confirmada a partir da comparação entre os dados de projeto e do simulador. Na Figura 14 é possivel visualizar o fluxograma da simulação realizada no Aspen Plus.

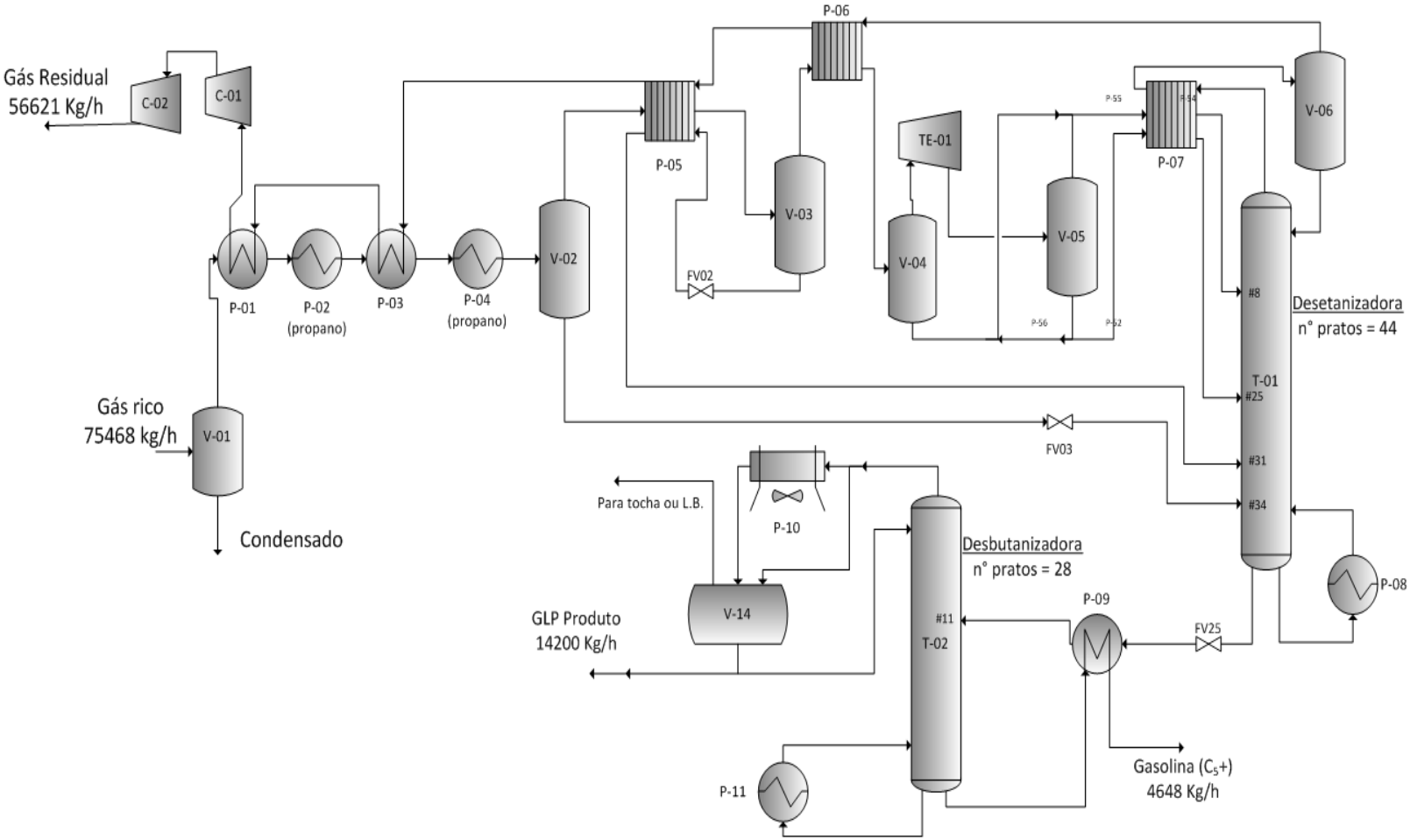

Figura 13: Fluxograma da Unidade de Processamento de Gás Natural.

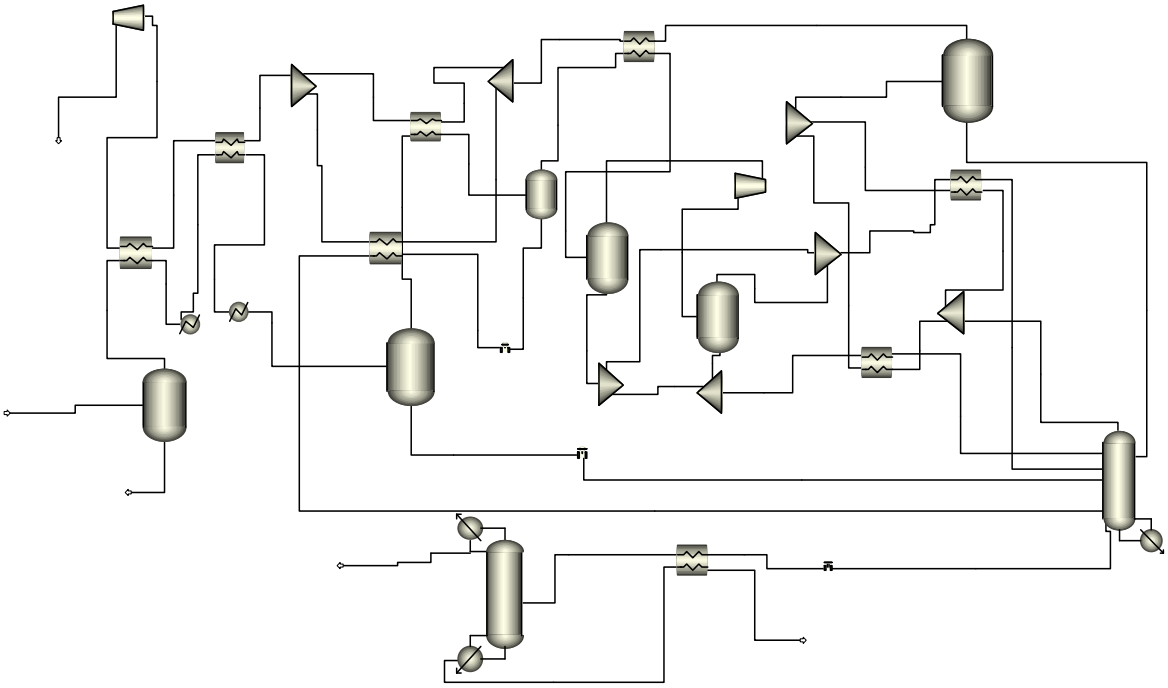

Figura 14: Fluxograma da simulação realizada no Aspen Plus.

4.3 Construção do diagram de V_{min}

Para construir o diagrama de V_{min} para N_c componentes, devem ser identificados os $N_c(N_c-1)/2$ pontos (P_{ij}), correspondentes às regiões de distribuição. Para uma alimentação com 6 componentes (etano até heptano), denotados de A a F, os pontos P_{ij} são: P_{AB}, P_{BC}, P_{CD}, P_{DE}, P_{EF}, P_{AC}, P_{BD}, P_{CE}, P_{DF}, P_{AD}, P_{BE}, P_{CF}, P_{AE}, P_{BF}, P_{AF}. A localização de cada ponto no diagrama será feita a partir da resolução do sistema linear equacionado em (18), ou seja, para cada ponto P_{ij}, o sistema terá de ser resolvido.

Por exemplo, para o ponto P_{AE}, tem-se que os componentes distribuídos vão de A até E (N_d = 5). Aplicando a metodologia descrita no capítulo 3, a matriz M é calculada, mas duas especificações são necessárias, pois o sistema possui 6 variáveis (N_d+1) e 4 equações (N_d-1). Especifica-se então a recuperação dos componentes que estão no limite de distribuição, ou seja, A e E, sendo $r_{A,T}$ = 1 e $r_{E,T}$ = 0. Assim o sistema possui uma única solução para X, e as coordenadas do ponto P_{AE} serão obtidas a partir do valor de V_T/F, que está contido em X, e D/F, calculado conforme (19), utilizando as recuperações dos demais componentes, também contidas em X.

5 Resultados e discussão

5.1 Simulação em Aspen

A simulação da UPGN foi realizada em Aspen Plus para que o modelo de uma das torres da unidade (desbutanizadora) fosse obtido para aplicação da metodologia de Underwood. Foram utilizados dois pacotes termodinâmicos diferentes: Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK). Os dois pacotes mostraram-se satisfatórios para a validade do modelo, porém apenas os resultados obtidos com PR serão exibidos na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação dos dados de temperatura da simulação realizada em ASPEN com os dados de projeto. T1 refere-se à torre desetanizadora e T2 à torre desbutanizadora.

Correntes	Erro relativo (%) entre as temperaturas de projeto e simulação
T1 – corrente de topo	0,5
T1 – alimentação prato 8	0,3
T1 – alimentação prato 25	0,3
T1 – alimentação prato 31	1,0
T1 – alimentação prato 34	1,4
T1 – corrente de fundo	1,7
T2 – corrente de topo	2,1
T2 – alimentação prato 11	2,0
T2 – corrente de fundo	1,6

O software ASPEN disponibiliza as vazões molares de líquido e vapor em cada estágio. Esses dados foram utilizados para analisar a consideração feita pelo método de Underwood, onde as vazões molares de líquido e vapor em cada estágio são consideradas constantes. A Figura 15 apresenta a relação L_n/V_n para cada estágio, sendo destacadas também as seções da coluna. A alimentação, como pode ser observada pelo gráfico, acontece no estágio 11 e acarreta uma mudança significativa no valor da relação L_n/V_n, pois na seção de retificação da coluna (topo) há maior quantidade de vapor, o que diminui o valor da relação. A variação para o topo em relação à média de todas as vazões é de 8,82% e para o fundo de

7,5%, o que mostra que a consideração adotada no método de Underwood (vazão molar constante ao longo da coluna) pode ser satisfatoriamente aplicada a este caso de estudo.

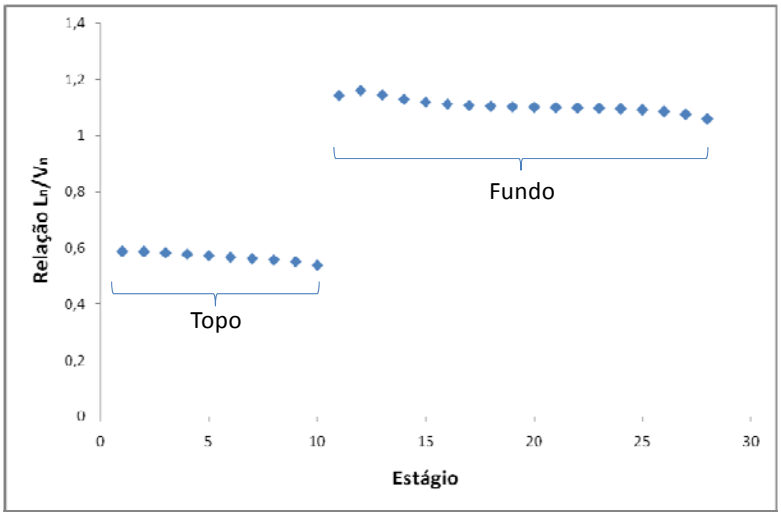

Figura 15: Relação L_n/V_n em cada estágio (L_n = vazão molar de líquido no estágio n; V_n = vazão molar de vapor no estágio n).

5.2 Modelo e diagrama de energia mínima

Os dados de alimentação da torre desbutanizadora foram obtidos através da simulação em Aspen Plus e estão na Tabela 3.

Tabela 3: Dados da alimentação da torre desbutanizadora obtido pelo ASPEN Plus . A fração líquida da alimentação (q) é igual a 0,507.

Espécie	Denominação	Fração molar (z_i)	Volatilidade relativa (α_i)
Etano	A	0,088	4,37
Propano	B	0,485	2,44
Butano	C	0,259	1,4
Pentano	D	0,1	0,785
Hexano	E	0,046	0,42
Heptano	F	0,021	0,26

A partir da Tabela 3, as raízes de Underwood podem ser calculadas através da equação (13). Sabendo que a fração líquida da alimentação q é igual a 0,507, as raízes de Underwood são mostradas na Tabela 4, e como se pode observar, elas obedecem ao intervalo de volatilidades relativas dos componentes, como mostrado em (14).

Tabela 4: Raízes de Underwood referentes à alimentação da torre desbutanizadora.

Raízes de Underwood (θ_i)
3,27
1,78
0,97
0,505
0,295

A obtenção dos pontos P_{ij} do diagrama de energia mínima é feita a partir da resolução do sistema linear mostrado em (18), sendo necessário resolvê-lo 15 vezes, uma resolução para cada ponto P_{ij}. A Tabela 5 mostra os valores calculados para todos esses pontos e, a seguir, a Figura 16 apresenta o diagrama de energia mínima para a torre desbutanizadora.

Tabela 5: Pontos P_{ij} obtidos pela resolução do sistema (18).

Ponto	V_T/F	D/F
P_{AB}	0,35	0,03
P_{BC}	1,94	0,57
P_{CD}	1,76	0,83
P_{DE}	1,42	0,94
P_{EF}	1,29	0,98
P_{AC}	0,26	0,12
P_{BD}	1,39	0,72
P_{CE}	1,37	0,92
P_{DF}	1,24	0,96
P_{AD}	0,23	0,14
P_{BE}	1,20	0,83
P_{CF}	1,15	0,94
P_{AE}	0,21	0,16
P_{BF}	1,14	0,89
P_{AF}	0,17	0,19

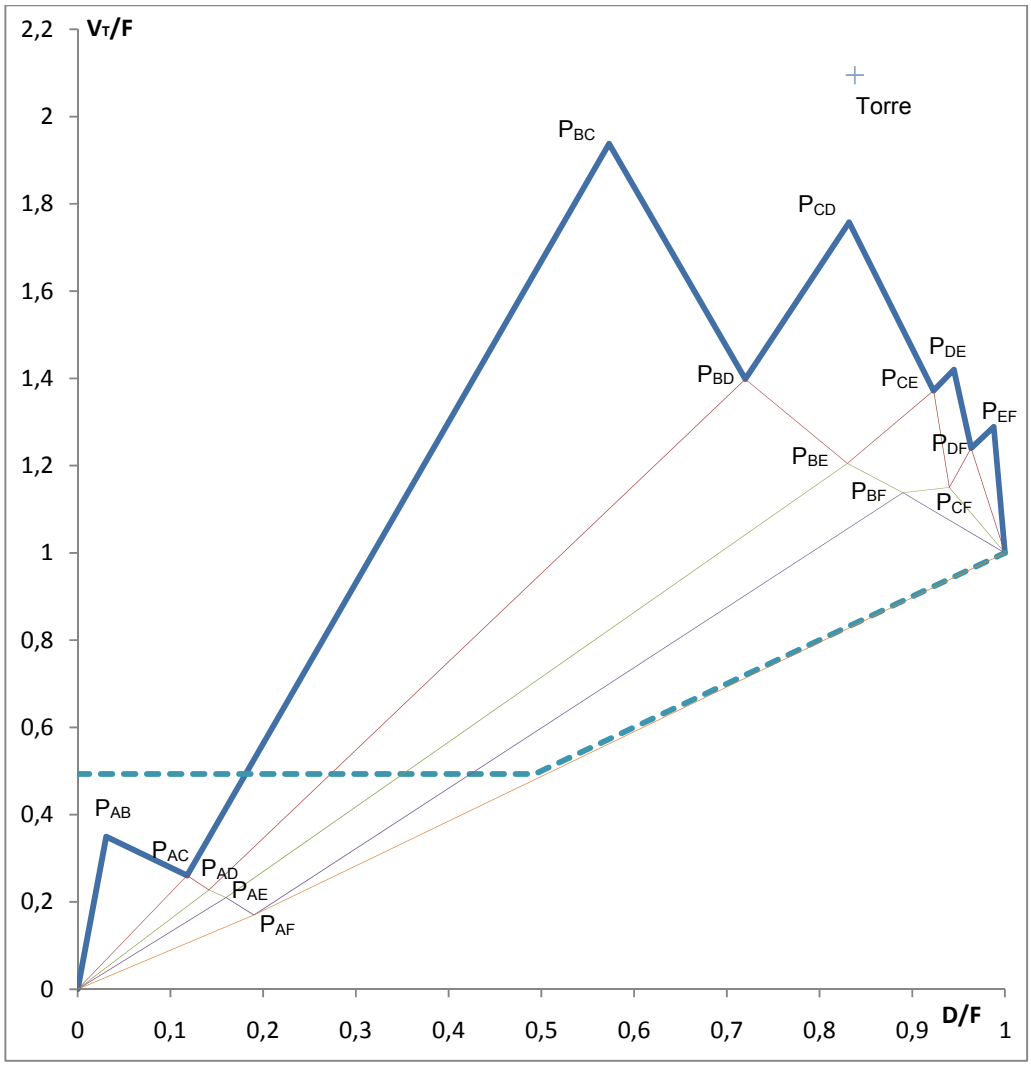

Figura 16: Diagrama de Vmin para a torre desbutanizadora. O ponto onde a torre está operando, segundo a simulação em Aspen Plus, também está no gráfico.

A partir das vazões que o software ASPEN disponibiliza, é possível localizar o ponto onde, segundo a simulação, a torre está operando. Este se localiza acima da fronteira de V_{min}, ou seja, é possível a mudança da vazão de vapor sem que se alterem as especificações dos produtos na simulação. A partir do momento que o ponto passar abaixo da fronteira, a energia requerida para qualquer especificação é única e representa o consumo mínimo de energia para efetuar tal separação.

Pela simples visualização do diagrama, observa-se, por exemplo, que o componente A (etano) da mistura obrigatoriamente sairá no topo da coluna. Os pontos P_{Aj} estão todos na região impossível do diagrama, o que significa que, para qualquer ponto operacional possível

da coluna, o etano não terá possibilidade de se tornar distribuído (sair na corrente de topo e fundo).

O pico mais alto do diagrama representa a separação mais difícil de ser realizada, ou seja, a que necessita de maior quantidade de energia. No presente caso de estudo, os componentes B e C são os que pertencem a esse pico, e isso pode ser explicado devido à composição dessas espécies na corrente de alimentação, mostrada na Tabela 3.

Segundo a simulação realizada em ASPEN e validada posteriormente com os dados de projeto, o ponto onde a torre está operando localiza-se acima da fronteira de vapor mínimo, sendo a quantidade de vapor normalizada (V_T/F) igual a 2,1. Uma estratégia seria diminuir essa quantidade até que ela atinja a fronteira de V_{min}, atingindo a região abaixo do ponto P_{CD}, assim a quantidade de vapor diminuiria para aproximadamente 1,7, resultando numa economia em torno de 20%.

6 Conclusões

A destilação ocupa uma posição de muita importância, no que se refere a processos de separação na indústria petroquímica. Juntando este fato ao contexto atual de racionalização de energia, o método de Underwood mostra-se satisfatório, a ponto que resulta na construção do diagrama de V_{min} e tal ferramenta é muito útil, pois relaciona a vazão vapor utilizada na coluna com a distribuição dos componentes presentes na alimentação. As considerações utilizadas pelo método também são válidas.

O diagrama é construído simplesmente com os dados da alimentação da torre e, através das regiões de distribuição que aparecem no diagrama, pode-se estimar a quantidade mínima de vapor requerida para uma determinada especificação de produtos. A vazão mínima de vapor estará sempre abaixo da fronteira de V_{min} e será única para qualquer especificação das correntes de topo e fundo.

Conclui-se que o método é adequado e robusto, já que apenas com as informações da alimentação da torre é possível, através do diagrama de V_{min}, visualizar os pontos operacionais possíveis para determinada especificação de produto.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Como continuidade deste trabalho, pode-se utilizar ao invés dos dados de projeto, os dados reais na simulação da UPGN, e assim com as informações da alimentação, o método pode ser aplicado. Também é possível analisar o desempenho da Torre Desetanizadora da unidade, basta que se estenda o método de Underwood para colunas com mais de uma alimentação.

7 Referências Bibliográficas

(1) ACRIVOS, A. AMUNDSON, N. R. *On the Steady State Fractionation of Multicomponent and Complex Mixtures in an Ideal Cascade. Part 1-Analytic Solution of the Equations for General Mixtures*. Chem. Eng. Sei. **1955**, 4, 29-38.

(2) ANDERSON, N. J. DOHERTY, M. F. *An Approximate Model for Binary Azeotropic Distillation Design*. Chem. Eng. Sci. **1984**, 39, 11-19.

(3) CARLBERG, N. A. WESTERBERG, A. W. *Temperature-Heat Diagrams for Complex Columns: 2. Underwood's Method for Side Strippers and Enrichers*. Ind. Eng. Chem. Res. **1989**, 28, 1379- 1397.

(4) CERDA, J. WESTERBERG, A. W. *Shortcut Methods for Complex Distillation Columns. 1. Minimum Reflux*. Znd. Eng. Chem. Process Des. Dev. **1981**, 20, 546-557.

(5) CHOU, S. M. YAWS, C. L. *Minimum Reflux for Complex Distillation*. Chem. Eng. **1988**, 79-82.

(6) DOMINGUES, T. L. *Avaliação da eficiência de pratos valvulados com downcomer e pratos dualflow em colunas de destilação industriais*. Porto Alegre, **2005**. Pág. 14.

(7) FEATHERSTONE, W. *Azeotropic systems, a rapid method of still design*. Br. Chem. Eng. Process Technol. **1971**,16, 1121-1124.

(8) FIDOWSKI, Z. T. DOHERTY, M. F. MALONE, M. F. *Feasibility of Separations for Distillation of Nonideal Ternary Mixtures*. AIChE J. **1993**, 39, 1303-1321.

(9) FOUST, A. S. *Princípios das Operações Unitárias*. 2ª edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, c1980, **1982**. Pág 11.

(10) GLINOS, K. MALONE, M. F. *Minimum Reflux, Product Distribution, and Lumping Rules for Multicomponent Distillation*. Znd. Eng. Chem. Process Des. Dev. **1984**, 23, 764-768.

(11) GLINOS, K. MALONE, M. F. *Minimum Vapor Flows in a Distillation Column with a Sidestream Stripper*. Znd. Eng. Chem. Process Des. Dev. **1985**, 24, 1087-1090.

(12) HALVORSEN, I. J. SKOGESTAD, S. *Minimum Energy Consumption in Multicomponent Distillation. 1. V_{min} Diagram for a Two-Product Column.* Ind. Eng. Chem. Res. **2003**, 42, 596-604.

(13) KING, C. J. *Separation Processes*. 2nd ed. McGraw-Hill: New York, **1980**.

(14) KOEHLER, J. KUEN, Th. BLASS, E. *Minimum Energy Demand for Distillations with Distributed Components and Sideproduct Withdrawals*. Chem. Eng. Sci. **1994**, 49, 3325-3330.

(15) KOEHLER, J. POELLMANN, P. BLASS, E. *A Review on Minimum Energy Calculation for Ideal and Nonideal Distillations*. Ind. Eng. Chem. Res. **1995**, 34, 1003-1020.

(16) LESTAK, F. DEAK, G. FONYO, Z. *Comparison of a Group Method with the Empirical Correlation based on Limiting Flows and Stage Requirements for Distillation*. Hung. J. Ind. Chem. **1989**, 17, 81-92.

(17) LEVY, S. G. DOHERTY, M. F. *A Design Procedure for Distillation Columns with Non-Sharp Splits*. Presented at the AIChE Fall National Meeting, Miami Beach, FL, **1986**; paper 55b.

(18) NIKOLAIDES, I. P.; MALONE, M. F. *Approximate Design of Multiple-Feedsidestream Distillation Systems*. Znd. Eng. Chem. Res. **1987**, 26, 1839-1845.

(19) NIKOLAIDES, I. P. MALONE, M. F. *Approximate Design and Optimization of a Thermally Coupled Distillation with Prefractionation*. Znd. Eng. Chem. Res. **1988**, 27, 811-818.

(20) POELLMANN P. GLANZ, S. BLASS, E. *Calculating Minimum Reflux of Nonideal Multicomponent Distillation Using Eigenvalue Theory. Comput*. Chem. Eng. **1994**, 18, S49-S53.

(21) ROITMAN, V. *Curso de formação de operadores de refinaria: operações unitárias*. Curitiba:Petrobrás:UnicenP, **2002**. Pág. 9 – 18.

(22) SCHEIMAN, A. D. *Find Minimum Reflux by Heat Balance Hydrocarbon Process*. 1969, 9, 187-194.

(23) SHIRAS, R. N. HANSON, D. N. GIBSON, C. H. *Calculation of Minimum Reflux in Distillation Columns*. Znd. Eng. Chem. **1950**, 42, 871-876.

(24) STICHLMAIR, J. *Distillation and Retification*. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. VDI-Verlagsgesellschaft: Weinheim, **1988**; Vol. B-3.

(25) SUGIE, H. BENJAMIN, C. Y. L. *On the Determination of Minimum Reflux Ratio for a Multicomponent Distillation Column with any Number of Side-cut Streams*. Chem. Eng. Sci. **1970**, 25. 1837-1846.

(26) UNDERWOOD, A. J. V. *Fractional Distillation of Ternary Mixtures-Part I*. J. Znst. Pet. **1946**, 31, 111-118.

(27) UNDERWOOD, A. J. V. *Fractional Distillation of Multicomponent Mixtures*. Chem. Eng. Prog. **1948**, 44, 603-614.

(28) VOGELPOHL, A. *Die naherungsweise Berechnung der Rek- tifikation von Gemischen mit binaren Azeotropen*. Chem.-Ing: Tech. **1974**, 46, 195.

(29) WAGNER, H. *Thermodynamischer Entwurf von Mehrstoff- rektifikationen. 2. Schlusselkomponenten und Komponenten- verteilung*. Chem.-Zng.-Tech. **1976**, 48, 790-792.