



**ISEL**  
**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**  
**ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Efeito do Conteúdo Energético da Alimentação em Colunas de Destilação Reativa**

**ISABEL MARIA TEIXEIRA DOS SANTOS FEIO GOMES**  
(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe  
Doutor Augusto Orlando Lopes de Queiroz Novais

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais:

Doutor Augusto Orlando Lopes de Queiroz Novais  
Doutor João Miguel Silva  
Doutor Henrique Aníbal Santos de Matos  
Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe

**Setembro de 2012**

Para o miúdo grande e para o miúdo pequeno

“I could lie awake just to hear you breathing  
Watch you smile while you are sleeping  
Well you're far away dreaming  
I could spend my life in this sweet surrender  
And just stay here lost in this moment forever  
Well, every moment spent with you  
Is a moment I treasure”

*in I Don't Want To Miss A Thing, Aerosmith*

E que mais posso eu dizer? Amo-te MãE!

---

## **Agradecimentos**

**Sinónimos de Agradecimento:** congratulação, gratidão, reconhecimento.

**Reconhecimento** pelas lanternas acesas ao longo do caminho pelo Doutor Augusto Novais.

**Reconhecimento** ao Doutor Rui Manuel Filipe, pelo apoio e compreensão imensas durante toda esta trajetória curvilínea.

**Gratidão** ao meu marido com quem posso contar em todos os momentos da minha vida.

**Gratidão** aos meus pais, pelas capacidades precocemente inculcadas de perseverança, paciência e humildade.

**Gratidão** aos meus sogros sem os quais o tempo teria sido ainda mais curto.

**Gratidão** aos meus irmãos, sobrinhas e amigos pelo apoio incondicional.

**Congratulação** pois terminei, e agora posso ir brincar contigo filho!

**Congratulação, Gratidão e Reconhecimento** a Deus pela ajuda a viver.

---

## Resumo

O objetivo desta tese final de mestrado reside na avaliação económica da viabilidade de utilização de alimentações com temperatura superior ao ponto de ebulição em colunas de destilação reativa (CDR). Considerando diversos estudos efetuados sobre a qualidade da alimentação em CDR, verificou-se que a utilização de valores de temperatura fora da gama tradicionalmente usada na metátese de olefinas ( $2C_5H_{10} \Leftrightarrow C_4H_8 + C_6H_{12}$ ), poderia trazer vantagens ao nível das especificações e da energia consumida. Foi feita a comparação da avaliação económica realizada anteriormente de seis configurações otimizadas com base no princípio da Conservação de Energia e a avaliação económica das mesmas configurações considerando os dois primeiros princípios da termodinâmica

A abordagem termodinâmica incidiu na análise dos perfis dos gráficos Estágio-Défice de entalpia e nos perfis de Estágios-Perdas de exergia gerados pela ferramenta Aspen Plus Targeting, que permitiu a identificação de especificações da coluna passíveis de ser melhoradas/alteradas nomeadamente:

- localização do estágio de alimentação;
- alterações na razão de refluxo;
- alterações da temperatura de alimentação.

Verificaram-se diminuições nos custos anuais (TAC) em todos os casos, pela alteração dos estágios da alimentação das correntes quente e fria, da razão de refluxo e da temperatura de alimentação da corrente quente, mantendo a pureza do produto obtido. A irreversibilidade de todos os casos diminuiu devido a uma melhoria na performance termodinâmica resultado das alterações introduzidas.

Este trabalho mostra que a análise económica feita anteriormente no que diz respeito aos custos anuais de equipamento e utilidades (TAC) e catalisador, tendo como referência indicadores de custo, pode ser ajustada para valores inferiores se se considerar uma abordagem termodinâmica do processo.

**Palavras-chave:** avaliação económica; princípio da Conservação de Energia; análise termodinâmica; Aspen Plus Targeting; perfis Estágios-Défice de entalpia; perfis Estágios-Perdas de exergia; metátese; destilação reativa; irreversibilidade; TAC.

---

## **Abstract**

The aim of this thesis was to evaluate the economic feasibility of using feeds with temperature higher than the boiling point in reactive distillation columns (RDC). Whereas many studies on the quality of feed CDR, it was found that the use of temperature values outside the range traditionally used in olefin metathesis ( $C_4H_8 + 2C_5H_{10} \Leftrightarrow C_4H_8 + C_6H_{12}$ ), might provide benefits in terms of energy consumed and specifications. A comparison was made between the economic evaluation conducted earlier of six cases optimized based on the principle of Conservation of Energy and the economic evaluation of the same cases considering the first two principles of thermodynamics.

The thermodynamic approach focused on the analysis of the profiles of stage-enthalpy charts and profiles of exergetic losses generated by the tool Aspen Plus Targeting, which allowed the identification of possible retrofit specifications of the column, in particular:

- Location of feed stage;
- Changes in reflux ratio;
- Changes in feed temperature.

There were decreases in annual cost (TAC) in all cases, by changing the feed stages location, the reflux ratio and the temperature of the hot feed, maintaining the purity of the product. The irreversibility of all cases decreased by improving the thermodynamic efficiency of the column as a result of appropriate retrofits.

This work shows that the economic analysis made above with regard to the annual cost of utilities and equipment (TAC) and the commodity catalyst, with reference cost indicators can be adjusted to lower values if one considers a thermodynamic approach of the process.

**Keywords:** economic evaluation; principle of Conservation of Energy; thermodynamic analysis; Aspen Plus Targeting; profiles Stage-Deficit enthalpy; profiles Stage-exergy losses; metathesis; reactive distillation; irreversibility; TAC.

---

# Índice

---

Agradecimentos.....	iii
Resumo .....	iv
Abstract .....	v
Índice de Figuras .....	viii
Índice de Tabelas .....	x
Simbologia.....	xi
Capítulo 1. Introdução.....	1
1.1 Introdução .....	1
1.2 Revisão bibliográfica .....	6
Capítulo 2. Casos base.....	11
2.1 Resumo.....	11
2.1 Implementação e análise dos casos base .....	11
2.2 Catalisador .....	13
2.2.1 Custo do catalisador.....	14
2.3 Conclusões .....	15
Capítulo 3. Análise termodinâmica.....	16
3.1 Resumo.....	16
3.2 Perfis temperatura <i>versus</i> entalpia .....	17
3.3 Perfis exergéticos.....	18
3.4 Análise termodinâmica .....	18
3.4.1 Localização do estágio de alimentação .....	19
3.4.1.1 Caso 1 .....	20
3.4.1.2 Caso 2 .....	22
3.4.1.3 Caso 3 .....	24
3.4.1.4 Caso 4 .....	25
3.4.1.5 Caso 5 .....	27
3.4.1.6 Caso 6 .....	28
3.4.1.7 Conclusão.....	30
3.4.2 Razão de refluxo .....	31
3.4.2.1 Caso 1 .....	32
3.4.2.2 Caso 2 .....	33
3.4.2.3 Caso 3 .....	35

---

3.4.2.4 Caso 4 .....	36
3.4.2.5 Caso 5 .....	37
3.4.2.6 Caso 6 .....	38
3.4.2.7 Conclusão.....	39
3.4.3 Temperatura de alimentação.....	40
3.4.3.1 Caso 1 .....	41
3.4.3.2 Caso 2 .....	42
3.4.3.3 Caso 3 .....	44
3.4.3.4 Caso 4 .....	45
3.4.3.5 Caso 5 .....	47
3.4.3.6 Caso 6 .....	48
3.4.3.7 Conclusão.....	50
Capítulo 4. Conclusão.....	53
4.1 Conclusões finais da análise realizada .....	53
4.2 Perspetivas para trabalho futuro.....	54
Referências Bibliográficas.....	56
Anexo 1. Equações utilizadas .....	60

---

## **Índice de Figuras**

Figura 1. Comparação dos TAC para os diferentes casos. ....	13
Figura 2. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC para um sistema multicomponente. ....	17
Figura 3. Sequência das alterações efetuadas nos caso base.....	19
Figura 4. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 1, estágio alimentação... 21	
Figura 5. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 1, estágio alimentação. ....	21
Figura 6. Perfil Estágios-Défice de entalpia da CGCC, caso 2, estágio alimentação... 22	
Figura 7. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 2, estágio alimentação. ....	23
Figura 8. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 3, estágio alimentação... 24	
Figura 9. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 3, estágio alimentação. ....	25
Figura 10. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 4, estágio alimentação. 26	
Figura 11. Perfil Estágios-Perdas de exergia da GCCC, caso 4, estágio alimentação. 26	
Figura 12. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 5, estágio alimentação. 27	
Figura 13. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 5, estágio alimentação.....	28
Figura 14. Perfil Estágio-Défice de entalpia da GCCC, caso 6, estágio alimentação. . 29	
Figura 15. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 6, estágio alimentação.....	29
Figura 16. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 1, refluxo. ....	32
Figura 17. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 1, refluxo,. ....	33
Figura 18. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 2, refluxo. ....	34
Figura 19. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 2, refluxo. ....	34
Figura 20. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 3, refluxo,. ....	35
Figura 21. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 3, refluxo. ....	35

---

Figura 22. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 4, refluxo, .....	36
Figura 23. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 4, refluxo. ....	36
Figura 24. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 5, refluxo. ....	37
Figura 25. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 5, refluxo. ....	37
Figura 26. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 6, refluxo. ....	38
Figura 27. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 6, refluxo. ....	38
Figura 28. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 1, alteração temperatura. .....	41
Figura 29. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 1, alteração temperatura. ....	42
Figura 30. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 2, alteração temperatura. .....	43
Figura 31. Perfil Estágios-Perdas de exergia, alteração temperatura, caso 2. ....	44
Figura 32. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, alteração temperatura, caso 3. .....	45
Figura 33. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 3, alteração temperatura. ....	45
Figura 34. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 4, alteração temperatura. .....	46
Figura 35. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 4, alteração temperatura. ....	47
Figura 36. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 5, alteração temperatura. .....	47
Figura 37. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 5, alteração temperatura. ....	48
Figura 38. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 6, alteração temperatura. .....	49
Figura 39. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 6, alteração temperatura, .....	49

---

## Índice de Tabelas

Tabela 1. Especificações do cenário B (Filipe <i>et al.</i> , 2009). .....	11
Tabela 2. Dados cinéticos implementados para a reação. ....	12
Tabela 3. Resultados da simulação. ....	12
Tabela 4. Comparação do desvio percentual dos resultados simulados com os de Filipe (2009). ....	12
Tabela 5. Custo do catalisador. ....	14
Tabela 6. Custo do catalisador para os seis casos estudados. ....	15
Tabela 7. Especificações base do caso 1. ....	20
Tabela 8. Especificações base do caso 2. ....	22
Tabela 9. Especificações base do caso 3. ....	24
Tabela 10. Especificações base do caso 4. ....	25
Tabela 11. Especificações base do caso 5. ....	27
Tabela 12. Especificações base do caso 6. ....	28
Tabela 13. Comparação da alteração do estágio de alimentação e dos valores percentuais dos resultados obtidos com os de referencia. ....	31
Tabela 14. Comparação da alteração da razão de refluxo e dos valores percentuais dos resultados obtidos com os de referencia. ....	39
Tabela 15. Comparação da alteração da temperatura da corrente de alimentação quente dos os valores percentuais dos resultados obtidos com os de referencia. ....	51

---

## Simbologia

T	Temperatura	K
H	Entalpia	kJ/s
Ex	Exergia	kJ/s
S	Entropia	kJ/s
CDR	Colunas de Destilação Reativa	
TAC	Total Annual Costs	\$
CCC	Curva Composta da Coluna	
GCCC	Grande Curva Composta da Coluna	
MTBE	Metil-ter-butil-éter	
ETM	Estado Termodinâmico Mínimo	
$H_c$	Altura da coluna	m
$D_c$	Diâmetro da coluna	m
$N_E$	Número de estágios	
A	Área	$m^2$
U	Coeficiente de transferência de calor	$kJ s^{-1} K^{-1} m^{-1}$
$\Delta T$	Intervalo de temperatura	K

### Subescritos

0	condição na temperatura ambiente
cond	condensador
eb	ebulidor
p	permutador

# **Capítulo 1. Introdução**

## **1.1 Introdução**

“Um mundo que acaba de romper a marca dos 7 bilhões de habitantes precisa levar em consideração a eficiência energética industrial caso pretenda encarar desafios como o crescimento sustentável, a geração de empregos, segurança, a mudança climática, a produção de alimentos e redução da pobreza” (Kandeh, 2012).

A sustentabilidade do sistema sócio económico está intrinsecamente relacionada com as opções tecnológicas e, conseqüentemente, com as opções de desenvolvimento que foram feitas em matéria de industrialização e consumo energético (Furtado, 2005).

Desde os finais do século XIX que a indústria química tem prosperado devido à existência de reservas de combustível fóssil em grande abundância que permitiram a produção de energia a baixo preço. Todavia, a crise de 1973 traça uma linha separadora entre um período de energia barata e um período de energia cara, mais ainda, o crescimento económico observado nos países em desenvolvimento resulta numa procura energética superior à oferta disponível.

O aumento do preço dos combustíveis condiciona o consumo dos mesmos no sector industrial, uma vez que a indústria escolhe o combustível mais barato existente, de modo a cumprir com os constrangimentos dos processos químicos em causa.

Esta situação repercute-se na indústria química na medida em que são necessárias novas abordagens de forma a reduzir o consumo energético nos processos químicos. O aumento da eficiência energética na indústria tem sido desde sempre um dos objetivos científico-tecnológicos prioritários de gestores, engenheiros e cientistas. Nas últimas três décadas a implementação de programas com o propósito de poupar energia têm mostrado que é possível economizar até cerca de 15% da mesma, considerando uma primeira aproximação do problema no que concerne à conservação de energia, minimização de desperdícios, manutenção de equipamento mais eficiente, etc. (Rivero, 2002).

Neste sentido, uma primeira abordagem do problema foi proposta por Stankiewicz e Moulijn (2004) com o desenvolvimento de processos químicos que conduzem a tecnologias mais compactas, limpas e energeticamente eficientes: a intensificação de processos.

Keil (2007), alargou o conceito de intensificação de processos a uma abordagem holística que se inicia com a análise das restrições económicas seguidas da seleção ou desenvolvimento de um processo de produção. A intensificação de processos sugere alterações drásticas na performance de um dado processo a partir do momento em que este será abordado por uma perspetiva diferente.

A expressão “intensificação de processos” refere-se às tecnologias que substituem equipamentos de grande dimensão, onerosos e com alto consumo de energia por outros de menor dimensão, mais baratos e mais eficientes, ou por processos que combinam múltiplas operações em um menor número de unidades ou, ainda, em uma única unidade. Assim, este conceito emerge como uma nova filosofia de projeto, a qual se aplica tanto a novos tipos de equipamentos quanto a novas técnicas de processamento e a métodos de desenvolvimento de processos e/ou unidades industriais (Reis, 2006). A destilação reativa, com o acrónimo DR, é um exemplo recorrente da intensificação de processos.

A destilação reativa é um processo no qual a reação química e a separação por destilação ocorrem simultaneamente numa única operação unitária (Khaledi *et al.*, 2006). O conceito da combinação destas duas importantes operações unitárias para aumentar a performance de um processo não é novo no mundo da engenharia química (Mahajani *et al.*, (2003) e tem sido objeto de diversos estudos e aplicações industriais na medida em que apresenta vantagens sobre a destilação convencional associada a um reator:

- *diagramas de processo mais simples;*
- *maior conversão dos reagentes*, os produtos são continuamente removidos do meio reacional pelo que, o equilíbrio químico desloca-se no sentido de maior formação de produtos, obtendo-se conversões de quase 100% sem que haja necessidade de correntes de reciclo;
- *maior seletividade*, evitam-se reações não desejadas ao remover o produto continuamente e/ou utilizando baixas concentrações de um dos reagentes;
- *utilização de menor quantidade de catalisador*, com o aumento da conversão e da seletividade a quantidade de catalisador diminui para se obter a mesma quantidade de produtos;

- *eliminação de azeótropos*, a reação química elimina os azeótropos formados;
- *integração energética*, considerando uma reação exotérmica, o calor de reação é utilizado para vaporizar parcialmente o líquido reduzindo a energia consumida no ebulidor;
- *redução de custos*, resulta do aumento de eficiência do processo e da redução dos custos operacionais e de investimento comparativamente ao processo tradicional.

Embora a aplicação da destilação reativa tenha sido utilizada com sucesso em várias reações tais como a eterificação, esterificação, hidrogenação hidrogenodessulfurização, e de polimerização, note-se que esta nem sempre é vantajosa (Sundmacher *et al.*, 2003). Deve-se ter em atenção algumas dificuldades e restrições aquando da sua aplicação, nomeadamente:

- *volatilidade dos componentes*, pode originar dificuldades e/ou limitações no design;
- *maior tempo de residência*, ao operar com caudais elevados é necessária uma coluna com grandes volumes de retenção;
- em alguns processos, as condições ótimas de operação para a destilação divergem das condições ótimas da reação e vice-versa.

No caso particular desta tese final de mestrado a aplicação da destilação reativa na metátese de olefinas ( $2C_5H_{10} \Leftrightarrow C_4H_8 + C_6H_{12}$ ) minimiza as dificuldades e reforça as vantagens anteriormente referidas uma vez que:

- a reação ocorre na fase líquida a temperaturas que são adequadas para os requisitos de equilíbrio líquido-vapor de destilação.

- todos os componentes são hidrocarbonetos e semelhantes, em estrutura química; os desvios da idealidade são insignificantes, e não se formam misturas azeotrópicas.

- os pontos de ebulição normais dos componentes permitem uma separação fácil entre o reagente 2-penteno (310 K) e dos dois produtos (produto destilado 2-buteno a 277 K e resíduo, 3-hexeno, a 340 K).

- as reações colaterais e a metátese adicional de produtos são minimizadas (Mol, 2004).

No entanto as potenciais vantagens da destilação reativa podem ser anuladas pela escolha inadequada do estágio de alimentação, refluxo, quantidade de catalisador

empregado, (Reis, 2006), temperatura das correntes de alimentação, etc.. A análise termodinâmica, abrangendo as primeira e segundas leis da termodinâmica, pode colmatar possíveis escolhas inadequadas dos parâmetros anteriormente referidos.

A primeira lei da termodinâmica ou o princípio da Conservação de Energia permite uma análise energética que estipula que a energia não pode ser criada nem destruída, mas somente transformada de uma espécie em outra. Deste modo obtém-se a informação necessária para reduzir as perdas de calor e, concomitantemente, melhorar a recuperação de calor num processo. Uma das limitações da aplicação deste princípio diz respeito à informação deficiente sobre a degradação da energia que ocorre num processo tal como a qualidade de calor contida nos fluxos do destilado e do resíduo (Dincer *et al.*, 2001).

O segundo princípio da termodinâmica aplicado na análise termodinâmica de um processo, com base na propriedade termodinâmica exergia, permite a realização de balanços exérgicos, possibilitando a identificação dos locais onde ocorrem maiores perdas exérgicas e, conseqüentemente, a introdução de alterações que conduzam a uma maior eficiência termodinâmica, minimizando o consumo de energia total de um processo. Ou seja, a primeira lei da termodinâmica estabelece a conservação de energia em qualquer transformação, a segunda lei estabelece condições para que as transformações termodinâmicas possam ocorrer.

Dincer *et al.* (2001) reportam que a análise exérgica supera as limitações apontadas no princípio da Conservação de Energia na medida em que, o conceito de exergia abrange as duas primeiras leis da termodinâmica e a análise exérgica permite identificar e quantificar as perdas exérgicas num dado processo.

A exergia, introduzida no início de 1950, é descrita como o máximo de trabalho útil que se pode obter de um sistema. A exergia está relacionada com duas outras propriedades termodinâmicas, entalpia e entropia, de acordo com a seguinte equação:

onde o subscrito 0 diz respeito às condições do meio ambiente. A implicação económica do conceito de exergia está relacionada com o fato de a exergia ser uma medida da qualidade de energia, da sua capacidade de produzir trabalho e, conseqüentemente, uma forma de avaliar os custos de um processo. O termo  $h$  representa a entalpia do processo considerando as condições do meio ambiente e o termo  $T_0 \Delta s$ , representa a irreversibilidade do processo isto é, a energia que poderia ter sido convertida em trabalho mas que na realidade se perdeu sob uma outra

forma de energia (Rivero, 2002).

A equação (1) permite tirar algumas conclusões importantes:

- A exergia contida numa corrente é uma fração da entalpia contida nessa corrente;
- A entalpia contida na corrente, por si só, não é capaz de indicar o potencial de trabalho útil que pode ser extraído dessa fonte de calor;

A análise termodinâmica de uma coluna de destilação tem duas vertentes: a análise exérgica e a análise dos gráficos dos perfis Estágio-Défice de entalpia ou Grande Curva Composta da Coluna (GCCC), decorrentes do processo. Estas duas metodologias de análise não são concorrentes mas sim complementares uma vez que a identificação e aplicação de alterações conduz a uma redução da energia utilizada e de uma utilização da mesma de uma forma mais eficiente.

Os perfis Estágio-Défice de entalpia são representações úteis nos estudos energéticos numa coluna de destilação na medida em que representam uma potencial economia energética no que diz respeito à otimização de diferentes especificações como por exemplo o pré aquecimento e arrefecimento da alimentação (Dhole e Linnhoff, 1993), separação da corrente de alimentação (Wankat e Kessler, 1993; Agrawal e Herron, 1997; Bandyopadhyay, 2002,2006), razão de refluxo, prato de alimentação e a adição de condensadores/ebulidores laterais na coluna (Salehi *et al.*, 2012).

Para analisar o comportamento quantitativo de colunas já implementadas é usual a elaboração de perfis Temperatura-Défice de entalpia e/ou Estágio-Défice de entalpia (Grande Curva Composta da Coluna). As GCCC mostram os deficit de entalpia de cada estágio, e os requisitos das utilidades fria e quente no processo. A área entre o funcionamento real e ideal deve ser pequeno e as perdas energéticas devem ser mais baixas num processo termodinâmico eficiente (Demirel, 2006).

A análise exérgica é feita com base nos perfis de exergia decorrentes do cálculo da perda de exergia em cada estágio da coluna, tendo em consideração as substâncias que entram e que saem e o calor das correntes. De um modo geral, estes perfis permitem avaliar o grau de degradação de trabalho potencial disponível (irreversibilidade) devido a :

- Força motriz devida à pressão;
- Força motriz devida à transferência de energia;
- Força motriz da transferência de massa.

As forças motrizes são responsáveis pelas mudanças de composição e de temperatura das correntes de um estágio para o outro.

A força motriz devida à pressão decorre da diferença de pressão existente entre o fundo e o topo da coluna de destilação e que promove a subida do vapor, ocorrendo uma expansão irreversível e, conseqüentemente, perdas exergéticas.

Em cada estágio da coluna existem correntes de vapor e de líquido em contato. As forças motrizes devido à transferência de energia devem-se à diferença de temperatura entre estas correntes, quanto maior a diferença maiores serão as forças motrizes e, conseqüentemente, maiores as perdas.

As forças motrizes devido à transferência de massa ocorrem por causa da diferente composição das correntes: as fases líquida e vapor não estão em equilíbrio. Os estágios da coluna onde as forças motrizes são maiores geram grandes perdas de exergia logo, maiores irreversibilidades (Faria, 1996).

O método de exergia é uma ferramenta termodinâmica cada vez mais utilizada em estudos analíticos de sistemas energéticos e industriais, sejam de novas instalações ou sistemas já existentes. O método de exergia permite uma visão real do que acontece em cada processo, para as condições do estado de referência definidas. Este método gera informação que ajuda a melhorar a performance dos sistemas, a utilização eficiente dos recursos naturais e a conhecer os impactos ambientais que o processo causa ao meio ambiente (Rojas, 2007).

## **1.2 Revisão bibliográfica**

As primeiras patentes relacionadas com reações associadas à destilação reativa datam de 1920 (Backhaus, 1921; 1922; 1923a e b) sendo principalmente reações auto-catalisadas homogêneas tais como esterificações, trans-esterificações e hidrólises (Taylor *et al.*, 2000).

A primeira aplicação comercial da destilação reativa foi reportada pela Solvay no seu processo clássico de recuperação da amônia para a produção de carbonato de sódio (Sundmacher *et al.*, 2003).

Steffen (2010) referiu que, na síntese do acetato de metil, utilizando uma única coluna de DR, foi possível substituir um complexo fluxograma convencional de onze etapas, reduzindo o investimento e os custos energéticos por um fator de cinco e uma conversão aproximada de 100%. Sharma *et al.* (2006), relataram que com uma única coluna de DR, a Eastman Kodak em Tennessee, produziu 180 Ton/ano de acetato de metil com elevada pureza.

Muitas reações de alquilação apresentam melhores resultados quando decorrem numa coluna de destilação reativa, não só devido ao deslocamento do equilíbrio químico, mas também por causa de inibição de reações paralelas indesejadas. A reação do propeno com benzeno para formar cumeno apresenta vantagens ao ser realizada numa coluna de destilação reativa pois não se forma o diisopropilbenzeno, assim como se evitam os problemas que ocorrem quando a reação, altamente exotérmica, se realiza num reator de leito convencional (Buzad *et al.*, 1994). A metátese de olefinas realizada em colunas de destilação reativa apresenta várias vantagens relativamente ao processo convencional salientando-se que as reações ocorrem na fase líquida a temperaturas que favorecem o equilíbrio líquido-vapor e os reagentes e os produtos são facilmente removidos devido aos diferentes pontos de ebulição.

A produção do metil-ter-butil-éter, MTBE, foi o principal responsável pela pesquisa e desenvolvimento da destilação reativa. Com este processo podem-se obter conversões de cerca de 100% promovendo a recuperação mais eficiente das *isolefinas* presentes nas correntes das refinarias (Taylor *et al.*, 2000; Reis, 2006).

A abordagem termodinâmica tem sido estudada largamente nos últimos 30 anos uma vez que a análise termodinâmica quantifica a eficiência da separação, as regiões onde a energia pode ser mais bem utilizada e define as metas para consumo de energia. Budiman (2008) referiu que um dos métodos mais promissores no desenvolvimento de processos de destilação mais eficientes energeticamente reside na análise de gráficos resultantes de estudos termodinâmicos dos processos.

Os vários trabalhos publicados apresentam sempre melhorias ao método original de obtenção da GCCC e do perfil de perdas de exergia. Sistemas binários e multicomponentes têm sido abordados porém as alternativas de otimização não se

esgotam (Santana, 2004).

Demirel (2006) reportou que a utilização da análise termodinâmica demonstrou ser eficaz no desempenho de colunas de destilação numa fábrica de produção de metanol utilizando GCCC e perfis de perdas de exergia ajustadas. Observaram-se reduções consideráveis de 21,5% a 41,3% nas perdas exérgicas e aumento na eficiência termodinâmica. A distribuição uniforme do deficit de entalpia e das perdas exérgicas permite identificar o âmbito e a extensão das alterações ou melhoramentos através da redução da irreversibilidade.

Nguyen *et al.* (2010), afirmou que a utilização das GCCC e dos perfis exérgicos ajustados a um melhor desempenho termodinâmico assim como a análise económica numa fábrica de produção de biodiesel permite uma avaliação mais eficaz das alterações aplicadas. A perda total de exergia é consideravelmente reduzida (de 7491,8 kW para 3627,9 kW).

Tarighaleslami *et al.* (2012) utilizaram os perfis de perdas de exergia como ferramenta para avaliar termodinamicamente uma coluna de destilação atmosférica de petróleo e concluíram que esses perfis permitiram uma redução elevada da energia utilizada, redução das perdas exérgicas de 17,2% e 3,6% de redução na quantidade de combustível necessária ao processo.

Dhole e Linnhoff (1992) fizeram a análise termodinâmica das GCCC em conjunto com o perfil de perdas exérgicas elaborado por Zemp (1994) que sugere alterações significativas no projeto e na otimização de colunas de destilação já existentes contribuindo para uma diminuição dos custos operacionais e da irreversibilidade dos processos. Faria (1996) concluiu que, para uma coluna de 40 estágios num sistema 0,50/0,50 n-butano/i-pentano, as perdas totais de exergia diminuiriam obtendo-se uma maior eficiência termodinâmica da coluna de destilação.

Numa coluna de destilação a vácuo, Dhole e Buckingham (1993) analisaram as GCCC obtidas concluindo que há uma diminuição dos custos económicos com redução da quantidade do combustível utilizado ou com o aumento do caudal de alimentação.

Dhole e Linnhoff (1993) ao analisarem perfis de entalpia-temperatura para colunas de destilação concluíram que estes perfis permitem determinar o melhor estágio de alimentação, a melhor condição térmica das correntes de alimentação e quantificar as energias para condensadores e ebulidores laterais que conduzam a uma melhoria do comportamento termodinâmica de uma coluna.

Santana (2004) reportou, para um sistema benzeno-tolueno, que a alteração do prato de alimentação conduziu a uma redução de energia cerca de 23% para o ebulidor e cerca de 3% para o condensador. A redução das perdas exergéticas situaram-se em cerca de 50%. A redução de custos foi de 12% relativamente ao caso inicial..

Muitas aplicações do conceito de exergia têm sido feitas e as metodologias com base nesse conceito continuarão a ser utilizadas para uma melhor utilização da energia na indústria no sentido da redução da degradação da energia de um modo tecnicamente viável, de baixo custo e ecologicamente sustentável (Rivero, 2002).

O objetivo desta tese centra-se numa avaliação económica que conjuga os primeiro e segundo princípios da termodinâmica, em particular da propriedade termodinâmica exergia, utilizando perfis Estágio-Défice de entalpia (GCCC) e de Estágios-Perdas de exergia, de seis casos previamente otimizados segundo o Princípio da Conservação de energia,

Esta tese encontra-se dividida em quatro capítulos. No capítulo 1 faz-se uma introdução do motivo do estudo energético e conseqüente custo económico, da implementação dos processos na indústria química. São mencionadas duas abordagens para a redução do consumo energético: a intensificação de processos em que se refere a destilação reativa e a análise termodinâmica onde se descreve a aplicação dos primeiro e segundo princípios da termodinâmica em particular da propriedade termodinâmica exergia. Salienta-se a vantagem da aplicação da destilação reativa utilizando a reação de metátese de olefinas e apresenta-se a revisão bibliográfica da tese. No capítulo 2 implementaram-se os casos base a partir dos quais se desenvolveu o estudo utilizando o software comercial ASPEN PLUS<sup>TM</sup>. Faz-se, também a comparação entre o indicador de custo definido por Filipe *et al.* (2009), e o custo total do catalisador usado em cada um dos casos com base nos custos das matérias primas utilizadas na elaboração do catalisador mais frequentemente utilizado na metátese de olefinas. O capítulo 3 apresenta a análise termodinâmica dos casos em estudo considerando os perfis estágio-entalpia e os perfis de perdas de exergia obtidos em cada simulação. Os parâmetros em avaliação são localização do estágio de alimentação, alterações na razão de refluxo: alterações da temperatura de alimentação (aquecimento/arrefecimento). Por fim, no capítulo 4 apresentam-se as conclusões do estudo efetuado salientando-se os resultados obtidos na aplicação das alterações nos parâmetros considerados no sentido de uma diminuição da energia consumida nos processos e, conseqüentemente, uma redução

nos custos totais para cada uma das configurações consideradas. Também se mencionam as perspectivas de trabalho futuro que possam complementar/enriquecer a atual tese.

## Capítulo 2. Casos base

### 2.1 Resumo

Com base nos dados retirados de Filipe *et al* (2009), implementaram-se os casos base a partir dos quais se desenvolveu o estudo utilizando o software comercial ASPEN PLUS<sup>TM</sup>. Nos casos considerados as colunas variam no número de estágios sendo sempre alimentadas com duas correntes, uma fria e outra quente e incluem um condensador total e um ebulidor. Os parâmetros de referência considerados foram o grau de pureza do produto obtido e os custos totais anuais para cada um dos seis casos.

Neste capítulo faz-se, também, a comparação entre o indicador de custo definido por Filipe *et al* (2009) e o custo total do catalisador usado em cada um dos casos com base nos custos das matérias primas utilizadas na elaboração do catalisador mais frequentemente utilizado na metátese de olefinas, trióxido de tungstênio suportado em sílica e, conseqüentemente, os custos para cada um dos casos analisados.

### 2.1 Implementação e análise dos casos base

O ponto de partida para este estudo foi o cenário B descrito por Filipe *et al.* (2009) (Tabela 1) considerando seis casos com razão molar destilado/alimentação de 0,5 e um caudal de alimentação de 2 kmol/h, à pressão de uma atmosfera.

**Tabela 1. Especificações do cenário B (Filipe *et al.*, 2009).**

Casos	1	2	3	4	5	6
Estágios	29	25	19	18	17	16
Estágios alimentação	9 e 21	9 e 17	9 e 12	9 e 11	8 e 9	8 e 10
Razão de ebulição (kmol/h)	1,56	1,68	2,09	2,02	2,02	2,092
Caudal alimentação (%)	55 e 45	58 e 42	60 e 40	62 e 38	70 e 30	46 e 54
Qualidade de alimentação	1 -1,7	1 -1,7	0,98 -1,7	0,96 -1,8	0,97 -1,8	0,94 -0,57

Os dados da cinética da reação apresentam-se na Tabela 2 e foram recolhidos de Okasinski *et al.*(1998).

**Tabela 2. Dados cinéticos implementados para a reação.**

	E (kcal/mol)	k (s <sup>-1</sup> )	Fase da reação	Base de concentração
Reação direta	6,6	29,6133	líquida	fração molar
Reação inversa	6,6	118,453	líquida	fração molar

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos com a simulação.

**Tabela 3. Resultados da simulação.**

Casos	1	2	3	4	5	6
Estágios	29	25	19	18	17	16
Pureza (%)	97,15	97,99	98,24	98,4	98,1	97,87
TAC (\$) simulação	30332	28894	28617	27342	24715	25059

Observando a Tabela 4, os casos que apresentam maior desvio no que diz respeito aos TAC são o 1, 4 e 5 verificando-se que esses valores não ultrapassam 1%. Todavia, os desvios relativamente à pureza do produto obtido, estão na ordem de 10<sup>-2</sup> % com a exceção do caso 5 cujo o valor ascende a 10<sup>-1</sup> %.

**Tabela 4. Comparação do desvio percentual dos resultados simulados com os de Filipe (2009).**

Casos		1	2	3	4	5	6
Estágios		29	25	19	18	17	16
Pureza (%)	Referência	97,14	97,98	98,20	98,35	98,23	97,83
	Obtido	97,15	97,99	98,24	98,4	98,10	97,87
	Desvio (%)	+0,01	+0,01	+0,04	+0,05	+0,13	+0,04
TAC (\$)	Referência	30638	29024	28590	27158	24525	24983
	Obtido	30332	28894	28617	27342	24715	25058
	Desvio (%)	-0,99	-0,45	+0,09	+0,68	+0,77	+0,30

Na Figura 1 verifica-se que os custos obtidos na simulação (Anexo 1) apresentam comportamentos idênticos aos reportados por Filipe *et al.* (2009).

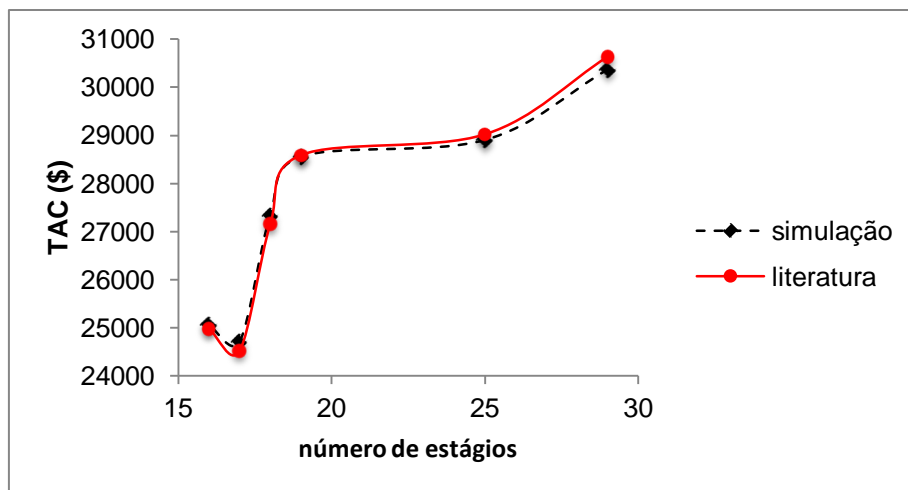


Figura 1. Comparação dos TAC para os diferentes casos.

## 2.2 Catalisador

“There is no such thing as a ‘best metathesis catalyst’ catalyst choice is ultimately dictated by the specific application.” (Dwyer, 2007).

Um conjunto variado de catalisadores heterogêneos têm sido utilizados, no passado e atualmente, na indústria da metátese de alcenos (Streck,1989; Banks 1986).

Os catalisadores mais eficazes para a metátese de olefinas são os óxidos de molibdênio, rutênio e tungstênio suportados em alumina e sílica com elevada área superficial Mol (2004) Montreux *et al.* (1988).

Estes catalisadores podem ser divididos em diferentes categorias em função da temperatura de operação :

- os óxidos de rutênio funcionam à temperatura ambiente;
- os óxidos de molibdênio/alumina funcionam no intervalo de temperatura de 100 a 200°C;
- os óxidos de tungstênio/sílica funcionam no intervalo de temperatura de 300 a 500°C, Banks *et al.* (1982), Mol (2004).

As elevadas temperaturas a que opera o óxido de tungstênio torna-o menos suscetível a envenenamento por parte de possíveis substâncias existentes na corrente de alimentação, comparativamente aos dois primeiros (Warwel *et al.*, 1982) o que lhe

confere um tempo de vida longo,

O primeiro catalisador a ser utilizado comercialmente para a metátese de olefinas (o processo Phillips Tri-olefin) foi o trióxido de tungstênio suportado em sílica ( $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ ) (Schalkwyk *et al.*, 2003). Este catalisador apresenta várias vantagens relativamente a outros como  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ru}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  o que o torna mais competitivo comercialmente. Os óxidos de tungstênio, permitem regenerações contínuas sem que a sua estrutura seja alterada Banks (1984).

O trióxido de tungstênio suportado em sílica é o catalisador suportado mais frequentemente utilizado na metátese de olefinas. A conversão do 2-buteno e a seletividade do propeno aumentam bastante com a quantidade de  $\text{WO}_3$  utilizada na preparação do catalisador. Para valores entre 2 a 8 wt% a conversão do 2-buteno aumenta, atingindo uma conversão máxima para valores de 8 a 12 wt% observando-se uma diminuição para quantidades de  $\text{WO}_3$  superiores a 12 wt%. Sob uma perspectiva económica, a quantidade óptima de  $\text{WO}_3$  é de 8 wt% (Zhao *et al.*, 2009).

### **2.2.1 Custo do catalisador**

Considerando o intervalo de temperatura de reação dos casos em estudo e pelo que já foi dito anteriormente, o catalisador em análise neste trabalho é o 8 wt %  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  (método de preparação Zhao *et al.*(2009), Schalkwyk *et al.*, (2003), Wang *et al.* (2003)).

**Tabela 5. Custo do catalisador.**

<b>Massa de metatungstato de amónia hidratado (g) Zhao <i>et al.</i>,2009)</b>	<b>1,2752</b>
<b>Massa de óxido de sílica (g) (Zhao <i>et al.</i>,2009)</b>	13,5
<b>Custo metatungstato de amónia hidratado (\$)/250g</b>	68,5
<b>Custo óxido de sílica (\$)/100g</b>	69,0
<b>Custo do catalisador (\$)</b>	9,665

O custo estimado de \$9,66 para este catalisador tem em consideração apenas o custo dos materiais metatungstato de amónia hidratado (Inframat Advanced Materials<sup>TM</sup>, 99,99 %) e óxido de sílica (Sigma Aldrich, BET: 1000 m<sup>2</sup>/g, volume poro: 0,98 cm<sup>3</sup>/g).

O cálculo do custo do catalisador foi efetuado com base no volume reacional de cada prato uma vez que este está diretamente relacionado com a quantidade de catalisador( Luyben, 2008) (Anexo 1).

O custo unitário do catalisador resulta da percentagem de custo do catalisador relativa ao TAC foi definido por Filipe *et al.*, (2009), apresentado na Tabela 6.

**Tabela 6. Custo do catalisador para os seis casos estudados.**

<b>Casos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Volume reacional (kmol)</b>	5,19	4,11	3,38	2,73	2,28	2,08
<b>Percentagem de catalisador do TAC (Filipe <i>et al.</i>, 2009)</b>	4,9	5,6	7,3	8,9	12,1	14,9
<b>Custo catalisador obtido(\$)</b>	1472,2	1619,1	2100,5	2432,9	2997,1	3728,8
<b>Custo catalisador ( Filipe <i>et al.</i>, 2009)</b>	1487,0	1626,4	2098,6	2416,5	2974,1	3717,6
<b>Desvio(%)</b>	1,0	0,45	0,09	0,67	0,77	0,30

### **2.3 Conclusões**

No que diz respeito à simulação dos casos base reportados por Filipe *et al.* (2009) obtiveram algumas diferenças no grau de pureza e no TAC. Refira-se que os dados utilizados resultam de uma adaptação de designs otimizados obtidos recorrendo a uma metodologia de optimização multiobjectivo, implementada em GAMS (Filipe *et al.* 2008) posteriormente aplicado ao software comercial ASPEN PLUS™ pelo que questões matemáticas como conversão de unidades, arredondamentos, etc. podem explicar essas diferenças. Assim sendo, assume-se que um erro de 1 % nos valores de TAC seja admissível.

No que concerne ao custo do catalisador, verifica-se que a diferença entre o valor assumido por Filipe *et al.* (2009) e o simulado é bastante pequena, excetuando-se o caso 1 que apresenta um desvio de cerca de 1 %, pelo que se conclui que a simulação com o valor do catalisador calculado está de acordo com o indicador de custo utilizado.

## **Capítulo 3. Análise termodinâmica**

### **3.1 Resumo**

Neste capítulo faz-se uma análise termodinâmica dos casos em estudo considerando os perfis Estágios-Défice de entalpia e os perfis Estágios-Perdas de exergia obtidos em cada simulação.

A análise termodinâmica determina o défice da entalpia líquida e as perdas exergéticas devido à irreversibilidade (produto da temperatura ambiente pela entropia) em cada estágio da coluna, permitindo identificar pontos onde seja possível a introdução de alterações ou melhoramentos através da redução da irreversibilidade e/ou da sua distribuição uniforme.

A redução da irreversibilidade, isto é, o aumento do trabalho potencial disponível, conduz a uma diminuição do consumo energético e um aumento da eficiência do processo, com base no conceito de um Estado Termodinâmico Mínimo (ETM). Este conceito diz respeito ao funcionamento termodinâmico reversível da coluna, considerando as inerentes ineficiências da coluna como sejam a alimentação, a queda de pressão, configuração e separação dos componentes distribuídos. Uma coluna que funcione num modo reversível, não tem perdas termodinâmicas, isto é, não ocorrem perdas devido a forças motrizes decorrentes das transferências de massa e de energia. Nestas condições, a coluna funciona com um valor mínimo de refluxo, com um número infinito de pratos, e com condensadores e ebulidores laterais em cada estágio de forma a que as energias estejam distribuídas de acordo com as temperaturas de operação da coluna.

O Aspen Plus Targeting é uma ferramenta disponível no ASPEN PLUS<sup>TM</sup> que com os dados obtidos constrói os perfis estágios-défice de entalpia, tendo como referência o ETM, e os perfis estágio-perdas exergéticas, ao considerar o cálculo da perda exergética em cada estágio da coluna, tendo em atenção todas as correntes de calor e de massa que entram e saem da coluna.

### 3.2 Perfis temperatura versus entalpia

Os perfis Estágios-Défice de entalpia (E-H) para uma dada coluna, representam o mínimo teórico de aquecimento e de arrefecimento necessário, de acordo com as temperaturas da coluna, para que ocorra uma separação eficiente. As correntes de líquido e de vapor existentes numa coluna permutam calor e podem ser representadas pela Curva Composta da Coluna (CCC). As CCC mostram como se realiza a integração energética entre os caudais internos de líquido e vapor, permitindo estabelecer as forças motrizes em cada estágio e a quantidade de energia a permutar no ebulidor e no condensador. A GCCC é a síntese desse processo que utiliza os valores das correntes internas de vapor e líquido para a elaboração de propostas de alterações no sentido da minimização da energia utilizada no processo

Segundo Dhole e Linnhoff (1993), a curva GCCC é mais complexa para um sistema multicomponente do que para um sistema binário. Num sistema multicomponente o componente mais leve sai na sua totalidade no destilado ao contrário do componente mais pesado que sai no resíduo. A distribuição uniforme dos componentes intermédios entre as correntes do topo e do fundo da coluna, a inexistência de desvios bruscos de entalpia (a localização do estágio de alimentação é adequada) e o consumo energético de zero no ponto *pinch* (ponto onde a razão de refluxo é mínima, de composição constante em que o vapor e o líquido que entram no estágio encontram-se em equilíbrio), são condições *sine qua non* para a reversibilidade de uma coluna de destilação (Figura 2).

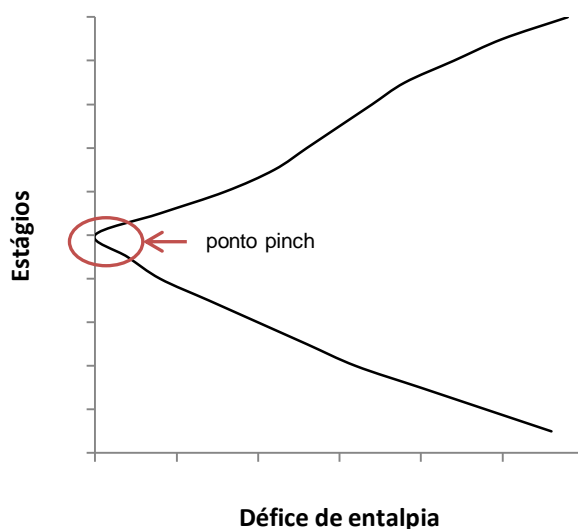


Figura 2. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC para um sistema multicomponente.

### **3.3 Perfis exergeticos**

A construção dos perfis exergeticos numa coluna de destilação através dos quais se pode analisar o balanço da exergia ao longo da coluna (balanço da exergia estágio a estágio) foi proposta por Zemp (1994).

O perfil das perdas exergeticas mostra a distribuição da força motriz ao longo da coluna, uma distribuição mais equitativa das perdas exergeticas resulta num aumento da energia útil disponível a ser utilizada, melhorando a eficiência termodinâmica da coluna (Nguyen *et al.*, 2010).

De uma forma geral, os perfis da perda exergetica podem ser utilizados para analisar o trabalho potencial disponível (irreversibilidade) numa coluna de destilação devido a:

- força motriz devido à pressão;
- força motriz devido à temperatura;
- força motriz devido à transferência de massa;

e, assim reduzir as ineficiências do processo.

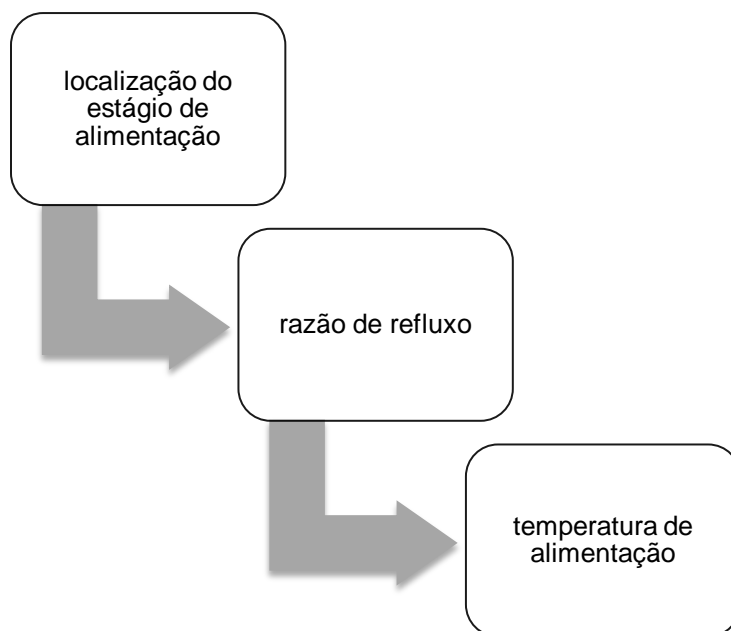
### **3.4 Análise termodinâmica**

Os perfis anteriormente mencionados são representadas pela Grande Curva Composta da Coluna (GCCC). A análise desta curva e dos perfis nela representados é útil na identificação de parâmetros da coluna possíveis de ser melhorados/alterados nomeadamente:

- localização do estágio de alimentação: permite minimizar/eliminar desvios significativos da entalpia no estágio relativo ao local de alimentação;
- alterações na razão de refluxo: uma menor razão de refluxo reduz o consumo energético de uma coluna;
- alterações da temperatura de alimentação (aquecimento/arrefecimento): promoção de perdas energéticas semelhantes tanto no condensador e no ebulidor.

Cada alteração proposta para os diferentes casos tem como requisitos básicos

manter o grau de pureza anteriormente obtida para os casos base e a redução do consumo de energia. A análise termodinâmica foi feita de uma forma sequencial (Figura 3).



**Figura 3. Sequência das alterações efetuadas nos caso base.**

Desta forma a GCCC final apresenta o perfil termodinamicamente mais eficiente para cada caso. Para cada parâmetro analisado foi feita uma comparação em termos energéticos e exergéticos, mantendo o grau de pureza (sempre que este atinja os objetivos para cada parâmetro), com os valores dos casos base.

### **3.4.1 Localização do estágio de alimentação**

A análise da GCCC permite identificar anomalias ou distorções relacionadas com a localização não adequada da alimentação na coluna. Normalmente essas distorções evidenciam-se por desvios significativos da entalpia no estágio relativo ao local de alimentação (ponto pinch) no gráfico GCC (Estágios-Défice de entalpia). Este desvio está relacionado com a necessidade local extra de refluxo para compensar a localização inapropriada da alimentação.

Se o estágio onde é feita a alimentação se encontrar muito acima na secção de

retificação relativamente à coluna o perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC evidenciará um desvio abrupto na parte relativa ao condensador e o estágio onde é feita a alimentação deve deslocar-se para baixo. De igual modo, se o estágio onde é feita a alimentação se encontrar muito abaixo relativamente à coluna, o gráfico Estágios-Défice de entalpia da GCCC evidenciará um desvio abrupto na parte relativa ao ebulidor e o prato onde é feita a alimentação deve deslocar-se para cima.

Uma melhor localização do estágio de alimentação não só elimina/minimiza as distorções mas também reduz a energia requerida no ebulidor e no condensador, diminuindo os custos de operação.

### 3.4.1.1 Caso 1

O caso 1 considera 29 estágios, 97,15 % de grau de pureza do produto obtido, com um custo total anual de \$30332. Os estágios de alimentação para a corrente fria e quente são o 9 e o 21, respetivamente.

**Tabela 7. Especificações base do caso 1.**

	<b>Caso 1</b>
<b>Energia ebulidor (kJ/s)</b>	12,57
<b>Energia condensador (kJ/s)</b>	31,47
<b>Entalpia da corrente alimentação quente (kJ/s)</b>	19,69
<b>TAC (\$)</b>	30332

Na Figura 4 observa-se que o perfil Estágios-Défice de entalpia para o caso base 1 apresenta um desvio abrupto na entalpia no estágio onde é feita a alimentação da corrente fria. Ao se alterar para o estágio 10 a alimentação da corrente fria verificou-se uma diminuição do desvio na correspondente zona da coluna. O estágio da alimentação quente não foi modificado visto que desvio observado nesta zona acentuava-se e o grau de pureza aumentava.

A alteração do estágio de alimentação da corrente fria, resultou numa diminuição da energia no condensador de  $1,6 \times 10^{-3}$  % e no ebulidor de  $2 \times 10^{-3}$  %, apresentando o respetivo perfil uma distribuição mais uniforme das energias.

O perfil representado na Figura 5 mostra uma perda exergética elevada no local onde é feita a alimentação da corrente quente.

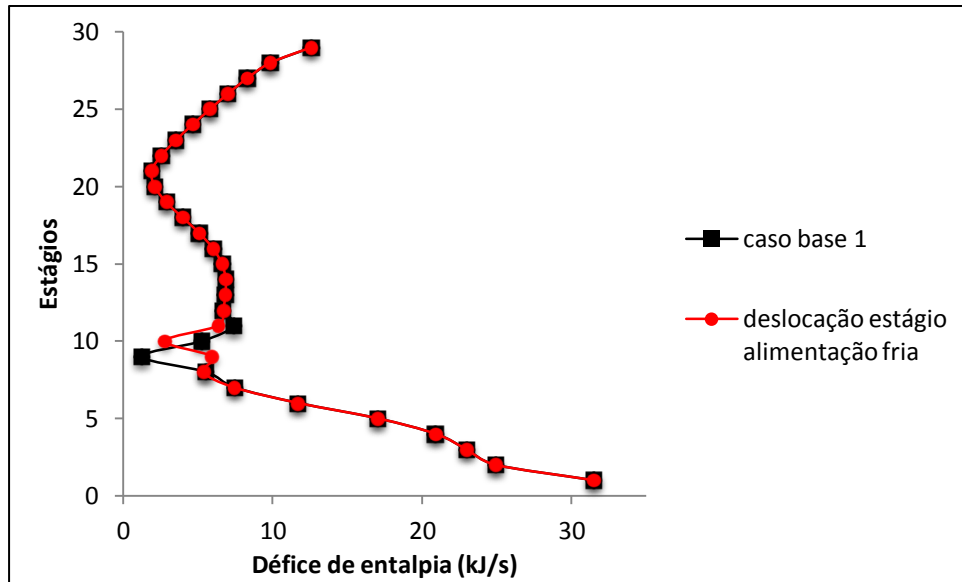


Figura 4. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 1, estágio alimentação.

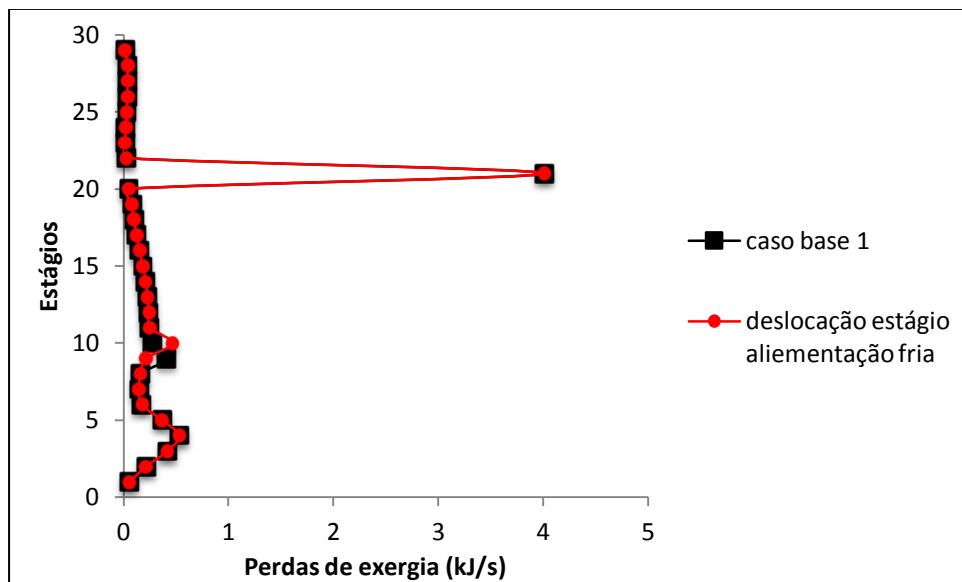


Figura 5. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 1, estágio alimentação.

Com a alteração do estágio de alimentação da corrente fria verifica-se uma diminuição de  $2,5 \times 10^{-4}$  kJ/s no condensador, o que corresponde a 0,46 %, e uma diminuição de  $6,4 \times 10^{-5}$  kJ/s no ebulidor o que corresponde a 0,47 % .

Embora no total o défice de entalpia tenha aumentado de 0,44 %, globalmente, as perdas exergéticas diminuem de  $3,4 \times 10^{-3}$  %. A diminuição dos custos totais anuais é insignificante.

### 3.4.1.2 Caso 2

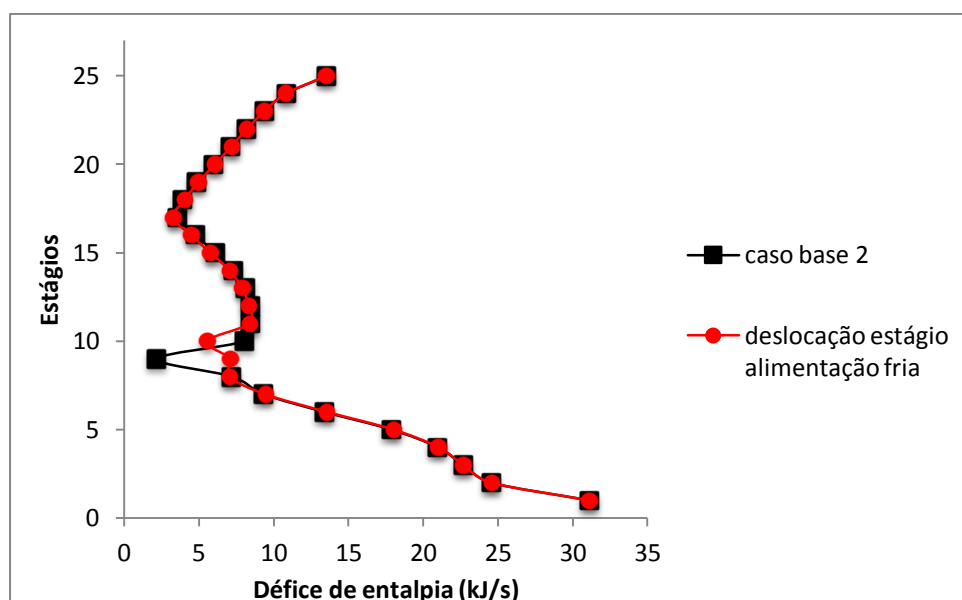
O caso 2 considerado considera 25 estágios, um grau de pureza de 97,99 % e custos anuais totais de \$28894. Os estágios de alimentação para a corrente fria e quente são o 9 e o 17, respetivamente.

Tabela 8. Especificações base do caso 2.

	Caso 2
Energia ebulidor (kJ/s)	13,52
Energia condensador (kJ/s)	31,09
Entalpia da corrente alimentação quente (kJ/s)	18,37
TAC (\$)	28894

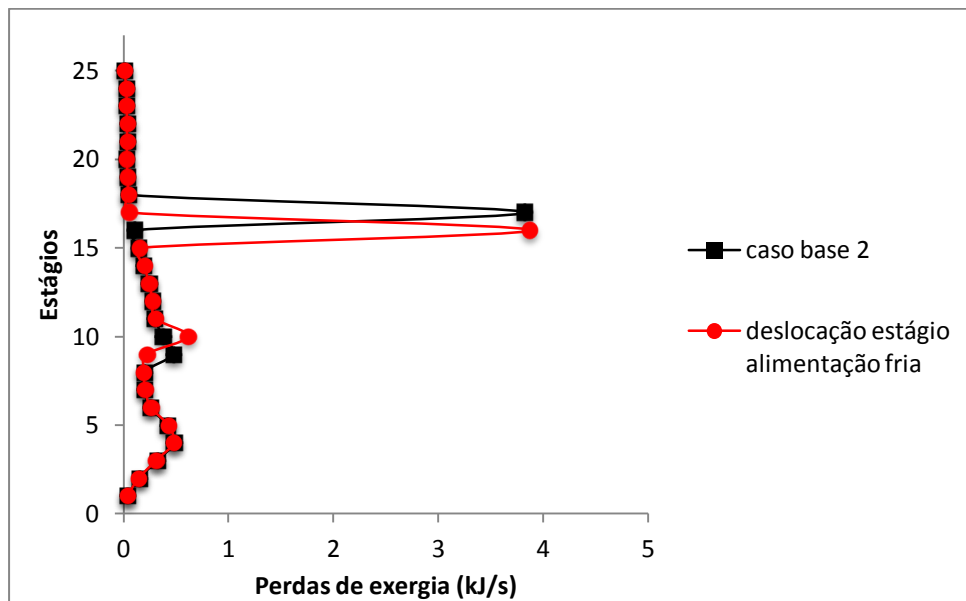
Na Figura 6 observa-se que o perfil estágios-défice de entalpia para o caso base 2 apresenta um desvio abrupto da entalpia no estágio onde é feita a alimentação da corrente fria. Ao alterar-se para o estágio 10 a alimentação da corrente fria verificou-se uma diminuição do desvio na correspondente zona da coluna.

No estágio onde é feita a alimentação da corrente quente também se observa um desvio no défice de entalpia, embora menos acentuado do que o anterior, no entanto não foi feita nenhuma alteração uma vez que o desvio observado acentuava-se e o grau de pureza aumentava.



Com a alteração do estágio de alimentação da corrente fria, a energia do condensador diminuiu de  $1,3 \times 10^{-2} \%$  e a do ebulidor de  $1,7 \times 10^{-2} \%$ , apresentando o respetivo perfil uma distribuição mais uniforme das energias. O défice total de entalpia aumentou de  $6,7 \times 10^{-1} \%$ .

Da Figura 7 pode observar-se que as perdas exergéticas, com a alteração do estágio de alimentação da corrente fria, aumentam nos estágios de alimentação de ambas as correntes. Todavia, ocorreu uma diminuição de  $1,8 \times 10^{-3} \text{ kJ/s}$  no condensador, o que corresponde a 4,69 %, e uma diminuição de  $5,1 \times 10^{-4} \text{ kJ/s}$  no ebulidor o que corresponde a 4,8 %.



**Figura 7. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 2, estágio alimentação.**

Globalmente, as perdas exergéticas diminuem de  $3,18 \times 10^{-2} \%$ , inferindo-se que as perdas de exergia estão mais uniformemente distribuídas mesmo considerando o aumento das perdas exergéticas de 1,3 % e 30,2 % nos estágios da alimentação quente e fria, respetivamente.

Embora o défice total de entalpia tenha aumentado de 0,7 %, verificou-se uma ligeira diminuição dos custos totais anuais, de \$28894 para \$28893, correspondendo a  $3 \times 10^{-3} \%$ .

### 3.4.1.3 Caso 3

O caso 3 diz respeito a uma coluna de destilação reativa com 19 estágios, uma pureza de 98,24 % e custos totais anuais de \$28617,0. Os estágios de alimentação para a corrente fria e quente são o 9 e o 12, respetivamente.

Tabela 9. Especificações base do caso 3.

	Caso 3
Energia ebulidor (kJ/s)	16,83
Energia condensador (kJ/s)	33,52
Entalpia da corrente alimentação quente (kJ/s)	17,5
TAC (\$)	28617,0

A Figura 8 apresenta o perfil Estágios-Défice de entalpia do caso 3 e, embora se possa observar um desvio no estágio da alimentação fria, não foi possível fazer qualquer alteração na localização do estágio de alimentação quer da corrente fria quer da corrente quente já que, qualquer alteração efectuada, resulta num aumento do défice de entalpia e das perdas exergéticas (Figura 9) e na diminuição do grau de pureza.

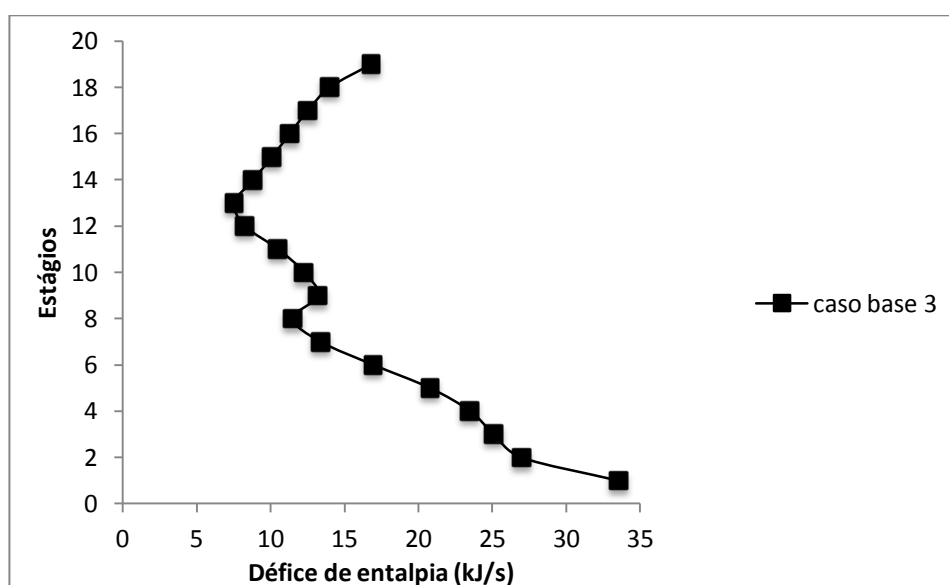
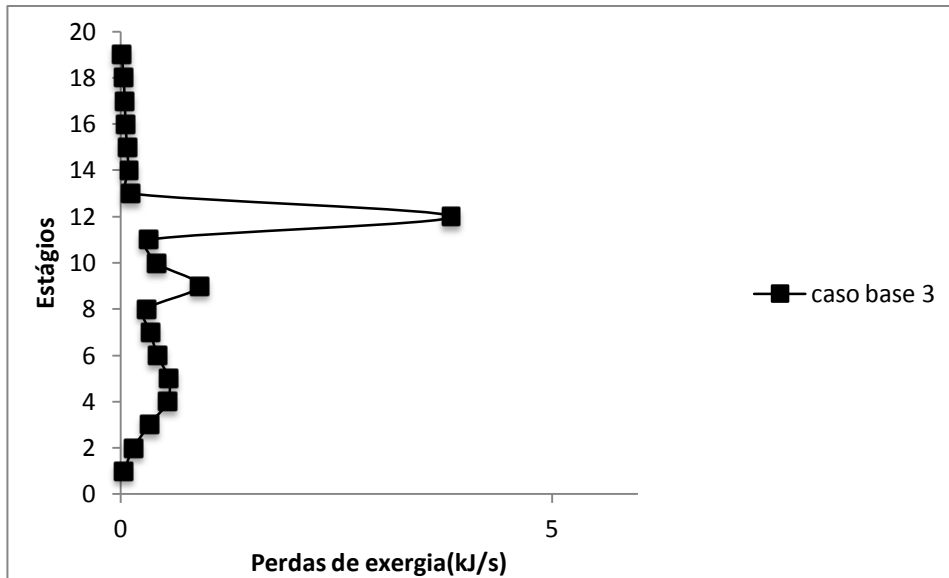


Figura 8. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 3, estágio alimentação.



**Figura 9. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 3, estágio alimentação.**

#### 3.4.1.4 Caso 4

A coluna de destilação do caso 4 apresenta 18 estágios sendo para as alimentações da corrente fria e quente o 9 e o 11, respetivamente.

**Tabela 10. Especificações base do caso 4.**

	<b>Caso 4</b>
<b>Energia ebulidor (kJ/s)</b>	16,26
<b>Energia condensador (kJ/s)</b>	32,07
<b>Entalpia da corrente alimentação quente (kJ/s)</b>	16,62
<b>TAC (\$)</b>	27342,0

Relativamente ao caso 4 verifica-se pela Figura 10 que apresenta um desvio no défice de entalpia no estágio da alimentação fria mas qualquer alteração efetuada no estágio de alimentação da corrente fria aumentava o défice de entalpia assim como as perdas exérgicas (Figura 11) e o grau de pureza diminuía.

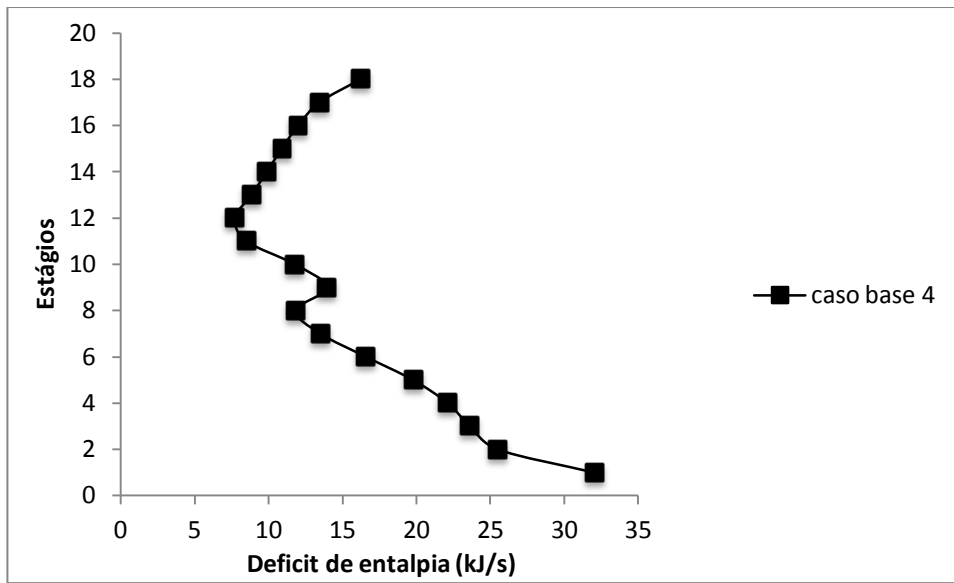


Figura 10. Perfil Estágios-Déficit de entalpia da GCCC, caso 4, estágio alimentação.

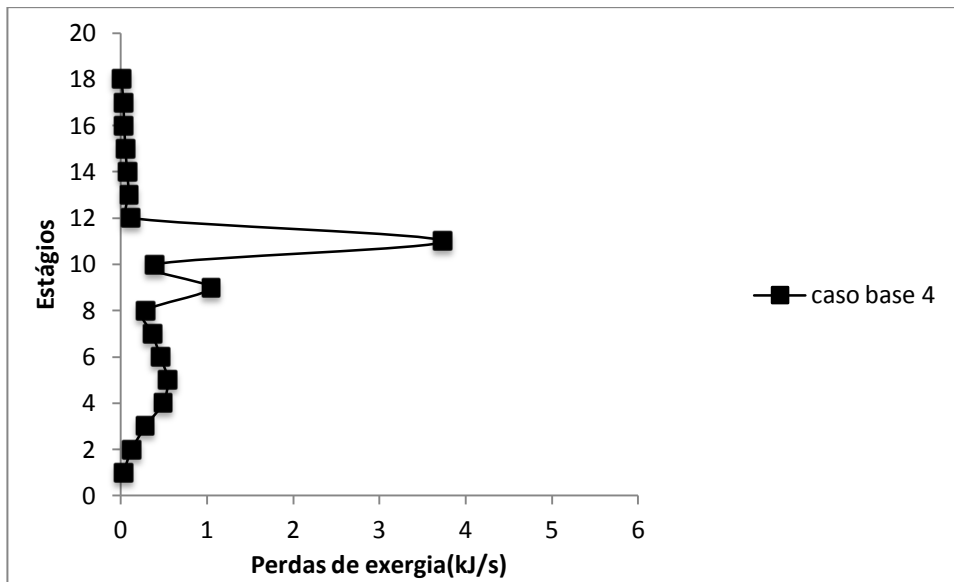


Figura 11. Perfil Estágios-Perdas de exergia da GCCC, caso 4, estágio alimentação.

### 3.4.1.5 Caso 5

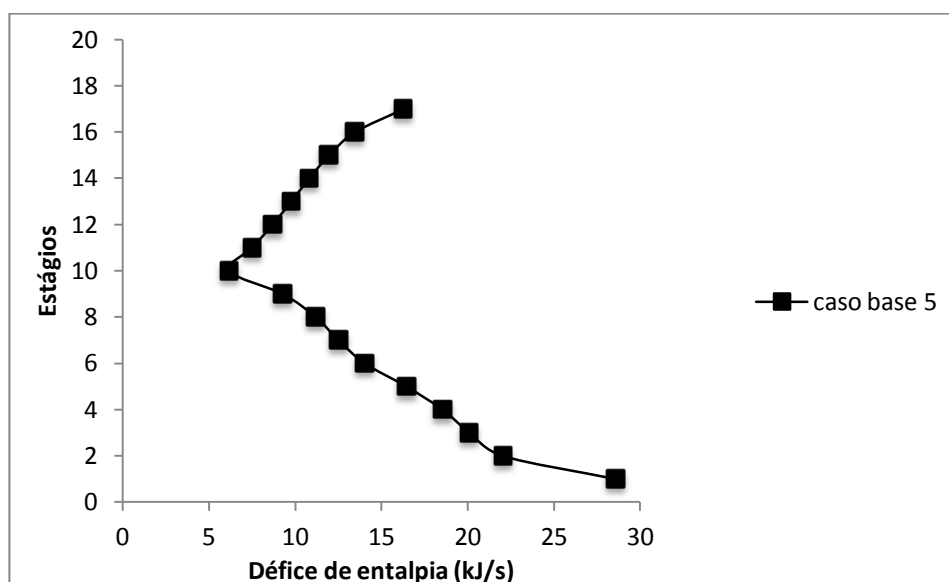
A tabela 10 exibe as especificações base do caso 5. Os estágios de alimentação para a corrente fria e quente são o 8 e o 9, respetivamente.

**Tabela 11. Especificações base do caso 5.**

	<b>Caso 5</b>
<b>Energia ebulidor (kJ/s)</b>	16,27
<b>Energia condensador (kJ/s)</b>	28,59
<b>Entalpia da corrente alimentação quente (kJ/s)</b>	13,14
<b>TAC (\$)</b>	24715,1

Neste caso não houve necessidade de alterar a localização do estágio de alimentação uma vez que o gráfico da Figura 12 correspondente ao Estágio-Défice de entalpia deste caso não apresenta quaisquer desvios significativos sujeitos a melhoramentos.

O perfil Estágio-Perdas de exergia de exergia (Figura 13) do caso 5 apresenta uma perda exergética elevada no local onde são feitas as alimentações à coluna devido à elevada força motriz decorrente das transferências de calor e massa nestas regiões.



**Figura 12. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 5, estágio alimentação.**

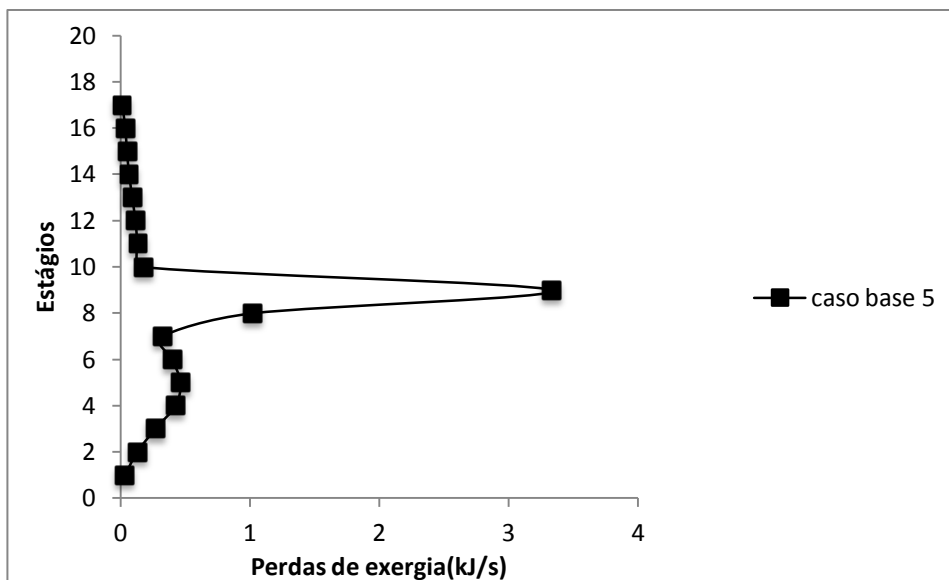


Figura 13. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 5, estágio alimentação.

### 3.4.1.6 Caso 6

O caso base 6 consiste numa coluna de destilação com 16 estágios, uma pureza de 97,87 % e custos totais anuais \$25059,0. Os estágios de alimentação para a corrente fria e quente são o 8 e o 10, respetivamente.

Tabela 12. Especificações base do caso 6.

	Caso 6
Energia ebulidor (kJ/s)	16,86
Energia condensador (kJ/s)	29,56
Entalpia da corrente alimentação quente (kJ/s)	13,5
TAC (\$)	25058,6

A Figura 14 evidencia um desvio acentuado na zona da alimentação à coluna da corrente quente. Ao alterar-se o estágio de alimentação da corrente quente do número 10 para 9 verifica-se, contrariamente ao proposto anteriormente, que o grau de pureza aumenta 0,21 % contudo o fato do desvio se tornar menos acentuado confirma que este estágio é mais ajustado que o do caso base, pelo que as energias estão mais uniformemente distribuídas pois o déficit de entalpia no condensador diminuiu de 0,01 kJ/s, o que corresponde a 0,03 % e no ebulidor diminuiu de  $6,6 \times 10^{-3}$  kJ/s, correspondendo a 0,04 %, embora no total o déficit de entalpia tenha aumentado de 1,2 %.

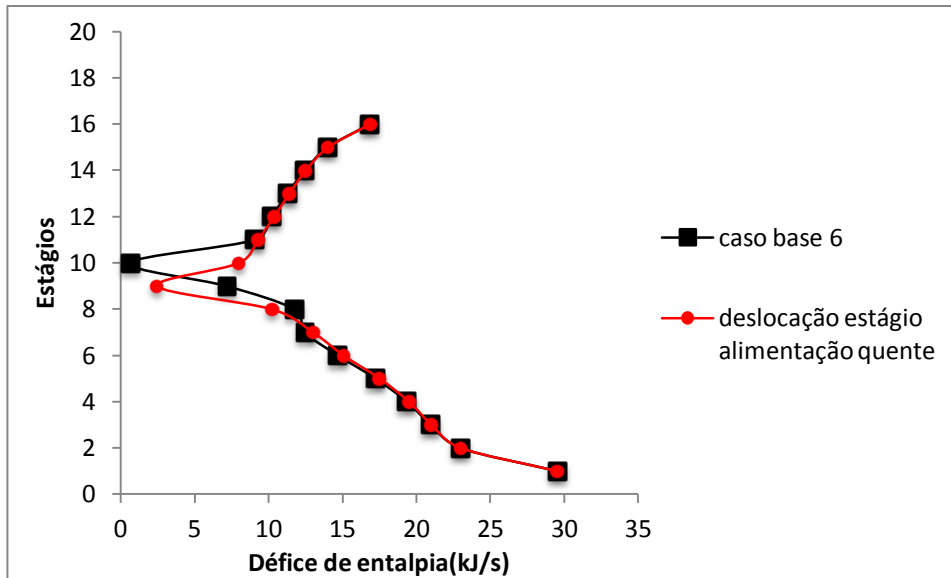


Figura 14. Perfil Estágio-Défice de entalpia da GCCC, caso 6, estágio alimentação.

Da análise exergetica decorrente da Figura 15 verifica-se que como as alimentações quente e fria se encontram muito próximas, as forças motrizes de energia e transferência de massa são elevadas nessa região gerando grandes perdas. As perdas exergeticas no condensador diminuíram de  $3,7 \times 10^{-3}$  kJ/s, o que corresponde a 10,9 %, e no ebulidor diminuíram de  $1,5 \times 10^{-3}$  kJ/s, o que corresponde a 11,0 %. A deslocação do estágio de alimentação da corrente quente originou uma diminuição das perdas exergeticas totais de 0,1 %. Os custos totais anuais diminuem de \$25059 para \$25015, correspondendo a 0,18 % (\$44).

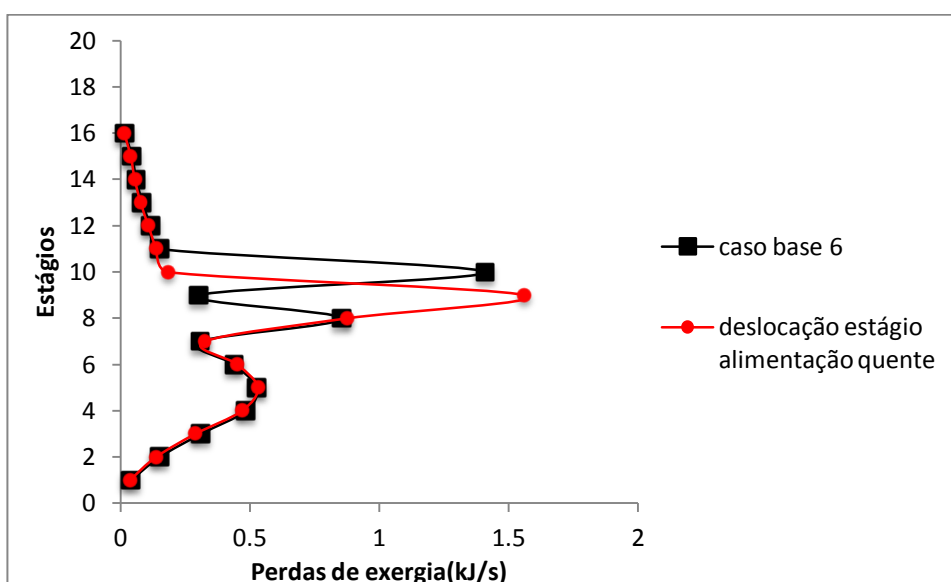


Figura 15. Perfil Estágios-Perdas de exergetica, caso 6, estágio alimentação.

### 3.4.1.7 Conclusão

Como foi referido anteriormente, o objetivo de alterar o estágio de alimentação é o de eliminar ou minimizar as distorções no déficit de entalpia nos perfis obtidos com a consequente diminuição das energias do ebulidor e do condensador, e assim, diminuir os custos operacionais.

Os casos em que se alterou a localização do estágio de alimentação foram os casos 1, 2 e 6, verificando-se pequenas diminuições do déficit de entalpia e das perdas de exergia no condensador e no ebulidor assim como nos custos totais anuais. Estes resultados eram de prever uma vez que se partiu de casos base já otimizados. O grau de pureza para o caso 1 diminuiu de  $1,0 \times 10^{-2}$  %, manteve-se no caso 2 e aumentou para o caso 6 de  $2,1 \times 10^{-1}$  %. O diâmetro da coluna aumentou de  $1,5 \times 10^{-3}$  % e  $1,2 \times 10^{-3}$  % para os casos 1 e 2, respetivamente, diminuindo para o caso 6 de  $1,0 \times 10^{-3}$  %. É de salientar que o déficit total de entalpia aumentou ligeiramente para os três casos em que ocorreu a alteração do estágio de alimentação, mas as perdas de exergia diminuíram. Os perfis dos casos alterados apresentam uma distribuição mais uniforme da energia ao longo da coluna o que se traduz num aumento da energia útil disponível a ser utilizada. (Tabela 12).

Nos casos 3, 4 e 5 não foi possível efetuar qualquer alteração na localização do estágio de alimentação uma vez que ao simular essa alteração verificou-se que, embora a entalpia reduzisse e as perdas exergéticas se mantivessem praticamente na mesma ou aumentavam, o grau de pureza diminuía.

Verifica-se para todos os casos que, nas regiões próximas do ebulidor e do condensador, as perdas exergéticas são pequenas. Na região das alimentações as perdas exergéticas são elevadas, maiores na alimentação quente, em particular devido às forças motrizes de transferência de energia onde a diferença de temperatura é bastante elevada, cerca de 300 K, em média. Todavia as perdas devido à força motriz associada à transferência de massa são de considerar, pois não só são as zonas de alimentação à coluna (aumento brusco de caudal) como também, de acordo com a Segunda lei da Termodinâmica, ocorre fluxo de matéria de uma região de maior concentração para outra de menor concentração de uma determinada espécie química.

Os casos (5 e 6) em que a localização das correntes de alimentação fria e quente é feita na zona central da coluna apresentam perfis com um comportamento próximo do considerado ideal para um sistema multicomponente (Figura 2).

**Tabela 13. Comparação da alteração do estágio de alimentação e dos valores percentuais dos resultados obtidos com os de referencia.**

Casos		1	2	3	4	5	6
Estágio alimentação	Referência	9 21	9 17	---	---	---	8 10
	Obtido	10 21	10 17	---	---	---	8 9
Grau pureza (%)	Referência	97,15	97,99	---	---	---	97,87
	Obtido	97,14	97,99	---	---	---	98,08
	Desvio (%)	-0,01	0	---	---	---	+0,21
Diâmetro coluna(m)	Referência	0,1702	0,1689	---	---	---	0,1626
	Obtido	0,1702	0,1689	---	---	---	0,1617
	Desvio (%)	+0,0015	+0,0012	---	---	---	-0,5540
Entalpia corrente quente(kJ/s)	Referência	19,68	18,37	---	---	---	13,50
	Obtido	19,68	18,37	---	---	---	13,50
	Desvio (%)	0	0	---	---	---	0
Energia condensador (kJ/s)	Referência	31,4695	31,0907	---	---	---	29,5606
	Obtido	31,4690	31,0905	---	---	---	29,5503
	Desvio (%)	-0,002	-0,001	---	---	---	-0,035
Energia ebulidor (kJ/s)	Referência	12,5711	13,5195	---	---	---	16,8599
	Obtido	12,5708	13,5194	---	---	---	16,8533
	Desvio (%)	-0,002	-0,001	---	---	---	-0,039
Défice entalpia	Desvio (%)	+0,44	+0,67	---	---	---	+1,2
Perdas exergia	Desvio (%)	-0,003	-0,03	---	---	---	-0,1
TAC (\$)	Referência	30332	28894	---	---	---	25058
	Obtido	30332	28893	---	---	---	25015
	Desvio (%)	0	-0,003	---	---	---	-0,18

### **3.4.2 Razão de refluxo**

Denomina-se por razão de refluxo (R) a razão entre o caudal da corrente reenviada à coluna e o caudal da corrente produzida no topo, que deixa a coluna, destilado. A forma mais simples de reduzir o consumo energético de uma coluna de destilação é através da diminuição da razão de refluxo. A diminuição da razão de refluxo origina uma redução dos caudais de vapor e líquido, em circulação no interior da coluna, reduzindo o seu diâmetro e, conseqüentemente, os custos de capital e de operação.

A diferença entre o ponto *pinch* e o eixo estágio do perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC indica o valor da energia passível de ser reduzido relativamente à razão de refluxo. Nesta situação a GCCC move-se em direção ao eixo dos yy, reduzindo a energia utilizada pelo ebulidor e pelo condensador.

Uma redução na razão de refluxo implica o aumento de estágios da coluna de forma a manter o grau de pureza pretendido ( com redução da razão de refluxo o grau de pureza dos produtos obtidos baixa), no entanto, são possíveis pequenas modificações sem que o grau de pureza fique comprometido, uma vez que o diâmetro da coluna se altera ligeiramente.

### 3.4.2.1 Caso 1

Verifica-se pela observação da Figura 16 que a redução da razão de refluxo no caso 1 de 3,796 para 3,792 origina um aumento do deficit de entalpia no estágio da alimentação fria, no entanto constata-se uma ligeira diminuição na energia do ebulidor de  $2,6 \times 10^{-2}$  kJ/s correspondendo a  $8,0 \times 10^{-2}$  %, e na energia do condensador,  $2,6 \times 10^{-2}$  kJ/s, correspondendo a  $2,1 \times 10^{-1}$  %.

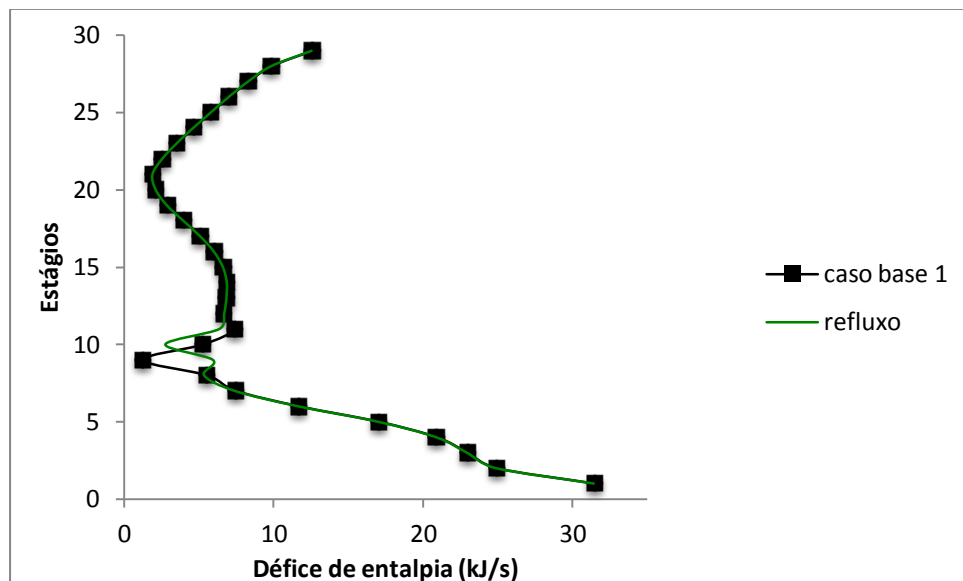
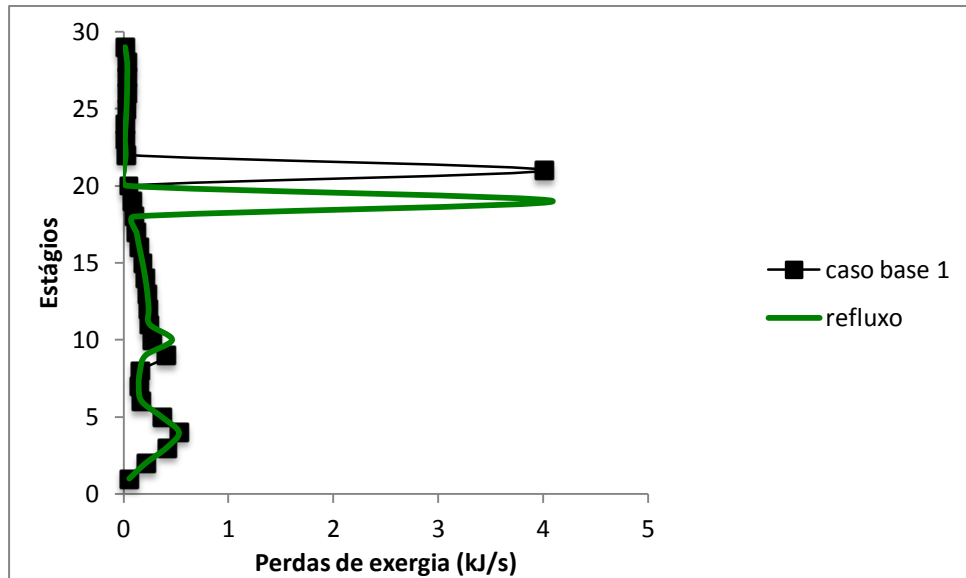


Figura 16. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 1, refluxo.

O déficit total de entalpia aumenta de  $1,8 \times 10^{-1}$  % concluindo-se que o déficit de entalpia ao longo da coluna piora, mesmo verificando-se as diminuições no condensador e no ebulidor.

Da Figura 17 pode observar-se que as perdas exergéticas no estágio de alimentação aumentam ligeiramente,  $8,8 \times 10^{-2}$  kJ/s, também aumentam no ebulidor  $1,9 \times 10^{-4}$  kJ/s, correspondendo a  $3,5 \times 10^{-1}$  %, e no condensador  $2,4 \times 10^{-5}$  kJ/s, correspondendo a  $1,7 \times 10^{-1}$  %, contudo, as perdas de exergia totais diminuem de  $5,7 \times 10^{-2}$  %, ocorreu um ligeiro aumento da energia útil disponível a ser utilizada, melhorando a eficiência termodinâmica da coluna.



**Figura 17. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 1, refluxo,.**

Os custos totais anuais diminuem de \$30332 para \$29817 correspondendo a 1,7 %, pois o diâmetro da coluna diminuiu de 4,48 %.

### 3.4.2.2 Caso 2

A alteração da razão de refluxo de 3,7506 para 3,7500, no caso base 2, origina aumento do déficit de entalpia no estágio da alimentação fria (Figura 18), porém ocorre uma ligeira diminuição na energia do ebulidor de  $1,7 \times 10^{-2}$  kJ/s correspondendo a  $1,3 \times 10^{-1}$  %, e na energia do condensador,  $1,7 \times 10^{-2}$  kJ/s, correspondendo a  $5,4 \times 10^{-2}$  %. Tal como no caso 1, o déficit total de entalpia aumenta,  $6,6 \times 10^{-1}$  %, concluindo-se que a performance entálpica da coluna piorou.

As perdas exergéticas aumentam para o condensador  $1,0 \times 10^{-4}$  kJ/s, correspondendo a  $3,2 \times 10^{-4}$  % e para o ebulidor  $1,7 \times 10^{-5}$  kJ/s, o que corresponde a  $1,6 \times 10^{-1}$  %, contudo as perdas de exergia totais diminuem de  $3,8 \times 10^{-2}$  %, indicando que as perdas exergéticas estão melhor distribuídas ao longo da coluna aumentando a eficiência termodinâmica da coluna (Figura 19).

Os custos totais anuais diminuem de \$28894 para \$28882 correspondendo a  $4 \times 10^{-2}$  %, isto devido à diminuição de  $2,6 \times 10^{-2}$  % no diâmetro da coluna e das energias do ebulidor e do condensador.

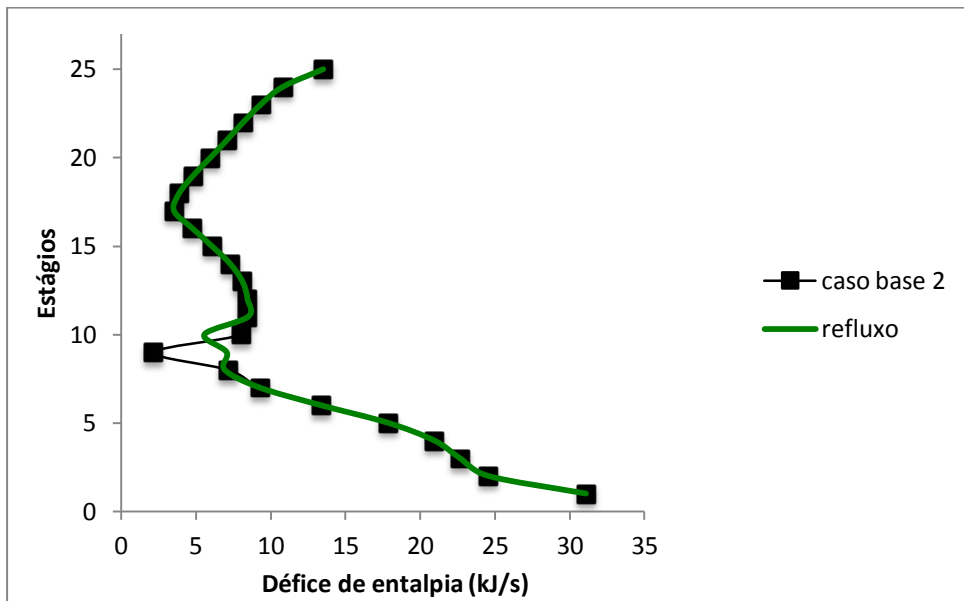


Figura 18. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 2, refluxo.

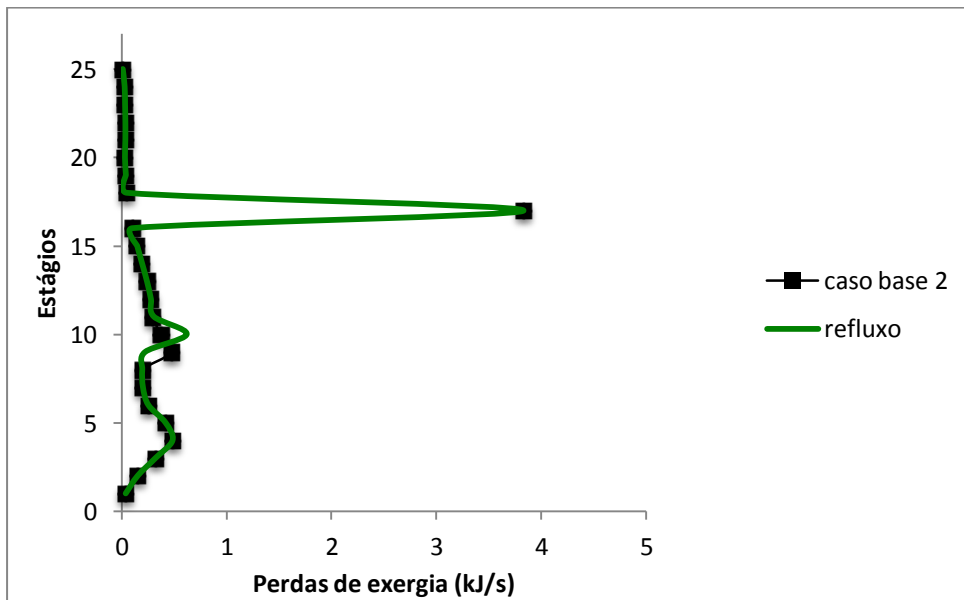


Figura 19. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 2, refluxo.

### 3.4.2.3 Caso 3

O caso 3 (Figura 20) apresenta uma diminuição de energia no condensador de  $4,3 \times 10^{-2} \%$  e para o ebulidor de  $8,6 \times 10^{-2} \%$  com a alteração de refluxo de 4,126 para 4,000. O déficit total de entalpia diminui de  $8,6 \times 10^{-2} \%$ .

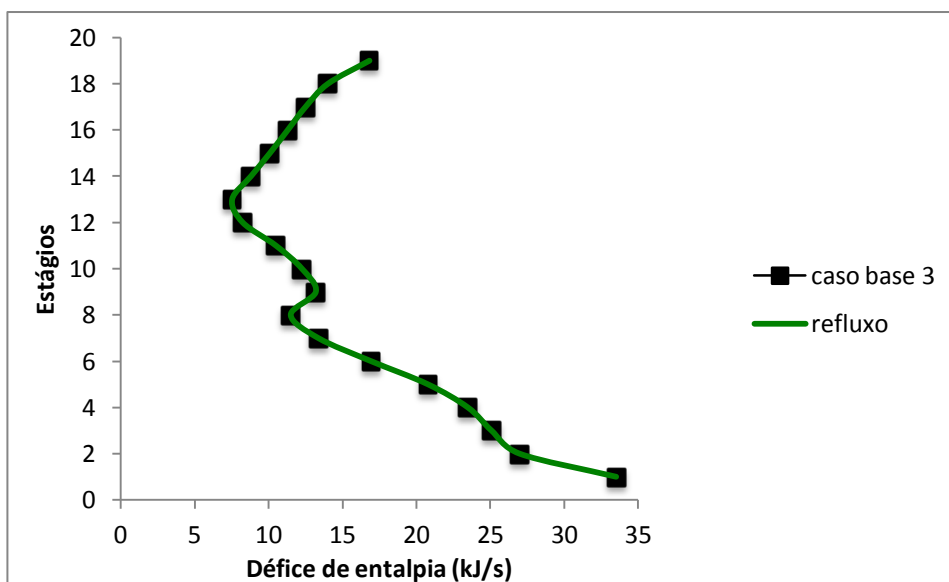


Figura 20. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 3, refluxo,.

A Figura 21 apresenta o perfil Estágios-Perdas de exergia para o caso 3.

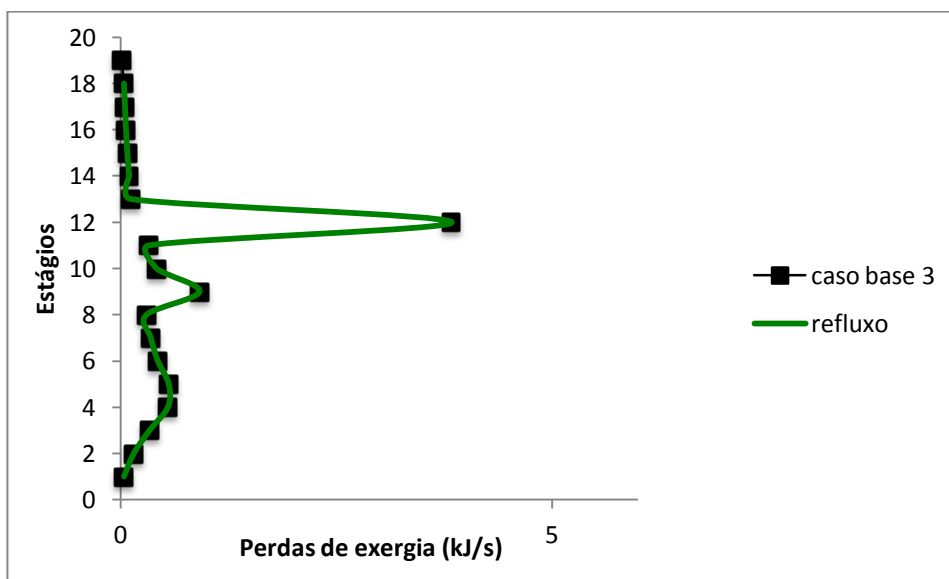


Figura 21. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 3, refluxo.

As perdas de exergia no ebulidor diminuem de 15,3 % mas aumentam no condensador 8,4 %, globalmente aumentam de 27,9 %, pelo que se conclui que a irreversibilidade do processo aumentou.

Os custos totais anuais diminuem de \$28617 para \$28607, correspondente a  $3,0 \times 10^{-2} \%$ , devido à diminuição do diâmetro da coluna e do défice de entalpia.

### 3.4.2.4 Caso 4

No caso 4 não foi possível alterar a razão de refluxo sem comprometer o grau de pureza pelo que se mantiveram as condições iniciais (Figuras 22 e 23).

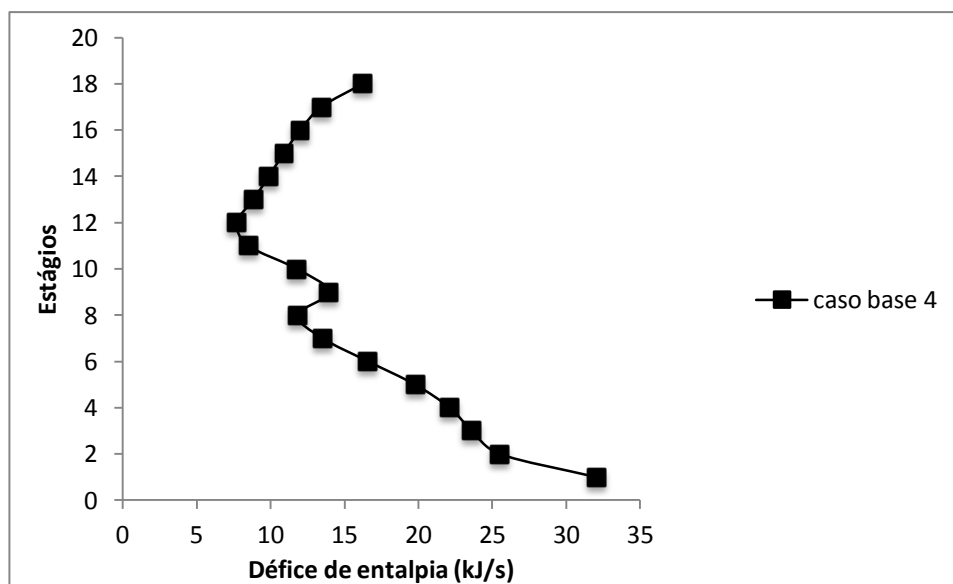


Figura 22. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 4, refluxo,.

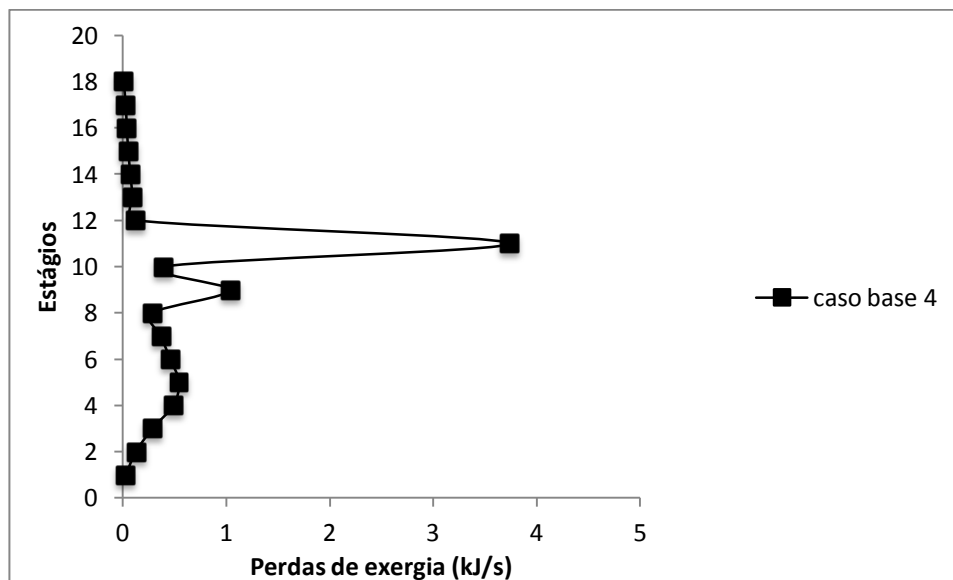


Figura 23. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 4, refluxo.

### 3.4.2.5 Caso 5

Tal como no caso anterior a alteração da razão de refluxo, no sentido da sua diminuição, comprometia o grau de pureza pretendido pelo que não se alteraram as condições iniciais (Figuras 24 e 25).

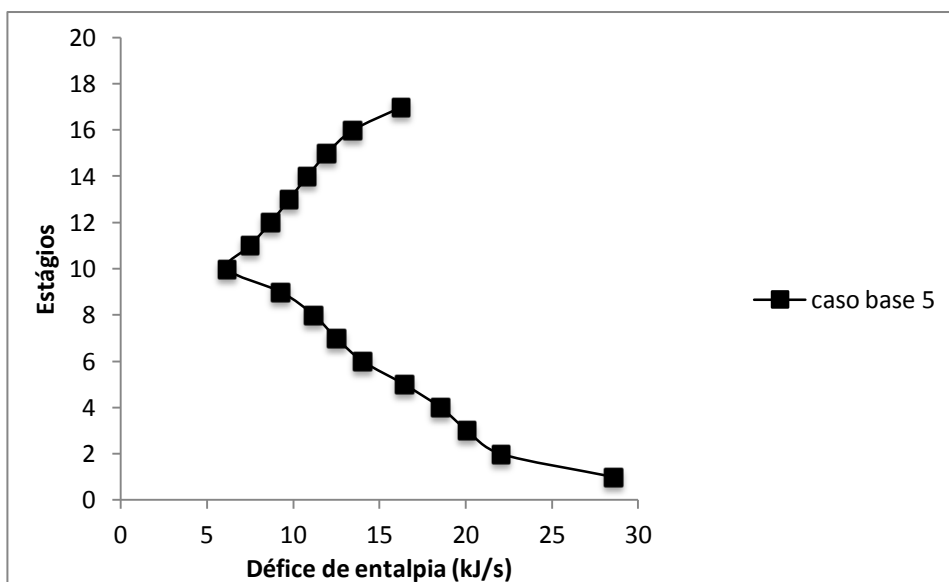


Figura 24. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 5, refluxo.

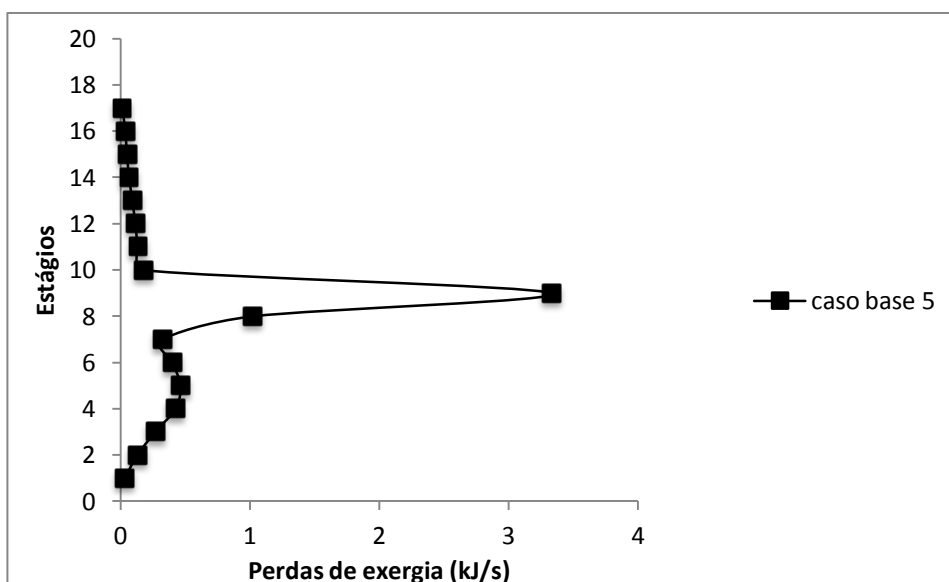


Figura 25. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 5, refluxo.

### 3.4.2.6 Caso 6

A alteração de refluxo de 3,51 para 3,41, no caso 6 originou uma diminuição no déficit de entalpia de 2,3 % no condensador e 4 % no ebulidor. Globalmente ocorreu uma redução de 3,7 % no déficit de entalpia (Figura 26).

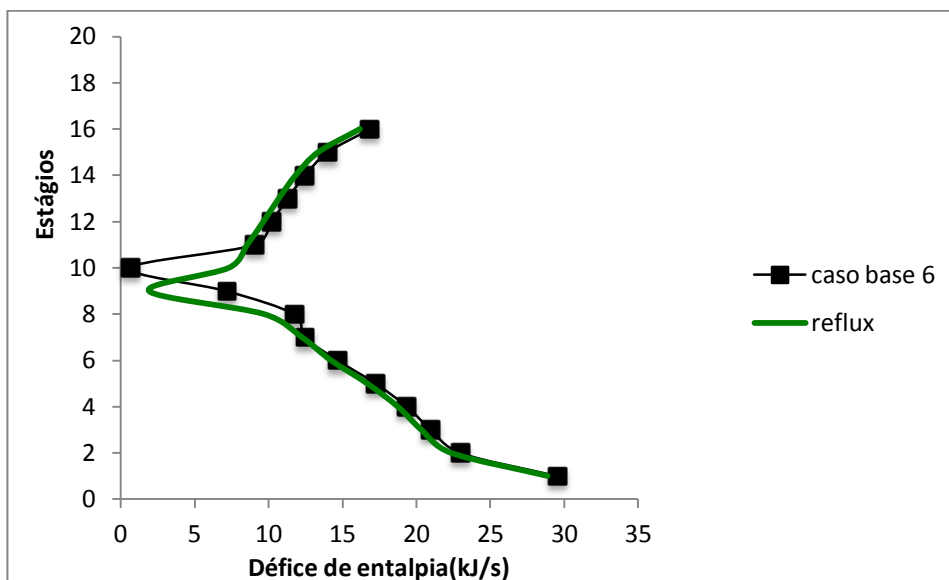


Figura 26. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 6, refluxo.

As perdas de exergia no condensador diminuíram de 2,2 % e no ebulidor diminuíram de 5,2 %. No total as perdas de exergia diminuíram de 2,5 % (Figura 27).

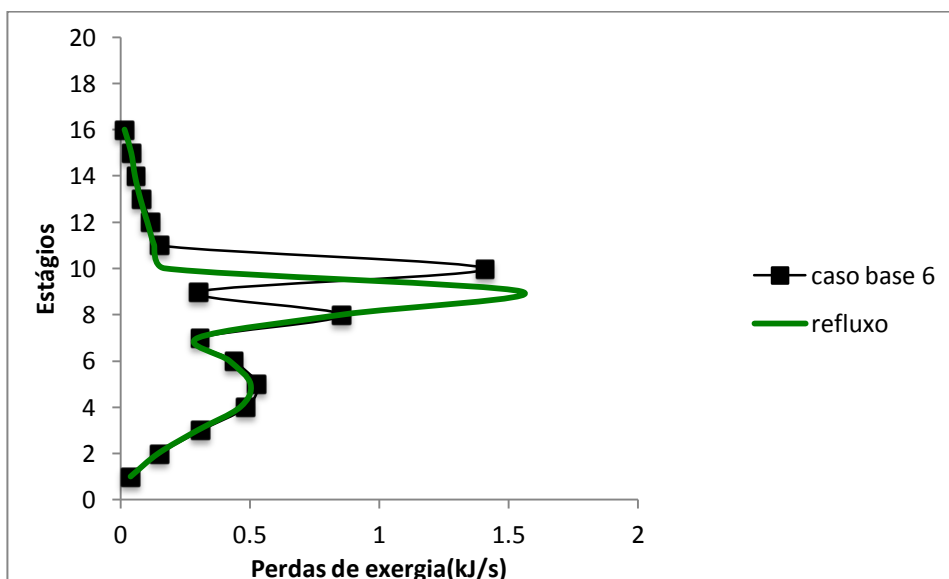


Figura 27. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 6, refluxo.

Os custos totais anuais diminuíram de \$25059 para \$24588, ou seja de 1,9%, consequência da redução do diâmetro da coluna, 1,74 % e das entalpia necessária para o funcionamento da coluna nestas condições.

### 3.4.2.7 Conclusão

Como foi dito anteriormente, a redução da razão de refluxo traduz-se numa deslocação da GCCC em direção ao eixo dos yy (eixo Estágios) e, conseqüentemente, diminuição da energia consumida pelo condensador e pelo ebulidor. Todavia, nos casos considerados (casos 1,2,3 e 6), a distância da GCCC ao eixo estágio aumentou relativamente ao caso base, no entanto verificou-se uma redução na energia utilizada pelo condensador e no ebulidor, no entanto, o déficit de entalpia total aumentou nos casos 1 e 2, diminuindo nos casos 3 e 6. As perdas de exergia total diminuíram nos casos 1, 2 e 6, aumentando no caso 3.

Como se pretendeu manter o grau de pureza dos casos base as alterações efetuadas são bastante pequenas, não obstante, auferiram-se ligeiras reduções nas energias do ebulidor e do condensador assim como nos custos totais anuais.

**Tabela 14. Comparação da alteração da razão de refluxo e dos valores percentuais dos resultados obtidos com os de referencia.**

<b>Casos</b>		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Grau pureza (%)</b>	Referência	97,14	97,99	98,24	---	---	98,08
	Obtido	97,14	97,99	98,24	---	---	97,87
	Desvio (%)	0	0	0	---	---	0
<b>Diâmetro coluna (m)</b>	Referência	0,1702	0,1689	0,1743	---	---	0,1626
	Obtido	0,1626	0,1688	0,1742	---	---	0,1598
	Desvio (%)	-4,68	-0,03	-0,02	---	---	-1,75
<b>Razão refluxo</b>	Referência	3,796	3,7506	4,126	---	---	3,51
	Obtido	3,792	3,7500	4,124	---	---	3,41
	Desvio (%)	-0,11	-0,02	-0,05	---	---	-2,80
<b>Energia condensador (kJ/s)</b>	Referência	31,470	31,091	33,523	---	---	29,561
	Obtido	31,443	31,074	33,509	---	---	28,88
	Desvio (%)	-0,08	-0,05	-0,04	---	---	-2,30
<b>Energia ebulidor (kJ/s)</b>	Referência	12,571	13,520	16,831	---	---	16,860
	Obtido	12,545	13,502	16,817	---	---	16,178
	Desvio (%)	-0,21	-0,13	-0,09	---	---	-4,04
<b>Défice entalpia</b>	Desvio (%)	+0,18	+0,66	-0,086	---	---	-3,7
<b>Perdas exergia</b>	Desvio (%)	-0,06	-0,04	+27,9	---	---	-2,5
<b>TAC (\$)</b>	Referência	30332	28894	28617	---	---	25058
	Obtido	29817	28882	28607	---	---	24583
	Desvio (%)	-1,70	-0,04	-0,03	---	---	-1,89

Nos casos 1,2 e 3 a diminuição do TAC deve-se à diminuição da razão de refluxo o que resultou numa redução ligeira da energia utilizada no condensador e no ebulidor.

O caso 6 foi aquele em que se obtiveram melhores resultados com a diminuição da razão de refluxo, menos 2,8 % na energia do condensador e 4,0 % no ebulidor, o TAC diminuiu de 1,9%.

Nos casos 4 e 5 a alteração da razão de refluxo no sentido da melhoria da eficiência termodinâmica dos processos, implica o aumento de estágios da coluna por forma a manter o grau de pureza, sendo que esta decisão só será viável se a avaliação económica for favorável a esta modificação.

### **3.4.3 Temperatura de alimentação**

A temperatura ótima da corrente de alimentação é a que minimiza o consumo energético global da coluna (condensador mais ebulidor e da própria corrente de alimentação), obtendo-se perdas energéticas semelhantes tanto no condensador e no ebulidor. As maiores perdas, numa coluna de destilação, são aquelas que correspondem às transferências de energia uma vez que a destilação é o processo pelo qual uma mistura (líquido ou vapor) é separada em duas correntes de composição diferente (uma rica nos componentes mais leves, de menor ponto de ebulição, o destilado, e outra rica nos componentes mais pesados, de maior ponto de ebulição, o resíduo) por fornecimento ou remoção de calor.

Uma alimentação que está excessivamente quente é representada no gráfico GCCC como uma diferença significativa entre o défice da entalpia no condensador e o défice de entalpia no ebulidor. O raciocínio inverso aplica-se para quando o défice de entalpia é maior no ebulidor que no condensador, a temperatura da alimentação fria terá de aumentar e assim diminui o défice de entalpia no ebulidor, aumentando-se o défice de entalpia no condensador, uniformizando as perdas de energia.

Nos seis casos considerados a distribuição do défice de entalpia não é uniforme, sendo maior o défice na zona do condensador do que na zona do ebulidor, daí a necessidade de reduzir a temperatura da corrente de alimentação quente. Saliente-se que a alteração da temperatura da corrente quente altera o grau de pureza obtido pelo que foi necessário reajustar a razão de refluxo das colunas e, em alguns casos, alterar os estágios de alimentação à coluna.

### 3.4.3.1 Caso 1

A diminuição da temperatura da corrente de alimentação quente (de 650 K para 520 K) resulta num abaixamento do grau de pureza do produto obtido (de 97,14 % para 92,24 %) e da razão de refluxo (de 3,792 para 2,888), mantendo a razão de ebulição de 1,55, relativamente ao caso base. No sentido de contrariar esse efeito aumentou-se a razão de refluxo para 3,484 até se atingir o grau de pureza original.

Verificou-se que após estas alterações o perfil relativo ao Estágios-Défice de entalpia apresentava um desvio brusco do défice de entalpia na zona da alimentação quente. Fez-se um reajustamento da localização desta alimentação (do estágio 21 para o 18) observando-se na Figura 28 alterações mais suaves nos valores do défice de entalpia. Para se obter o grau de pureza inicial a razão de refluxo sofreu uma diminuição para 3,367 e a razão de ebulição aumentou para 1,917.

A diferença entre o défice da entalpia no condensador e o défice de entalpia no ebulidor reduziu-se. O consumo de energia no condensador diminuiu de 2,81 kJ/s, correspondendo a 8,9 % e no ebulidor ocorreu um aumento da energia utilizada de 2,89 kJ/s, (23,0 %).

As energias no condensador e no ebulidor estão mais uniformemente distribuídas, o défice de entalpia no condensador diminuiu e aumentou o défice de entalpia no ebulidor. Ao longo da coluna também se observou uma melhor distribuição das energias, pelo que a coluna apresenta um comportamento mais eficiente em termos energéticos.

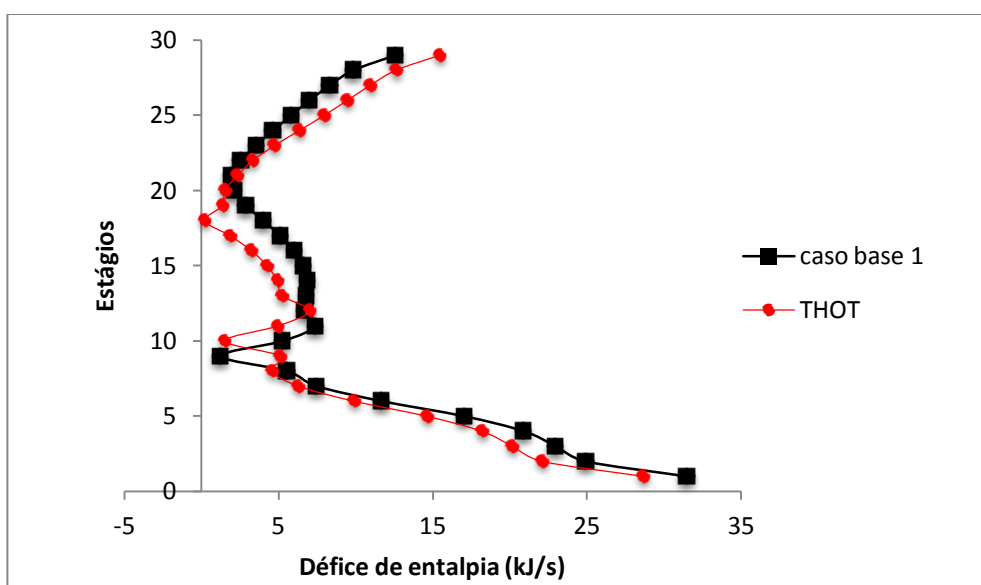


Figura 28. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 1, alteração temperatura.

Pela observação da Figura 29 verifica-se uma clara redução das perdas exergéticas, cerca de 55 %, no estágio de alimentação da corrente de alimentação quente. As perdas exergéticas condensador diminuem de 8,7 % com o arrefecimento da corrente de alimentação, e no ebulidor aumentam de 32,1 %.

Na globalidade a entalpia diminui de 7,7 % e as perdas exergéticas também diminuem de 31,2 %, o que torna, claramente, o processo mais eficiente termodinamicamente.

Os custos totais anuais diminuem de 7,2 % o que corresponde a uma diferença, em relação ao caso base, de \$2059.

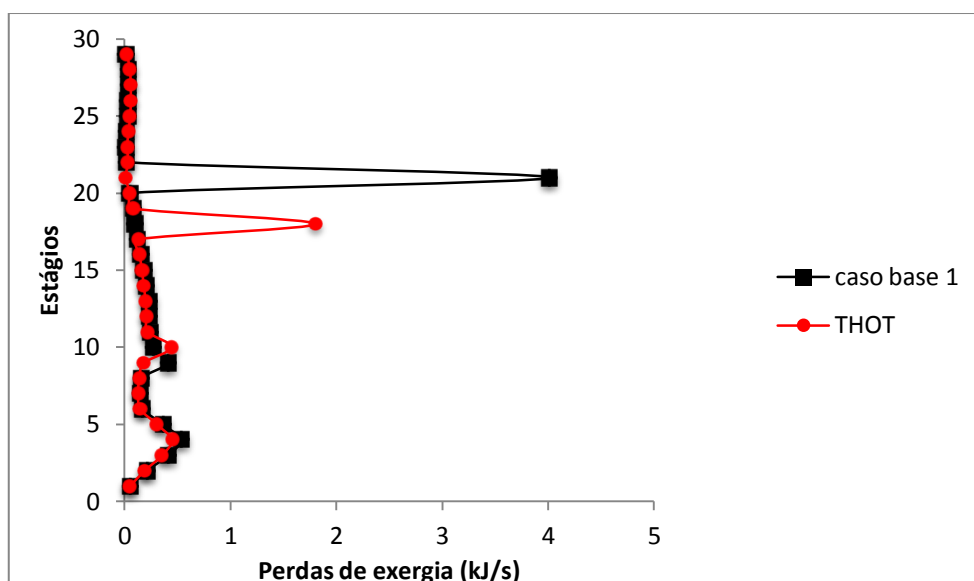
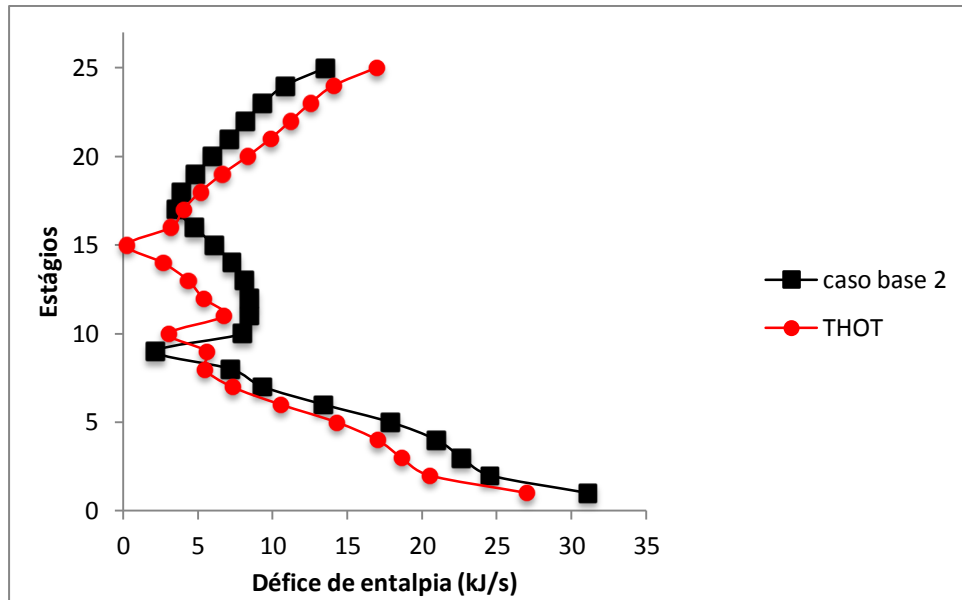


Figura 29. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 1, alteração temperatura.

### 3.4.3.2 Caso 2

No caso 2 a temperatura da corrente de alimentação quente baixa de 650 K para 460 K, conseqüentemente o grau de pureza baixa de 97,99 % para 93,44 % e a razão de refluxo de 3,75 para 2,59, mantendo-se a razão de ebulição 1,67. Aumentou-se a razão de refluxo (3,25) até se atingir o grau de pureza inicial.

Na Figura 30 pode observar-se um desvio brusco do déficit de entalpia no estágio da alimentação da corrente quente pelo que este foi alterado de 17 para o 15, observando-se um perfil mais suave.



**Figura 30. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 2, alteração temperatura.**

Após esta alteração a razão de refluxo foi de novo reajustada para 3,13, de forma a cumprir com o valor do grau de pureza inicial, e a razão de ebulição aumentou para 2,1. O défice de entalpia no condensador diminuiu de 4,0 kJ/s, uma diferença de 13,0 %, e no ebulidor ocorreu um aumento de energia de 3,4 kJ/s uma diferença de 25,2%.

As alterações efetuadas permitiram uma melhor distribuição dos défices de entalpia, diminuição no condensador e aumento no ebulidor. A redução observada no condensador não foi diretamente compensada no ebulidor, verificando-se que ao longo da coluna o défices de entalpia também diminuiu, contribuindo para um melhor comportamento energético da coluna.

Na Figura 31 observa-se que as perdas exergéticas aumentam de 12,9% no ebulidor com o arrefecimento da corrente de alimentação quente. No condensador as perdas exergéticas diminuem 34,9%. No estágio de alimentação da corrente quente as perdas exergéticas diminuem de 71,8 %, a energia útil disponível a ser utilizada aumentou bastante.

Globalmente a entalpia diminuiu de 9,9% e as perdas exergéticas diminuíam de cerca de 40,5 %, pelo que a irreversibilidade do processo diminuiu bastante.

Os custos totais anuais diminuíam de 11,2% correspondendo a um valor de \$2919.

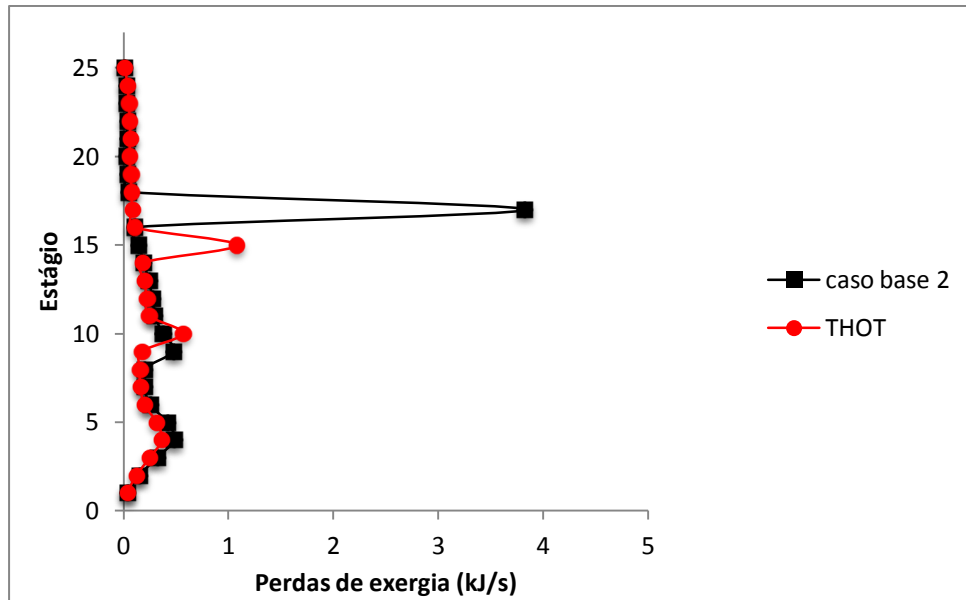
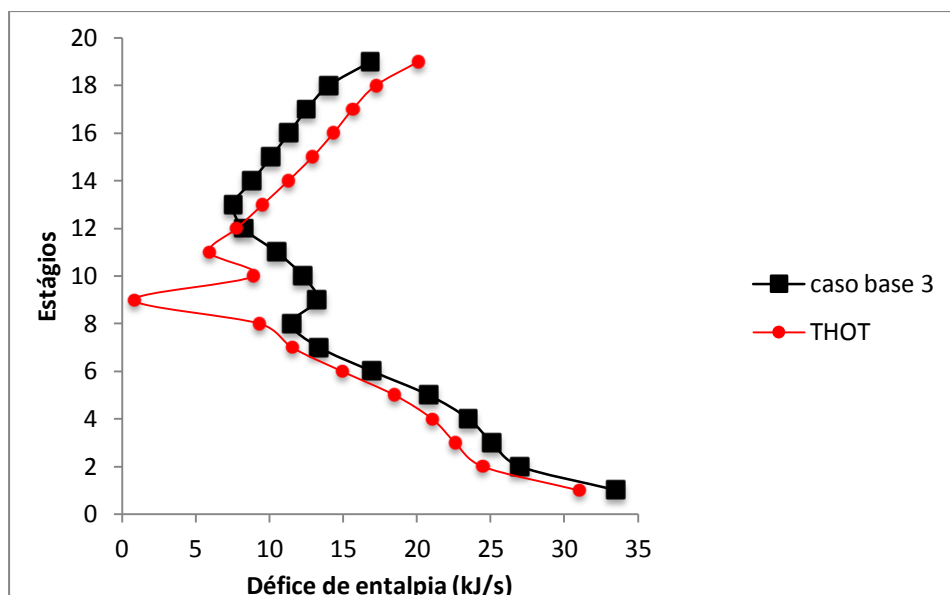


Figura 31. Perfil Estágios-Perdas de exergia, alteração temperatura, caso 2.

### 3.4.3.3 Caso 3

A temperatura da corrente de alimentação quente no caso 3 reduz-se de 650 K para 500 K, pelo que baixa o grau de pureza, de 98,24 % para 97,22 % e a razão de refluxo de 4,124 para 3,235, mantendo-se a razão de ebulição de 2,09. Aumentou-se a razão de refluxo para 3,631 até se atingir o grau de pureza inicial.

Na Figura 32 observa-se que a alteração do estágio da alimentação da corrente quente do 12 para o 11 e da corrente fria do 9 para o 10 originou uma diminuição do défice de entalpia no condensador e um aumento no ebulidor.



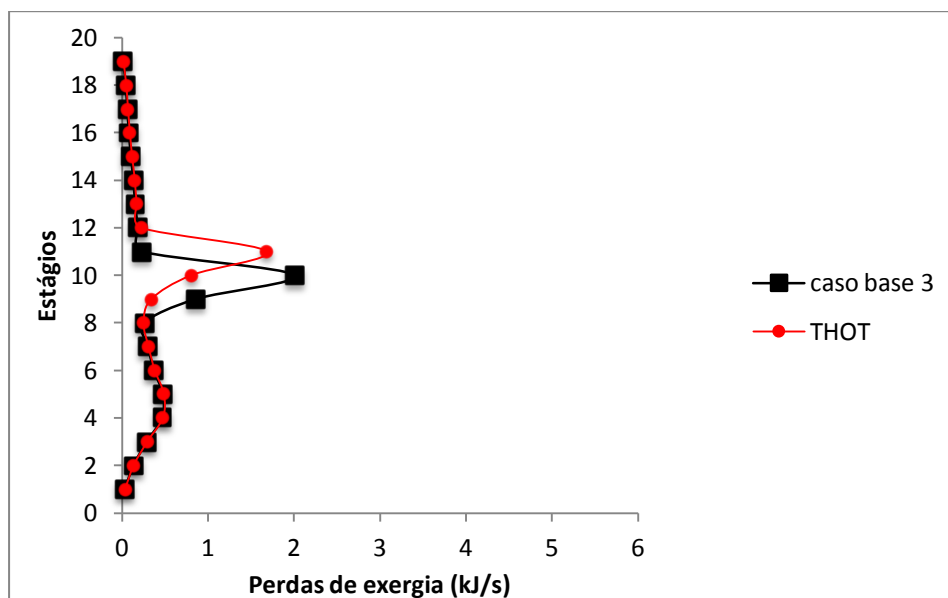
**Figura 32. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, alteração temperatura, caso 3.**

Ajustou-se a razão de refluxo para 3,745 para se atingir o grau de pureza inicial e a razão de ebulição aumentou para 2,49. Ocorreu uma diminuição de 2,49 kJ/s , uma diferença de 7,4 %, no condensador e um aumento de 3,28 kJ/s correspondendo a 19,5 %, no ebulidor.

Tal como nos casos anteriores, a alteração da temperatura da corrente de alimentação quente contribui para uma distribuição mais uniforme dos défices de entalpia no condensador e no ebulidor. A entalpia baixou globalmente de 6,4 %.

Na Figura 33 pode observar-se que nos estágios das alimentações quente e fria as perdas exergéticas diminuíram 16,3 %, no ebulidor aumentaram de 6,3 % e no condensador diminuíram de  $9,0 \times 10^{-1}$  %. As perdas exergéticas baixaram no total de 2,6 %.

Os custos totais anuais diminuíram de \$1692, correspondendo a uma percentagem de 6,3 %.



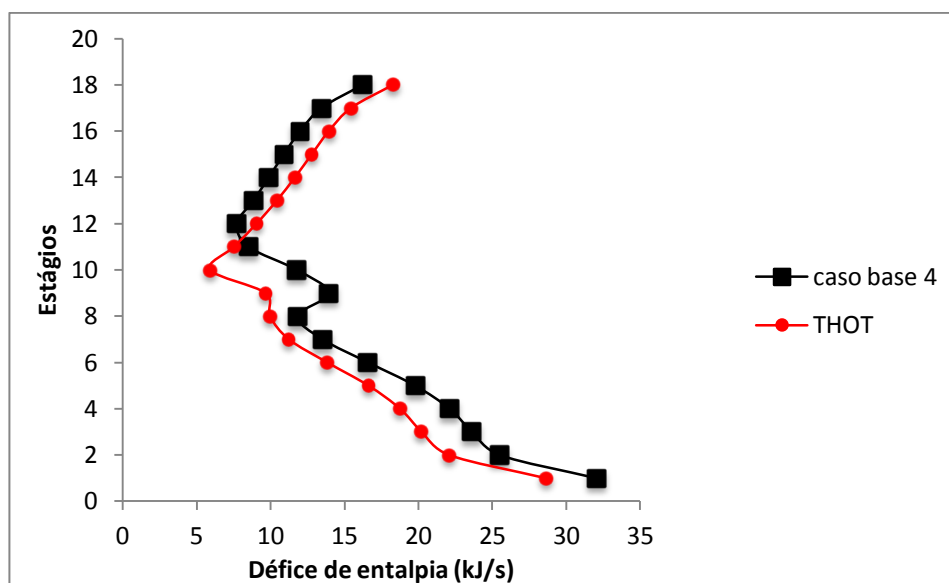
**Figura 33. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 3, alteração temperatura.**

#### 3.4.3.4 Caso 4

Para o caso 4 reduziu-se a condição térmica da corrente de alimentação quente de 650 K para 500 K, o grau de pureza baixa de 98,40 % para 97,69 % e a razão de refluxo de 3,907 para 3,078, a razão de ebulição manteve-se em 2,02. Para se obter o grau de pureza inicial aumentou-se a razão de refluxo para 3,401.

Na Figura 34 pode observar-se que a alteração do estágio da alimentação da corrente quente do 11 para o 10 originou um aumento do déficit de entalpia ebulidor de 2,0 kJ/s, correspondendo a 12,5% e numa diminuição no condensador de 3,4 kJ/s, correspondente a 10,7%, o que se conclui que ocorreu uma transferência de perdas por forma a uniformizar as mesmas ao longo da coluna. A alteração do estágio da alimentação da corrente quente originou uma diminuição da razão de refluxo até 3,379 por forma a atingir o grau de pureza do caso base de referência e a razão de ebulição aumentou para 2,27.

Constata-se uma diminuição significativa do déficit de entalpia em toda a coluna desde o estágio 10 até ao condensador e um aumento até ao ebulidor, verificando-se uma redistribuição das energias que resulta num comportamento energético mais eficiente em toda a coluna. Globalmente a entalpia diminuiu de 8,0 %.



**Figura 34. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 4, alteração temperatura.**

A Figura 35 representa o perfil das perdas de exergia para o caso 4 observando-se uma diminuição no condensador de 10,5 % e um aumento 16,8 % no ebulidor.

Verifica-se que na zona das alimentações à coluna as perdas apresentam uma redução elevada de 55,0 % o que significa aumento significativo da energia útil disponível a ser utilizada.

Globalmente as perdas exergéticas diminuíram bastante, cerca de 32,3 % ao longo de toda a coluna. Os custos totais anuais baixaram de \$2321, o equivalente a 9,2 %.

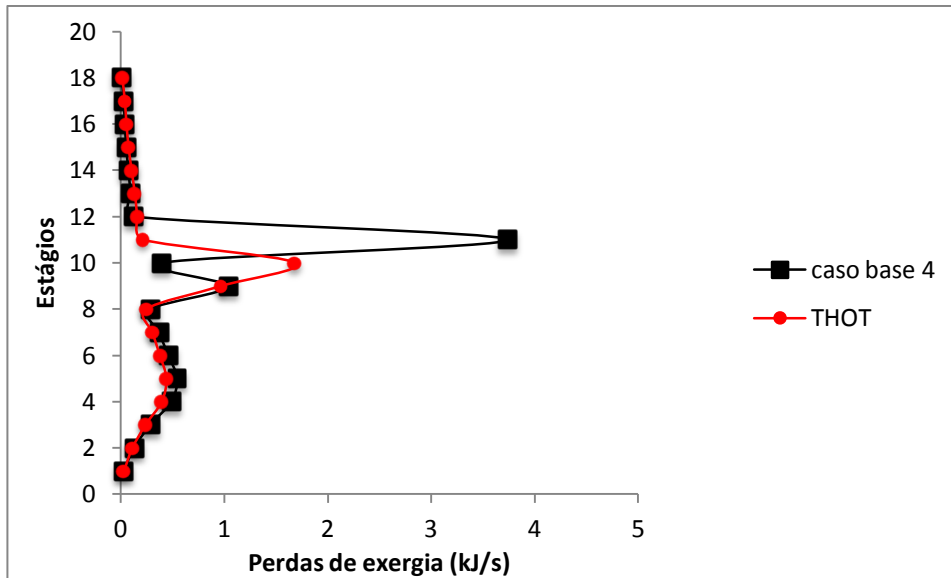


Figura 35. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 4, alteração temperatura.

### 3.4.3.5 Caso 5

A condição térmica da corrente de alimentação quente no caso 5 baixou de 650 K para 615 K, conseqüentemente o grau de pureza baixa de 98,10 % para 97,98 % e a razão de refluxo de 3,370 para 3,203, mantendo-se a razão de ebulição de 2,02. Para se obter o grau de pureza inicial aumentou-se a razão de refluxo para 3,257 e no final obteve-se um valor de razão de ebulição de 2,06.

A Figura 36 apresenta um perfil termodinâmico com um comportamento próximo do ideal (Figura 2), em que o déficit de entalpia tem uma variação gradual ao longo da coluna sem desvios bruscos.

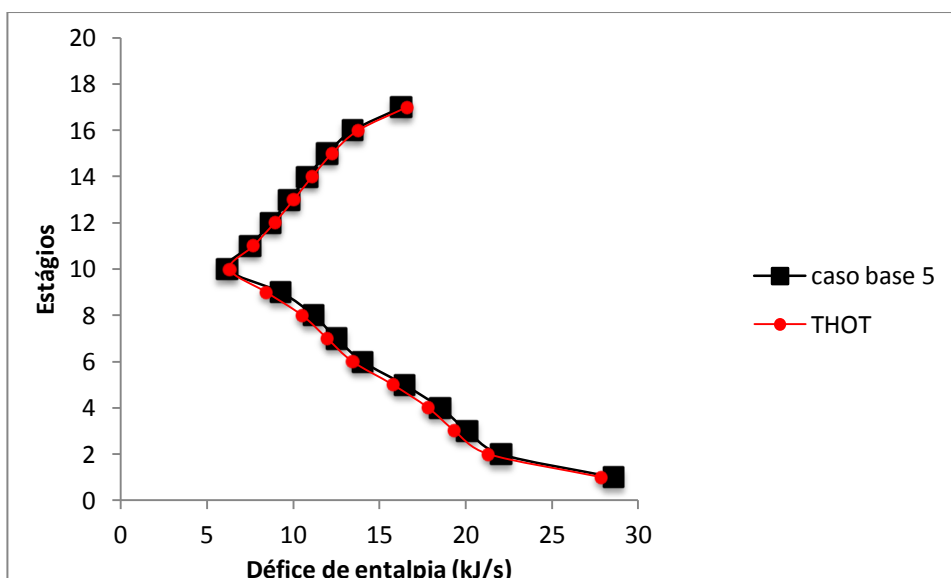


Figura 36. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 5, alteração temperatura.

No caso base inicial o déficit de entalpia entre o condensador e o ebulidor apresentava uma diferença de 12,3 kJ/s, com a alteração da temperatura da corrente de alimentação quente, essa discrepância diminuiu para 11,2 kJ/s, o equivalente a uma redução de 8,8 %.

Pode observar-se na Figura 37 que na zona da alimentação à coluna da corrente quente ocorreu uma redução das perdas exérgicas de 15,2 %. As perdas exérgicas baixaram no condensador, 2,5 % e aumentaram no ebulidor,  $2,9 \times 10^{-2}$  %.

No total foi possível reduzir a entalpia de 1,7 % e as perdas exérgicas de 8,3 %, em particular na zona das alimentações. Os custos totais anuais diminuíram \$493, cerca de 2,0 %.

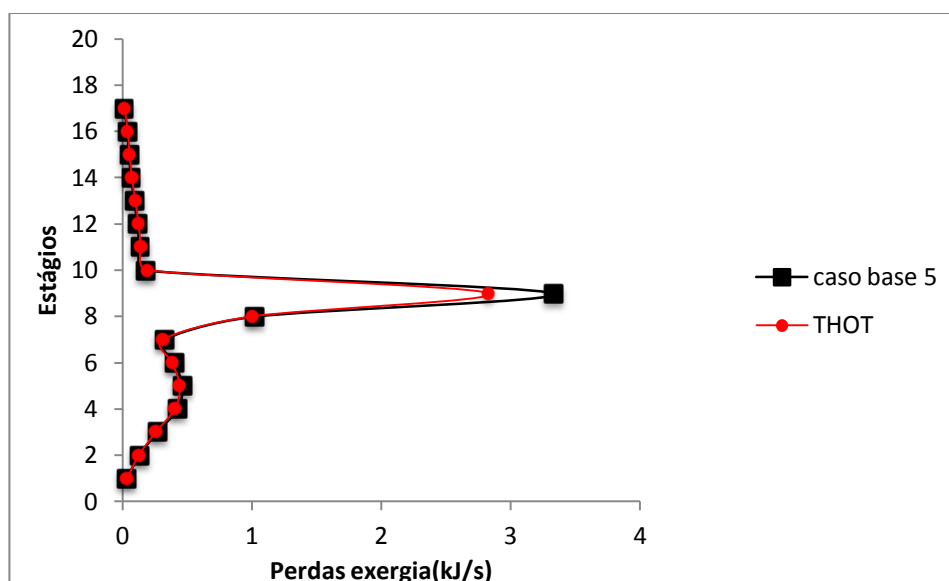


Figura 37. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 5, alteração temperatura.

### 3.4.3.6 Caso 6

No caso 6 temperatura de alimentação da corrente quente baixou de 448 K para 401,5 K, o que origina uma diminuição do grau de pureza do produto obtido (de 97,87 % para 97,63 %) e da razão de refluxo de 3,411 para 3,121, mantendo a razão de ebulição de 2,09, relativamente ao caso base. Para se atingir o grau de pureza inicial aumentou-se a razão de refluxo para 3,22 obtendo-se um valor para a razão de ebulição de 3,29.

A primeira conclusão a fazer ao observar-se o perfil Estágios-Défice de entalpia da Figura 38 é que a razão de refluxo está muito próximo do zero (0,70 kJ/s), o valor mais adequado para que as energias utilizadas no ebulidor e no condensador sejam as menores possíveis num dado processo.

Tal como no caso 5, o caso 6 apresenta um comportamento termodinâmico bastante próximo daquele considerado ideal (Figura 2) pelo que o déficit de entalpia diminuiu no ebulidor apenas  $2,6 \times 10^{-1} \%$  e no condensador de 6,5 %.

Na Figura 39 verifica-se uma redução das perdas exergeticas na zona onde estão localizadas as alimentações à coluna de 14,3 %. Na zona abaixo do condensador também houve uma diminuição das perdas de exergia. As perdas de exergia no ebulidor diminuíram de  $2,9 \times 10^{-1} \%$  e no condensador de 6,5 %.

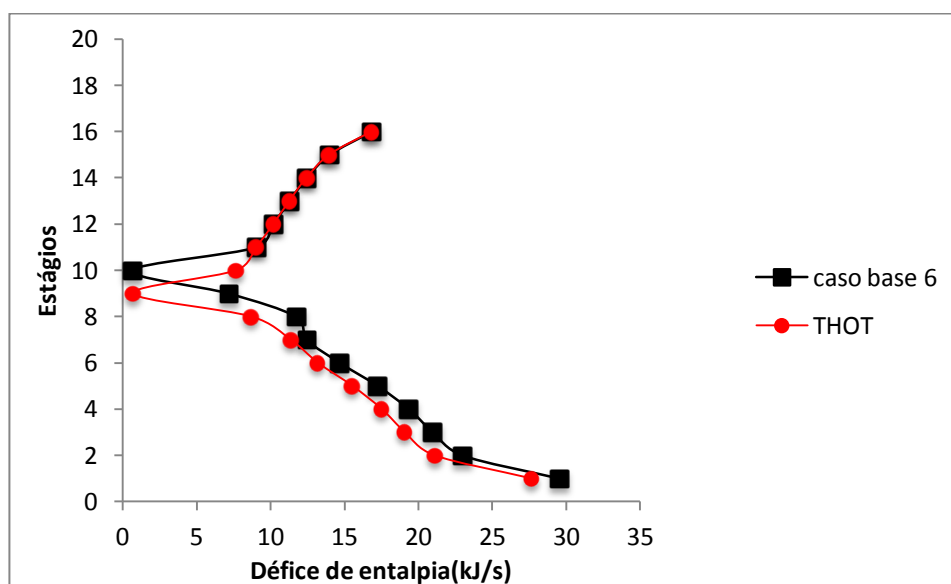


Figura 38. Perfil Estágios-Défice de entalpia da GCCC, caso 6, alteração temperatura.

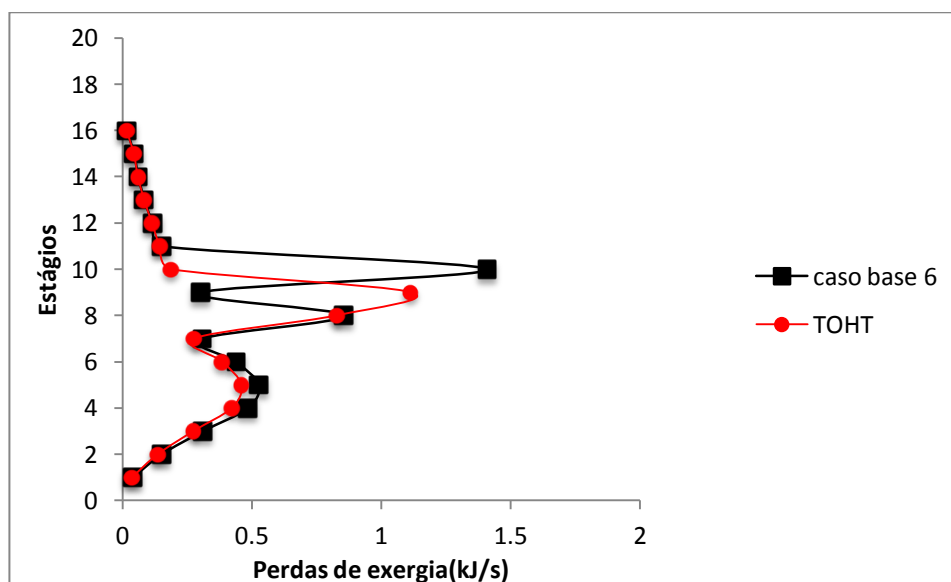


Figura 39. Perfil Estágios-Perdas de exergia, caso 6, alteração temperatura,

Globalmente a entalpia diminuiu de 6,5 % e as perdas exergeticas de 13,8 % e os custos totais anuais diminuiram de \$1329, correspondendo a 5,6 %.

### 3.4.3.7 Conclusão

O objetivo da diminuição da condição térmica da corrente de alimentação quente foi de minimizar as diferenças de entalpia no condensador e no ebulidor, e das perdas exergéticas ao longo da coluna, obtendo-se uma distribuição mais “simétrica” nas zonas do condensador e do ebulidor, com a minimização global da energia despendida.

Ao arrefecer a corrente de alimentação quente diminui-se, essencialmente, a força motriz devido à temperatura no estágio de alimentação da corrente quente, o caudal de vapor na coluna também diminui e, conseqüentemente as perdas exergéticas são menores. Verificou-se em todos os casos, uma diminuição da irreversibilidade (diminuição da exergia) dos processos em causa e uma distribuição da energia ao longo da coluna mais uniforme, pelo que a energia útil disponível a ser utilizada aumentou.

A alteração da temperatura da corrente de alimentação quente, para além do já exposto anteriormente, permitiu deslocar os estágios de alimentação das correntes fria e quente, diminuir o diâmetro da coluna e a razão de refluxo, mantendo o valor do grau de pureza dos dados de referência.

Nos seis casos analisados a localização dos estágios de alimentação foi alterada, deslocando-se para a zona central da coluna.

A diminuição da razão de refluxo origina uma redução nos caudais da coluna, pelo que o diâmetro das colunas diminuiu. O caso com maior redução da razão de refluxo foi o caso 2 (16,5 %) e, conseqüentemente aquele em que o diâmetro da coluna mais baixou (8,2 %). O caso em que a redução da razão de refluxo foi menor foi o caso 5 (3,4 %) e, assim sendo, aquele em que o diâmetro da coluna menos diminuiu (1,4 %).

A razão de ebulição aumentou para todos os casos, relativamente aos valores dos casos base. Verificou-se um aumento de 1,9 % a 20,1 % (casos 5 e 2, respetivamente).

O caso 2 foi aquele em a temperatura da corrente quente mais diminuiu e o caso 5, que apresentava desde o início um perfil termodinâmico mais ajustado ao ideal, a temperatura da corrente quente diminuiu apenas 35 K. Este caso foi aquele em que a condição térmica da corrente de alimentação quente diminuiu mais (40,7 %), assim como a maior redução no défice de entalpia (9,9 %) e perdas de exergia (40,5 %) de todos os casos estudados.

**Tabela 15. Comparação da alteração da temperatura da corrente de alimentação quente dos os valores percentuais dos resultados obtidos com os de referencia.**

<b>Casos</b>		1	2	3	4	5	6
<b>Estágio alimentação</b>	Referência	9 21	9 17	9 12	9 11	8 9	8 10
	Obtido	10 18	10 15	10 11	9 10	8 9	8 9
<b>Grau pureza (%)</b>	Referência	97,14	97,99	98,24	98,40	98,10	97,87
	Obtido	97,14	97,99	98,24	98,40	98,10	97,87
	Desvio (%)	0	0	0	0	0	0
<b>Razão refluxo</b>	Referência	3,79	3,75	4,12	3,90	3,37	3,51
	Obtido	3,36	3,13	3,74	3,37	3,25	3,21
	Desvio (%)	-11,3	-16,5	-9,2	-13,5	-3,4	-8,4
<b>Diâmetro coluna(m)</b>	Referência	0,17	0,16	0,17	0,17	0,16	0,16
	Obtido	0,16	0,15	0,16	0,16	0,15	0,15
	Desvio (%)	-5,6	-8,2	-4,4	-6,5	-1,4	-4,1
<b>Razão ebulição</b>	Referência	1,55	1,67	2,09	2,02	2,02	2,09
	Obtido	1,92	2,10	2,49	2,27	2,06	3,29
	Desvio (%)	+19,3	+20,1	+16,3	+11,1	+1,9	+36,4
<b>Temperatura corrente quente(K)</b>	Referência	650	650	650	650	650	448
	Obtido	520	460	500	500	615	400
	Diferença	-130	-190	-150	-150	-35	-48
<b>Entalpia corrente quente (kJ/s)</b>	Referência	19,69	18,38	17,50	16,63	13,13	13,50
	Obtido	13,98	10,90	11,72	11,14	12,04	11,62
	Desvio (%)	-29,0	-40,7	-33,0	-33,0	-8,3	-14,0
<b>Energia condensador (kJ/s)</b>	Referência	31,46	31,09	33,52	32,07	28,59	29,56
	Obtido	28,65	27,02	31,03	28,62	27,85	27,62
	Desvio (%)	-8,9	-13,1	-7,4	-10,8	-2,6	-6,5
<b>Energia ebulidor (kJ/s)</b>	Referência	12,57	13,51	16,83	16,26	16,27	16,86
	Obtido	15,46	16,92	20,11	18,30	16,61	16,81
	Desvio (%)	-23,0	-25,2	-19,5	-12,5	-2,1	-0,3
<b>Défice de entalpia (kJ/s)</b>	Desvio (%)	-7,7	-9,9	6,4	-8,0	-1,7	-6,5
<b>Perdas exergia (kJ/s)</b>	Desvio (%)	-31,2	-40,5	-2,6	-32,3	-8,3	-13,8
<b>TAC (\$)</b>	Referência	30332	28894	28617	27342	24715	25059
	Obtido	28273	25975	26925	25021	24222	23730
	Desvio (%)	-7,3	-11,2	-6,3	-9,3	-2,0	-5,6

Observou-se uma redistribuição das energias ao longo da coluna verificando-se uma distribuição mais “simétrica” nas zonas do condensador e do ebulidor para todos os casos. O caso 2 foi aquele em que a energia do condensador diminuiu (13,1 %) mais e aquele em que a energia do ebulidor também aumentou mais (25,2 %). O caso em que a energia do ebulidor menos aumentou foi o caso 6 (0,3 %) e aquele em que o condensador consumiu menos energia foi o 5 (2,6 %).

Os casos 1 e 2 apresentam qualidades de alimentação iguais: a corrente fria alimentada à coluna na secção do condensador é dada por  $q = 1$ , o que significa que a alimentação é líquido saturado e a corrente quente alimentada à coluna é dada por  $q = -1,7$  o que significa que a alimentação é vapor superaquecido. Todavia, a percentagem de cada uma destas alimentações feitas à coluna varia: no primeiro caso 55% de corrente fria e 45% para a corrente quente e no segundo caso 58% da corrente fria e 42% para a corrente quente. Estas especificações permitem concluir que para uma maior percentagem de alimentação fria à coluna ocorre um aumento no défice de entalpia mas diminuem as perdas exergéticas. As perdas exergéticas (maior irreversibilidade da coluna) são maiores para a alimentação de corrente quente com percentagem superior, concluindo-se que a força motriz devido à temperatura é um fator a considerar aquando da atribuição da temperatura de múltiplas correntes de alimentação em colunas de destilação.

## **Capítulo 4. Conclusão**

### **4.1 Conclusões finais da análise realizada**

O objetivo desta tese residiu na avaliação econômica da viabilidade de utilização de alimentações com temperatura superior ao ponto de ebulição em colunas de destilação reativa (CDR). Realizou-se a análise econômica de seis casos já otimizados, considerando não só a primeira lei da termodinâmica, como nos casos base, mas as duas primeiras leis da termodinâmica, concomitantemente. Na análise termodinâmica efetuada foram construídos os perfis Estágios-Défice de entalpia e Estágios-Perdas de exergia obtidos em cada simulação para avaliar o comportamento dos casos em estudo dos parâmetros, alteração do estágio de alimentação, alteração da razão de refluxo e alteração da temperatura da corrente de alimentação quente.

Verificou-se uma redução, em todos os casos, do déficit de entalpia (de 1,7 % a 9,9 %) e das perdas exérgicas (de 2,6 % a 40,5 %), resultado de uma melhor redistribuição das energias ao longo da coluna, tornando os processos mais eficientes termodinamicamente.

Os custos totais anuais diminuiram, obtendo-se valores inferiores aos casos base de \$493 a \$2919 correspondendo a 2,0 % e 11,2 %, respectivamente.

O critério que pautou a amplitude das alterações efetuadas foi a manutenção do grau de pureza dos casos base de referência pelo que, as modificações introduzidas na alteração da localização do estágio das correntes de alimentação, na razão de refluxo e na temperatura da corrente quente, não foram suficientes para eliminar perdas de exergia acentuadas observadas nessas zonas de alimentação à coluna devido à existência de forças motrizes relacionadas com a temperatura e com a transferência de massa.

A diminuição da temperatura da corrente de alimentação quente, foi o parâmetro mais influente na alteração dos parâmetros dos casos base pois permitiu deslocar os estágios de alimentação das correntes fria e quente, alterou o diâmetro da coluna e a razão de refluxo, mantendo o valor do grau de pureza dos dados de referência com a diminuição dos custos totais dos processos. Os valores do déficit de entalpia diminuiram em todos os casos Assim, conclui-se que a força motriz devido à

temperatura é um fator importante a ter em consideração na decisão do valor de temperatura da alimentação à coluna.

A força motriz decorrente da transferência de massa tem um papel importante na redução do déficit de entalpia e nas perdas de exergia pois ao diminuir a razão de refluxo diminuem os caudais dentro da coluna, diminuem os diâmetros das colunas, o que contribui para a redução dos custos totais anuais.

O caso 2 foi aquele em que as alterações efetuadas contribuíram para uma maior diminuição da irreversibilidade do processo. Ao contrário do caso 5, que desde o início, apresentava um comportamento termodinâmico em que a irreversibilidade do processo era a menor de todos os casos considerados.

A localização das correntes de alimentação apresenta melhores resultados termodinâmicos e económicos quando é deslocada para a zona central da coluna. O caso 1 foi o que sofreu maior alteração, subiu um estágio para a corrente de alimentação fria e baixou três estágios para a corrente de alimentação quente.

Após este estudo conclui-se ser importante a análise termodinâmica com base nos perfis Estágios-Déficit de entalpia e Estágios-Perdas de exergia, não só em projetos a implementar como daqueles já implementados, uma vez que a irreversibilidade dos processos (energia que poderia ter sido convertida em trabalho mas que na realidade se perdeu sob uma outra forma de energia) pode ser diminuída contribuindo para uma redução do consumo energético e um aumento da eficiência dos processos químicos e, conseqüentemente, uma diminuição nos custos de implementação e de funcionamento dos mesmos.

#### **4.2 Perspetivas para trabalho futuro**

Os custos económicos de qualquer processo químico estão inegavelmente associados aos custos energéticos da concretização desse processo. Atualmente, as fontes de energia são caras e a sua disponibilidade apresenta uma curva descendente com o passar do tempo. Nos casos considerados utilizou-se a energia elétrica como fonte de energia. A utilização de outras fontes de energia e dos equipamentos associados para a produção da energia necessária ao processo poderá ser tida em conta, atendendo às diferentes capacidades caloríficas específicas dos diversos combustíveis.

A análise termodinâmica permite uma melhor gestão dos recursos e gastos energéticos na indústria. Uma das perspectivas de trabalho futuro a ter em conta seria a aplicação dos perfis termodinâmicos aos casos base inicialmente desenvolvidos em GAMS.

## Referências Bibliográficas

AGRAWAL, R.; HERRON, D.M., *Optimal Thermodynamic Feed Conditions for Distillation of Ideal Binary Mixtures*. AIChE Journal, **43** (11): 2984-2996, 1997.

BACKHAUS, A.A., *Continuous processes for the manufacture of esters*. US patent 1400849, 1921.

BACKHAUS, A.A., *Apparatus for producing highgrade esters*. US patent 1403224, 1922.

BACKHAUS, A.A., *Process for producing high grade esters*, US patent 1454462, 1923a.

BACKHAUS, A.A. *Process for esterification*, US patent 1454463, 1923b.

BANDYOPADHYAY, S., *Effect of feed on optimal thermodynamic performance of a distillation column*. Energy Systems Engineering, Department of Mechanical Engineering, Indian Institute of Technology, Powai, Mumbai 400076, India, 2002.

BANDYOPADHYAY, S.; RANJAN K. Malik; UDAY, V.S., *Temperature—enthalpy curve for energy targeting of distillation columns*. Elsevier, **22**, (12): 1733–1744, 1998.

BANDYOPADHYAY, S., *Thermal Integration of a Distillation Column through Side-exchangers*. IChemE Symposium Series-152: Proceedings of the 8th Distillation and Absorption Conference, 162-171, London (UK), September 4-6, 2006.

BANKS, R.L., J. Mol., Catalysis. **15**, 1982.

BANKS, R.L., Applied Industrial Catalysis, Ed. B.E. Leach, **3**, 215, Academic Press, New York, 1984.

BANKS, R.L., CHEMTECH, **16**, 117, 1986.

BUDIMAN, A., *Graphical Separation Performance-Exergy Analysis for Revamping of Distillation Column*. AJChE Journal, **8**, (1): 61-69, 2008.

BUZARD, M.J.; DOHERTY, M.F., *Design of Three Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed Point Methods*. Chemical Engineering Scientific, **49**, 1947-1963, 1994.

DEMIREL, Y., *Retrofit of Distillation Columns Using Thermodynamic Analysis Papers*. Physical Properties, **6**, 2006.

DINCER, I.; CENGEL, Y.A. *Energy, Entropy and Exergy Concepts and Their Roles in Thermal Engineering*. Entropy, **3**, 116-149, 2001.

DHOLE, V. R.; LINNHOFF, B., *Total site targets for fuel, co- generation, emissions, and cooling*. Computers and Chemical Engineering, **17**, (S101), 1992.

DHOLE, V.R.; BUCKINGHAM, P.R., *Refinery Column Integration for Debottlenecking and Energy Saving*. Escape IV Conference, 1993.

DHOLE, V.R.; LINNHOFF, B., *Distillation Columns Targets*. Comput. Chem. Eng., **17**(5/6): 549-560, 1993.

DWYER, C., *Metathesis: An Industrial Perspective*. ISOM XVII, Pasadena, Canada, 2007.

FARIA, S.H.B., *Estudo Energético de Colunas de Destilação através de Análise Exérgica*. Tese de Mestrado, UNICAMP, São Paulo-Brasil, 1996.

FILIFE, R. M.; MATOS, H. A.; NOVAIS, A. Q., *Multiobjective Design of Reactive Distillation with Feasible Regions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **47**, 7284-7293, 2008.

FILIFE, R. M.; MATOS H.A.; NOVAIS, A.Q., *Performance Indicators for reactive Distillation Design*. Chemical Product and Process Modelling, **4**, Iss.4, 2, 2009.

FURTADO, A., *Opções tecnológicas e desenvolvimento do Terceiro Mundo – Brasil em Desenvolvimento 1*. Rio de Janeiro: Civilização brasileira, 173-198, 2005.

KANDEH, K., *A eficiência energética industrial é vital para o desenvolvimento sustentável – relatório da ONU*. Rio +20, 2012.

KEIL, F. J., *Modelling of process intensification – An introduction and overview*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

KHALEDI, R.; BISHNOI, P. R., *A method for modeling two- and three-phase reactive distillation columns*. Industrial and Engineering Chemical Research, **45**(17), 6007-6020, 2006.

- KOEHLER, J.; POELLMANN, P.; BLASS, E. *A Review on Minimum Energy Calculations for Ideal and Non ideal Distillations*. Ind. Eng. Chem. Res., **34**: 1003–1020, 1995.
- LUYBEN, W.L.; YU, C.C., *Reactive Distillation Design and Control*. John Wiley & Sons, 44-43, 2008.
- MOL, J.C., *Industrial applications of olefin metathesis*. Journal of Molecular Catalysis A, Chemical 213, 39-45, 2004.
- MONTREUX, A.; PETIT, F., *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis*, D. Reidel Publishers, Co., Dordrecht, 229, 1988.
- NGUYEN, N.; DEMIREL, Y., *Retrofit of Distillation Columns in Biodiesel Production Plants*. Yasar Demirel Publications, **6**, 2010.
- OKASINSKI, M.J.; DOHERTY, M.F., *Design Method for Kinetically Controlled, Staged Reactive Distillation Columns*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **37**, 2821-2834, 1998.
- REIS, M, H. , *Desenvolvimento de modelagens de não equilíbrio para caracterização e aplicação em simulação de colunas de destilação complexa*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- RIVERO, R., *Application of the exergy concept in the petroleum refining and petrochemical industry*. Energy Conversion and Management, **43**, 1199–1220, 2002.
- ROJAS, S., *Análise Exergética, Termoeconômica e Ambiental de um Sistema de Geração de Energia. Estudo de caso: Usina termoelétrica ute - Rio Madeira*. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília, 2007.
- SANTANA, E.I.S., *Análise Termodinâmica de uma Coluna de Fracionamento de Petróleo*. Tese Mestrado, Campinas, Brasil, 2004.
- SARAIVA, A.J.F., *Exergia e Aproveitamento de Baixos Potenciais na Indústria*. Brasil, 2007.
- SALEHI, G.R.; SALEHI A.; GHORBANI B.; AMIDPOUR M.; MALEKI M.; KIMIAGHALAM, F., *A Pareto Front Approach to Bi-objective of Distillation Column Operation Using Genetic Algorithm*. Energy Science and Technology, **3**(2), 63-73, 2012.

- SCHALKWYK, C.V., SPAMER A., DUBE T.I., MOODLEY D.J. e BOTHA J.M. *The reduction of isomerisation activity on a  $WO_3/SiO_2$  metathesis catalyst*. Applied Catalysis A: Gen., **255**), 153-167, 2003.
- SHARMA, M.M.; MAHAJANI, S.M., *Reactive Distillation*, John Wiley & Sons, Inc., **18**, 2006.
- STANKIEWICZ, A.I.; MOULIJN, J.A. (Eds.), *Re-engineering the chemical processing plant: process intensification*. MarcelDekker, New York, 2004.
- STEFFEN, V., *Modelagem e Simulação de Colunas de Destilação Reativa*. Dissertação de Mestrado, Toledo – PR, Brasil, 2010.
- STRECK, R., CHEMTECH, **19**, 498, 1989.
- SUNDMACHER, K.; KIENLE, A., *Reactive Distillation, Status and Future Directions*. Wiley-VCH. Eds., 2003.
- TARIGHALESAMI, A.H.; GHANNADZADEH, M.R., *Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction—PRES'11*. Clean Technologies and Environmental Policy, **14**(3), 2012.
- TAYLOR, R.; KRISHNA, R. *Modelling Reactive Distillation*. Chemical Engineering Science, **55**, 5183-5229, 2000.
- WANG, Y.; CHEN, Q.; YANG, W.; XIE, Z.; XU, W., HUANG, D., *Effect of support nature on  $WO_3/SiO_2$  structure and butene-1 metathesis*. Applied Catalysis A: General **250**, 25-37, 2003
- WANKAT, P.C.; KESSLER, D.P. *Two-feed Distillation: Same-Composition Feeds with Different Enthalpies*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **32**(12), 3061-3067, 1993.
- WARWEL, S.; HACHEN, G.; KIRCHMEYER, H.; RIDDER, H.; WINKELMULLER, W., *Tenside Detergents*, **6**, 19, 1982.
- ZHAO, Q.; CHEN, S. L.; GAO, J.; XU, C., *Effect of Tungsten Oxide Loading on Metathesis Activity of Ethene and 2-Butene Over  $WO_3/SiO_2$  Catalysts*. Transition Met Chem, **34**, 621-627, 2009.
- ZEMP, R.J., *Thermodynamic Analysis of Separation Systems*. Tese de Doutorado,

## **Anexo 1. Equações utilizadas**

- **Cálculo do desvio em percentagem:**

$$\frac{\text{Desvio}}{\text{Valor}} \times 100 \quad (1)$$

- **Cálculo do TAC:**

A equação utilizada para o cálculo do TAC é o somatório dos custos de capital e de energia gastos em 340 dias por ano assumindo um período de retorno de 3 anos para a parcela do custo de capital. Considerando o custo de energia de 5,9\$ (10<sup>6</sup>kJ)<sup>-1</sup>, o TAC foi definido de acordo com a equação (2)

$$\text{TAC} = \text{Custo de Capital} + \text{Custo de Energia} \quad (2)$$

Os custos de capital do equipamento e da energia foram calculados de acordo com as equações seguintes (Luyben, 2008):

- $$\text{Custo de Capital} = \text{Custo de Equipamento} \times \text{Fator de Correção} \quad (3)$$

$$\text{Custo de Energia} = \text{Consumo de Energia} \times \text{Custo de Energia} \quad (4)$$

$$\text{Custo de Equipamento} = \text{Custo de Equipamento} \times \text{Fator de Correção} \quad (5)$$

$$\text{Custo de Equipamento} = \text{Custo de Equipamento} \times \text{Fator de Correção} \quad (6)$$

$$\text{Custo de Equipamento} = \text{Custo de Equipamento} \times \text{Fator de Correção} \quad (7)$$

$$\text{Custo de Equipamento} = \text{Custo de Equipamento} \times \text{Fator de Correção} \quad (8)$$

$$\text{Custo de Equipamento} = \text{Custo de Equipamento} \times \text{Fator de Correção} \quad (9)$$

\_\_\_\_\_ (10)

\_\_\_\_\_ (11)

\_\_\_\_\_ (12)

• \_\_\_\_\_ (13)

(14)

(15)

- **Cálculo do custo catalisador:**

(16)