

# **OTIMIZAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO “V-104 STABILIZER” DE PRODUÇÃO DE LPG - GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO CAMPO PETROLÍFERO DO MALONGO/CABINDA/ANGOLA**

**KÁTIA MARIANA SILIVELI EPALANGA** - Engenheira Química

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química. Florianópolis, Novembro de 2005.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto**

## **INTRODUÇÃO**

Chevron é uma companhia multinacional de exploração e extração de petróleo e produção dos seus derivados, sediada em vários pontos do mundo, no qual Angola, país da África austral possui grandes quantidades de petróleo que é extraído pela Chevron. Esta empresa em Angola esta baseada no Malongo, província de Cabinda, mais ao norte do país.

Malongo é um município da província de Cabinda da qual existe uma distância aproximada entre Cabinda e Malongo de 30 Km.

A província de Cabinda, esta localizada mais ao norte de Angola e possui em média quatrocentos mil (400.000.00) habitantes residentes, que necessitam e utilizam gás butano produzido no Malongo.

Grande parte do petróleo extraído, é vendido para os grandes consumidores deste produto pelo mundo afora. Uma quantidade muito pequena é utilizada para ajudar as atividades de produção, assim como são produzidos numa pequena refinaria alguns derivados do petróleo tais como: diesel, kerosene, Jet A-1, e o gás butano.

Existem duas unidades de produção do LPG: uma localizada em offshore (Berge Troll) e a outra em onshore (LPG Plant).

A unidade de produção do gás butano chamada LPG Plant tem como principal objetivo à produção do gás butano (gás de cozinha), para o uso doméstico da província de Cabinda.

Dada a grande demanda deste produto na província, tenta-se produzir o máximo possível de gás butano desta unidade (LPG Plant) para que se possa suprir as dificuldades e se ter este precioso líquido para os habitantes de Cabinda. Com base nisso, resolveu-se otimizar a unidade para maior produção de gás e menos perdas do butano para o produto de fundo.

Fez-se uma análise do processo e entre muitos aspectos viu-se que o Estabilizador V-104 tem uma grande importância do ponto de vista de otimização já que é onde acontece a maior separação e perdas de butano para os condensados (produtos da base).

Onshore LPG Plant - A unidade de LPG produz uma mistura de propano e butano para venda local como gás de cozinha. Esta mistura é aproximadamente 63% de propano e 33 % de butano, com menos de 2% de etano e 3% de pentano por volume.

O estabilizador, como o próprio nome implica, é designado para remover uma mistura de  $C_3/C_4$  vindos dos líquidos deetanizados e produzir gás liquefeito de petróleo. O produto de topo mistura de  $C_3/C_4$  é condensado e levado diretamente para o armazenamento. Os Produtos de fundo, mistura de  $C_{5+}$  é diretamente levado para a estação de tratamento do petróleo bruto.

## **2-Revisão Bibliográfica**

### **2.1- Introdução**

Na Indústria Petrolífera o processo de fracionamento do petróleo tem como objetivo o máximo aproveitamento de seu potencial energético. Partindo-se do princípio que os pontos de ebulição dos hidrocarbonetos aumentam conforme os pesos moleculares, a variação das condições de aquecimento do petróleo possibilita a vaporização de compostos leves, intermediários e pesados, que são separados quando condensam. O que resta é uma borra constituída basicamente de hidrocarbonetos de pesos moleculares elevados. Outrossim, como o ponto de ebulição de um líquido é função também da pressão que lhe é aplicada, são duas as variáveis que permitem a completa destilação do petróleo: temperatura e pressão.

Fundamentalmente, são três as seções que compõem uma unidade de refino de petróleo: pré-vaporização, destilação atmosférica e destilação a vácuo. Uma torre de destilação que trabalhe próximo as CNTPs, tem como produtos laterais o óleo diesel, o querosene e a nafta pesada; pelo topo, o GLP e a nafta leve.

Inicialmente o petróleo é bombeado a uma bateria de trocadores de calor por onde estão passando os produtos acabados a serem resfriados. Uma vez aquecido, o petróleo passa pela dessalinizadora, onde é removida a água, os sais e as partículas sólidas em suspensão. Após a dessalinização, o petróleo passa por um segundo pré-aquecimento, onde a troca térmica realizada com os produtos que deixam a unidade tem por fito otimizar o sistema, diminuindo o lapso entre as temperaturas inicial e ideal ao fracionamento do petróleo, que será alcançada através de fornos tubulares. A temperatura máxima de aquecimento do petróleo é de 700<sup>0</sup>F (371<sup>0</sup>C). A partir daí, ocorre o craqueamento térmico e conseqüente deposição do coque nos tubos dos fornos e regiões inferiores das torres, prejudicando a operacionalidade do sistema.

Na saída dos fornos, grande parte do petróleo já está vaporizada e a carga é introduzida na torre. Na zona de vaporização ou "zona de flash", o petróleo que já se

encontra vaporizado sobe ao topo da torre e sua parte líquida, desce ao fundo. As torres possuem em seu interior bandejas que permitem a separação do petróleo pelos seus pontos de ebulição, uma vez que quanto mais próximos do topo, menores as temperaturas. Ou seja, ao contato de cada bandeja, o vapor ascendente condensa parte de seus componentes. As frações mais leves saem pelo topo da torre e são condensadas em trocadores externos.

Uma torre de destilação que trabalhe próximo às CNTPs, tem como produtos laterais o óleo diesel, o querosene e a nafta pesada; pelo topo, o GLP e a nafta leve. O resíduo da destilação atmosférica, obtido no fundo da coluna, é conhecido como crude reduzido e caracteriza-se por seu alto peso molecular; assim, só poderia ser utilizado como óleo combustível. Entretanto, o crude reduzido contém frações de significativos potenciais econômicos, que não podem ser fracionados através da destilação atmosférica em função de seus elevados pontos de ebulição. Portanto, aplica-se a segunda variável importante do refino de petróleo; a pressão.

À saída da torre de destilação atmosférica, o crude reduzido é bombeado aos fornos da seção de vácuo, onde será aquecido à temperatura máxima de 700<sup>0</sup>F (371<sup>0</sup>C). À seguir, a carga é enviada à zona de flash da torre de vácuo, onde a pressão gira em torno de 100mmHg e boa parte da carga é vaporizada. Da mesma forma que na destilação atmosférica, os hidrocarbonetos passam por bandejas de fracionamento, originando o gasóleo leve (GOL) e o gasóleo pesado (GOP). O resíduo do processo é uma borra de elevadíssimo peso molecular, com razoável concentração de impurezas que pode, conforme sua composição, ser utilizado como óleo combustível ou asfalto.

Quando, ao gasóleo proveniente da destilação a vácuo que seria utilizado como óleo combustível, é adicionado um catalisador FCC (Fluid Catalytic Cracking) a alta temperatura, ocorre uma ruptura das cadeias moleculares, originando uma nova mistura de hidrocarbonetos a ser fracionada. Este processo, conhecido como craqueamento catalítico, tem por finalidade a produção de gasolina e/ou GLP.

São produtos do craqueamento catalítico (Fonte Rede Energia, 2001):

- **Gás de refinaria** : É composto de  $H_1$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_2$ . Antes de sair da unidade, esta mistura gasosa é tratada com DEA (Di-Etanol-Amina), que remove o  $H_2S$ , que é utilizado como matéria-prima no processamento do enxofre. O FCC é o principal produtor desse gás.
- **GLP e correntes  $C_3$  e  $C_4$**  : A unidade de craqueamento catalítico é a principal fonte de obtenção do GLP. Este gás, pode ser decompostos em correntes  $C_3$  e  $C_4$  para utilização das indústrias petroquímicas. O  $C_4$  é a base do butadieno que é a matéria-prima para a produção da borracha sintética SBR. O propeno ( $C_3^-$ ), da corrente  $C_3$ , é utilizado para produção de fibras acrílicas e polipropileno. Nos EUA, a corrente de GLP é utilizada no processo de alcoilação, para produção de gasolina de alta octanagem (I.<sup>o</sup>~100).
- **GLP - Gás Liquefeito de Petróleo**: No processo de refino de petróleo, o GLP não é condensado em nenhum dos pratos da torre de destilação, sai pelo topo da coluna e é condensado em trocadores de calor externos. É um produto que pode ser separado das frações mais leves do petróleo ou das mais pesadas do gás natural, Como todos os derivados de petróleo, compõe-se basicamente de hidrocarbonetos com três e quatro átomos de carbono. Nas CNTPs, é um produto gasoso e inodoro. Para facilitar sua armazenagem e transporte, é liquidificado. Para segurança dos usuários, são-lhe adicionados odorantes a base de enxofre, o que permite a identificação de vazamentos.
- **Gasolina** Possui alto teor de olefinas, isoparafinas e aromáticos que lhes conferem um alto índice de octana (~80), o que permite uma redução no uso de CTE (Chumbo-Tetra-Etila). No mundo inteiro, a variável para caracterização das gasolinas são as suas octanagens. A octanagem mede a resistência da gasolina à detonação que, além da perda de potência, pode causar sérios danos ao motor.

- **Gasóleo** São oriundos das moléculas não convertidas da carga original da unidade. Possuem razoável teor de cadeias aromáticas de alto peso molecular, devido à dificuldade do catalisador em romper os anéis benzênicos. São separados em três frações, conforme suas faixas de destilação. A fração mais leve é conhecida como Óleo Leve de Reciclo ou "Light Cycle Oil" (LCO). A fração intermediária é conhecida como Óleo Pesado de Reciclo ou "Heavy Cycle Oil" (HCO). A fração mais pesada, residual, é conhecida como Óleo Clarificado, Óleo Decantado ou "Clarified Oil" (CIO).
- **Coque** São cadeias polímeras de altos pesos moleculares e elevadas concentrações de carbono que se depositam na superfície do catalisador, diminuindo sua eficiência. Para que, a atividade do mesmo seja restabelecida, o coque é queimado no regenerador, originado todo o calor necessário ao processo.
- **Querosene Iluminante** No processo de refinação do petróleo, o querosene iluminante é obtido através da destilação atmosférica. Como o óleo diesel e a nafta pesada, é um hidrocarboneto intermediário.
- **QAV-1 - Querosene de aviação** No processo de refino do petróleo, o QAV-1 é obtido na faixa da coluna de destilação que opera entre 150°C e 300°C. Por ter elevado poder calorífico, resistência física e química a variações de temperatura e pressão e ter boas características lubrificantes, é adequado à geração de energia, por combustão, em motores turbinados de aeronaves.
- **Nafta** No processo de refino o petróleo, a nafta pesada é obtida lateralmente na torre de fracionamento atmosférico. A nafta leve, bem como o GLP, saem pelo topo da coluna e são condensadas em trocadores de calor externos. Usada na indústria petroquímica como matéria-prima, a nafta tem diversas aplicações.

- **Propano:** No processo de refino do petróleo, o propano pode ser obtido na unidade de alquilação catalítica e através do hidrocraqueamento da nafta (30% da carga), do gasóleo leve FCC (3,4% da carga) e do gasóleo de vácuo (4,5% da carga).
- **Butano:** No processo de refino do petróleo, o butano pode ser obtido na unidade de alquilação catalítica e através do hidrocraqueamento da nafta (15,3% da carga), do gasóleo leve FCC (4,5% da carga) e do gasóleo de vácuo (3,9% da carga).
- **Gás de nafta:** No processo de refino do petróleo, a nafta petroquímica é obtida tanto na destilação atmosférica como no craqueamento catalítico. O gás de nafta é produzido através de termocraqueamento. O gás de nafta, também conhecido como gás de rua, tem peso molecular=16; poder calorífico superior=4300kcal/kg; densidade relativa=0,55; compõe-se basicamente de hidrogênio, metano, nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e é utilizado, principalmente, para abastecimento residencial e comercial.
- **Gás de refinaria:** No processo de refino de petróleo, o gás de refinaria pode ser obtido no craqueamento catalítico, nas destilações atmosférica e vácuo, através de reformação e no coqueamento retardado. tem peso molecular=24; poder calorífico superior=10.000kcal/kg; densidade relativa=0,82; compõe-se basicamente de hidrogênio, metano, etano, nitrogênio e é utilizado como combustível industrial.
- **Coque verde de petróleo** O coque é produto do craqueamento catalítico do petróleo, formado por cadeias polímeras de altos pesos moleculares e teores de carbono. No Brasil não existem especificações oficiais para o coque. As propriedades que caracterizam o coque dependem do tipo de aplicação a que se destina. Como qualquer outro combustível são importantes o poder calorífico, o

teor de enxofre, o teor de cinzas, teor de voláteis e umidade. Quando utilizado para geração de vapor em termelétricas, o teor de metais também é importante.

- **Óleo Diesel** No processo de refinação do petróleo, o óleo diesel é obtido através de destilação atmosférica. É um hidrocarboneto de série parafínica, intermediário, de fórmula geral  $C_{12}H_{16}$ .

O objetivo principal deste capítulo é de compilar a informação disponível na literatura a respeito de otimização de coluna de destilação. Além disso, apresentar os fundamentos do processo numa coluna de destilação que justifique o enfoque dado a este trabalho.

## 2.2- Gases Liquefeitos do Petróleo

São misturas de hidrocarbonetos gasosos mais pesados (C3-C4) que, por não exigirem condições severas para sua liquefação, podem ser liquefeito por compressão em condições de temperatura ambiente, ou por resfriamento, mantendo-se a pressão normal. Sua maior aplicação é na confecção dos alimentos. Também é utilizadas em empilhadeiras, soldagem, esterilização industrial, teste de fogões, maçaricos e outras aplicações industriais.

É apresentado na tabela (1) a seguir o intervalo de temperatura para o ponto de ebulição do GLP e os seus principais componentes.

Tabela 1: Ponto de ebulição do GLP e seus principais componentes (fonte Petrobrás)

<b>Fração</b>	<b>Intervalo de temperatura</b>	<b>Principais componentes</b>
GLP	-165 a 30 °C	$CH_4$ , $C_2H_6$ , $C_3H_8$ , $C_4H_{10}$



### 2.3- Destilação

Destilação é até agora a maior técnica praticada para a separação de misturas de espécies químicas no petróleo, gás natural líquido e indústrias químicas. Uma simples definição de destilação consiste, no processo de separação que tem vantagens nas diferenças dos pontos de ebulição, no número de etapas de vaporização e condensação, (Dweck, 1978).

Na tabela abaixo são apresentados os derivados do petróleo que são obtidos através da destilação e utilizados como combustível:

Tabela 2: Derivados do petróleo em % por barril (fonte: Petrobrás, 1998)

<b>GLP (gás liquefeito do petróleo)</b>	<b>7,5%</b>
Gasolina	16,2%
Diesel	33,9%
Querosene	5%
Óleo combustível	16,5%
Asfalto	1,8%
Lubrificantes	1,2%
Naftas	11,2%
Diversos	6,7%

Como combustível são usados os seguintes derivados:

- Gasolina
- Querosene
- Gás natural
- Diesel
- **GLP (Gás Liquefeito do Petróleo)**

Destilação depende na diferença de volatilidade dos componentes. Na coluna de destilação existe transferência de massa entre o fluxo de vapor e o fluxo de líquido. A pressão e a temperatura ambas diminuem do fundo para o topo da coluna.

#### **2.4-Coluna de destilação com recheios**

Nas ultimas duas décadas muitos e importantes desenvolvimentos têm sido feitos na tecnologia de destilação. Uma dessas é o desenvolvimento da coluna de recheio que retira o lugar da coluna de pratos. As principais vantagens destes recheios comparando aos pratos tradicionais são as suas altas eficiências e capacidade, com baixa queda de pressão. A mudança das colunas de pratos para colunas com recheio pode resultar na melhor separação, alta circulação e baixo consumo de energia, (Rocha ,1992).

Rocha (1992), considera que para o projeto de uma coluna de destilação de recheios deve calcular-se 4 parâmetros: capacidade, queda de pressão, “hold-up” e transferência de massa. Sendo que a capacidade e queda de pressão determinam o diâmetro da coluna, a transferência de massa determina o comprimento do recheio e da coluna, e o hold-up é o parâmetro que relata as condições hidrodinâmicas para transferência de massa relacionando o valor da área interfacial entre líquido e gás.

#### **2.5- Controle do Processo numa coluna de destilação**

Os principais controles para uma coluna de destilação simples, são representados pela válvula de alimentação, válvula de vapor, válvula de refluxo, válvula do destilado e a válvula da base. Assume-se que o grande objetivo do sistema de controle é para se produzir produtos de alta pureza nas saídas da coluna. Ainda sobre controle na coluna de destilação o conceito mais importante é de que: a alimentação tipo “split” é a mais importante variável para controlar; isto é certo na ordem em que se deseja encontrar alta pureza nas saídas (topo e base) da coluna (Fruehauf, 1994).

Comparando o modelo de estado estacionário do estado dinâmico, Fruehauf, considera que uma das limitações evidentes é de que o estado estacionário não diz nada a respeito de respostas dinâmicas , tendo com isso, dificuldade para comparar a capacidade

de rejeição do distúrbio dinâmico para esquemas de controle alternativo (Fruehauf, 1994).

## 2.6- Estágio de alimentação numa coluna de destilação

Definindo o melhor prato de alimentação na destilação, Chianese (1982), considerou a correlação de Gilliland que oferece uma rápida e fácil maneira para determinar a relação entre estágios de destilação e taxa de refluxo, dando o mínimo de estágios e o mínimo de refluxo para a melhor separação.

No método de Gilliland, , a equação para condensadores totais (líquido destilado), é:

$$N_m = \log \left[ \left( x_{LK} / x_{HK} \right)_D \left( x_{HK} / x_{LK} \right)_B \right] / \log \alpha_{LK} \quad (2.6.1)$$

para condensadores parciais (vapor destilado), a equação é:

$$N_m = \log \left[ \left( y_{LK} / y_{HK} \right)_D \left( x_{HK} / x_{LK} \right)_B \right] / \log \alpha_{LK} \quad (2.6.2)$$

onde:

$N_m$  é o número de estágios teóricos requeridos nas condições de refluxo total.

x composição líquida, fração molar

y composição de vapor, fração molar

$\alpha$  volatilidade relativa

e, sobrescritos:

B fluxo da base

D fluxo do destilado

HK componente chave pesado

LK componente chave leve

Chianese (1982), considerou ainda que este método oferece muitas vantagens tais como:

- 1- As respostas representam uma solução ótima relacionando com a localização do prato de alimentação.
- 2- O split para dois componentes chaves é verificado.
- 3- O máximo desvio usando a correlação Gilliland, em termos do número de prato, esta dentro de 7% de taxa, como verificado com as unidades de operação.

## **2.7- Métodos Numéricos**

A forma usual aproximada para os cálculos prato a prato é escrever as equações do balanço de massa de cada componente entrando e saindo de cada estágio, e depois colocar os sistemas como equações para todos os estágios em forma de matriz. Russel (1983), considera o algoritmo de Thomas para resolver a matriz jacobiana. O algoritmo é uma eficiente eliminação Gaussiana, arranjada para a regular e escassa matriz tridiagonal.

Russel, ainda cita em seu artigo outros métodos numéricos mais antigos:

- 1- Método Bubble-Point de Wang e Henke, onde a matriz tridiagonal é resolvida para componentes do fluxo, e estas composições dão novas temperaturas pelos cálculos do ponto de bolha.
- 2- Método Sum-Rates: os componentes do fluxo encontrados pela solução da equação da matriz tridiagonal são somados para dar um novo fluxo total  $V_j$  e  $L_j$  e o balanço do estágio de calor dá novas temperaturas. Este método trabalha bem para absorção mais não para fracionamento.
- 3- Tomich criado como o mais seguro procedimento para convergir toda a extensão dos tipos de torres dos fracionadores perto da ebulição para os absorvedores. Neste método o estágio de temperaturas e da taxa de vapor total são usadas como

variáveis independentes na multivariável, Quasi-Newton aproximada para convergência. Dado os fluxos de vapor e temperaturas, os valores dos fluxos líquidos e K são calculados, as equações da matriz tridiagonal para o fluxo dos componentes entre os estágios são solucionados, e os erros são calculados como fração de energia dentro do balanço e o  $\sum K_x - 1$  em cada estágio.

O método de Tomich é o mais seguro para a maioria dos problemas de destilação. Infelizmente, o método de Tomich, algumas vezes precisa de boas estimativas iniciais na ordem para convergir com sucesso, e o tempo necessário para o cálculo e inverte o jacobiano que será excessivo como o número de estágios elevado entre 30 para 50.

O método proposto por Russel (1983), converge os fatores de laço interno usando Quasi-Newton aproximado para obter todos os balanços de entalpia e o desempenho das especificações diretamente. A formula:

$$K_i = 1/\sum \alpha_i x_i ,$$

fornece novo estágio de temperatura, e a somatória dos componentes do fluxo dá o novo  $V_j$ ,  $L_j$  total e os produtos de fluxo atual. Os ‘erros’ correspondentes as variáveis fixas são da desigualdade de entalpia no estágio (com exceção quando zero, para determinar a taxa de calor) e saídas das especificações nas taxas dos produtos e qualidade.

Segundo Russel (1983), o método oferece muitas vantagens comparando com os métodos mais usados. Primeiro porque os fatores de retificação são muito melhores como variáveis independentes que como fluxos de vapor e temperatura. Por outra, o método tem um melhor perfil em termos de velocidade.

## 2.8- Modelos termodinâmicos

Para prever os dados de equilíbrio, o programa computacional HYSYS usa uma grande base de dados de equilíbrio vapor-líquido e líquido-líquido, que incluem os componentes deste trabalho. O programa providencia os coeficientes binários  $a_{ij}$  interpolados da equação UNIQUAC do par correspondente para as requeridas condições (Soós, 2002).

Pinto (1987), em sua tese de mestrado, utilizou o cálculo do equilíbrio líquido-vapor para a simulação de uma coluna de destilação de múltiplos estágios para o sistema etanol-água, visando à economia de energia. Foi utilizada a abordagem  $\gamma$ - $\phi$ : a equação Virial com seus coeficientes previstos pelo método de Hayden e O'Connell para a fase vapor e para a fase líquida, o método UNIQUAC, considerando as condições do sistema em baixas densidades.

O modelo UNIFAC foi desenvolvido em 1975 por Fredenslund, Prausnitz e Jones com o objetivo de reduzir a quantidade de parâmetros necessários para o cálculo do coeficiente de atividade. O método UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade é baseado no conceito de contribuição de grupos, que, em 1977, segundo Fredenslund, vinha sendo um sucesso para estimação de uma variedade de propriedades de componentes puros como densidades de líquidos, as capacidades caloríficas e constantes críticas.

O método UNIFAC é baseado no método para o cálculo do coeficiente de atividade UNIQUAC (UNIversal QUase Chemical) que foi proposto por Denis Abrams em Berkeley em 1974.

O modelo UNIFAC é útil para a predição dos parâmetros binários para a equação de Peng Robinson, o que será interessante quando se tratar de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões. (Santos, 1998, no seu trabalho de Modelagem e Simulação de Processos de Extração Supercrítica).

Muitos métodos analíticos para prever valores para os segundos coeficientes do virial têm sido desenvolvidos (O'Connell 1975, Prausnitz 1980, etc).

O'Connell (1975) desenvolveu um método preciso para prever o segundo coeficiente do Virial usando unicamente propriedades críticas e parâmetros moleculares, todos dos quais pode algumas vezes ser estimados da estrutura molecular para a requerida precisão. Das comparações extensivas com os componentes puros e dados do coeficiente do virial cruzado, o presente método mostra ser mais preciso que qualquer outro método puramente preditivo.

A forma mais conveniente para ser usado a equação do coeficiente do Virial é:

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (2.8.1)$$

onde V é o volume molar e, numa mistura de N componentes,

$$B = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j B_{ij}(T) \quad (2.8.2)$$

onde y é a fração molar e  $B_{ij}(T)$  é o segundo coeficiente do virial, caracterizando interações pares entre uma molécula 'i' e 'j', em função unicamente da temperatura. A fugacidade do vapor é dada por:

$$f_i^v = y_i P \phi_i \quad (2.8.3)$$

onde o coeficiente de fugacidade é dado por:

$$\ln \phi_i = \left[ 2 \sum_{j=1}^N y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (2.8.4)$$

Avaullee (1997), desenvolveu um estudo para prever as propriedades PVT dos fluidos de petróleo, de óleo e gás fixando 1 ou 2 parâmetros para a pressão de saturação do reservatório. Avaullee, usou neste estudo a equação cúbica de Peng-Robinson desenvolvida pelo Rauzy (1982), com a correção volumétrica e descrito por Peneloux (1982). Na maior parte dos casos estudados, as propriedades PVT preditas usando este método foram altamente satisfatórias. O trabalho de Avaullee, é o segundo em série focalizando na nova estratégia de caracterização termodinâmica para modelar cortes

pesados de petróleo, na qual pode ser usado para prever as propriedades dos gases condensados e óleo cru, usando o clássico modelo do fluido com a equação cúbica de estado, visto que, fluidos de petróleo são misturas altamente complexas de vários hidrocarbonetos.

Para o modelo HYSYS usado neste trabalho, Peng-Robinson é a equação de estado selecionada para prever os parâmetros termodinâmicos. Das muitas equações que o programa oferece a equação de estado Peng-Robinson suporta a maior taxa em condições de operação e a melhor variedade do sistema.

Esta equação de estado produz diretamente todo equilíbrio requerido e as propriedades termodinâmicas. (Hyprotech, 1995). É apresentada a seguir a equação cúbica de Peng-Robinson:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.8.5)$$

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$$



## **3- Materiais e Métodos**

### **3.1- Introdução**

Neste capítulo abordaremos detalhadamente a metodologia aplicada no estudo da coluna de destilação da torre estabilizadora.

O estudo da coluna é baseado na composição do gás de entrada com seis componentes (propano, i-butano, n-butano, i-pentano, n-pentano e hexanos) e os seus respectivos parâmetros (pressão, temperatura, taxa de refluxo), para a obtenção do gás LPG dentro das especificações requeridas pela empresa.

### **3.2- Descrição da Unidade de LPG do Malongo e do Equipamento**

A Unidade de Gás do Malongo é como visto na figura abaixo (Figura 3.1), uma unidade pequena de produção de gás liquefeito de petróleo para abastecimento das comunidades vizinhas da Província de Cabinda. Em média são produzidos 200 BPD (BPD= barril por dia) de LPG.

Resumidamente podemos dizer que o fracionamento da coluna de destilação em estudo (Torre Estabilizadora), resulta no produto de topo contendo uma mistura de propano e butano que é levado para o armazenamento de gás da unidade para ser vendido. O produto de fundo contém pentano e hidrocarbonetos pesados. Este fluxo de produto é arrefecido via arrefecedor de ar e levado de volta para os tanques de armazenamento de petróleo bruto para mistura e eventuais vendas como petróleo bruto.



Figura 3.1: Foto ilustrativa da Unidade de Gás de Malongo. À esquerda, torre estabilizadora e, à direita, torre deetanizadora.

### **3.2 – Descrição do Processo na Coluna de Destilação - Estabilizadora**

O processo de destilação depende muito da temperatura e da pressão de funcionamento da coluna.

O deetanizador, como o próprio nome diz, é designado para remover etano (C<sub>2</sub>) dos condensados e produzir um produto NGL-gás natural liquefeito com uma taxa máxima de 2% por volume C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>. O deetanizador é recheado com anéis de aço carbono de uma polegada (carbon steel pall ring) na qual o líquido entra em contato com o vapor do refeedor. A combinação de temperatura, pressão e refluxo em contacto com o recheio produzem a separação desejada. O projeto da coluna é baseado no aproveitamento econômico máximo, do gás natural líquido.

O produto NGL é retirado do deetanizador (produto de fundo) através de uma válvula controladora de nível e alimentado ao estabilizador.

O estabilizador, como o próprio nome implica, é designado para remover uma mistura de C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> vinda dos líquidos deetanizados e produzir produto de gás natural líquido. O produto de topo, mistura de C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>, é condensado e diretamente levado para o armazenamento. O produto de fundo, mistura de C<sub>5</sub>+, é diretamente levado para exportação junto com o petróleo bruto.

O estabilizador tem um recheio de anéis de aço carbono 1'' (1 polegada carbon steel pall rings) na qual o líquido que entra é posto em contato com o vapor do refeedor. A combinação de temperatura, pressão e refluxo em contacto no recheio produz a separação desejada.

### **3.3- Projeto Inicial da Unidade**

Com base na qualidade e especificações do gás para venda, são apresentados a seguir os valores admitidos para o gás produzido nesta unidade, baseados no projeto inicial da unidade.

Especificações do gás para venda:

- Pressão da linha de venda 300 psig (2100 kPa)
- Ponto de Orvalho Máximo dos hidrocarbonetos: 15°F a 800 psig  
(-9,5° C a 5516 kPa)
- Poder Calorífico 1000 BTU/SCF (37,5 MJ/m<sup>3</sup>)
- Temperatura máxima: 120° F (49° Celsius)

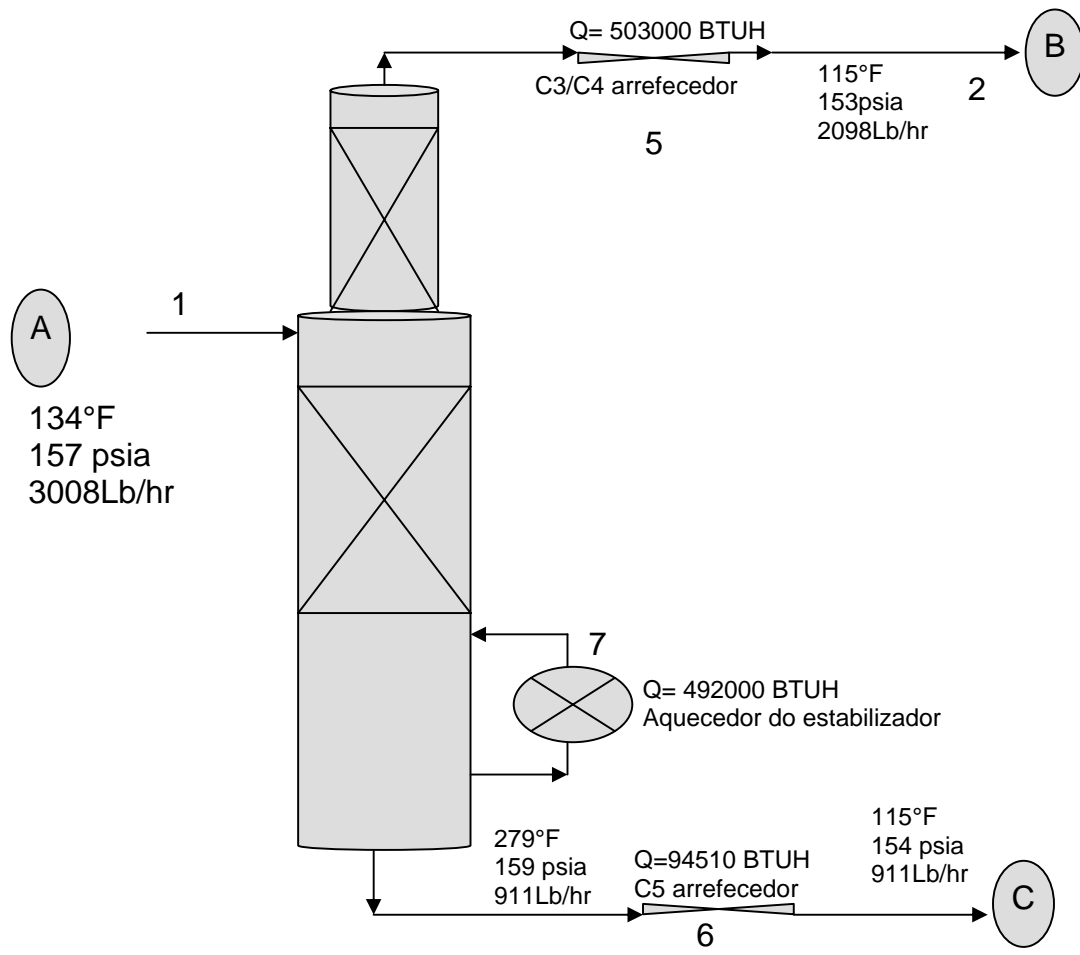


Figura 3.2: Torre Estabilizadora e seus parâmetros de operação da planta inicial

### 3.2- Descrição do Equipamento

Descreveremos agora as características dos equipamentos que envolvem a torre estabilizadora: Condensador e Refervedor.

#### 3.2.1 - Colunas de Destilação com Recheios

Para o projeto de coluna de destilação com recheio é mais simples tratar como um processo de estágios, e usar o conceito do estágio de equilíbrio para converter o número de estágios ideais requerido em altura do recheio.

A altura equivalente a um estágio de equilíbrio, usualmente chamada de HETP: Altura Equivalente do Prato Teórico, é a altura do recheio que vai dar a mesma separação de um estágio de equilíbrio.

A seguir na figura (3.3) podemos observar a estrutura dos anéis de recheio usados na coluna em estudo.



Figura 3.3: Anéis de recheio

Da literatura (Coulson, 1983) temos os valores que se seguem na tabela abaixo para os anéis de recheio, que para o nosso caso é de uma polegada (1''), que podem ser usados para uma estimativa aproximada da HETP.

Tabela 3.2: Relação entre a dimensão dos anéis e o HETP

Tamanho, mm	HETP, m
25 (1 in)	0,4 – 0,5
38 (1 ½ in)	0,6 – 0,75
50 (2 in)	0,75 – 1,0

O número de estágios teóricos na torre estabilizadora foi calculado com base na relação a seguir:

$$N_{\text{estágios}} = \frac{H_{\text{recheio}}}{\text{HETP}}$$

onde:

$N_{\text{estágios}}$  = número de estágios teóricos

$H_{\text{recheio}}$  = altura do recheio

HETP = altura equivalente do prato teórico

### 3.2.1.1 - Estabilizador

Esta torre é desenhada para dividir os produtos de fundo do deetanizador entre os componentes C4 e os C5+.

Os produtos vindos desta coluna no topo são uma mistura de C3/C4 e os condensados estabilizados do fundo que são os C5+.

Dimensões: 0.3 m X 0.4 m X 12 m (12'' X 16'' diâmetro X 39' 6'' OAL-outside altitud limit)

Tipo: torre de recheio

Pressão de projeto: 200 psig; temperatura: 350° F. (177 °C)

Pressão de operação: 153 psia; temperatura: 279° F. (137 °C)

Interno: suportes do recheio

Limite de recheio: 27 ft (8,23 m) 3 1'' HYPAK

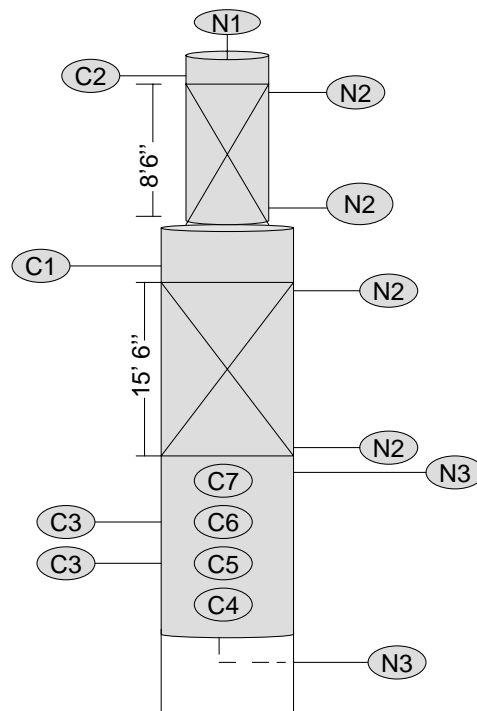


Figura 3.4: Torre estabilizadora e seus bocais



Tabela 3.3: Tabela ilustrativa dos bocais e suas funções na torre estabilizadora

Bocais	Tamanho	Quantidade	Taxa	Serviço/ comentários
N1	2''	1	150	Vapor de saída
N2	6''	4	150	Enchimento/Descarga
N3	3''	2	150	Aquecedor
C1	1 ½''	1	3000	Alimentação da torre
C2	1''	1	3000	Reciclo
C3	1''	2	3000	Controle de nível
C4	¾''	2	3000	Indicador de nível
C5	¾''	2	3000	Indicador de temperatura
C6	¾''	1	3000	Indicador de pressão
C7	1''	1	3000	Controlador de Temperatura

### 3.2.2 - Condensadores

Trocadores de calor com ar (air-cooled) são considerados eficientes e mais baratos quando resfriados com água (cooling water) é em pouco fornecimento ou muito caro.

Frank (1978) sugeriu que, em climas moderados, arrefecedores com ar será a melhor escolha para temperaturas de processos no mínimo acima de 65°C, e arrefecedores com água para temperaturas de processo abaixo de 50°C. Entre estas temperaturas a análise econômica detalhada pode ser necessária para decidir o melhor agente de refrigeração. Trocadores de ar arrefecido (Air cooled exchangers) são usados para resfriamento e condensação.

Trocadores de ar arrefecido consistem em bancos de tubos finos acima dos quais a corrente de ar é fornecido ou retirado dos ventiladores montados por debaixo ou acima dos tubos (forçado ou induzido).

Trocadores de ar arrefecido são unidades de recheio, que devem ser normalmente selecionados e especificados pelo fornecedor.

Os coeficientes usados para trocadores de ar arrefecido são dados na tabela a seguir:

Tabela 3.4: Valores de pressão de diferentes tipos de gases e seus respectivos coeficientes de transferência de calor.

	U (W /m <sup>2</sup> °C)
Gases 5 – 10 bar	50-100 (W/m <sup>2</sup> °C)
Gases 10 – 30 bar	100-300 (W /m <sup>2</sup> °C)
Hidrocarbonetos condensáveis	300-600 (W /m <sup>2</sup> °C)

Os dados acima podem ser usados para se fazer uma aproximação estimada da área requerida para a demanda calculada.

O projeto e aplicação dos trocadores de ar arrefecido são discutidos por Rubin (1960) e Lerner (1972). Lerner fornece valores típicos para a maioria dos coeficientes de transferência de calor como uma função das variáveis de processos como a viscosidade do fluido, e dados suficientes para o projeto inicial e custos para os trocadores de ar arrefecido. Mais detalhes de construção na parte comercial dos trocadores de ar arrefecido são dados por Ludwig (1965). Procedimentos para o projeto foram dados por Kern (1950), e Kern e Kraus (1972).

### 3.2.3 - Refervedores

Refervedores são usados com colunas de destilação para vaporizar a fração do produto de fundo.

Existem três tipos principais de refervedores:

- 1- Circulação forçada
- 2- Termosifão, circulação natural.
- 3- Tipo kettle (caldeira)

O ultimo tipo, kettle, é o usado nesta unidade. Na qual calor entra para os tubos que estão emergidos em espaço líquido. Não há circulação do líquido através do trocador. Este tipo de trocador é também chamado (ou preferencialmente chamado) de refervedor de tubos submergidos.

### 3.3- Aquisição de dados

A aquisição dos dados experimentais no campo requer um grupo formado por Engenheiro de Processos, Representante do Laboratório, Supervisor da Unidade e um Operador da Área.

Dadas às exigências da Companhia foi necessário um JSA-Job Safety Analysis (Análise de Segurança do Trabalho) e uma reunião com o grupo envolvido antes do início dos trabalhos, (Ver Apêndice).

**Identificação dos Dados Experimentais:** O programa usado para a simulação (HYSYS) terá um melhor resultado se se obter os melhores dados do Estabilizador.

É necessário identificar as pressões, temperaturas e vazões precisas para fechar os balanços de massa e calor da coluna, e para com exatidão descrever a separação que ocorre dentro da coluna. Estes dados para o caso do estabilizador são:

### Vazão na alimentação

Vazão: FI-400 (indicador de vazão na entrada do estabilizador)

Pressão: PI-400 (indicador de pressão na entrada do estabilizador)

Temperatura: TI-400 (indicador de temperatura na entrada do estabilizador)

Composição – amostra especial, depois TCD-Cromatografia (Análise por cromatografia).



Figura 3.5: Ponto de amostra da entrada do gás

### Destilado

Vazão de refluxo: FI-401(indicador de vazão para a linha do destilado).

Pressão: PIC-401 ou PI-403 (indicador de pressão para a linha do destilado).

Temperatura de vapor: TI-406 (indicador de temperatura de vapor para a linha do destilado).

Temperatura dos condensados: TI-408 (indicador de temperatura de vapor para a linha do destilado).

Composição-amostra de rotina, seguida de TCD – Cromatografia (Análise Cromatográfica).



Figura 3.64: Ponto de amostra do destilado

Produto da base

Vazão: FQI-404 (indicador de vazão na linha dos condensados).

Temperatura: TI-404 (indicador de temperatura na linha dos condensados)

Pressão: PI-404 (indicador de pressão na linha dos condensados)

Refervedor-

Temperatura de abastecimento do óleo quente: TI-601

Temperatura de retorno do óleo quente: TI-407

pressão de abastecimento do óleo quente: PI-602

pressão de retorno do óleo quente.

TCV-404 (válvula controladora da temperatura)

Composição – amostra de rotina, seguida de TCD-Cromatografia (Análise cromatográfica).



Figura 3.7: Ponto de amostra dos produtos de base

A seguir temos a tabela que apresenta todos os dados referidos acima que foram usados para este trabalho de pesquisa. Os dados foram avaliados com base no cálculo do balanço de massa por componente e, usando o modelo HYSYS para se avaliar melhor a qualidade dos resultados.

Tabela 3.5: Dados experimentais usados na simulação do HYSYS

<b>Componentes</b>	<b>Alimentação</b>	<b>Topo</b>	<b>Fundo</b>
<b>C1 (%)</b>	0,00	0,00	0,00
<b>C2(%)</b>	1,75	2,45	0,26
<b>C3 (%)</b>	52,24	65,15	27,72
<b>i-C4(%)</b>	15,88	13,99	20,00
<b>n-C4(%)</b>	26,52	17,90	42,55
<b>i-C5(%)</b>	1,46	0,401	3,44
<b>n-C5(%)</b>	0,82	0,109	2,15
<b>C6(%)</b>	1,34	0,004	3,88
<b>Temperatura (°C)</b>	71,11	51,11	65,56
<b>pressão (kPa)</b>	1535,00	1067,00	1101,00
<b>vazão (kmol/h)</b>	20,73	13,75	6,98

### 3.3.1- Materiais Usados Para a Aquisição dos Dados

- Termômetro de platina (450 APT) “Omega”  
A = 0.00385  
Indicador de temperatura “°F”
- “Omega” psig 0-1000 psig (indica a pressão partindo de 0,00 a 1000 psig)
- Cilindros para amostra (cilindros usados na recolha das amostras no campo, para em seguida, serem levadas ao laboratório para análises cromatográficas)
  - 1 amostra de gás (entrada do estabilizador)
  - 2 amostras de líquido (saídas do estabilizador-gasolina e LPG)

### 3.3.2- Procedimentos Usados na Unidade

1. Trocar os medidores existentes de temperatura e pressão da unidade pelos equipamentos mencionados acima, mais sensíveis e mais apropriados para trabalhos de pesquisa científica.
2. Preparar os cilindros de amostra de forma que não haja contaminação na amostra do trabalho.
3. Retirar as amostras de gás dos pontos pré-determinados pelo grupo e ao mesmo tempo fazer a leitura das pressões e temperaturas assim como a leitura da vazão.
4. Logo depois de coletar as amostras, levar ao laboratório para a realização das análises cromatográficas.

### **3.3.3- Procedimentos Experimentais**

Os procedimentos experimentais usados serão apresentados de formas a se entender melhor as técnicas usadas para a obtenção das composições do gás tanto por cromatografia como, por simulação computacional.

#### **3.3.3.1 - Análises Cromatográficas**

Os métodos instrumentais de análises utilizados foram a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) para a análise quantitativa da mistura. A base para a separação cromatográfica do gás é a distribuição da amostra entre duas fases. Uma destas fases é a câmara estacionária com grande área de superfície, e a outra fase é o gás que é filtrado através da câmara estacionária.

Cromatografia gasosa foi a técnica utilizada para a separação das substâncias voláteis pela filtração do fluxo de gás acima da fase estacionária.

Se a fase estacionária é líquida, fala-se de Cromatografia Gás-Líquido (G.L.C.). O líquido é expandido como um filme fino acima do sólido inerte e a base para a separação é a partição da amostra dentro e fora deste filme líquido. O grande intervalo de fases líquida com o uso das temperaturas acima de 400 °C faz da G.L.C. a mais versátil e seletiva forma de cromatografia gasosa. É usada para analisar gases, líquidos, e sólidos.

#### **Equipamentos:**

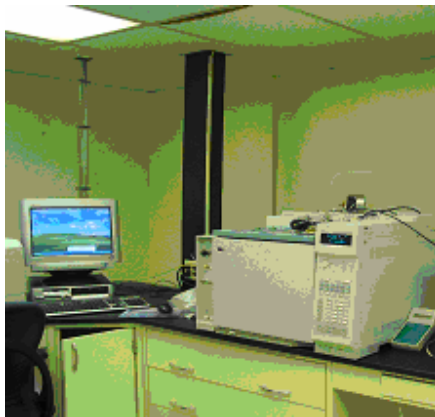
Os principais componentes do G.L.C são:

- 1- Cilindro de gás
- 2- Controlador de fluxo e regulador de pressão
- 3- Entrada da amostra
- 4- Coluna



- 5- Detector
- 6- Registrador
- 7- Termostatos para o injetor, coluna e detector.

### 3.3.3.2- Metodologia do GC usado



**Fig 3.8: GC-02-MA Hewlett Packard Series II 5890**

O tipo de CG (gás cromatográfico) usado foi o FID- flame ionization detector. Este CG tem três tipos de colunas acopladas a ele, cada uma com a sua função: uma coluna para hidrocarbonetos, outra para o dióxido de carbono e a última para o nitrogênio.

Para a combustão usou-se uma mistura de ar e  $H_2$  e o gás de arraste usado foi o hélio. O volume de amostra no cromatógrafo foi de  $1 \mu l$  e manteve-se a temperatura no detector de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . A temperatura no injetor foi de  $90 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Fez-se para cada amostra duas análises no CG. Teve-se o cuidado de se analisar duas vezes no CG para que não houvesse dúvidas nos resultados dados caso existisse contaminação na coluna de amostras injetadas anteriormente.

Os rendimentos do gás em relação à massa total de cada componente (C1, C2, C3, i-C4, n-C4, i-C5, n-C5, C6) foram calculados com base na relação a seguir:

$$R_c(\%) = \frac{C_{\text{topo}}(\text{kmol/h})}{C_{\text{alimentação}}(\text{kmol/h})} * 100$$

onde:

$C_{\text{topo}}$  = é a composição de cada componente no topo da coluna

$C_{\text{alimentacao}}$  = é a composição de cada componente na alimentação da coluna.

$R_C$  = rendimento percentual para cada componente

Com base no cálculo do rendimento do gás analisado, são apresentados na tabela a seguir os valores para cada componente da mistura.

Tabela 3.5: Rendimento do LPG obtidos por cromatografia.

<b>Componentes da mistura</b>	<b>Rendimento do LPG (%)</b>
C1	0
C2	92,86059
C3	82,72741
i-C4	58,43467
n-C4	44,78212
i-C5	18,21776
n-C5	8,816903
C6	0,198492

### **3.4- Programa Computacional –HYSYS**

#### **3.4.1- Introdução**

Torres de fracionamento multi-estágios, assim como unidades de destilação de óleo e vácuo, demetanizadores aquecidos, e colunas de destilação extrativas, são unidades de operação muito complexas que o programa HYSYS simula.

O HYSYS é um programa computacional para simulação de processos químicos, fornecido pelo Departamento de Engenharia da Aspen Technology, Inc. que é uma das fornecedoras de referência mundial de software e serviços para processos industriais. ASPENTECH ajuda os seus clientes a obterem um alto grau de operabilidade, maximizando os seus lucros e otimizando a sua performance profissional.

O HYSYS tem a capacidade de rodar torres criogênicas, sob altas pressões, sistemas de absorção, absorção de óleo rico, retificadores de águas ácidas (sour water strippers), torres complexas de petróleo, colunas de destilação azeotrópica, etc. Não estão programados limites para o número de componentes ou estágios. O tamanho da coluna que podemos resolver depende da nossa configuração de hardware e a capacidade da memória do computador que temos disponíveis.

A equação Peng-Robinson está disponível para ser selecionada como equação de estado. A equação de Peng-Robinson aplicada no HYSYS é similar à equação original de Peng-Robinson, que estende suas taxas de aplicabilidade e representa melhor o equilíbrio líquido-vapor de sistemas complexos.

Dependendo do sistema que estiver sendo simulado, cada uma destas torres de destilação consiste em série de estágios “flash” de equilíbrio e não equilíbrio líquido-vapor. O vapor flui sucessivamente dentro da coluna em sentido ascendente de um baixo estágio para outro acima, e o líquido flui em sentido descendente de um estágio acima para outro abaixo. Um estágio pode ter um ou mais fluxos de alimentação, que entram na

coluna em qualquer prato intermediário, e o líquido ou vapor produzido a partir da coluna pode ser aquecido ou arrefecido usando permutadores de calor.

As torres de destilação mais complexas podem ter bombas de recirculação ou de reciclagem do líquido saído de um estágio da coluna fazendo o refluxo entrar nos estágios colocados mais acima. Também, pequenas torres auxiliares ou destiladores parciais chamados strippers, podem ser usados acoplados a algumas torres de destilação para purificação ou enriquecimento dos subprodutos líquidos. Com exceção das torres de destilação de petróleo, poucas são as colunas de processo químico que possuem os itens mencionados acima. No entanto, virtualmente qualquer tipo de coluna pode ser simulada com a combinação apropriada de componente unitário.

#### **3.4.2 – Simulação da Coluna Estabilizadora**

A simulação do processo no estabilizador foi feita com os dados retirados da unidade e analisados no laboratório usando o programa computacional HYSYS.

Para grandes projetos da Chevron é usado o Programa HYSYS para a simulação dos processos. Como apresentado acima não há necessidade de questionarmos as capacidades deste programa para este trabalho visto que, ele pode ser usado até para colunas maiores e composições mais complexas.

## **4-MODELAGEM**

### **4.1- Método de cálculo de uma coluna de destilação**

#### **4.1.1- Introdução:**

Este trabalho é aplicado para o sistema de hidrocarbonetos, uma mistura composta essencialmente por: propano, butano, pentano e hexano. Este capítulo apresenta a modelagem matemática da coluna de destilação, que fundamenta o HYSYS, conforme descrito no capítulo (3.4) e detalhado em Pinto (1987). Os modelos matemáticos apresentados são de cunho geral e podem ser aplicados para qualquer número de componentes.

Começa-se por se deduzir o método de resolução de uma coluna de destilação para M componentes, N estágios e tendo em consideração que em qualquer estágio pode existir alimentações ou retiradas de produtos. A particularização para o sistema em pauta será levada a efeito ao nível de dados de entrada na execução do programa computacional, HYSYS.

As figuras a seguir representadas mostram a generalidade da presente dedução. Na figura (4.1.1) temos o esquema de uma coluna de destilação convencional. Na configuração apresentada, a coluna possui N estágios, contando-se com o refeedor e o condensador, e a possibilidade de retiradas laterais de produtos em cada estágio (figura 4.1.2). O condensador é parcial, produzindo um destilado na fase de vapor.

Neste caso M é o número total de componentes e N o número total de estágios, incluindo o refeedor ( $n=1$ ) e o condensador ( $n=N$ ).

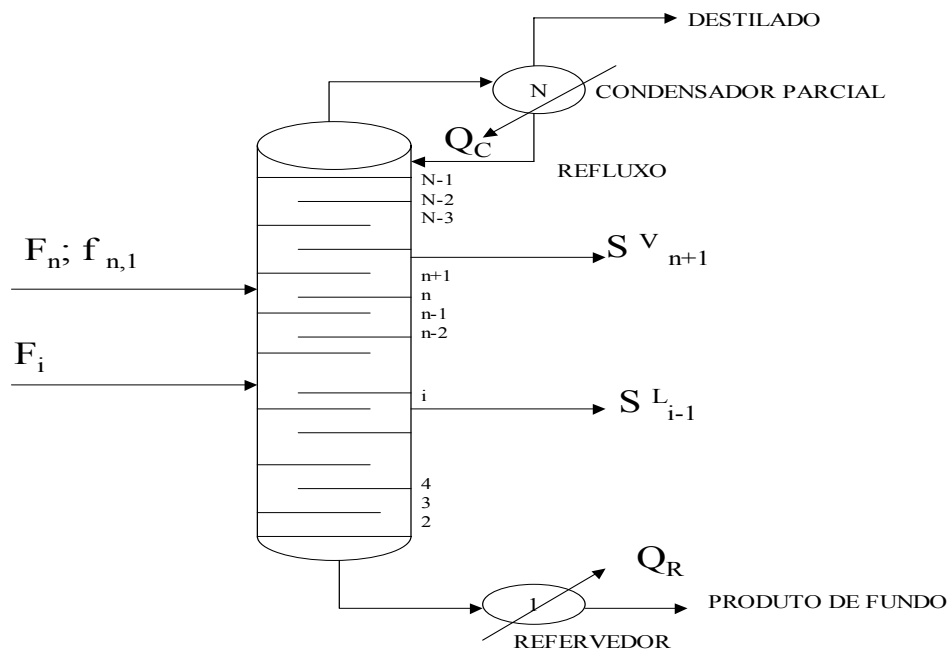


Figura 4.1.1 – Coluna de Destilação convencional

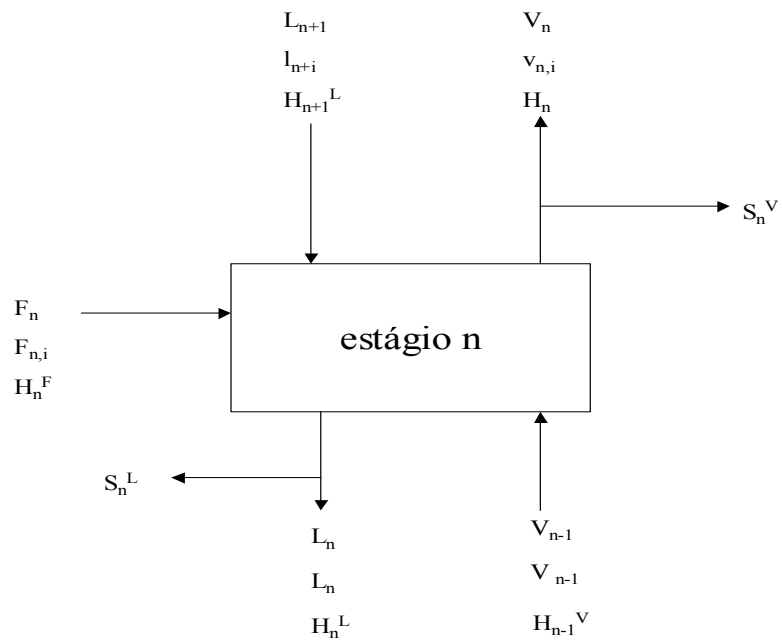


Figura 4.1.2 - Nomenclatura para um estágio arbitrário na coluna de destilação

n: fluxo vindo do estágio n, n = 1, 2, 3,...N.

i: componente i, i = 1, 2, 3,...M.

V, L, F: vazão molar total na fase de vapor, na fase líquida e na alimentação.

v, l, f: vazões molares do componente na fase vapor, na fase líquida e na alimentação.

$S^V, S^L$ : vazões molares totais da retirada lateral na fase de vapor e líquida.

$s^V, s^L$ : vazões molares do componente da retirada lateral na fase de vapor e líquida.

$H^V, H^L, H^F$  : entalpias totais dos fluxos de vapor, líquido e, de alimentação.

Pode-se escrever por componente e por estágio relações matemáticas originadas dos balanços de massa e energia e do equilíbrio termodinâmico. Estas relações independentes devem ser satisfeitas para solucionar-se o cálculo da coluna e serão chamadas “funções discrepâncias”  $F_K(n, i)$ .

#### 4.1.2-Balanco de massa por componente (K=1)

Da figura 4.1.2 obtêm-se o balanço de massa para o componente i, e considerando a composição das retiradas laterais iguais á composição dos fluxos de líquido e vapor que têm origem no estágio, a expressão do balanço de massa pode ser escrita da seguinte forma:

$$F_1(n, i) = \left(1 + \frac{S_n^L}{L_n}\right)l_{n,i} + \left(1 + \frac{S_n^V}{V_n}\right)v_{n,i} - v_{n-1,i} - l_{n+1,i} - f_{n,i} \quad (4.1.1)$$

definem uma das funções discrepâncias (k=1).

$$\text{Onde: } F_1(n, i) = F(L_n; V_n; S_n^L; S_n^V; l_{n,i}; l_{n+1,i}; v_{n,i}; v_{n-1,i}; f_{n,i}) \quad (4.1.2)$$

Observa-se que esta função discrepância apresenta dois casos particulares, no refeedor e no condensador.

$$\text{No refeedor, } n = 1 \quad \begin{array}{l} v_{n-1,i} = 0 \\ L_n = L_1 = W \end{array} \quad W : \text{ produto de fundo}$$

$$\text{No condensador, } n = N \quad \begin{array}{l} l_{n+1,i} = 0 \\ V_n = V_N = D \end{array} \quad D : \text{ destilado}$$

No total, os balanços produzem N.M relações.

#### 4.1.3- Balanço de energia (k=2)

Efetua-se um balanço térmico global do estágio n, a partir da figura (4.1.2). Considerando as entalpias totais dos fluxos por unidade de tempo (H) para a fase vapor e, a entalpia do fluxo líquido referente à parte ideal, obtêm-se:

$$F_2(n) = \left(1 + \frac{S_n^L}{L_n}\right)H_n^L + \left(1 + \frac{S_n^V}{V_n}\right)H_n^V - H_n^F - H_{n-1}^V - H_{n+1}^L + (L_n + S_n^L)h_n^E - L_{n+1}h_{n+1}^E = 0$$

(4.1.3)

n=2,3,...,N-1

que define a segunda a função discrepância (k=2).

No refeedor e no condensador é necessário incluir-se nos cálculos os calores que devem ser fornecidos e retirados para permitir o funcionamento da coluna. As equações resultantes são:

$$Q_R = \left(1 + \frac{S_1^L}{L_1}\right)H_1^L + \left(1 + \frac{S_1^V}{V_1}\right)H_1^V - H_2^L - H_1^F + (L_1 + S_1^L)h_1^E - L_2h_2^E \quad (4.1.4)$$



$$-Q_C = \left(1 + \frac{S_N^L}{L_N}\right)H_N^L + \left(1 + \frac{S_N^V}{V_N}\right)H_N^V - H_N^F - H_{N-1}^V + (L_N + S_N^L)h_N^E \quad (4.1.5)$$

Assim as funções discrepâncias (K=2) são da forma:

$$F_2(n) = F(L_n, V_n, S_n^L, S_n^V, H_n^L, H_n^V, H_n^F, H_{n-1}^V, H_{n+1}^L, h_n^E, h_{n+1}^E) \quad (4.1.5^a)$$

e obtém-se um total de N funções.

#### 4.1.4- Condições de equilíbrio com eficiência de estágio de Murphree (K=3)

A eficiência de estágio de Murphree é definida por:

$$\eta_{n,i} = \frac{y_{n,i} - y_{n-1,i}}{y_{n,i}^* - y_{n-1,i}} \quad (4.1.6)$$

onde  $y_{n,i}$  é a composição real do vapor produzido no estágio n.

$y_{n,i}^*$  é a composição teórica de vapor que deveria ser produzido se o equilíbrio fosse atingido.

Deste modo, o numerador mede a diferença efetiva na composição do vapor, com referencia ao componente i, enquanto que o denominador mostra qual seria a diferença máxima que deveria ter sido atingida. A diferença teórica é máxima, já que só ocorreria apos ter atingido o equilíbrio de fases, eliminando-se todos os efeitos negativos, tais como os de arraste, mistura, geometria dos pratos, configuração dos fluxos e as próprias limitações de transferência de matéria e calor. Assim, a eficiência definida na equação (10) varia entre zero e 1.

O calculo de fração molar teórica pode ser efetuado introduzindo-se o conceito de razão de equilíbrio,  $K_{n,i}$ , definida como:

$$k_{n,i} = \frac{y_{n,i}^*}{x_{n,i}} \quad (4.1.7)$$

onde Y e X são as concentrações de equilíbrio de fases termodinâmico para o componente i.

onde:  $y_{n,i}$  é a composição real do vapor produzido no estágio n e,  $y_{n,i}^*$  é a composição teórica de vapor que deveria ser produzido se o equilíbrio fosse atingido, na expressão que define a eficiência de Murphree:  $\eta_{n,i} = \frac{y_{n,i} - y_{n-1,i}}{y_{n,i}^* - y_{n-1,i}}$ , chega-se a uma forma conhecida

para a definição da eficiência de Murphree:

$$\eta_{n,i} = \frac{y_{n,i} - y_{n-1,i}}{k_{n,i}x_{n,i} - y_{n-1,i}} \quad (4.1.8)$$

As frações molares podem ser calculadas a partir dos fluxos que entram e saem de um estágio pelas relações:  $x_{n,i} = \frac{l_{n,i}}{L_n}$ ,  $y_{n,i} = \frac{v_{n,i}}{V_n}$ ,  $y_{n-1,i} = \frac{v_{n-1,i}}{V_{n-1}}$

Após estas considerações, a expressão (4.1.7) pode ser rearranjada obtendo-se a terceira função discrepância (k=3).

$$F_3(n,i) = \eta_{n,i} k_{n,i} V_n \frac{l_{n,i}}{L_n} + (1 - \eta_{n,i}) V_n \frac{v_{n-1,i}}{V_{n-1}} - v_{n,i} = 0 \quad (4.1.9)$$

Há N.M equações deste tipo

$$F_3(n,i) = F(\eta_{n,i}; k_{n,i}; V_n; L_n; V_{n-1}; l_{n,i}; v_{n,i}; v_{n-1,i}) \quad (4.1.9a)$$

#### 4.1.5- Vetor das funções discrepâncias

A dependência das funções discrepâncias ficou definida nas expressões (4.1.2, 4.1.5a, 4.1.9a). De suas análises pode-se perceber que é possível diminuir o número de variáveis independentes.

Para os objetivos deste trabalho a eficiência de Murphree será considerada constante ao longo da coluna e igual para todos os componentes. Além disso, neste trabalho também serão dados de entrada as vazões totais das retiradas laterais e das alimentações, a composição e condições térmicas das alimentações e a pressão. Assim, a dependência por estágios e por componentes se transforma em:

$$\begin{aligned} F_1(n, i) &= F_1(l_{n,i}; l_{n+1,i}; v_{n,i}; v_{n-1,i}) \\ F_2(n) &= F_2(l_{n,i}; l_{n+1,i}; v_{n,i}; v_{n-1,i}; T_n) \\ F_3(n, i) &= F_3(l_{n,i}; v_{n,i}; v_{n-1,i}; T_n) \end{aligned} \quad (4.1.10)$$

Que são as equações que devem ser satisfeitas por estágio e por componente. Nota-se que elas dependem em última análise apenas dos fluxos de massa dos componentes nas fases líquido e vapor e da temperatura por estágio. As relações (4.1.10) podem ser reescritas em forma matricial, originando um vetor das funções discrepâncias:

$$\underline{F}(x) = \begin{bmatrix} \underline{F}_1 \\ \underline{F}_2 \\ \underline{F}_3 \end{bmatrix} = 0 \quad (4.1.11)$$

onde os  $\underline{F}_k$  contem todas as equações de balanço do tipo k, de cada componente e em cada estágio. Possui portanto,  $(2M+1)N$  equações.

Ao vetor discrepância corresponde um vetor de incógnitas que é o seu vetor solução

$$\underline{x} = \begin{bmatrix} \underline{l} \\ \underline{v} \\ \underline{T} \end{bmatrix} \quad (4.1.12)$$

onde:  $\underline{l}$  é um vetor que contém todos os  $l_{n,i}$ , com M.N elementos,  $\underline{v}$  é um vetor que contém todos os  $v_{n,i}$ , com M.N elementos e, T possui todas as  $T_n$ , com N elementos.

O total de incógnitas é  $(2M+1)N$ . As matrizes (4.1.11 e 4.1.12) caracterizam um problema algébrico formado por equações não lineares.

#### 4.1.6- Conclusão

O vetor discrepância (4.1.11) e seu correspondente vetor de variáveis independentes (4.1.12) representam o problema matemático que tem que ser solucionado. Algumas simplificações podem ser levadas a efeito nas equações que o compõem, válidas particularmente para este trabalho.

Inicialmente a eficiência de Murphree será considerada constante ao longo da coluna e igual para todos os componentes. Assim:

$$\eta = \eta_{n,i} \text{ onde: } i = 1, \dots, M \text{ e, } n = 1, 2, \dots, N$$

Da literatura selecionou-se uma eficiência de 70%, como mais compatível para o sistema de hidrocarbonetos. Assim:

$$\eta = 0.70$$

Considerando que no refeedor obtém-se compostos quase puros, sua eficiência será de 100% para todos os componentes:

$$\eta_{1,i} = 1 \quad \text{para } i = 1, \dots, N$$

Levando em conta agora que as energias envolvidas no refeedor e no condensador,  $Q_R$  e  $Q_C$ , não são variáveis especificadas, mais sim a serem calculadas, as equações (4.1.4 e 4.1.5) serão substituídas respectivamente por:

$$F_2(1) = \sum_{i=1}^M l_{1,i} - L_1 = 0 \quad (4.1.13)$$

$$F_2(N) = \sum_{i=1}^M l_{N,i} - L_N = 0$$

onde:  $L_N = RV_N$ , sendo R a razão de refluxo.

As equações (4.1.4 e 4.1.5) serão agora utilizadas para o cálculo das variáveis  $Q_R$  e  $Q_C$ . Considerando que ambas se referem a líquidos puros, o cálculo das referidas entalpias de excesso pode ser desprezado em face aos demais termos. Deste modo far-se-á:

$$h_1^E = h_2^E = h_N^E = 0$$

O tópico seguinte apresenta a resolução do problema de equilíbrio de fases, através do cálculo da constante de equilíbrio,  $K_{n,i}$ , que aparece na função discrepância originada da eficiência de Murphree ( $k=3$ ).

## 4.2- Cálculo do Equilíbrio de Fases

### 4.2.1-Introdução

Conforme foi observado no tópico anterior, na dedução da função discrepância originada da eficiência de Murphree ( $k=3$ ), surge um termo denominado razão de equilíbrio,  $K_{n,i}$ , e definido pela expressão (4.1.7). Este termo é a razão entre a concentração de equilíbrio na fase de vapor,  $y_{n,i}^*$ , e a concentração na fase líquida,  $x_{n,i}$ , por componente.

Descrever-se-á neste tópico um método apropriado em modelos termodinâmicos para a descrição das fases vapor e líquida, que preveja o equilíbrio de fases e permita calcular-se a razão de equilíbrio por equilíbrio e por estágio.

### 4.2.2- Análise Termodinâmica da Fase Vapor

A energia livre de Gibbs é uma das formas mais úteis da Engenharia Química para se descrever um sistema termodinâmico, devido ao fato de ser uma função de variáveis facilmente mensuráveis.

$$G = G(T, P, N_1, \dots, N_r) \quad (4.2.1)$$

Calculando sua diferencial total ( $dG = \sum V_i dP_i$ ), para o caso de 1 mol de um fluido puro, a T constante, para um gás ideal pode-se escrever:  $dG = RT d \ln P$ . Generalizando esta equação, para que seja válida também para os gases reais, substitui-se P por uma função  $f^V = f^V(P, T)$ , assim:

$$dG_i = RT d \ln f^V \quad (4.2.2)$$

onde:

$f^V$  = fugacidade do componente puro (unidade de pressão) na fase vapor.

Define-se a fugacidade considerando que ela deve ser igual à pressão quando o gás for ideal. Assim como rigorosamente um gás só pode ser considerado ideal quando a pressão é nula, é interessante então utilizar aqui outro conceito, o de coeficiente de fugacidade, definido pela seguinte razão:

$$\phi_i = \frac{f_i^V}{y_i^P} \quad (4.2.3)$$

Como a fugacidade tem as unidades de pressão,  $\phi$  é adimensional.

Fazendo as combinações necessárias e algumas operações matemáticas com as equações que definem a fugacidade em uma solução, obteremos:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (4.2.4)$$

onde R é a constante universal dos gases e  $\bar{V}_i$  o volume parcial molar do componente i,

$$\text{definido da forma: } \bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (4.2.5)$$

A integração do segundo membro da expressão (4.2.4) necessita da aplicação de uma  $P = P(V, T, n_1, n_2, \dots, n_R)$ . Existem muitas expressões PVT na literatura que podem ser utilizadas. Uma equação de grande confiabilidade, efetivamente uma das únicas que possui uma base teórica sólida, é a equação do VIRIAL.

$$Z \equiv \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (4.2.6)$$

onde Z é o fator de compressibilidade.

Levando em consideração que as interações duplas são muito mais comuns do que as outras possibilidades, o mesmo ocorrendo com as interações triplas com relação as restantes e assim sucessivamente, e que as contribuições dos termos de ordem mais elevada diminuem rapidamente na serie Z, a equação pode ser truncada com o pequeno

número de termos sem perder sua precisão. Eliminando-se os coeficientes de ordem mais elevada a partir do terceiro, ela pode ser usada para sistemas sujeitos a baixas ou moderadas pressões e densidades. Por esta razão e sua simplicidade, quando usada apenas com o segundo coeficiente e as faixas de aplicabilidade nestas condições, foi a equação escolhida neste trabalho. Reescrevendo a equação (4.2.6) à luz destas considerações e combinando com a equação:  $B' = \frac{B}{RT}$ , obtêm-se:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (4.2.7)$$

onde V é o volume molar, P é a pressão total, e T é a temperatura absoluta e B é o segundo coeficiente do virial, sendo  $B = B(T, n_1, \dots, n_r)$ . é interessante observar neste ponto que B é independente da pressão e da densidade. Para um sistema contendo M componentes, a dependência de B com a composição é dada por:

$$B = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M y_i y_j B_{ij} \quad (4.2.8)$$

onde  $B_{ij} = B_{ji}$  que são os segundos coeficientes viriais cruzados.

A utilização das equações (4.2.4, 4.2.5, 4.2.7 e 4.2.8), permite encontrar uma expressão para o coeficiente de fugacidade em função dos segundos coeficientes viriais puros e cruzados.

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} \left[ 2 \sum_{j=1}^M y_j B_{ij} - B \right] \quad (4.2.9)$$

Para uma mistura binária:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (4.2.8a)$$



Aplicando 4.2.8a em 4.2.7 e derivando segundo a equação (4.2.5) se encontra:

$$\bar{V}_i = \frac{RT}{P} + B - 2 \sum_{j=1}^2 y_j B_{ij} \quad (4.2.10)$$

Substituindo finalmente em 4.2.4 e integrando, obtém-se a equação (4.2.9) na qual se pode reaplicar a equação (4.2.8). O resultado é:

$$\ln \phi_i \frac{P}{RT} [B_{ii} - y_j^2 \delta_{ij}] \quad (4.2.11)$$

onde:  $\delta_{ij} = B_{ii} - 2B_{ij} + B_{jj}$

e  $B_{ii}$ ,  $B_{jj}$  são os segundos coeficientes viriais puros respectivamente dos componentes i, j.

A equação 4.2.11 permite calcular o coeficiente de fugacidade nos casos já especificados. Outra restrição para a sua aplicabilidade é a existência, na fase vapor, de componente fortemente dimerizado, como os ácidos carboxílicos.

Reescrevendo esta equação (4.2.3) de modo a explicitar a fugacidade, obtém-se:

$$f_i^V = y_i \phi_i P \quad (4.2.3.a)$$

Esta equação, em conjunto com a equação (4.2.11), transforma o problema do cálculo da fugacidade na fase de vapor, na previsão dos segundos coeficientes viriais puros e cruzados. Torna-se necessária, portanto, a seleção de um método que permita fazê-lo, adequada a mistura que apresentem seis componentes e que apresente uma boa precisão no caso em apreço, o dos sistemas de hidrocarbonetos ( $C_{3+}$  para  $C_6$ ). O método mais usual é o método que utiliza as correlações de Hayden e O'Connell (1975). As correlações de Hayden e O'Connell exigem, como dados de entrada, para cada

componente: a temperatura crítica  $T_c$ , pressão crítica  $P_c$ , momento dipolar  $\mu$ , raio médio de giro  $R_D$  e um parâmetro de associação. Além disso, é necessário para cada par binário, o parâmetro de associação  $\eta_{ij}$ .

Finalmente, a utilização da equação do virial truncada no segundo termo para o cálculo da fase vapor satisfaz o intervalo de validade previsto por Prausnitz (1957), conforme descrito em Prausnitz (1980) é representado pela expressão seguinte:

$$P \leq \frac{T \sum_{i=1}^M y_i P_{ci}}{2 \sum_{i=1}^M y_i T_{ci}} \quad (4.2.12)$$

onde  $P_{ci}$  e  $T_{ci}$  se referem a pressão e temperaturas críticas do componente  $i$ .

#### 4.2.3- Análise termodinâmica da Fase Líquida

Procuraremos encontrar na análise da fase líquida uma expressão que permita calcular a fugacidade em fase líquida e não ideal.

Começaremos por observar as equações que definem a fugacidade, sendo apresentadas para aplicação em fase líquida. Assim passa-se a ter:

$$d\overline{G}_i = RTd \ln f_i^L \quad (4.2.13)$$

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^0} \quad (4.2.14)$$

onde:  $f_i^0$  é a fugacidade num estado padrão especificado

A seleção do estado de referência como o do componente  $i$  puro, a temperatura e pressão da mistura, transformam o denominador da fração acima na conhecida regra de Lewis-Randall para a definição de uma solução ideal. Por ela,

$$f_i^{id} = x_i f_i^0 \quad (4.2.15)$$

Portanto, para o cálculo da fugacidade na fase líquida, necessita-se da fugacidade no estado padrão,  $f_i^0$ , e do coeficiente de atividade  $\gamma_i$ .

Pode-se escrever a relação:

$$f_i^0 = f_i^s \exp \left[ \int_{P_i^s}^P \frac{V_i}{RT} dP \right] \quad (4.2.16)$$

onde, para o líquido puro, a temperatura T do sistema:  $P_i^s$  é a pressão de saturação,  $f_i^s$  é a fugacidade de saturação e,  $V_i$  é o volume molar líquido.

O termo exponencial nesta equação é chamado de termo correção de Poyting, POY. Nas baixas pressões consideradas neste trabalho, a dependência do volume com a pressão pode ser negligenciada, então:

$$POY_i = \exp \left[ \frac{V_i}{RT} (P - P_i^{sat}) \right] \quad (4.2.17)$$

Ainda, no domínio deste trabalho, os termos  $(P - P_i^s)$  e  $V_i$  são muito pequenos diante de RT, tornando a fração da equação (4.2.17) próxima a zero. Em consequência, POY aproxima-se da unidade e pode ser desconsiderado. A equação (4.2.16) sofre portanto uma simplificação e se transforma em:

$$f_i^0 = f_i^s \quad (4.2.18)$$

pela definição do coeficiente de fugacidade 4.2.3 encontra-se:

$$f_i^s = \phi_i^s P_i^s \quad (4.2.19)$$

onde:

$\phi_i^s$  é o coeficiente de fugacidade do componente i na saturação.

Utilizando as equações (4.2.14, 4.2.18, e 4.2.19), chega-se a uma nova expressão para a fugacidade na fase líquida:

$$f_i^L = \gamma_i x_i \phi_i^s P_i^s \quad (4.2.20)$$

#### 4.2.3.1 – Cálculo de $\phi_i^s$

O coeficiente de fugacidade de um componente puro, na saturação, pode ser calculado mediante o procedimento descrito no item 2.

$$\ln \phi_i^s = B_{ii} \frac{P_i^s}{RT} \quad (4.2.21)$$

onde  $B_{ii}$  é o segundo coeficiente virial do componente i, puro.

#### 4.2.3.2- Cálculo de $P_i^s$

As pressões de saturação foram preditas usando a forma abaixo da **equação de Antoine**.

$$\log_{10} P_i = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad (4.2.22)$$

Nesta equação e utilizando-se os respectivos valores das constantes, obtêm-se a pressão em mmHg e a temperatura em graus Celsius. Fazendo as necessárias manipulações para eliminar a base 10 do logaritmo e para que se obtenha a pressão em atm (T em deg. Celsius), chega-se a:

$$P_i^s = \text{Exp} \left[ 2.3026(A_i - 2.8808) - \frac{2.3026B_i}{C_i + T} \right] \quad (4.2.23)$$

#### 4.2.3.3- Cálculo de $\gamma_i$

Entre os vários modelos para o cálculo do coeficiente de atividade, o método UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) é o melhor para sistemas miscíveis e requer apenas dois parâmetros (NRTL requer três). Na referência (2) ele é considerado tão bom quanto o de Wilson e melhor que o NRTL.

#### 4.2.4- Cálculo do equilíbrio Líquido — Vapor

Numa mistura multicomponente, a fugacidade do componente  $i$  é igual em todas as fases quando o sistema está em equilíbrio:

$$f_i^v = f_i^l \quad \text{que pode ser escrita assim: } y_i \phi_i P = \gamma_i x_i f_i^o \quad (4.2.25)$$

Definindo agora a constante de equilíbrio com base nas equações apresentadas anteriormente teremos:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \phi_i^s P_i^s}{\phi_i P} \quad (4.2.26)$$

#### 4.2.5- Equações de Estado Usada no Modelo Desenvolvido HYSYS

Nos capítulos anteriores foi dada uma abordagem geral do modelo termodinâmico, para os diferentes casos em que se poderia estar usando outras equações de estado para melhor definir o sistema, assim como a equação do virial que descreve a fase de vapor e UNIQUAC a fase líquida. Neste caso em estudo de otimização da coluna Estabilizadora a equação de estado usada foi a Peng-Robinson para as duas fases (vapor e líquida).

Peng-Robinson é a Equação de Estado selecionado para o programa Computacional HYSYS. O programa HYSYS enfatiza as equações de Peng-Robinson (PR) e Soave Redlich Kwong (SRK). Das muitas equações que o programa oferece a equação de estado Peng-Robinson suporta a maior taxa em condições de operação e a melhor variedade do sistema. Esta equação de estado produz diretamente todo equilíbrio requerido e as propriedades termodinâmicas.

É apresentada abaixo a equação cúbica de Peng-Robinson conforme o programa HYSYS e o método generalizado de resolução desta equação, já que na simulação feita para a coluna em estudo neste trabalho (coluna estabilizadora) foi a equação de estado selecionada para predizer os parâmetros termodinâmicos:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(\omega, T_r)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4.2.24)$$

A equação e rearranjada de modo a ficar na forma cúbica:

$$V^3 + (b - \frac{RT}{p})V^2 + \left\{ \frac{a(\omega, T_r)}{p} - 3b^2 - \frac{2bRT}{p} \right\}V + \left\{ b^3 + b^2 \frac{RT}{p} - \frac{a(\omega, T_r)b}{p} \right\} = 0 \quad (4,2,25)$$

A substituição da equação  $Z = PV/RT$ , na equação (4,2,25), muda a sua forma para:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (4,2,26)$$

Onde os parâmetros  $\mathbf{a}(\mathbf{w}, \mathbf{T}_r)$ , e,  $\mathbf{b}$  são definidos pelas equações, onde:

$$A = \frac{a(\omega, T_r)p}{R^2 T^2} = \frac{0,4572\alpha(\omega, T_r)p_r}{T_r^2} \quad (4,2,27)$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{0,0778p_r}{T_r} \quad (4,2,28)$$

sendo:

$$a(\omega, T_r) = a_c \alpha(\omega, T_r) \quad (8.47) \dots e \quad a_c = \frac{0,45274R^2 T_c^2}{p_c} \quad (4,2,29)$$

$$\alpha(\omega, T_r) = (1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (4,2,30)$$

$$\text{com o valor de } \kappa = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2 \quad (4,2,31)$$

e,

$$b = \frac{0,07780RT_c}{p_c} \quad (4,2,32)$$

a substituição de  $z = pV/RT$  na equação (4,2,25), fornece a expressão da equação cúbica em (4,2,26), vista anteriormente.

Temos que resolver (4,2,25) em função de  $V$  ou  $Z$ , tendo a temperatura e pressão especificada. Poderemos fazê-lo de forma analítica, ou por aproximação numérica.

Primeiramente, façamo-lo de forma analítica- Para qualquer equação cúbica dada de acordo com a fórmula a seguir, haverá três raízes,  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ :

$$x^3 + P_1 x^2 + P_2 x + P_3 = 0 \quad (4.2.33)$$

$$\text{Seja: } Q = \frac{3P_2 - P_1^2}{9}; \dots R = \frac{9P_1 P_2 - 27P_3 - 2P_1^3}{54} \quad ; \dots D^* = Q^3 + R^2 \quad (4.2.34)$$

$D^*$  é o discriminante, o seu valor limita o domínio de existência das raízes da equação (4.2.33).

Se  $D^* < 0$ , todas as raízes da equação serão reais e diferentes entre si; se,  $D^* >$ , somente uma raiz será real; as outras duas serão complexas conjugadas, por fim se  $D^* = 0$ , todas as raízes serão reais, e, no mínimo duas delas serão iguais.

Para o caso de  $D^* > 0$ , a raiz real é dada por:

$x_1 = S + T - 1/3P_1$ , e as duas raízes imaginárias serão dadas por:

$$x_{2,3} = -\frac{1}{2}(S + T) - \frac{1}{3}P_1 \pm \frac{1}{2}i(\sqrt{3(S - T)}); \quad i = \sqrt{-1}; \quad (4.2.35)$$

$$\text{Onde, } S = (R + \sqrt{D^*})^{1/3} \dots e, T = (R - \sqrt{D^*})^{1/3} \quad (4.2.36)$$

Se  $D^* = 0$ ,  $S = T$ ; e os componentes imaginários desaparecem, tendo, então, três raízes reais.

Para  $D^* < 0$ , as raízes serão dadas por:

$$x_1 = 2\sqrt{-Q} \cos(\theta/3) - 1/3P_1 \dots; \dots x_2 = 2\sqrt{-Q} \cos\{ (\theta/3) + 120^\circ \} - 1/3P_1$$

$$x_3 = 2\sqrt{-Q} \cos\{ (\theta/3) + 240^\circ \} - 1/3P_1 \quad ; \text{ onde: } \cos \theta = \frac{R}{\sqrt{-Q^3}} \quad (4.2.37)$$

#### 4.2.6- Conclusão

Os modelos apresentados são de utilização bastante geral e válidos para vários sistemas.

Com base no estudo apresentado podemos afirmar, que a metodologia apresentada produz resultados bastante precisos aplicados a mistura de hidrocarbonetos em estudo e com as condições existentes no modelo.



## **5- Validação do Modelo Matemático**

O presente capítulo dedica-se integralmente exposição dos resultados experimentais e a sua discussão, apresentando também o modelo desenvolvido neste trabalho HYSYS.

### **5.1- Obtenção dos dados experimentais**

A análise das amostras realizadas por cromatografia gasosa, levou a identificação dos compostos principais no gás em estudo, conforme se pode observar nas tabelas a seguir.

Várias foram as amostras colhidas e análises cromatográficas realizadas durante a etapa de recolha de dados. Serão apresentados a seguir somente os 3 experimentos que foram considerados como de maior interesse para este trabalho.

#### **Análises cromatográficas realizadas:**

Tabela 5.1.1: Dados Experimentais da 1º recolha de dados em% da vazão.

<b>Componentes</b>	<b>Alimentação</b>	<b>Topo</b>	<b>Fundo</b>
<b>C1</b>	10,416	0,00	0,00
<b>C2</b>	35,182	0,839	0,00
<b>C3</b>	48,99	49,793	0,00
<b>i-C4</b>	2,42	14,56	3,446
<b>n-C4</b>	2,16	30,7	26,196
<b>i-C5</b>	0,00	2,244	20.604
<b>n-C5</b>	0,00	1,665	26,259
<b>C6</b>	0.533	0,198	23,495
<b>Temperatura (°C)</b>	56,11	28,88	35
<b>Pressão (kPa)</b>	1723,68	482,63	530,89
<b>Vazão (kgmole/h)</b>	18,6	10.15	8.45

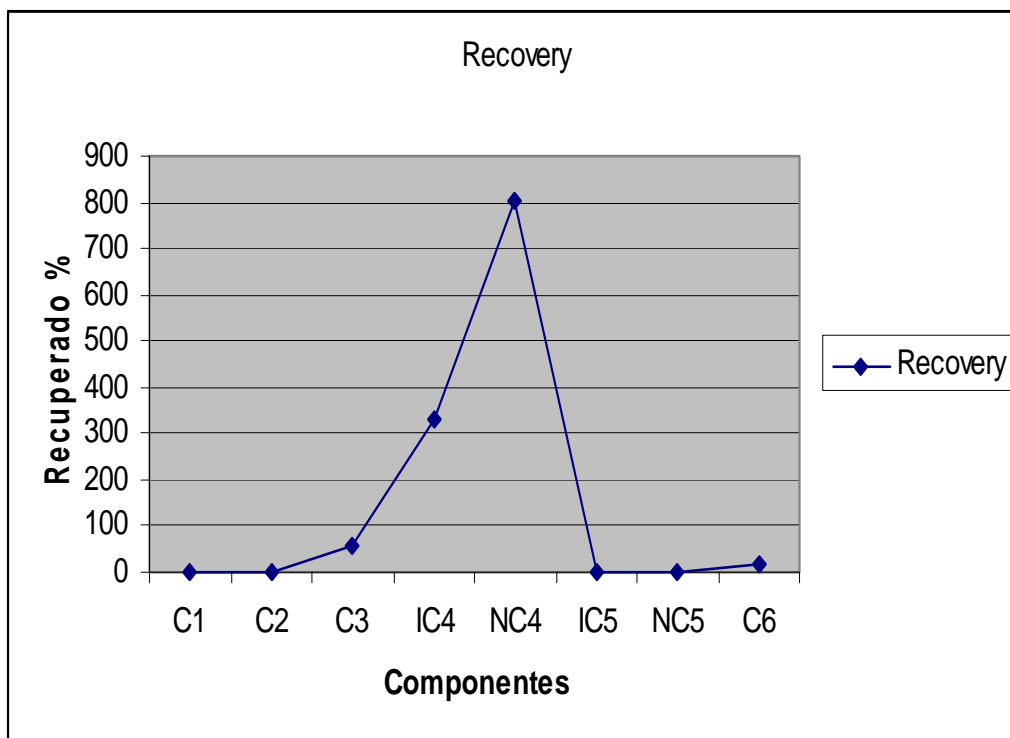


Figura 5.1.1: Gráfico do 1º Experimento: Componentes versus % Recuperado

Com base no gráfico acima, podemos afirmar que os resultados obtidos por cromatografia não foram reais. Os balanços globais não foram satisfatórios neste experimento.

Nesta primeira etapa dos experimentos, as amostras coletadas tiveram maior percentagem de erro podendo associar este problema a vários fatores tais como:

- 1- Pontos de recolha das amostras e dos dados na unidade
- 2- Análises do laboratório mal seguidas
- 3- Manuseamento das amostras

Não foi possível usar os dados acima para a simulação já que os balanços globais não foram satisfeitos e, seguiu-se então para uma segunda retirada de amostras obedecendo aos requisitos fundamentais e cuidados necessários para um melhor resultado.

Tabela 5.1.2: Resultados do 2o experimento realizado.

Componentes	Alimentação	Topo	Fundo
C <sub>1</sub>	0,00	0,0	0,0
C <sub>2</sub>	0,91	3,04	0,0
C <sub>3</sub>	45,68	72,08	37,89
i-C <sub>4</sub>	8,05	7,22	8,94
n-C <sub>4</sub>	19,89	11,98	23,01
i-C <sub>5</sub>	9,53	2,00	12,29
n-C <sub>5</sub>	10,23	3,63	10,29
C <sub>6</sub>	5,70	0,05	7,58
Temperatura (°C)	58,89	48,88	60,00
Pressão (kPa)	1062,00	951,50	1000,00
vazão (kgmol/h)	23,28	4,98	18,29

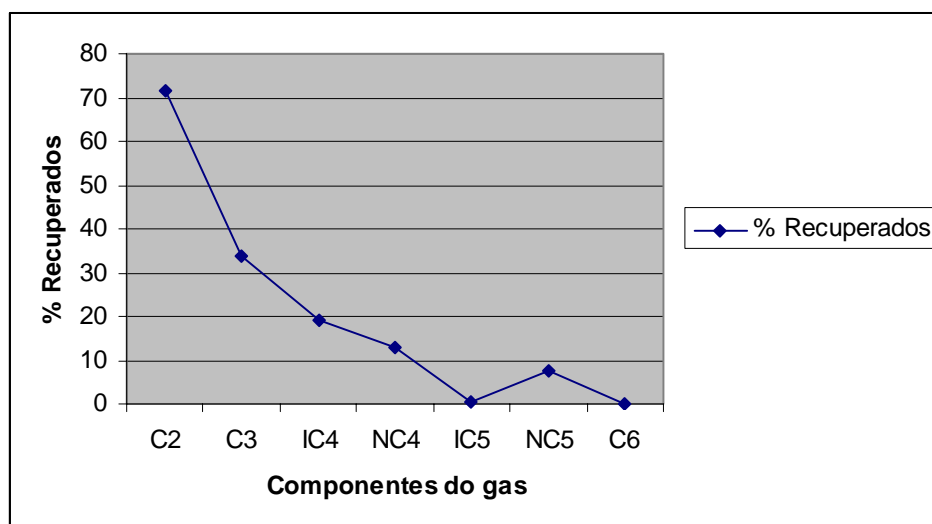


Figura 5.1.2: gráfico 2º Experimento: Componentes versus % de Recuperado

Comparando o primeiro e segundo experimento, o segundo apresenta um resultado melhor, satisfazendo o balanço de massa global.

Embora o balanço global fosse satisfeito, pode-se observar pelo gráfico (5.1.2) que a percentagem de recuperados não foi a melhor possível com base nos componentes mais importantes que são o propano e o butano.

Esta baixa percentagem de recuperados deve-se à baixa produção obtida que como visto num total de mais de 23 kgmole/h de alimentação obteve-se somente uma produção de 4,98 kgmole/h. Os fatores que influenciaram esta baixa produção está na base dos parâmetros de operação utilizados na planta no momento da recolha de dados.

Seguiu-se então para a terceira retirada de amostra e suas análises no laboratório com todos os cuidados e requisitos necessários. Abaixo temos a tabela dos resultados experimentais no terceiro experimento.

Tabela 5.1.3: Dados experimentais colhidos no 3º experimento

<b>Componentes</b>	<b>Alimentação</b>	<b>Topo</b>	<b>Fundo</b>
<b>C<sub>1</sub></b>	0,00	0,00	0,00
<b>C<sub>2</sub></b>	1,75	2,45	0,26
<b>C<sub>3</sub></b>	52,24	65,15	27,72
<b>i-C<sub>4</sub></b>	15,88	13,99	20,00
<b>n-C<sub>4</sub></b>	26,52	17,90	42,55
<b>i-C<sub>5</sub></b>	1,46	0,401	3,44
<b>n-C<sub>5</sub></b>	0,82	0,109	2,15
<b>C<sub>6</sub></b>	1,34	0,004	3,88
<b>Temperatura (°C)</b>	71,11	51,11	65,56
<b>pressão (kPa)</b>	1535,00	1067,00	1101,00
<b>vazão (kgmol/h)</b>	20,73	13,75	6,98

Com os dados da tabela 5.1.3, o balanço global era satisfeito e os resultados do cálculo percentual dos recuperados apresentavam uma margem de erro muito pequena em relação ao resultado usando o modelo HYSYS, dentro das exigências para a otimização (menos de 5% de erro).

## 5.2 – Execução do HYSYS

Foi usado modelo HYSYS para desenvolver a simulação abaixo apresentada conforme a figura (5.2.1). Este modelo, foi definido usando a equação Peng-Robinson como equação de estado, visto que ela apresenta uma taxa maior de aplicabilidade e representa melhor o equilíbrio líquido -vapor conforme os estudos comparando as outras equações de estado, que estão disponíveis no HYSYS.

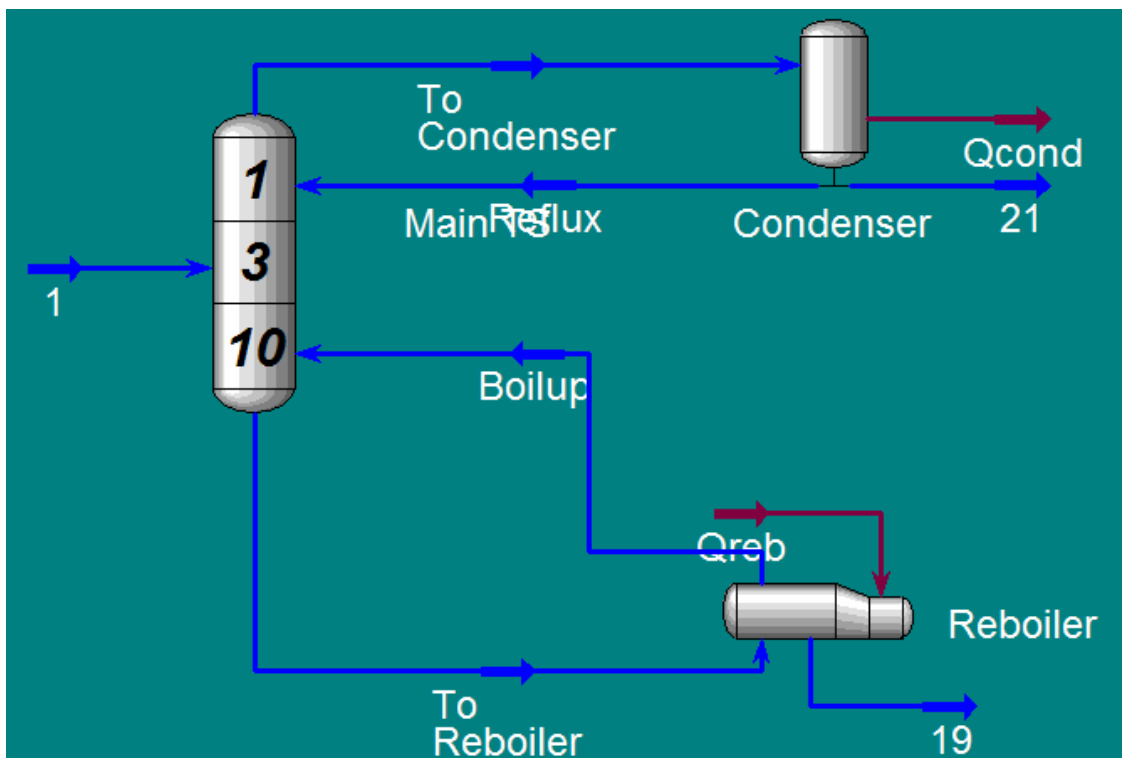


Figura 5.2.1: Modelo da simulação do HYSYS

Este modelo foi desenvolvido especialmente para modelar a unidade somente a partir da entrada do estabilizador, considerando somente as condições do gás de entrada e sua composição. Baseando-se na planta inicial teremos a coluna do estabilizador com uma única entrada e duas saídas (topo e fundo), o condensador e o refeedor.

No topo teremos o gás liquefeito de petróleo (LPG), composto fundamentalmente por propano e butano e na base teremos os condensados compostos majoritariamente por hidrocarbonetos pesados  $C_{5+}$ .

A composição do gás de entrada é composto majoritariamente por propano e butano conforme a tabela abaixo (5.2.1), mas com algumas quantidades de etano, pentano e hexano.

Conforme podemos ver na figura acima (5.2.1) a alimentação é feita no 3º estágio. A eficiência de Murphree foi considerada constante ao longo da coluna e igual para todos os componentes, onde usou-se eficiência igual a 1 ( $\eta = 1$ ). Não é apresentada nenhuma retirada lateral.

Permitindo um melhor resultado na simulação foram analisados os diferentes dados experimentais obtidos durante o trabalho, seguidamente levou-se em consideração os dados do terceiro experimento já que demonstrava ser mais preciso e satisfazia o balanço global.

Na tabela a seguir temos a composição do gás de entrada no Estabilizador.

Tabela5. 2.1: composição de entrada no Estabilizador

<b>Componentes</b>	<b>Fração molar</b>
CO <sub>2</sub>	0,000000
Metano	0,000000
Etano	0,017500
Propano	0,522300
i-butano	0,158800
n-butano	0,265200
i-pentano	0,014600
n-pentano	0,008200
n-hexano	0,013400

Os dados acima apresentados foram tirados na entrada do estabilizador, na unidade do LPG e analisados por cromatografia gasosa.

As condições de entrada do gás apresentadas na tabela 5.2.2 foram às mesmas condições de funcionamento da unidade que foram usadas para a simulação do processo no estabilizador. . Estes são alguns dos mais importantes parâmetros colhidos já que as condições de entrada do gás são requeridas para se iniciar a simulação no HYSYS.



Tabela 5.2.2: condições de entrada do gás

Parâmetros	Alimentação do estabilizador
Temperatura (°C)	71,111
pressão (kPa)	1535,4
Fluxo molar (kgmole/h)	20,727

### 5.3 – Comparação com os dados experimentais

Foi feita a comparação dos dados obtidos pelo programa computacional (HYSYS) e os dados obtidos experimentalmente por cromatografia gasosa (CG).

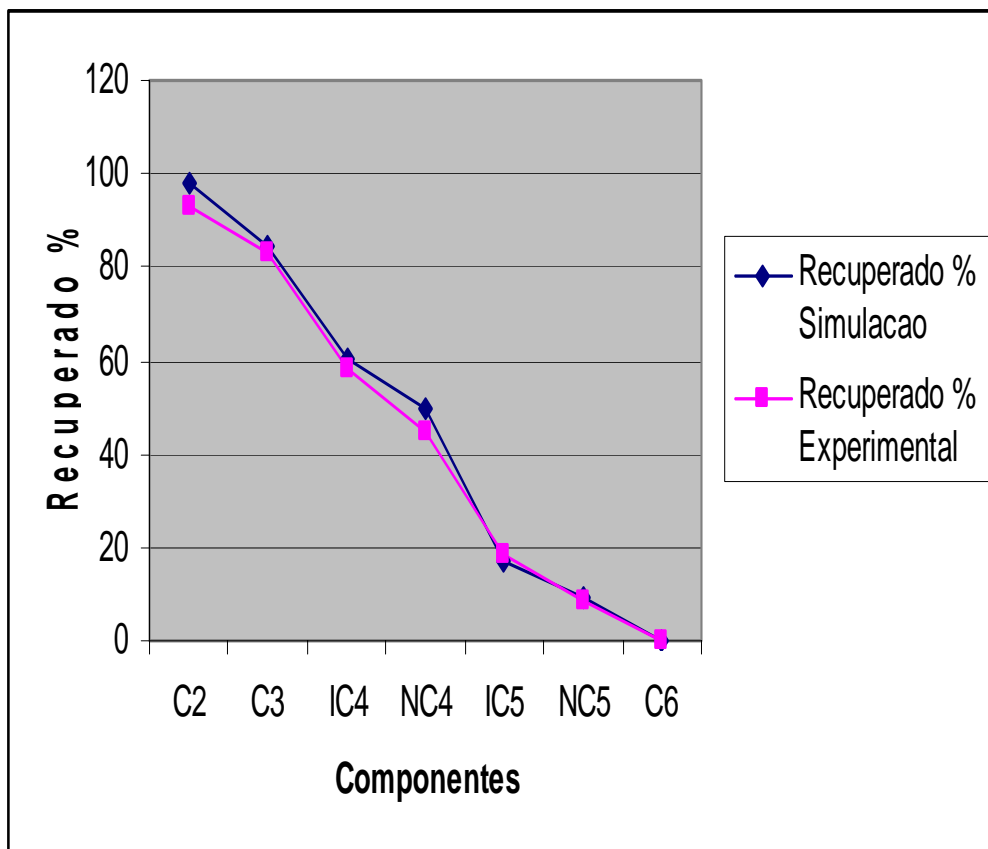


Figura 5.3.1: gráfico comparativo Experimental X Simulado

Como podemos observar no gráfico 5.3.1, os desvios entre os valores da simulação e os dados experimentais foram mínimos.

Podemos então afirmar, que a metodologia apresentada produz resultados bastante precisos quando aplicada ao sistema em estudo neste trabalho.

## **6- Otimização da Coluna Estabilizadora**

### **6.1- Introdução**

Quatro diferentes simulações foram feitas com o modelo do HYSYS.

Foi feita uma simulação com dados do projeto inicial e parâmetros de operação, para determinar o quanto preciso o modelo HYSYS poderia refletir no projeto original do processo. Esta simulação foi usada como base para verificar a precisão do modelo do HYSYS.

Uma segunda simulação foi realizada com as condições actuais da unidade usando alimentação actual para a taxa de fluxo, medidas dos fluxos de composição e parâmetros, no qual foram obtidas na unidade (dados experimentais).

Usando o modelo acima, uma simulação posterior foi desenvolvida para determinar se isto era possível para se encontrar as especificações requeridas no produto de LPG, manipulando os parâmetros de operação do estabilizador (temperatura do refeedor, pressão da coluna e taxa de refluxo) sem a necessidade de mudança no equipamento. Os resultados do produto de LPG e recuperados foram determinados para estas condições.

Outra simulação foi feita para determinar que extensão de reaproveitamento poderia ser aumentada dentro das especificações do produto de LPG, fazendo relativamente mudanças pequenas no processo .

Este capítulo sumariza cada uma das simulações acima, descrevendo os objectivos assim como os resultados obtidos. Abaixo é apresentado este resultado .

## 6.2- Condições do projecto inicial

### 6.2.1- Objectivos

O objectivo desta simulação é para dar uma base para determinar a precisão do modelo HYSYS. As informações do projecto iniciais da unidade foram obtidas do manual de operação da unidade.

### 6.2.2- Composição de alimentação e parâmetros de operação inseridos no modelo.

As tabelas (6.2.1 e 6.2.2) resumizam a taxa de fluxo da alimentação e composição usado no modelo do HYSYS. Esta informação foi obtida do projecto inicial (Design basis) nos manuais de operação.

Os parâmetros de operação assim como temperaturas e pressões para o estabilizador foram usadas como descritos nas secções de operação no manual de operação.

Tabela 6.2.1- Condições de alimentação do Projeto inicial.

Componentes	Fração molar do gás de alimentação
C <sub>1</sub>	0,000
C <sub>2</sub>	0,009
C <sub>3</sub>	0,457
i-C <sub>4</sub>	0,080
n-C <sub>4</sub>	0,1989
i-C <sub>5</sub>	0,095
n-C <sub>5</sub>	0,1023
C <sub>6+</sub>	0,057
Temperatura (°C)	59,00
Pressão (kPa)	1062,00
Fluxo (kgmole/h)	18,78

Parâmetros de operação da coluna tais como: temperatura do refeedor, temperatura do topo da coluna e pressão, taxa de refluxo e calor transferido do condensador foram usados tais como no normal de operação.

Tabela 6.2.2: Parâmetros de operação do projecto inicial

<b>Parâmetros da coluna</b>	<b>Coluna Estabilizadora</b>
Calor transferido do condensador kJ/h	5,182E05
Calor transferido do refeedor kJ/h	5,153E05
Refluxo da coluna kgmole/h	14,66
Temperatura do refeedor °C	138,3
Temperatura do topo da coluna °C	60,80
Pressão do topo da coluna kPa	1058,00

Abaixo podemos verificar o perfil da temperatura ao longo da coluna nas condições do projecto inicial, considerando o condensador como prato teórico número “1” e o prato número “12” representa o refeedor de acordo com a coluna real na figura (6.2.1).

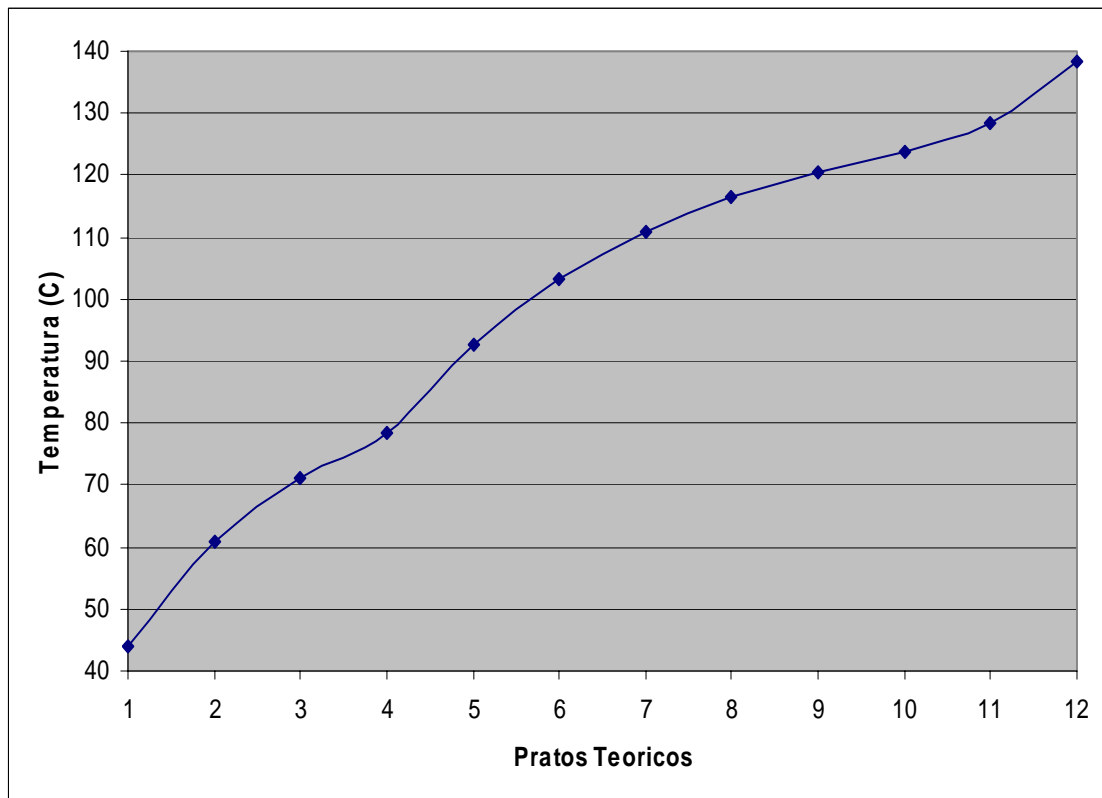


Figura 6.2.1: Perfil da Temperatura ao longo da coluna nas condições do projecto inicial

A seguir na figura (6.2.2) podemos verificar o perfil das correntes líquida e vapor ao longo da coluna baseando-se no projecto inicial, considerando o condensador como prato teórico número “1” e o prato número “12” representa o refeedor.

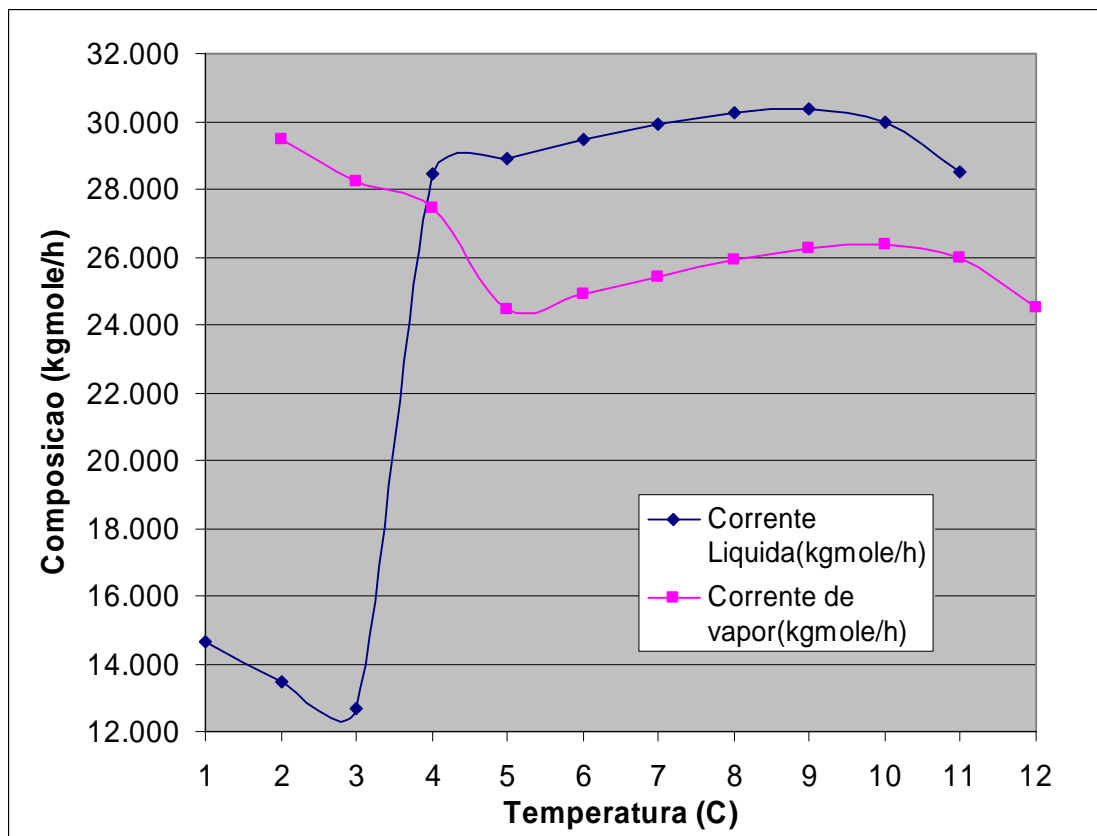


Figura 6.2.2: Perfil das correntes líquida e vapor ao longo da coluna nas condições do projecto inicial

Na figura abaixo (6.2.3), temos representado a percentagem de destilado e produto de fundo recuperados para cada componente na coluna, baseando-se no projecto inicial.

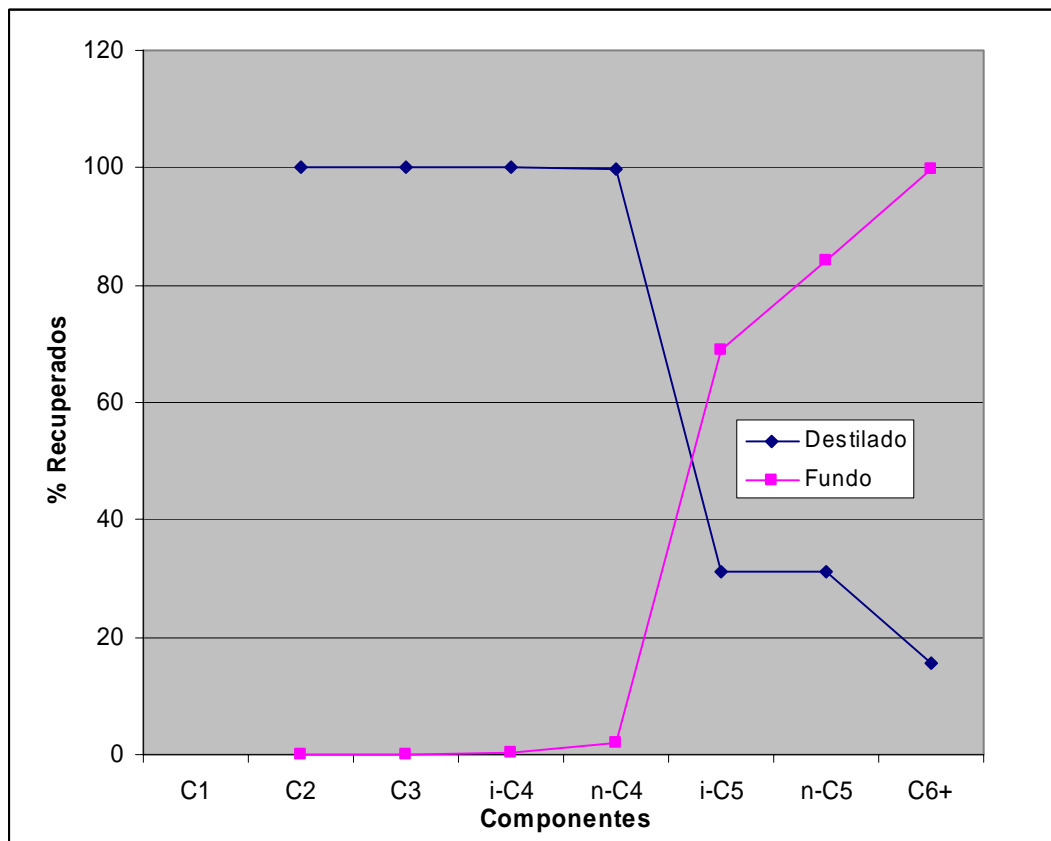


Figura 6.2.3: Representação da percentagem de Recuperados para o Destilado e Produto de fundo por componente nas condições do projecto inicial

### 6.2.3- Modelo do HYSYS comparados com o projecto inicial

Na ordem do modelo do HYSYS para reflectir com precisão nas informações de base do projecto inicial da unidade, foi concluído que o modelo pode reflectir com precisão com os dados do projecto inicial da unidade no manual de operação. Todas as temperaturas calculadas, pressões e dados da composição do fluxo correspondem favoravelmente para o projecto inicial. Conseqüentemente foi concluído que o modelo podia ser usado para simular as condições de operação actual.



Tabela 6.2.3- Modelo HYSYS versus projeto inicial.

<b>Parâmetros</b>	<b>Projeto Inicial</b>	<b>Modelo HYSYS</b>
Alimentação da coluna kgmole/h	18,70	18,77
LPG Kg mole/hr	14,68	14,77
Gasoline Kg mole/hr	4,02	4,003
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> no LPG	0,020	0,020
C <sub>5+</sub> /n-C <sub>4</sub> no LPG	0,2341	0,058

### 6.3 –Atuais condições de operação

#### 6.3.1- Objetivo

O objetivo de tentar simular com as actuais condições de operação era de determinar, se com o modelo do HYSYS pode-se identificar áreas onde a unidade trabalha com baixa eficiência especialmente na coluna.

Tabela 6.3.1 - Modelo do HYSYS X Atuais condições de operação

<b>Parâmetros</b>	<b>Atual</b>	<b>HYSYS</b>
Alimentação kgmole/h	20,73	20,72
LPG kgmole/h	13,75	14,27
Gasolinas kgmole/h	6,98	6,45
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> % no LPG	0,038	0,039
C <sub>5+</sub> /n-C <sub>4</sub> % no LPG	0,029	0,025

Tabela 6.3.2 — Actuais parâmetros de operação

<b>Parâmetros</b>	<b>Atual</b>
Calor transferido do condensador kJ/h	3,975E05
Calor transferido do refeedor kJ/h	6,379E04
Refluxo da coluna kgmole/h	9,016
Temperatura do refeedor °C	65,56
Temperatura do topo da coluna °C	45,93
Pressão do topo da coluna kPa	1067

### 6.3.3- Resultados e Discussões

A coluna de destilação foi simulada e, comparada com as actuais condições de operação nos experimentos realizados e depois, uma destas simulações que apresentavam dados mais precisos foi usada como base para este trabalho.

A coluna foi encontrada operando com alguns parâmetros diferentes do projecto inicial. A especificação do  $C_{5+}/C_4$  no gás liquefeito LPG foi encontrada muito sensível a temperatura do refeedor. Um parâmetro importante que foi levado em consideração visto que apresentam uma grande diferença com o projecto inicial foi a temperatura do refeedor.

Abaixo podemos verificar o perfil da temperatura ao longo da coluna nas condições actuais de operação, considerando o condensador como prato teórico número “1” e o prato número “12” representa o refeedor.

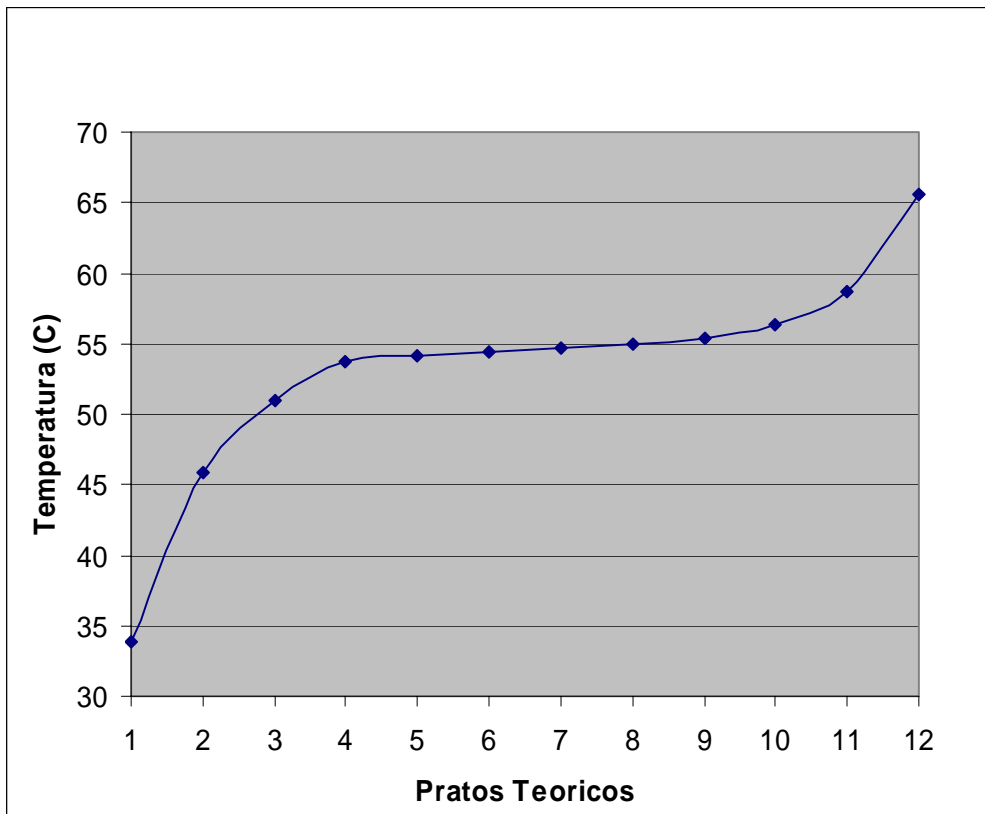


Figura 6.3.1: Perfil da Temperatura ao longo da coluna nas condições actuais de operação

A seguir na figura (6.3.2) podemos verificar o perfil das correntes líquida e vapor ao longo da coluna nas condições atuais de operação, considerando o condensador como prato teórico número “1” e o prato número “12” representa o refeedor.

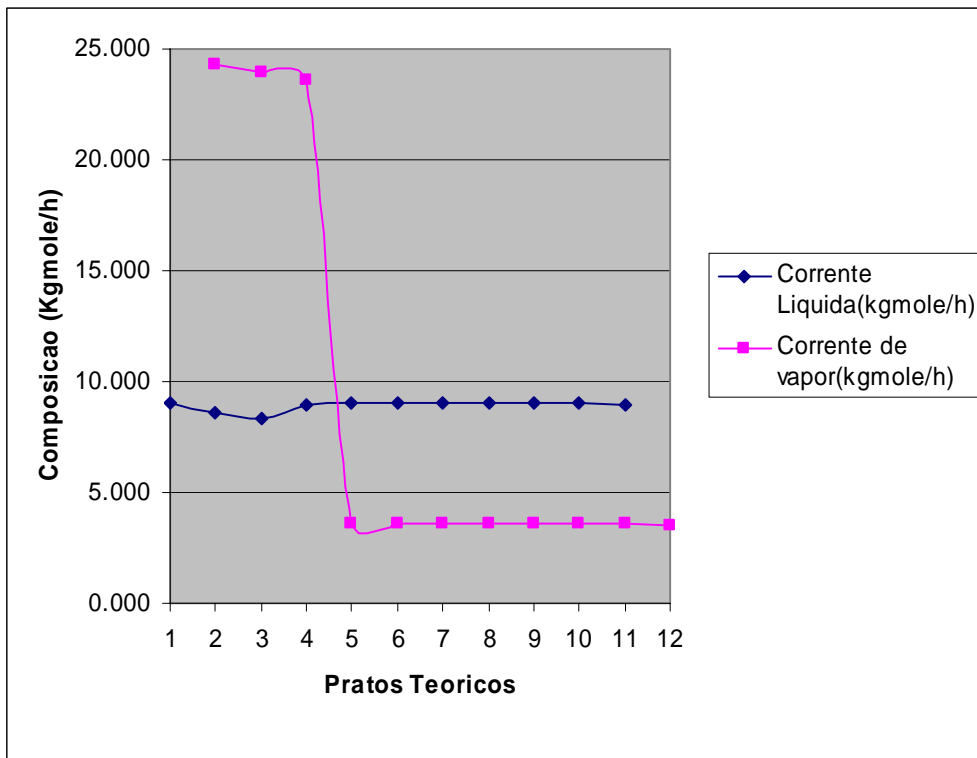


Figura 6.3.2: Perfil das correntes líquida e vapor ao longo da coluna nas condições actuais de operação

Na figura abaixo (6.3.3), temos representado a percentagem de destilado e produto de fundo recuperados na coluna por componente nas condições actuais de operação.

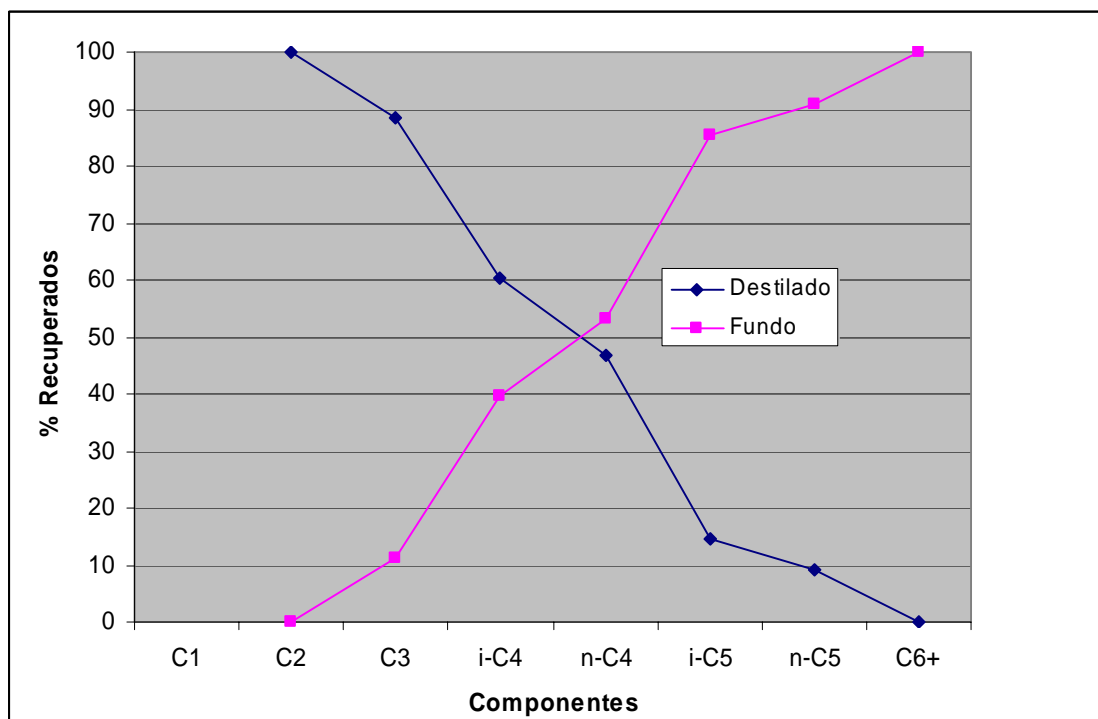


Figura 6.3.3: Representação da percentagem de Recuperados para o Destilado e Produto de fundo por componente

A taxa de  $C_2/C_3$  e de  $C_5+/C_4$  encontram se dentro das especificações requeridas para o produto LPG. A produção feita tem sido de  $C_2/C_3$  maior ou igual a 0,038% (vol/vol) e de  $C_5/C_4$  0,028% (vol/vol).

Concluindo, a coluna está operando a baixas temperaturas que no projecto inicial. Vários fatores podem estar contribuindo para esta baixa temperatura no refulvador que é muito importante para a obtenção da menor fracção possível de  $C_{5+}$  no produto do destilado.

## 6.4 — Otimização da coluna dentro das especificações requeridas

### 6.4.1- Objectivo

Para completar este projeto, a produção de LPG da coluna estabilizadora tem de estar dentro das especificações. As especificações requeridas para a produção de LPG são de máximo 2% na razão etano/ propano e 1% máximo na razão pentano/ butano.

Tabela 6.4.1 - LPG especificações

<b>Especificações</b>	<b>Fração molar (% Vol)</b>
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> no propano	≤ 2.00
C <sub>5+</sub> /C <sub>4</sub> no butano	≤ 1.00

Estas especificações têm de ser encontradas no produto da unidade de LPG em estudo. Um dos grandes objetivos no desenvolvimento do modelo HYSYS foi de determinar se a coluna estabilizadora desta unidade é capaz de produzir LPG dentro das especificações requeridas. O custo associado na baixa do LPG recuperado, dentro das especificações foi também um parâmetro levado em consideração.

#### 6.4.2- Resultados e Discussões

Foram feitos os trabalhos de otimização da coluna, tentando não interferir nas condições de entrada da coluna, já que parte destes parâmetros depende grandemente dos equipamentos que antecedem a coluna estabilizadora que não estão sendo estudados neste trabalho.

Tabela 6.4.2 — Parâmetros de operação obtidos dentro das especificações requeridas.

<b>Parâmetros da coluna</b>	<b>Coluna Estabilizadora</b>
calor transferido do condensador kJ/h	4,339E05
calor transferido do refeedor kJ/h	2,000E05
Refluxo da coluna kgmole/h	7,89
Temperatura do refeedor °C	90,73
Temperatura do topo da coluna °C	52,62
Pressão do topo da coluna kPa	1055

Quando a coluna é simulada com os parâmetros de operação acima é encontrada a seguinte fracção molar dos componentes no produto de topo da coluna, LPG dentro das especificações requeridas, recuperando a maior percentagem de propano e butano na mistura conforme vemos nas tabelas abaixo (6.4.3 e 6.4.4).

Tabela 6.4.3 – Composição obtida da otimização

<b>Componentes</b>	<b>Fração molar (%)</b>
C <sub>1</sub>	0.0
C <sub>2</sub>	0,02
C <sub>3</sub>	0,6022
i-C <sub>4</sub>	0,1615
n-C <sub>4</sub>	0,2111
i-C <sub>5</sub>	0,0036
n-C <sub>5</sub>	0,0014
C <sub>6+</sub>	0,0

Tabela 6.4.4— Comparação entre os recuperados antes e depois da otimização

<b>Componentes</b>	<b>Recuperados antes da Otimização no produto (%)</b>	<b>Recuperados depois da Otimização no produto (%)</b>
C <sub>1</sub>	0	0,0
C <sub>2</sub>	92,86059	100,00
<b>C<sub>3</sub></b>	<b>82,72741</b>	<b>99,91</b>
<b>i-C<sub>4</sub></b>	<b>58,43467</b>	<b>88,16</b>
<b>n-C<sub>4</sub></b>	<b>44,78212</b>	<b>68,98</b>
i-C <sub>5</sub>	18,21776	21,67
n-C <sub>5</sub>	8,816903	14,28
C <sub>6+</sub>	0,198492	0,15

Abaixo na figura (6.5.1) podemos verificar o perfil da temperatura ao longo da coluna no caso otimizado, considerando o condensador como prato teórico número “1” e o prato número “12” representa o refeedor.



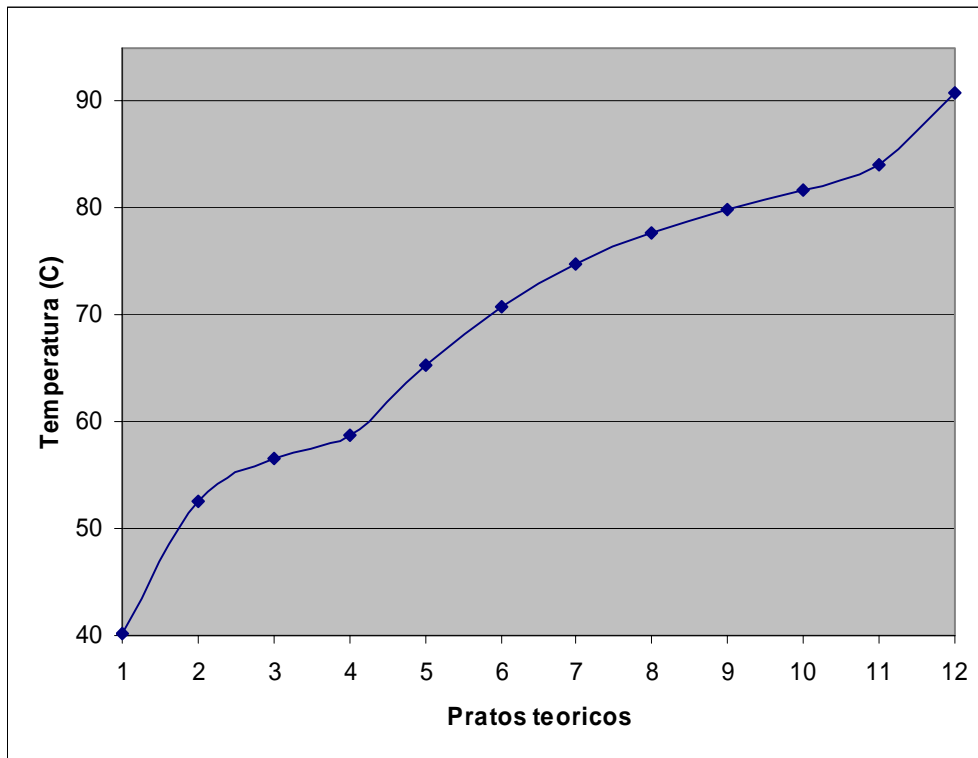


Figura 6.5.1: Perfil da Temperatura ao longo da coluna no caso otimizado

A seguir, na figura (6.5.2) podemos verificar o perfil das correntes líquida e vapor ao longo da coluna no caso otimizado, considerando o condensador como prato teórico número “1” e o prato número “12” representa o refeedor.

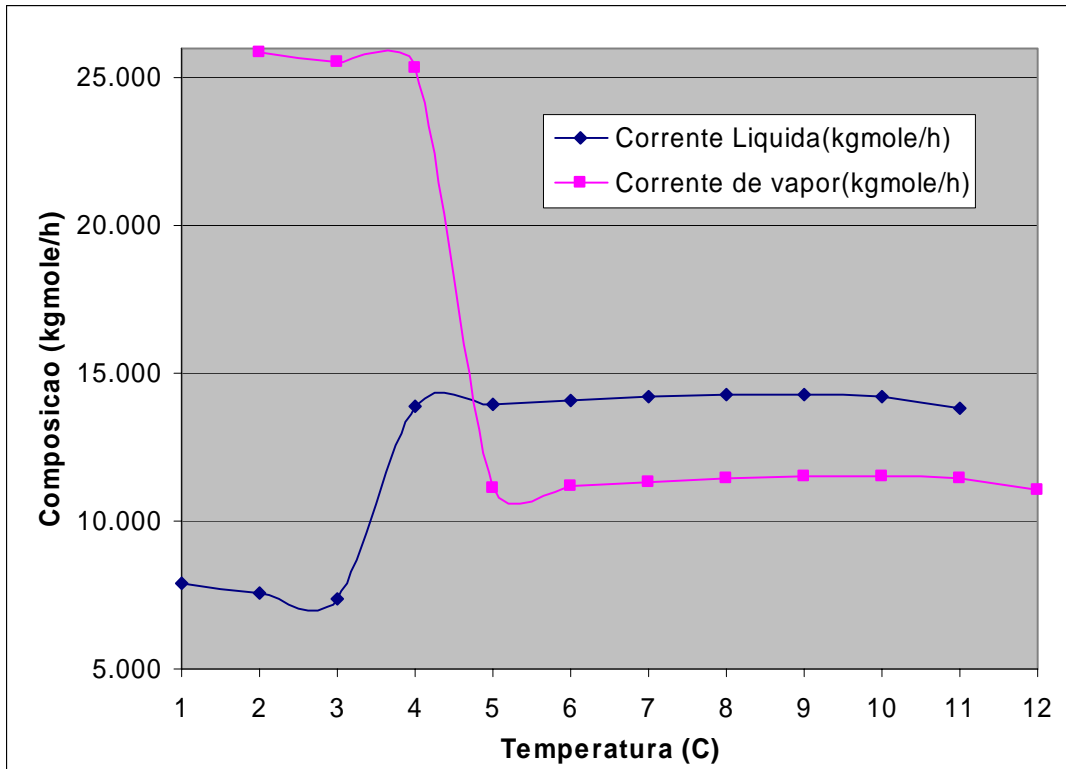


Figura 6.5.2: Perfil das correntes líquida e vapor ao longo da coluna

Na figura abaixo (6.5.3), temos representado a percentagem de recuperados do destilado e produto de fundo por componente na coluna após a otimização.

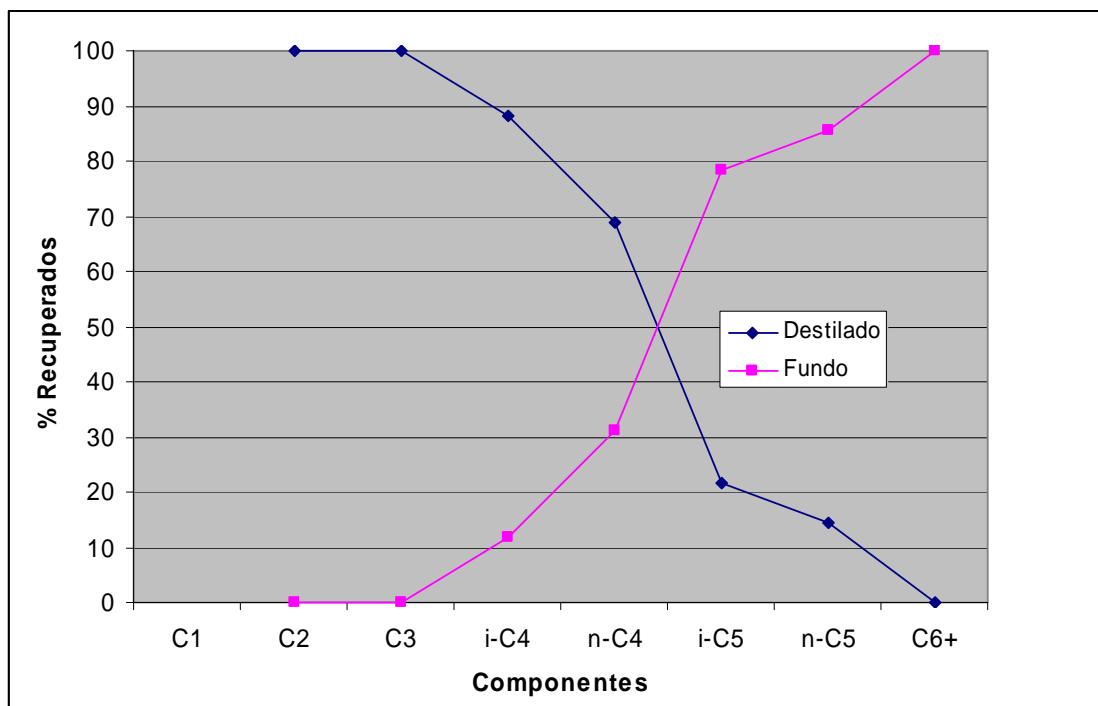


Figura 6.5.3: Representação da percentagem de Recuperados para o Destilado e Produto de fundo no caso otimizado por componente

## 6.5- Conclusão

O modelo HYSYS acima desenvolvido foi mostrado para reflectir com precisão na informação básica do desenho obtida dos manuais de operação desta unidade de LPG do Malongo.

Uma vez, que o modelo foi determinado para estar reflectida com precisão no processo desenhado, o modelo foi adaptado para as actuais condições de operação e os resultados comparados com os actuais dados de operação obtidos directamente na unidade. Esta simulação foi usada para determinar o calor transferido e a eficiência dos vários itens do equipamento acima das condições actuais de operação.

O maior objetivo da simulação nas condições actuais de operação foi para se determinar onde o modelo HYSYS poderia identificar áreas onde a coluna estava operando sem

eficiência. Entretanto, outro grande objectivo da simulação foi de determinar se a unidade era capaz de operar e, se obter um produto dentro das especificações requeridas.

O modelo mostrou que era possível o processo obter um produto dentro das especificações requeridas, fazendo alguns ajustamentos nos parâmetros de operação do processo.

Concluindo, as especificações do C2/C3 e C5+/C4 no produto de LPG na coluna de destilação em estudo, podem ser encontradas sem a necessidade de mudanças nas instalações.

Com base nas simulações apresentadas acima, foi possível determinar dentro dos principais parâmetros envolvidos na coluna, os reais valores para uma óptima recuperação do LPG, obtendo-se assim a máxima quantidade de reaproveitamento possível do LPG na coluna dentro das especificações requeridas.

Na figura a seguir (6.5.4), é representado os resultados dos três principais casos simulados. A percentagem de recuperados para os principais componentes mostrou-se eficiente para o caso do projecto inicial, seguidamente no caso optimizado e por fim, menor eficiência no caso actual de operação.

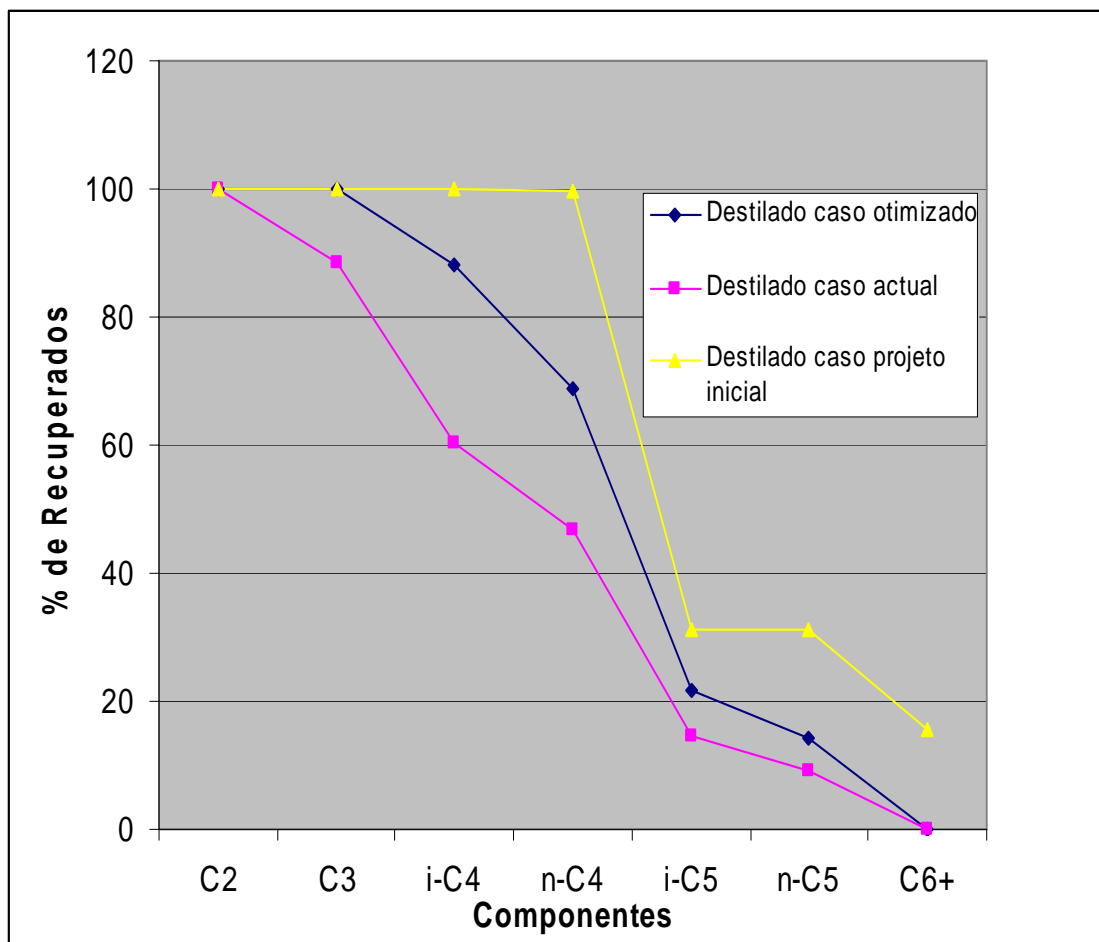


Figura 6.5.4: Percentagem de Recuperados por componente nos três casos simulados.

## **7- CONCLUSÕES**

### **7.1- Recomendações para o Bom Funcionamento da Coluna**

Para o bom funcionamento da coluna recomenda-se que se opere a coluna acima das condições actuais obedecendo aos parâmetros obtidos na tabela (6.4.2).

Uma das razões para a baixa produção do LPG nas condições actuais, é o resultado do baixo valor de calor transferido no refeedor. Com este baixo valor, temos uma baixa eficiência na coluna, causando insuficiente aquecimento para a efectiva separação na coluna.

É proposto neste trabalho uma inspecção de manutenção no refeedor para se determinar se a unidade de fornecimento de calor existente é capaz de providenciar o desejado desempenho, acima das actuais condições de operação e, para se determinar se existe algum problema de integridade mecânica com a unidade existente.

Caso seja determinado, que o refeedor existente não é capaz de fornecer o aquecimento requerido, a opção de substituição da unidade actual com as taxas de fluxos actuais, são necessárias serem investigadas e/ou estudadas.

Outra proposta é de se fazer algumas mudanças relativas no “set up” de alguns parâmetros tais como pressões e taxa de refluxo, com base na tabela (6.4.2). Estes valores podem ser manipulados usando as válvulas de controle.

### 7.3- Análise Econômica

Após os estudos feitos na coluna Estabilizadora com vista a se otimizar a produção, recuperando-se a maior quantidade de butano na coluna, estimou-se uma quantidade maior de recuperados, aumentando a produção de LPG na unidade de LPG do Malongo e aumentando assim, a percentagem de lucros para a empresa Chevron.

Com a baixa produção, existia uma quantidade de LPG insuficiente para suprir as necessidades da província, e verificavam-se custos de operação elevados e baixos lucros com base nos objetivos lucrativos de uma empresa multinacional de exploração e produção de petróleo.

Sendo que o cálculo do LPG produzido é baseado na relação seguinte com o petróleo: 1 BPD de LPG = 1,22 BPD de petróleo. Considerando que a produção passou de 13,75 Kgmole/h para 17,96 Kgmole/h, que corresponde à produção diária de aproximadamente 192 para 248 BPD (BPD= barris por dia) de LPG.

$$\begin{aligned} 1 \text{ BPD de LPG} &= 1,22 \text{ BPD de petróleo} \\ 192 \text{ BPD de LPG} &= 234.24 \text{ BPD de petróleo} \\ 248 \text{ BPD de LPG} &= 302.56 \text{ BPD de petróleo} \end{aligned}$$

Considerando também que, o preço do petróleo neste momento está a ser vendido por mais ou menos 50 USD.

$$234.24 * 50 = 11,712,00 \text{ USD}$$

$$302.56 * 50 = 15,128,00 \text{ USD}$$

Resultando numa diferença de 3,416,00 USD por dia de lucro. Sendo que em um ano a empresa estaria lucrando mais de um milhão de dólares (USD 1,246,840,00) no aumento da produção de LPG. É de salientar que estes valores de lucro calculados não foram incluídos os gastos que a empresa terá com a inspeção de manutenção e outros custos para colocar a unidade funcionando acima dos parâmetros atuais de operação, conforme as recomendações deste trabalho.

## 7.2- Conclusões do Trabalho

Neste trabalho foram feitos estudos na coluna Estabilizadora com vista a se otimizar a produção, recuperando-se a maior quantidade de butano na coluna.

A metodologia usada neste trabalho mostrou-se eficiente e capaz de apresentar um estudo pormenorizado da coluna Estabilizadora nos objectivos da otimização.

É de salientar os bons resultados do trabalho, tendo sido alcançados os objetivos preconizados, numa percentagem satisfatória dentro da maximização da produção com um produto final dentro das especificações exigidas. No final do trabalho foi obtida uma maior recuperação de butano (n-C<sub>4</sub> e i-C<sub>4</sub>) no destilado (produto do topo) de aproximadamente 55 mole percentual a mais do que o normal operado na coluna antes da otimização, obedecendo às especificações do produto.

Provavelmente a maior limitação do estudo esteve na base de se fazer um estudo somente da coluna estabilizadora e não se analisar a eficiência dos outros equipamentos na unidade.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se que a simulação seja feita usando toda a unidade de LPG, e não somente a coluna Estabilizadora conforme feito neste trabalho, com vista a não limitar o estudo na maximização da produção.

Tendo em conta, a quantidade de gás produzida nesta unidade de LPG em estudo que tem como objetivo o fornecimento de gás para a província de Cabinda com mais de 400.000.00 habitantes, sugere-se após novos estudos, a construção de uma nova unidade de produção de LPG com uma maior capacidade, suficiente para fazer face à necessidade da província.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arnold, Ken. **Surface Production Operations: Design of Gas-Handling Systems and Facilities**, vol. 2, second edition, pag. 130-149, 1999.

Avaullee, Laurent, Neau, E., Jaubert, J. N., **Thermodynamic modeling for petroleum fluids II. Prediction of PVT proprieties of oils and gases by fitting one or two parameters to the saturation pressures of reservoir fluids**, Elsevier Science B.V., 1997.

Boston, J. F., **A New Class of Quasi-Newton Solution Methods for Multicomponent, Multistage Separation Processes**, Ph. D. Thesis, Tulane University, 1970.

Boston, J. F., and Sullivan, S. L. Jr., **A New Class of Solution Methods for Multicomponent, Multistage Separation Processes**, Can. J. Chem. Eng., Feb. 1974, p. 52.

Coulson, J M., **An Introduction to Chemical Engineering, Design**, Volume 6.

Campbell, John M. **Gas Conditioning and Processing: The Basic Principles**, Vol. 2, 267-274.

Campbell, John M. **Gas Conditioning and Processing: The Basic Principles**, Vol. 1, 97-100.

Chianese, Ângelo, **Better Distillation Feed Point**, Hydrocarbon Processing, 1982.

Dweck, T. J. Mix, J.S., **Energy Conservation In Distillation**, American Institute of Chemical Engineers, 1978.

Engineering Data Book: **Thermodynamic Properties and Fractionation & Absorption**, Vol. 2, Eleventh Edition, 1998.

Fruehauf, Paul S., **Improve Distillation-Column Control Design**, Chemical Engineering Progress, March 1994.

Fredenslund, A., Gmehling, S. & Rasmussen, P., **Vapor-liquid Equilibria using UNIFAC a group-contribution method**. Elsevier, Amsterdam, 1977.

Soós, M. Design and Simulation of a Distillation Column for Separation of Dichloropropane from a Multicomponent Mixture, Elsevier Science B. V., 2002.

Hayden, J.G. & O'Connell, J.P., **A generalized method for predicting second virial coefficients**, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 14, 209, 1975.

Hiprotech, Hysys: **Integrated System of Engineering Software** – Process Engineering Solutions, 1995.

**Manual de operação da unidade de LPG**— cabgoc, Malongo, Janeiro de 1998.

Mc Nair, H.M. **Basic Gas Chromatography**, 1968, 9-19.

Operator Manual – **LPG Unit: Stabilizer** - V-104, 2000.

Péneloux, A., Rauzy, E., Frèze, R., **Fluid Phase Equilibria 8**, 1982.

Perry, R.C., **Chemical Engineers Handbook**. 7<sup>th</sup> ed., Mc Graw-Hill, New York.

Pinto, L. T. **Aplicação de Colunas de Múltiplo Efeito Na Destilação do Sistema Etanol-Água. Economia de Energia.** Santa Catarina, 1987, Dissertação de Mestrado em Engenharia química, Programa de Engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina.

Prausnitz, J.M, Anderson, T.F., Grens, E.A., Eckert, C.A., Hsieh, R. & O'Connell, J.P., **Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid – Liquid Equilibria.** Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1980.

Rauzy, E., **Les méthodes simples de calcul des équilibres liquid-vapeur sous pression. Thèse d'état en Thermodynamique.** Ph.D. Dissertation, Université d'Aix-Marseille II, France, 1982.

Russell, Richard A., **A flexible and reliable method solves single-tower and crude-distillation-column problems,** Chemical Engineering, October 17 1983, p. 53-59.

Santos, Silvana Penkal, **Modelagem e Simulação de Processos de Extração Supercrítica,** Pacote de Modelos Termodinâmicos, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

Smith, J. M. **Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química,** quinta edição, 2000.

Stewart, Maurice. **Gas Handling, Conditioning and Processing: Design, Operation, Maintenance and Trouble-Shooting,** 2000.

Tester, J. W, Modell, M., **Thermodynamics and its Applications,** Prentice Hall, NJ, USA, 1997.

[www.redeenergia.com.br](http://www.redeenergia.com.br), **Petróleo e seus Derivados**, Redenergia Pontocom Ltda, 2001.

[www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br), **Petróleo, carvão e madeira: fontes naturais de compostos orgânicos**, Petrobrás, 1998.