

CÁLCULO DE DISPONIBILIDADE EM SIMULADOR DE PROCESSOS

A. M. AVELAR¹, F. W. TAVARES²

¹ Marinha do Brasil, Diretoria de Abastecimento da Marinha, Departamento Técnico

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: aolbr_mail@yahoo.com.br

RESUMO - O cálculo da exergia em correntes materiais e de energia foi implementado no simulador de processos Aspen HYSYS®. Para cada tipo de operação ou processo unitário foram programados os cálculos de irreversibilidade e de eficiência. As rotinas de programação foram validadas a partir de comparações com resultados encontrados na literatura. Nos exemplos analisados, critérios termoeconômicos e ambientais foram considerados, e os resultados demonstraram que a eficiência racional, diretamente relacionada ao índice de sustentabilidade do processo, consegue lidar com a ordem de grandeza da escala completa de disponibilidade. Além disso, atribuição de custos exergéticos na formulação do custo real dos produtos pode ser utilizada para mensurar, de maneira extensiva, o impacto ambiental e avaliar a viabilidade econômica de tecnologias sustentáveis.

1. INTRODUÇÃO

Entende-se por exergia de uma dada corrente material, o trabalho máximo que se pode obter levando-se uma dada corrente ao estado de equilíbrio com o ambiente, por um processo reversível. A disponibilidade de energia, ou simplesmente exergia, é destruída devido as irreversibilidades dos processos. A análise de disponibilidade, ou exergética, permite a avaliação de processos, sob o ponto de vista da segunda lei da termodinâmica, baseada em uma escala cujo estado de referência é o meio ambiente (Kotas., 1985).

A maioria dos simuladores de processos existentes no mercado: Aspen HYSYS®, Aspen Plus®, ProII®, EMSO/VRATHERM, não realizam o cálculo de disponibilidade em seus pacotes termodinâmicos. Diversos trabalhos iniciaram as implementações do cálculo da exergia em simuladores de processo (Montelongo-Luna, 2007; Abdollahi-Demneh *et al.*, 2011; Ghannadzadeh *et al.*, 2012). O trabalho de Ghannadzadeh *et al.* (2012) faz uma revisão da literatura, comparando as implementações em simuladores de processos. O presente trabalho objetiva estender a implementação de Abdollahi-Demneh *et al.* (2011), aplicando também o cálculo da exergia de correntes de energia, cálculo da eficiência racional de operações unitárias de acordo com Ghannadzadeh *et al.* (2012), avaliação termoeconômica e ambiental de acordo com Valero *et al.* (1993) e Rosen *et al.* (2008).

2. IMPLEMENTAÇÃO

O procedimento proposto por Abdollahi-Demneh *et al.*, (2011) consiste em um método direto, sem repetições de programação, para o cálculo da exergia de uma corrente de processo, implementada através de código em Visual Basic no programa simulador de processos Aspen HYSYS®.

A escala de disponibilidade utiliza como referência um estado denominado de “morto”, haja vista que, a partir dele, não é possível produzir trabalho. O estado morto de referência aqui adotado, foi sugerido por Szargut *et al.* (1988), conforme descrito na Tabela 1, pois, também fora utilizado em diversos trabalhos recentes (Montelongo-Luna, 2007; Abdollahi-Demneh *et al.*, 2011; Ghannadzadeh *et al.*, 2012).

Tabela 1 - Estado morto de referência proposto por Szargut *et al.* (1988).

| | |
|--------------------------|----------------------|
| Temperatura (T_{00}) | 298,15 K |
| Pressão (P_{00}) | 99312 Pa |
| Componente | Pressão parcial (Pa) |
| N ₂ | 75780 |
| O ₂ | 20390 |
| CO ₂ | 33,5 |
| H ₂ O | 2200 |
| D ₂ O | 0,342 |
| Ar | 906 |
| Xe | 0,0087 |
| Ne | 1,77 |
| Kr | 0,097 |
| He | 0,485 |

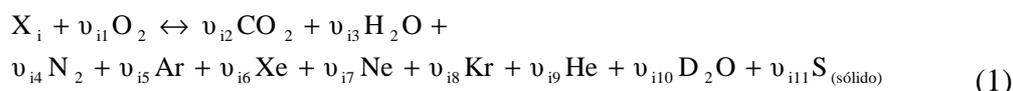
A exergia física de uma corrente material corresponde ao trabalho obtido levando-se a corrente do seu estado inicial de temperatura e pressão até as condições de temperatura e pressão do ambiente, por meio de um processo reversível. Corresponde a Etapa 1 da Figura 1.

A exergia química de uma corrente material corresponde ao trabalho obtido pela transformação química da composição de uma unidade de massa da corrente, nas condições de temperatura e pressão do ambiente, até o equilíbrio completo com o meio ambiente, em termos de composição inclusive. O procedimento proposto por Abdollahi-Demneh *et al.* (2011) utiliza o método proposto por Szargut *et al.* (1988) para o cálculo da exergia química, sendo dividido em quatro etapas, aqui nomeadas de Etapas 2, 3, 4 e 5.

Na Etapa 2, todas as substâncias contidas na mistura nas condições ambiente de temperatura e pressão (T_0 e P_0) são conduzidas ao seu estado de gás ideal e substância pura,

na mesma condição de temperatura (T_0) e na condição de pressão de referência do simulador ($P_{0n}=101325$ Pa). Os autores Abdollahi-Demneh *et al.* (2011) utilizam a expressão do calor específico dos componentes ideais puros, implementada no próprio programa para cálculo da entalpia e entropia dos componentes.

Na Etapa 3, todas as substâncias puras; exceto aquelas que não possuem espécie química de referência, como por exemplo, hidrocarbonetos halogenados; são convertidas por reações reversíveis, conforme a Equação 1, na temperatura ambiente (T_0) e na pressão de referência do simulador ($P_{0n}=101325$ Pa), dando origem as espécies de referência do estado morto.



Na Etapa 4, as pressões parciais das substâncias de referência são alteradas da condição de substância pura na pressão de referência do simulador ($P_{0n} = 101325$ Pa), para as pressões parciais do estado morto de referência da Tabela 1, de maneira reversível e isotérmica, uma vez que a temperatura do estado morto de referência ($T_{00} = 298,15$ K) definido por Szargut, *et al.* (1988) é a mesma temperatura ambiente ($T_0 = 298,15$ K). É válido ressaltar que a pressão total do estado morto de referência é $P_{00} = 99312$ Pa, sendo necessário uma etapa posterior para corrigir a exergia ao estado morto real. Para o caso específico do enxofre sólido rômico, recomenda-se o cálculo deste componente com base no íon sulfato dissolvido na água do mar, sendo $\Delta B_s = 609,6$ J/kgmol. (Abdollahi-Demneh *et al.* 2011)

Na Etapa 5, as pressões parciais das espécies de referência são alteradas dos valores do estado morto de referência, contidos na Tabela 1, que somados resultam na $P_{00} = 99312$ Pa, para a pressão do ambiente $P_0 = 101325$ Pa, de maneira reversível e isotérmica. Assume-se que a concentração das espécies é a mesma em ambos os estados. Agrupando-se todas as etapas, conforme ilustrado na Figura 1, obtêm-se a Equação 3 para o cálculo da exergia de uma corrente de processo.

No caso de correntes de energia, o cálculo é realizado de forma diferente para correntes de calor e trabalho. Para uma corrente de trabalho, o valor da exergia é igual à potência da corrente. Por outro lado, para uma corrente de calor, a exergia é calculada aplicando uma máquina de Carnot, cuja eficiência é dada pela Equação 2:

$$\eta = 1 - \frac{T_0}{T} = 1 - \frac{T_0 \cdot \Delta S_{UTILIDADE}}{\Delta H_{UTILIDADE}} \quad (2)$$

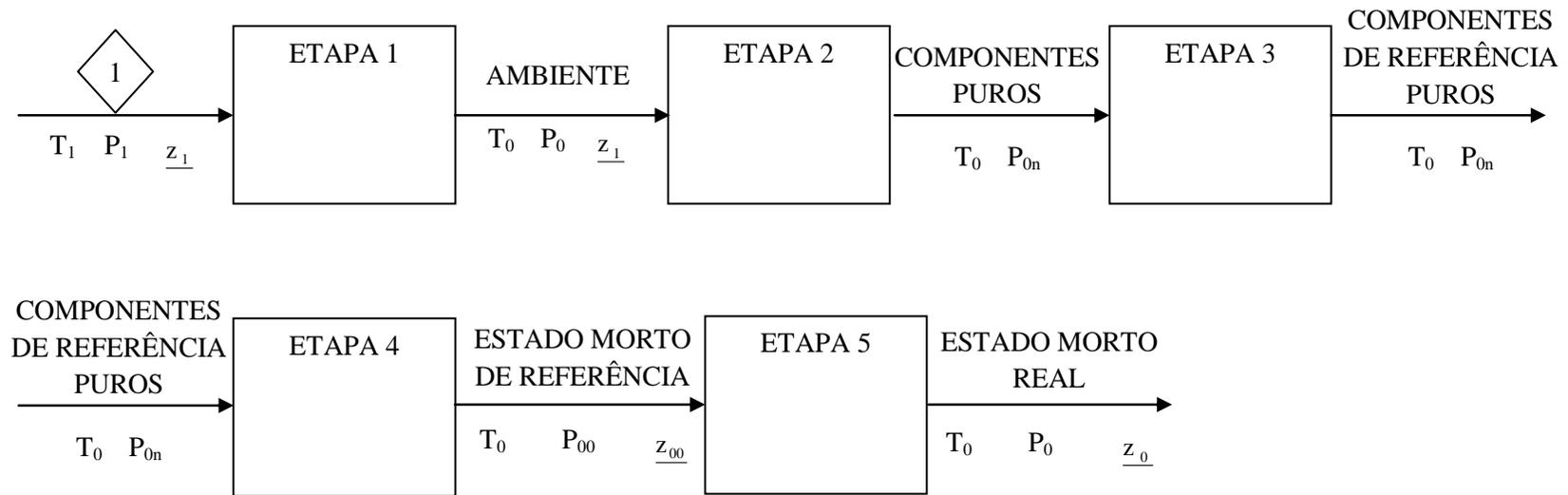


Figura 1 - Conjunto de transformações com todas etapas do procedimento para o cálculo da exergia de corrente de processo.
 Adaptado de Abdollahi-Demneh *et al.* (2011).

$$\begin{aligned}
 B = & \left(H(T_1, P_1, \underline{z}_1) - H(T_0, P_0, \underline{z}_1) \right) - T_0 \cdot \left(S(T_1, P_1, \underline{z}_1) - S(T_0, P_0, \underline{z}_1) \right) + \\
 & \left(H(T_0, P_0, \underline{z}_1) - H^{id}(T_0, \underline{z}_1) \right) - T_0 \cdot \left(S(T_0, P_0, \underline{z}_1) - S^{id}(T_0, P_{0n}, \underline{z}_1) + \frac{R}{MM(\underline{z}_1)} \cdot \sum_{i=1}^n z_i \cdot \ln(z_i) \right) + \quad (3) \\
 & \frac{1}{MM(\underline{z}_1)} \cdot \sum_{i=1}^n z_i \sum_{j=1}^{10} v_{ij} \cdot \left(R \cdot T_0 \cdot \ln \left(\frac{\sum_{j=1}^{10} P_{ref,j}}{P_0} \cdot \frac{P_{0n}}{P_{ref,j}} \right) + G_{fj} + v_{i11} \cdot \Delta B_s \right)
 \end{aligned}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os exemplos numéricos apresentados por Abdollahi-Demneh *et al.* (2011) foram simulados, utilizando o mesmo modelo termodinâmico adotado pelo autor (SRK – Soave-Redlich-Kwong), e os resultados foram validados por comparação. Os resultados obtidos referentes à Corrente de gás natural (Temperatura 303,15 K, Pressão 6200 kPa e Vazão molar 500 kgmol/h) encontram-se na Tabela 3, cuja composição encontra-se descrita na Tabela 2. Outra validação foi conduzida para a exergia química de diversas substâncias, nas condições de 298,15 K e 1 bar. Estes dados encontram-se apresentados em diversos trabalhos científicos. (Lora *et al.*, 2004), (Gharagheizi *et al.*, 2007) e (Zanchini *et al.*, 2009). Os resultados obtidos para algumas substâncias encontram-se na Tabela 4.

Os resultados obtidos para exergia química e física de correntes de gás natural estão de acordo com os publicados por Abdollahi-Demneh *et al.* (2011). Verifica-se também que os dados obtidos para exergia química padrão a 298 K e 1 bar, estão de acordo com os obtidos nos demais trabalhos da literatura. Ambas as verificações configuram uma validação para as rotinas programadas no Aspen HYSYS®. Uma vez validada a implementação, foram escolhidos dois exemplos de processos para utilizar a implementação sendo: (1) coluna despropanizadora e (2) planta térmica simplificada.

Tabela 2 – Composição da corrente de gás natural. Adaptado de Abdollahi-Demneh *et al.* (2011)

| Componente | Fração molar |
|----------------------------------|--------------|
| N ₂ | 0,001 |
| H ₂ S | 0,01544 |
| CO ₂ | 0,02835 |
| CH ₄ | 0,8982 |
| C ₂ H ₆ | 0,03098 |
| C ₃ H ₈ | 0,01479 |
| i-C ₄ H ₁₀ | 0,0059 |
| n-C ₄ H ₁₀ | 0,003 |
| i-C ₅ H ₁₀ | 0,001 |
| n-C ₅ H ₁₀ | 0,0005 |
| H ₂ O | 0,00086 |

Tabela 3 – Comparação entre os resultados obtidos para a Corrente de gás natural.

| Origem | Exergia Física (kW) | Exergia Química (kW) | Exergia (kW) |
|---------------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------|
| Abdollahi-Demneh <i>et al.</i> (2011) | 1376,5 | 118437,1 | 119813,6 |
| Presente trabalho | 1372,5 | 118558,7 | 119931,2 |

Tabela 4 – Exergia Química Molar de alguns componentes a 298 K e 1 bar. (Modelo termodinâmico utilizado no Aspen HYSYS®: SRK – Soave-Redlich-Kwong)

| Componente | Exergia Química (kJ/kmol) | | | | |
|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------|
| | Kotas (1985) | Gharagheizi <i>et al.</i> (2007) | Zanchini <i>et al.</i> (2009) | Lora <i>et al.</i> (2004) | Presente trabalho |
| H ₂ | 238490 | - | 235358 | 235428 | 235317 |
| CH ₄ | 836510 | 837479 | 830494 | 830891 | 830619 |
| C ₂ H ₆ | 1504360 | 1493749 | 1494690 | 1495052 | 1493320 |
| C ₃ H ₈ | 2163190 | 2159909 | 2147850 | 2150830 | 2148343 |

No exemplo da coluna despropanizadora, verificou-se o efeito da razão de refluxo na atribuição dos custos exergéticos das correntes de topo e fundo. O aumento da razão de refluxo proporciona que a separação seja efetuada como um menor número de estágios. Entretanto, há um aumento no dispêndio exergético principalmente na corrente de vapor do refeedor e na irreversibilidade da operação, cuja consequência é o aumento do custo exergéticos dos produtos. Concatenando os resultados da análise termoeconômica com o cálculo do índice de sustentabilidade, proposto por Rosen *et al.* (2008), é possível observar, conforme a Figura 2, que quanto maior o custo exergético do produto de topo, menor é o índice de sustentabilidade do processo. Este comportamento inverso está de acordo com as premissas estabelecidas (Rosen *et al.*, 2008).

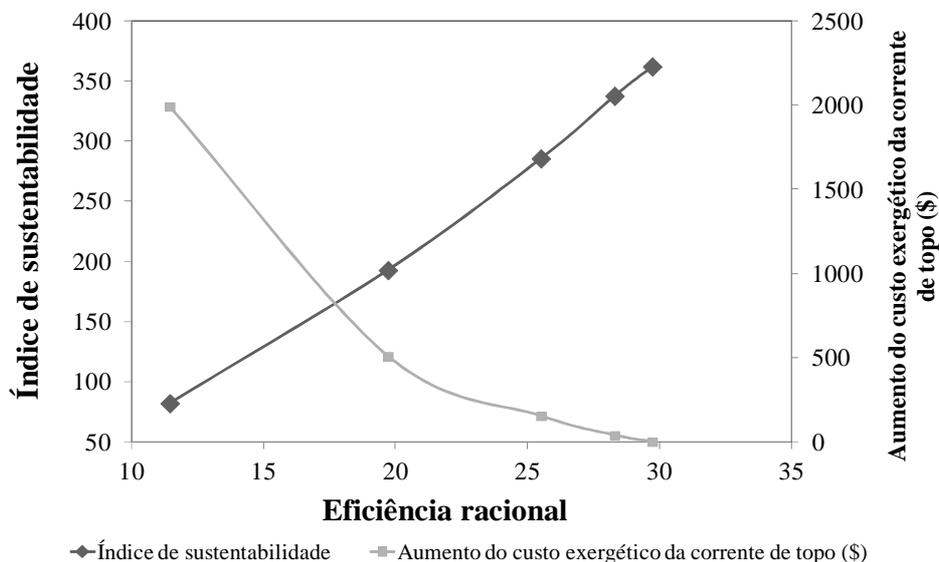


Figura 2 – Índice de sustentabilidade e impacto ambiental em relação ao cenário de razão de refluxo mínima da coluna despropanizadora, contra a eficiência racional da operação.

No exemplo baseado em uma planta térmica simplificada, verificou-se que combustíveis com menor número de carbono são capazes de fornecer a mesma disponibilidade de energia que combustíveis de cadeias maiores, com quantidade inferior de emissão de dióxido de carbono, uma vez que, possuem um processo de combustão menos irreversível.

4. CONCLUSÕES

A exergia é baseada na segunda lei da termodinâmica e depende de um referencial, como por exemplo, o estado morto proposto por Szargut *et al.* (1988) que acarreta a limitação no número de espécies químicas que podem ser tratadas, pois apenas dez elementos químicos estão presentes. A metodologia proposta por Abdollahi-Demneh *et al.* (2011) contempla uma solução para espécies química contendo enxofre na composição.

Na aplicação desta metodologia em alguns exemplos, verificou-se que a irreversibilidade nos processos é proporcional aos gradientes de transporte de massa, calor, momento e de afinidade química. Observou-se, também, que a eficiência racional, equacionada por Ghannadzadeh *et al.* (2012), consegue descontar a exergia invariante. A implementação pode ser utilizada, por exemplo, para comparar em termos de exergia: processos criogênicos de separação de N₂ e CH₄ com uma, duas e três colunas; processos de captura de CO₂, usando membranas não isotérmicas; e projeto de redes de trocadores de calor.

Enfim, a análise exérgica é útil ao projeto de processos, sendo capaz de concatenar eficiência e sustentabilidade. Através de critérios de projeto de operações ou processos unitários, é possível efetuar modificações capazes de melhorar a eficiência e reduzir seu impacto ambiental, causado pela geração de desordem, mau aproveitamento dos recursos ou produção de rejeitos. O custo exérgico contabiliza, portanto, o custo ambiental. A utilização deste parâmetro na formulação de custos econômicos pode ajudar a mensurar a viabilidade de tecnologias sustentáveis.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, FAPERJ e ANP.

6. NOMENCLATURA

| Notação | Significado / Grandeza | Unidade |
|----------------|---|---------|
| $v_{\gamma,p}$ | Coefficiente estequiométrico referente ao γ -ésimo componente na geração/consumo da p -ésima espécie | - |

| | | |
|-------------------|---|------------------|
| | de referência | |
| R | Constante dos gases | 8314 J/(kgmol.K) |
| $G_{f,i}$ | Energia de Gibbs molar de formação ideal do i-ésimo componente | J/kgmol |
| H | Entalpia mássica | J/kg |
| S | Entropia mássica | J/(kg.K) |
| B | Exergia mássica | J/kg |
| z_i | Fração molar do i-ésimo componente | - |
| MM | Massa molar da corrente | kg/kgmol |
| P | Pressão absoluta | Pa |
| X_0 | Condição ambiente | - |
| X_{0n} | Condição de referência do simulador | - |
| $P_{ref,i}$ | Pressão parcial do i-ésimo componente no estado morto de referência | Pa |
| X_{00} | Condição no estado morto de referência | - |
| T | Temperatura absoluta | K |
| \underline{z}_i | Vetor de frações molares dos componentes da i-ésima corrente | - |

7. REFERÊNCIAS

- Abdollahi-Demneh, F.; Mohammad, A. M.; Mohammad, R. O.; Hossein, B. Calculating exergy in flowsheeting simulators: A HYSYS implementation. *Energy*, 23 Julho 2011. 36 5320-5327.
- Ghannadzadeh, A.; Raphaele, T.; Olivier, B.; Philippe, B.; Pascal, F.; Xavier, J. General methodology for exergy balance in ProSimPlus process simulator. *Energy*, 10 Fevereiro 2012. in press.
- Gharagheizi, F.; Mehrpooya, M. Prediction of standard chemical exergy by a three descriptors QSPR model. *Energy conversion & management*, 4 junho 2007. 2453-2460.
- Kotas, T. *The exergy method of thermal plants analysis*. London: Butterworths, 1985.
- Lora, E. E. S.; Nascimento, M. A. R. *Geração Termelétrica - Planejamento, Projeto e Operação*. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.
- Rosen, M. A.; Dincer, I.; Kanoglu, M. Role of exergy in increasing efficiency and sustainability and reducing environmental impact. *Energy Policy*, 2008. 128–137.
- Szargut, J.; Morris, D.; Steward, F. *Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes*. Nova Iorque: Hemisphere Publishing Corporation, 1988.
- Valero, A.; Lozano, M. A. Theory of the Exergetic Cost. *Energy* Vol. 18, Janeiro 1993. 939-960.
- Zanchini, E.; Terlizzese, T. Molar exergy and flow exergy of pure chemical fuels. *Energy*, 13 junho 2009. 1246-1259.