

CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU GESTÃO E TECNOLOGIA INDUSTRIAL

FRANCISCO FRANCO AMARAL

AVALIAÇÃO EXERGÉTICA DE UM CICLO DE REFRIGERAÇÃO DE ETILENO, APLICADA A UMA METODOLOGIA PARA O ACOMPANHAMENTO DE PROCESSOS

Salvador

2019

FRANCISCO FRANCO AMARAL

AVALIAÇÃO EXERGÉTICA DE UM CICLO DE REFRIGERAÇÃO DE ETILENO, APLICADA A UMA METODOLOGIA PARA O ACOMPANHAMENTO DE PROCESSOS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu do Centro Universitário SENAI CIMATEC como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial

Orientador: Prof. Dr. Alex Alisson Bandeira Santos

Salvador

2019

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Centro Universitário SENAI CIMATEC

A485a Amaral, Francisco Franco

Avaliação exergética de um ciclo de refrigeração de etileno, aplicada a uma metodologia para o acompanhamento de processos / Francisco Franco Amaral. – Salvador, 2019.

104 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Alex Álisson Bandeira Santos.

Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação, Centro Universitário SENAI CIMATEC, Salvador, 2019. Inclui referências.

1. Exergia. 2. Ciclos de refrigeração. 3. Acompanhamento de processo. I. Centro Universitário SENAI CIMATEC. II. Santos, Alex Álisson Bandeira. III. Título.

CDD: 621.402

CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC

Mestrado Profissional em Gestão e Tecnologia Industrial

A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, aprova a Defesa de Mestrado, intitulada "Avaliação Exergética de um Ciclo de Refrigeração de Etileno, Aplicada a uma Metodologia para o Acompanhamento de Processos" apresentada no dia 28 de março de 2019, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial.

Orientador:

Prof. Dr. Alex Alisson Bandeira Santos SENAI CIMATEC

E+R-

Membro Interno:

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa SENAI CIMATEC

Membro Externo:

Prof. Dr. Sergio Bello Neves

"Considere a sua origem. Não foste formado para viver como os brutos, mas para seguir a virtude e o conhecimento".

(Dante Alighieri)

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Milena, pelo companheirismo oferecido durante a condução deste desafio, por ter compreendido os momentos de ausência e por todo apoio prestado.

Também gostaria de agradecer aos meus pais Francisco e Janete, por todo amor e dedicação ao longo dos meus anos de vida. Agradeço a vocês por terem formado o meu caráter.

À minha irmã Maria Clara, que tornou os momentos difíceis um pouco mais doces.

Agradeço aos amigos e colegas de trabalho da Braskem, cujo convívio e conversas enriqueceram este trabalho. Um agradecimento especial ao amigo de longas datas Eder Santigado, que me apresentou a exergia e me ajudou no ponta pé inicial deste projeto.

Ao professor Alex Alisson, por abrir as portas do SENAI CIMATEC e ter colaborado com esta pesquisa.

Por último, gostaria de agradecer a minha filha Helena, que ao nascer durante a elaboração da dissertação, acabou sendo a minha grande inspiração para conclusão deste trabalho.

RESUMO

O processo de produção de olefinas leves a partir do craqueamento seletivo com vapor é intensivo em consumo de energia e os ciclos de refrigeração de etileno e propeno compõem uma parte fundamental no processo produtivo. Este trabalho tem como objetivo principal identificar oportunidades de redução do consumo de energia de um ciclo de refrigeração de etileno, através de uma avaliação termodinâmica baseada no conceito de exergia. A avaliação realizada mostrou que a quantidade de irreversibilidades geradas pelo ciclo em operação está 22% acima do previsto pelo projeto, o que representa uma eficiência exergética 14% menor. Foram identificadas duas causas principais para a menor eficiência em operação: uma menor eficiência politrópica do compressor refrigerante; e a necessidade de operar de forma constante com uma vazão de reciclo para o primeiro estágio para garantir a confiabilidade do compressor, após um usuário do ciclo ter sido retirado de operação. Existe um potencial de redução de 0,17 Gcal/h no consumo de energia do ciclo, que mesmo não sendo uma redução expressiva frente a potência total do compressor, recomenda-se a implementação das melhorias identificadas, sendo elas: recuperação da eficiência do compressor refrigerante por meio da realização da manutenção do mesmo e otimizar a distribuição da vazão entre as válvulas de reciclo do primeiro estágio. Adicionalmente, foram propostos indicadores para auxiliar na gestão operacional de ciclos de refrigeração, bem como uma metodologia para determinação dos mesmos com base na instrumentação tipicamente disponível neste tipo de processo. A expectativa é de que estes indicadores embasem o desenvolvimento do acompanhamento de processo de ciclos de refrigeração, sendo esperado um aprimoramento contínuo do mesmo, levando em conta as particularidades existentes em cada processo.

Palavras chave: Exergia, ciclos de refrigeração, acompanhamento de processos.

ABSTRACT

The production of light olefins from selective steam cracking is an energy intensive process, and the ethylene and propylene refrigeration cycles are a key part of the production process. The main objective of this work is identify opportunities for energy savings in an ethylene refrigeration cycle, through a thermodynamic evaluation based on the exergy concept. The evaluation showed that the amount of irreversibility's generated during the current operation is 22% higher than predicted by the project, which represents an 14% lower exergetic efficiency. Two main causes were identified for the lower operational efficiency: a lower polytropic efficiency of the refrigerant compressor and the need to operate with a continuous recycle to the first stage, in order to ensure the reliability of the compressor after a main user was removed from operation. There is a potential of savings of 0,17 Gcal/h in energy consumption. Although it is not an expressive reduction, compared to the compressor total power, the implementation of the identified improvements is recommended, such as: recovery of the compressor efficiency, through the equipment maintenance and the optimization of the flow distribution between the first stage recycle valves. Additionally, key performance indicators were proposed to assist in the operational management of refrigeration cycles, as well as the methodology for determining these indicators based on the typically available instrumentation. Is expected that that these indicators can compose the base to develop the process management of refrigeration cycles, which shall be continuously improved taking into account the existing particularities in each process.

Keywords: Exergy, refrigeration cycles and process management

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagramas termodinâmicos de um ciclo de refrigeração a compressão. 20
Figura 2.2: Diagramas termodinâmicos de um ciclo de refrigeração com dois estágios
Figura 2.3: Diagramas termodinâmicos de um ciclo de refrigeração em cascata22
Figura 2.4: Consumo de etileno em diferentes aplicações23
Figura 2.5: Químicos obtidos através do etileno24
Figura 2.6: Fluxograma de processo para a produção de olefinas por steam-craking
Figura 2.7: Evolução da eficiência dos principais compressores de uma unidade produtora de olefinas
Figura 2.8: Ciclo refrigerante integrado a uma bomba de calor de uma fracionadora de propeno
Figura 2.9: Foto de um compressor de etileno refrigerante
Figura 2.10: Representações de um compressor refrigerante
Figura 2.11: Curva de performance de um compressor centrífugo
Figura 2.12: Fluxograma de controle anti-surge de um compressor refrigerante32
Figura 3.1: Volume de controle para balanço de exergia em estado estacionário44
Figura 3.2: Resultado de pesquisa envolvendo otimização ciclos de refrigeração e exergia
Figura 4.1: Fluxograma de processo do ciclo de refrigeração de etileno56
Figura 4.2: Balanço de exergia de um trocador de calor60
Figura 4.3: Abordagem metodológica para avaliação exergética do ciclo etileno refrigerante
Figura 5.1: Exergia destruída pelos trocadores de calor68
Figura 5.2: Calor transferido em cada trocador69
Figura 5.3: Número de destruição de exergia dos trocadores de calor69

Figura 5.4: Eficiência exergética dos trocadores de calor69
Figura 5.5: Exergia destruída pelas válvulas e linhas71
Figura 5.6: Eficiência exergética das válvulas e linhas72
Figura 5.7: Consumo de energia do compressor refrigerante
Figura 5.8: Exergia destruída do compressor refrigerante
Figura 5.9: Eficiência exergética de cada estágio do compressor refrigerante74
Figura 5.10: Eficiência politrópica do compressor refrigerante74
Figura 5.11: Quantidade de exergia destruída pelos pontos de mistura
Figura 5.12: Eficiência exergética dos pontos de mistura77
Figura 5.13: Quantidade de exergia destruída por tipo de equipamento79
Figura 5.14: Indicadores de primeira lei para o ciclo de refrigeração de etileno80
Figura 5.15: Indicadores de segunda lei do ciclo de refrigeração de etileno80
Figura 5.16: Exergia destruída por tipo de equipamento para o caso de operação otimizada
Figura 5.17: Indicadores de primeira lei considerando o caso operação otimizada83
Figura 5.18: Indicadores de segunda lei considerando o caso operação otimizada .84
Figura 5.19: Consumo de energia no compressor refrigerante
Figura 6.1: Fluxograma simplificado de um estágio de refrigeração91
Figura 6.2: Relação entre abertura e vazão da válvula LV0192
Figura 6.3: Acompanhamento diário de indicadores do ciclo de refrigeração de etileno
Figura 6.4: Acompanhamento mensal da eficiência e COP do ciclo de etileno96
Figura 6.5: Ciclo de aprimoramento contínuo do acompanhamento de processo97

LISTAS DE TABELAS

Tabela 2.1: Rendimentos típicos do SC para de diferentes tipos de matéria-prima25						
Tabela 3.1: Comparação entre energia e exergia46						
Tabela 3.2: Resumo da revisão literária envolvendo exergia e ciclos de refrigeração52						
Tabela 5.1: Pontos de mistura do ciclo de refrigeração de etileno 76						
Tabela 5.2: Resumo de indicadores de desempenho do ciclo de refrigeração81						
Tabela 6.1: Variáveis e indicadores para acompanhamento de processo						
Tabela 6.2: Constantes da equação de Antoine						
Tabela 6.3: Constantes da equação de entalpia de vaporização 90						
Tabela 6.4: Comparação entre variáveis calculadas através de simulação e pelametodologia proposta para o acompanhamento de processo						

LISTAS DE SÍMBOLOS

$Q_{\rm H}$	Calor rejeitado na fonte de maior temperatura
$Q_{\rm L}$	Calor absorvido na fonte de menor temperatura
W _c	Trabalho do compressor no ciclo de refrigeração
T_L	Temperatura da fonte fria
T _H	Temperatura da fonte quente
E _K	Energia cinética
E _P	Energia potêncial
U	Energia interna
u	Energia interna específica por unidade de massa
Q	Calor
Ŵ	Trabalho
W _t	Trabalho total
Ws	Trabalho do movimento das correntes de um volume de controle
W _x	Trabalho de eixo
F	Força necessária para movimentar um peso
Р	Pressão
А	Área
V	Volume
1	Distância
Н	Entalpia
C_v	Capacidade calorífica a volume constante
C _p	Capacidade calorífica a pressão constante
k	Coeficiente adiabático
S	Entropia
W_{rev}	Trabalho reversível
W _{real}	Trabalho real
T ₀	Temperatura inicial ou no estado de referência
h	Entalpia específica por unidade de massa
S	Entropia específica por unidade de massa
h ₀	Entalpia específica no estado de referência
s ₀	Entropia específica no estado de referência

- ϵ_0 Exergia química
- c₀ Velocidade calculada nas condições de referência
- z₀ Variação de altura
- ex Exergia específica por unidade de massa
- I Irreversibilidades geradas
- η Eficiência baseada na primeira lei da termodinâmica
- ψ Eficiência baseada na segunda lei da termodinâmica
- R Constante universal dos gases
- T_c Temperatura crítica
- T_r Temperatura reduzida
- P_c Pressão crítica
- ω Fator acêntrico
- W_i Trabalho de cada estágio do ciclo de refrigeração
- H_p Head politrópico
- n_p Coeficiente politrópico
- η_p Eficiência politrópica
- m Vazão mássica
- I_C Irreversibilidades geradas pelo compressor
- Irreversibilidades geradas pelos trocadores de calor
- N_{ex} Número de destruição de exergia
- Ivc Irreversibilidades geradas pelas válvulas de controle
- I_M Irreversibilidades geradas pelos pontos de mistura
- Iv Irreversibilidades geradas pelos vasos
- I_{Total} Total de irreversibilidades geradas no ciclo de refrigeração
- ε Consumo específico de energia do ciclo de refrigeração
- T_{sat} Temperatura de saturação
- ΔH_{vap} Entalpia de vaporização
- Q_{est} Calor total entregue aos usuários em cada estágio

m_{usuários} Vazão estimada do fluido refrigerante vaporizado pelos usuários de um determinado estágio

v_{frac} Fração vaporizada de uma corrente

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- SC Steam Cracking
- MTO Metanol a Olefinas
- COP Coeficiente de Performance
- PE Polietileno
- OE Oxido de Etileno
- EG Etileno Glicol
- DCE Dicloro Etano
- PVC Policloreto de Vinila
- EB Etil Benzeno
- ES Estireno
- CFD Computational Fluid Dynamics
- KPI Key Performance Indicators
- CRO CIclo Rankine Orgânico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO			17
	1.1	Ob	jetivos	18
	1.2	Or	ganização da dissertação de mestrado	18
2	RE	FRI	GERAÇÃO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETILENO	20
	2.1	Cic	clos de refrigeração	20
	2.2	Pro	ocesso de produção de etileno	23
	2.3	Sis	stemas de refrigeração aplicados em plantas de olefinas	27
3	FU	IND	AMENTOS DA TERMODINÂMICA E EXERGIA	33
	3.1	Αŗ	primeira lei da termodinâmica	33
	3.2	As	segunda lei da termodinâmica	39
	3.3	Ex	ergia	43
	3.4	Av	aliação exergética de ciclos de refrigeração	47
4	ME	то	DOLOGIA APLICADA	54
	4.1	De	scrição do ciclo de refrigeração de etileno	54
	4.2	.2 Modelagem do ciclo de refrigeração de etileno		56
	4.3	Av	aliação exergética do ciclo de etileno	57
	4.3	3.1	Compressores	58
	4.3	8.2	Trocadores de calor	59
	4.3	3.3	Válvulas de controle e linhas	62
	4.3	8.4	Pontos de mistura	63
	4.3	8.5	Vasos	63
	4.3	8.6	Ciclo de refrigeração	64
4.4		Pro	oposta de indicadores para acompanhamento de processo	65
	4.5	Ab	ordagem metodológica	66

5	RE	ESULTADOS E DISCUSSÕES		.68	
	5.1	Análise dos trocadores de calor		.68	
	5.2	Análise das válvulas e linhas		.71	
	5.3	Análise do compressor refrigerante		.73	
	5.4	Análise dos pontos de mistura		.75	
	5.5	Análise dos vasos		.78	
	5.6	Análise do ciclo de refrigeração		.78	
	5.7	Oportunidades identificadas para melhorar o desempenho do	ciclo	de	
	refrig	jeração		.82	
6	PR	ROPOSTA DE MÉTRICAS PARA GESTÃO DE CICLOS DE REFRIG	BERAÇ	ÂΟ	
	86				
7	CC	DNSIDERAÇÕES FINAIS		.98	
RE	REFERÊNCIAS100				

1 INTRODUÇÃO

O eteno, também conhecido como etileno, é um hidrocarboneto leve e insaturado, constituído de dois átomos de carbono unidos por uma dupla ligação. O etileno é a principal matéria prima de polímeros e hidrocarbonetos e intermediários, sendo empregado na fabricação de resinas, plásticos, fibras, reagentes químicos (SPEIGHT, 2011).

O craqueamento seletivo de hidrocarbonetos com vapor, também denominado de Steam Cracking (SC), é a principal rota de produção de etileno e outras olefinas leves, como propileno e butadieno (MATAR; HATCH, 2001). Apesar de existirem outras rotas como a produção através de carvão, desidratação do etanol, metanol a olefinas (MTO), o volume de produção destes processos é significativamente inferior ao volume de produção via SC (BUENO, 2016).

No processo de SC, uma corrente rica em hidrocarbonetos parafínicos como etano, propano, nafta e gasóleo, sofre reações de craqueamento térmico na presença de vapor em equipamentos denominados de fornos de pirólise. Através do craqueamento, as ligações carbono-carbono ou carbono-hidrogênio das moléculas presentes são quebradas e rearranjadas em compostos preferencialmente olefínicos (LEITE, 2013).

As reações de craqueamento são altamente endotérmicas e a operação em altas temperaturas favorece a formação das olefinas desejadas (BUENO, 2016). Adicionalmente, a separação dos hidrocarbonetos mais leves requer a operação em altas pressões e baixas temperaturas. Esta combinação faz com que o processo de SC seja um processo intensivo em consumo de energético. Segundo a última versão do relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), o processo de SC para produção de olefinas é o processo de maior consumo energético da indústria química, e devido a sua matriz energética tipicamente baseada na queima de combustíveis, uma das maiores fontes de emissão de CO₂ (IPCC, 2014).

Devido ao fato do SC ser um processo com alta demanda energética, o custo da energia empregada destaca-se como um fator de competividade para as plantas petroquímicas de todo o mundo. Estima-se, que no Brasil o custo da energia para a indústria seja 46% superior à média internacional, o que aumenta o desafio operacional das unidades produtoras de eteno nacionais (FUENTES, 2017).

Os ciclos de refrigeração são fundamentais para a operacionalidade das unidades de produção de etileno, e representam de 15% a 20% do investimento total e de 10% a 20% do custo energético de uma planta SC (PICKETT, 2005). Portanto, estudos que possam ser desenvolvidos no intuito de reduzir o consumo energético destes processos, através de otimizações operacionais ou pela identificação de mudanças estruturantes, surgem como fatores para o aumento da competividade das unidades produtoras de etileno.

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal identificar oportunidades de redução do consumo energético de um ciclo de refrigeração de etileno de uma planta petroquímica existente, através de uma avaliação termodinâmica baseada no conceito de exergia. Adicionalmente, a partir do conhecimento que será gerado pelo desenvolvimento da pesquisa, será proposta uma metodologia para cálculo dos indicadores de acompanhamento de processo que auxiliem na gestão operacional de ciclos de refrigeração.

1.2 Organização da dissertação de mestrado

Esta dissertação está dividida em capítulos. O primeiro capítulo realiza uma introdução ao processo de produção de etileno, contextualizando a importância do desenvolvimento deste trabalho. No segundo capítulo é apresentada uma revisão da literatura de ciclos de refrigeração e como estes processos são utilizados na produção de etileno. O terceiro capítulo também compõe a revisão da literatura, apresentando os fundamentos termodinâmicos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. A metodologia aplicada é demonstrada no quarto capítulo. O quinto capítulo contém os resultados obtidos a partir da avaliação exergética do ciclo de refrigeração, enquanto que a proposta de indicadores para a gestão destes processos é apresentada no sexto capítulo. No sétimo e último capítulo, serão apresentadas as considerações finais desta dissertação e sugestões para realização de trabalhos futuros.

2 REFRIGERAÇÃO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETILENO

2.1 Ciclos de refrigeração

Refrigeradores são dispositivos utilizados para transferir calor de um meio de baixa temperatura para um outro meio com temperatura mais alta. Caso o ciclo opere em um processo reversível, o mesmo funcionará como uma máquina de Carnot invertida (MORAN; SHAPIRO, 2006). A Figura 2.1 exibe as etapas e os diagramas termodinâmicos de um ciclo de refrigeração a compressão reversível, sendo elas:

- 1 a 2: compressão isentrópica do fluido refrigerante;
- 2 a 3: rejeição do calor absorvido, com consequente resfriamento e condensação do gás;
- 3 a 4: expansão adiabática em uma válvula;
- 4 a 1: absorção de calor no evaporador, resultando no aquecimento e evaporação do líquido.





Figura 2.1: Diagramas termodinâmicos de um ciclo de refrigeração a compressão (Adaptado de Dinçer e Kanoglu, 2010).

O balanço de energia pela primeira lei da termodinâmica para um ciclo de refrigeração é descrito pela equação (2.1) (MORAN; SHAPIRO, 2006).

$$Q_H = Q_L + \dot{W} \tag{2.1}$$

Onde Q_H é o calor rejeitado na fonte de maior temperatura, Q_L é o calor absorvido na fonte de menor temperatura e W é o trabalho consumido pelo compressor. A equação (2.2), apresenta o coeficiente de performance do ciclo de refrigeração (COP), que é um indicador de eficiência baseado na primeira lei da termodinâmico. O COP é definido como a razão entre o calor absorvido e o trabalho consumido.

$$COP = \frac{Q_L}{\dot{W}} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$
(2.2)

Se os processos envolvidos no ciclo forem reversíveis (a energia é totalmente conservada e o ciclo sempre retorna a sua condição inicial) o mesmo passaria a operar como uma máquina de Carnot invertida, e o COP deste processo pode ser calculado pela equação (2.3), onde T_H é a temperatura da fonte de calor de maior temperatura e T_L é a temperatura da fonte de calor de menor temperatura. Esta passagem deriva da equação de Carnot, que será devidamente apresentada no capitulo três desta dissertação.

$$COP_{rev} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$
 (2.3)

A equação (2.3), apesar de apenas poder ser aplicada a processos reversíveis, apresenta o valor máximo do coeficiente de performance de um refrigerador operando entre $T_H e T_L$. Esta equação também demonstra que o efeito de refrigeração por unidade de trabalho, reduz à medida que T_L diminui ou T_H aumenta.

Uma solução utilizada quando há necessidade de atingir temperaturas muito baixas em um ciclo, é "quebrá-lo" em múltiplos estágios. Quanto maior for a diferença entre as temperaturas de condensação e evaporação, maior será a razão de compressão a ser desempenhada pelo compressor. Uma razão de compressão elevada reduz a eficiência do compressor e aumenta o consumo de energia específico de cada unidade de refrigeração, devido ao aumento do grau de superaquecimento do gás decorrente do processo de compressão. Assim, torna-se viável operar com um ou mais compressores em série, adicionando um resfriamento intermediário entre eles (DINCER; KANOĞLU, 2010). A Figura 2.2 exibe os diagramas termodinâmicos de um ciclo com dois estágios de refrigeração.



Figura 2.2: Diagramas termodinâmicos de um ciclo de refrigeração com dois estágios (Adaptado de Dinçer e Kanoglu, 2010).

Outro arranjo comum são os ciclos combinados ou em cascata, demonstrado pela Figura 2.3. A principal vantagem desta configuração é que diferentes fluidos refrigerantes podem ser aplicados para cada ciclo, evitando o superdimensionamento dos equipamentos a partir da seleção adequada dos refrigerantes pelas suas propriedades físico-químicas e termodinâmicas.



Figura 2.3: Diagramas termodinâmicos de um ciclo de refrigeração em cascata (Adaptado de Dinçer e Kanoglu, 2010).

2.2 Processo de produção de etileno

Segundo Matar e Hatch (2001), o etileno é a olefina mais amplamente utilizada na indústria química e petroquímica devido a algumas vantagens técnicas e econômicas especificas desta molécula, sendo elas:

- Estrutura molecular simples e de alta reatividade;
- Menor custo de produção em relação a outros produtos petroquímicos;
- Pode ser produzido através do craqueamento seletivo de diversas fontes de matérias-primas;

 Menor quantidade de subprodutos em reações quando comparado a outros compostos olefínicos.

O etileno pode ser convertido em outros compostos através de reações de polimerização, halogenação, hidratação, oxidação, entre outras, para obter os seguintes derivados: polietilenos (PE); óxido de eteno (OE) etileno glicol (EG); dicloroetano (DCE), que é utilizado na produção de policloreto de vinila (PVC); etilbenzeno (EB) e estireno (ES); entre outros. A Figura 2.4 apresenta a distribuição do consumo de etileno para a produção dos seus derivados (LEITE, 2013). A Figura 2.5 apresenta os compostos químicos que podem ser obtidos através do etileno.



Figura 2.4: Consumo de etileno em diferentes aplicações (Adaptado de ERAMO, 2012 apud LEITE, 2013).



Figura 2.5: Químicos obtidos através do etileno (Adaptado de Speight, 2011).

A produção do etileno a partir do SC gera diversos outros coprodutos com diferentes pesos moleculares. O tipo de carga craqueada tem influência direta no rendimento dos produtos obtidos. A Tabela 2.2 apresenta rendimentos típicos da pirólise de diferentes tipos de matérias-primas. Nota-se que à medida que a matéria prima utilizada se torna mais pesada, os rendimentos em produtos de maior peso molecular também aumentam, o que eleva a geração de compostos C5, aromáticos e óleos pesados.

	Tipo de Matéria-Prima					
				Condensado		
Produtos (%massa)	Etano	Propano	Butano	de	Nafta	Gasóleo
				Gás Natural		
Hidrogênio e Metano	13	28	24	23	26	18
Eteno	80	45	37	50	30	25
Propeno	2,4	15	18	12	13	14
Butadieno	1,4	2	2	2,5	4,5	5
Outros C4	1,6	1	6,4	3,5	8	6
C5+	1,6	9	12,6	9	18,5	32
Total	100	100	100	100	100	100

Tabela 2.2: Rendimentos típicos do SC para de diferentes tipos de matéria-prima (Adaptato de Matar e Hatch, 2001).

Uma planta típica para a produção de olefinas pode ser dividida em cinco seções de processo, necessárias para realizar a separação dos produtos obtidos pelo craqueamento. As cinco principais seções de uma planta de olefinas são:

 Área quente: compreende os fornos de pirólise e a seção de resfriamento do efluente da pirólise, também conhecido como área de *quench*. Nesta seção ocorre a separação dos compostos mais pesados. A pressão de operação é baixa para maximizar o rendimento da pirólise e reduzir a temperatura de operação, o que minimiza a formação de sujeira nos equipamentos por uma menor taxa de polimerização e de deposição.

 Compressão e tratamento do gás craqueado: ocorre o aumento da pressão do gás craqueado através de um compressor multiestágio, comumente conhecido como compressor de gás de carga. Adicionalmente, nesta seção também ocorre a eliminação de gases ácidos, como H₂S e CO₂, e a secagem do gás para condicionar a carga para o fracionamento criogênico;

Demetanização e *Cold-Box*: é a seção mais fria de toda a área de separação.
Aqui são alcançadas temperaturas muito baixas que permitem a separação do hidrogênio e metano dos demais produtos;

 Fracionamento: nesta parte do processo, uma série de colunas de destilação são utilizadas para permitir a separação e especificação dos produtos principais, como etileno e propileno. As separações ocorrem em sistemas criogênicos e de alta pressão. Nesta área também há reatores de hidrogenação de contaminantes como o acetileno, metil-acetileno e propadieno;

• Sistema de refrigeração: unidade normalmente composta de dois ciclos de refrigeração multiestágios e combinados de propeno e eteno, com o objetivo de prover correntes em baixas temperaturas para a seção de fracionamento criogênico.

A Figura 2.6 mostra um fluxograma de processo típico de uma planta de produção de olefinas através do craqueamento de cargas líquidas. Importante destacar que a ordem das áreas e equipamentos pode ser alterada a depender da tecnologia empregada. A eficiência do processo também dependerá de como estas seções são integradas energeticamente umas com as outras (LAM; MULLINS; MEHRA, 1993).



Figura 2.6: Fluxograma de processo para a produção de olefinas por *steam-craking* (Adaptado de Murzin, 2015).

2.3 Sistemas de refrigeração aplicados em plantas de olefinas

A separação dos hidrocarbonetos leves produzidos através do SC é tipicamente conduzida em sistemas criogênicos e de alta pressão, onde ciclos de refrigeração são utilizados para disponibilizar as correntes frias necessárias para resfriar e condensar os hidrocarbonetos presentes no processo.

Apesar da configuração e da composição dos fluidos refrigerantes variarem entre as diversas plantas existentes, tipicamente, uma planta de produção de olefinas possui pelo menos dois níveis de refrigeração: o primeiro de -40 °C, através do uso de propileno como fluido refrigerante, e o segundo de até -100 °C, utilizando etileno como refrigerante (HARVEY, 2017). Os ciclos de propeno e eteno refrigerante são ciclos multiestágio e em cascata, o que significa que a descarga do compressor de etileno é condensada com o menor nível de temperatura do ciclo de propeno. A pressão de descarga do ciclo de propeno é definida para que seja possível a condensação utilizando água de resfriamento (PICKETT, 2005).

O consumo de energia dos compressores refrigerantes possui significativa relevância no custo energético das plantas de olefinas. É possível observar através da Figura 2.7 um aumento contínuo da eficiência dos principais compressores de uma planta de etileno ao longo dos anos, em virtude do aperfeiçoamento do projeto dos internos das máquinas, proporcionado pelo desenvolvimento de métodos e modelos computacionais mais rigorosos, como simuladores baseados em *CFD* (*Computational Fluid Dynamics*) e simulações de processo mais precisas (KAPUR; SCHAIDER; WEYERMANN, 2000). Quanto maior for a eficiência politrópica de um compressor, menor será seu consumo de energia, o que impacta diretamente o custo de operação destes sistemas.



Figura 2.7: Evolução da eficiência dos principais compressores de uma unidade produtora de olefinas (Adaptado de Kapur, Schaider e Weyermann,2000).

O ciclo em cascata de propeno e etileno é uma configuração já consolidada nos processos de produção de olefinas leves, sendo utilizado em cerca de 90% das plantas existentes no mundo (PICKETT, 2005). Algumas plantas integram o consumo dos condensadores e dos refervedores das colunas de superfracionamento, através do uso de uma bomba de calor integrada com o ciclo de refrigeração, como demonstrado pela Figura 2.8. Outra tecnologia que atualmente tem sido aplicada em plantas de olefinas, mas que já é amplamente utilizada nos processos de liquefação de gás natural, é a de ciclos de refrigerantes mistos, onde uma mistura ternária entre metano, etano e propano é capaz de substituir o ciclo combinado de propeno e eteno (PICKETT, 2005).

Segundo Schaider e Desai (2002), o compressor de propeno refrigerante é tipicamente um compressor centrífugo de uma ou duas carcaças, com três estágios de sucção. Os principais usuários deste ciclo são: os resfriadores de carga e refervedores da coluna demetanizadora, condensador da fracionadora de etileno, condensador da coluna depropanizadora e os condensadores do ciclo de etileno refrigerante. Já o compressor de etileno refrigerante também é tipicamente um compressor centrifugo, com apenas uma carcaça com três estágios de sucção. Os principais usuários deste ciclo são os resfriadores de carga e o condensador da coluna

demetanizadora. A Figura 2.9 apresenta uma imagem de um compressor de etileno refrigerante de uma planta de olefinas.



Figura 2.8: Ciclo refrigerante integrado a uma bomba de calor de uma fracionadora de propeno (Adaptado de Pickett, 2005).



Figura 2.9: Foto de um compressor de etileno refrigerante (Harvey, 2017).

A Figura 2.10 contém a representação típica de um compressor refrigerante de uma planta de olefinas. Apesar de possuir uma única carcaça, comumente estes equipamentos são interpretados como compressores operando em série, cada um representando um estágio de refrigeração, ligados a um mesmo eixo com acionamento comum. A alimentação da fase vapor de cada estágio do ciclo se mistura com a descarga do compressor anterior. Esta representação é amplamente utilizada na modelagem de simulação destes equipamentos, e até mesmo os fabricantes disponibilizam as curvas de performance de cada estágio como se fossem máquinas independentes.

As curvas de performance dos compressores centrífugos normalmente são gráficos que apresentam a variação de alguns parâmetros de desempenho, como *head*, eficiência, potência, em função da vazão volumétrica e da rotação, como demonstrado pela Figura 2.11 (MENON, 2011).



Figura 2.10: Representações de um compressor refrigerante



Figura 2.11: Curva de performance de um compressor centrífugo (Adaptado de MENON, 2011).

O limite mínimo da vazão de operação em um compressor é determinado pela linha de *surge*, como visto na Figura 2.11. O *surge* é uma condição onde a pressão de descarga do compressor supera a pressão dinâmica da máquina, fazendo com que o fluxo seja invertido da descarga para a sucção. Caso algo não seja feito para retirar a máquina desta condição, o fenômeno continuará a acontecer de forma cíclica até provocar um dano a máquina. No *surge* também ocorre a elevação da temperatura do gás devido a sua recompressão cíclica, o que para máquinas refrigerantes pode ser crítico visto que os internos destes compressores são projetados para operar em temperaturas baixas (GRESH; HECKEL; SPENCER, 2003).

Os controles modernos de *anti-surge* consistem de um sistema de monitoramento de vazão, com compensação de temperatura e pressão, para cada estágio dos compressores refrigerantes. O controle realiza a comparação entre a vazão volumétrica medida em cada estágio da máquina e o limite da linha de *surge*. Caso se detecte que o ponto de operação está se movendo para a linha de *surge*, o mesmo solicita a abertura das válvulas de *anti-surge*, também conhecidas como válvulas de fluxo mínimo, ou *mini-flow* (abreviação de *minimum flow*) que deslocam o ponto de operação das máquinas com o aumento da vazão de circulação, reduzindo

assim o *head* desempenhado pelo compressor (SCHAIDER; DESAI, 2002). A Figura 2.12 contém um fluxograma do controle *anti-surge* de um compressor refrigerante.

A Figura 2.12 apresenta outro sistema de segurança para a operação destes compressores, que é a proteção contra nível alto de líquido nos vasos de sucção. A presença de líquido na sucção do compressor pode provocar danos severos aos internos da máquina e por isso é preciso garantir a separação adequada estre as fases líquida e vapor nestes vasos. As proteções de nível alto são instaladas para garantir que não haja o arraste de líquido para a sucção da máquina, provocando a parada do compressor se o nível de líquido nos vasos ultrapassar um determinado valor.



Figura 2.12: Fluxograma de controle *anti-surge* de um compressor refrigerante (Schaider e Desai, 2002).

3 FUNDAMENTOS DA TERMODINÂMICA E EXERGIA

3.1 A primeira lei da termodinâmica.

A termodinâmica é a parte da ciência que estuda as relações entre as diversas formas de energia existentes bem como os seus processos de transformação, que inclui, porém não se restringe, à geração de trabalho e transferência de calor.

A primeira lei da termodinâmica refere-se à conservação de energia. Isto quer dizer que apesar de existir em diversas formas, a quantidade total de energia de um sistema é sempre a mesma. Logo, quando a energia desaparece de uma forma, ela é imediatamente transformada em outra.

A energia interna (U) é uma propriedade termodinâmica que se refere à quantidade de energia intrínseca de uma determinada substância (WARK, 1995). Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), este tipo de energia não engloba a parcela referente a sua posição ou movimento macroscópico, mas inclui a quantidade de energia existente nas moléculas daquela substância. A energia interna não pode ser medida, e por isso a mesma não possui valores absolutos, sendo possível quantificar apenas a sua variação.

Pela primeira lei da termodinâmica, a variação total da energia de um sistema fechado, que inclui a variação da parcela da energia cinética (ΔE_K), da energia potencial (ΔE_P) e da energia interna (ΔU), resulta da quantidade de energia transferida de ou para a vizinhança, na forma de calor (Q) ou de trabalho (W), conforme demonstrado pela equação (3.1). Quando um sistema fechado sofre um processo que altera predominantemente a sua energia interna, a equação (3.1) pode ser rescrita na equação (3.2), desprezando as parcelas de variação referente à energia cinética e potencial.

$$\Delta E_K + \Delta E_P + \Delta U = Q + W \tag{3.1}$$

$$\Delta U = Q + W \tag{3.2}$$

O trabalho pode ser definido como a parcela de energia realizada por um sistema em seu entorno, cujo o efeito seria equivalente ao levantamento de um peso (MORAN; SHAPIRO, 2006). Sendo assim, a quantidade de energia necessária movimentar um peso em uma determinada distância é definida pela equação (3.3), onde F é a força necessária para movimentar o peso de um ponto inicial (I₁) a um ponto final (I₂).

$$W = \int_{l_1}^{l_2} F.\,dl \tag{3.3}$$

Ao considerar um sistema composto por um cilindro fechado com uma determinada substância e um êmbolo de massa finita em sua superfície, a força exercida pela substância ao êmbolo é o produto resultante entre a pressão interna do líquido (P) e a área em contato com o êmbolo (A). Caso haja a expansão ou a contração do fluido contido no cilindro, o êmbolo irá se mover através da transformação da energia interna do fluido em trabalho. Desta forma, a equação (3.3) ser reformulada na equação (3.4), e o trabalho total resultante da variação da distância do embolo é definido pela equação (3.5), onde V₁ e V₂ são respectivamente as condições iniciais e finais do volume do recipiente.

$$dW = -P A \frac{dV}{A} = -P dV \tag{3.4}$$

$$W = -\int_{V1}^{V2} P \, dV \tag{3.5}$$

Nota-se através da passagem da equação (3.3), para a equação (3.5), que o conceito termodinâmico do trabalho pode ser interpretado como uma extensão natural do conceito aplicado à mecânica clássica (MORAN; SHAPIRO, 2006). Destaca-se que existem outras formas de trabalho, como o trabalho de eixo, o trabalho associado à

expansão e contração de um fluído, o trabalho associado à variação do volume de controle, entre outras.

A transferência de calor é a forma de energia impulsionada pela diferença de temperatura entre o sistema e seu ambiente, sendo espontaneamente transferido de uma fonte de maior temperatura para uma fonte de menor temperatura (BEJAN, 2016). O calor não fica armazenado em um corpo, pois é uma forma de energia que está sempre em trânsito. Quando um sistema absorve calor, a sua energia interna é alterada, o que acaba por alterar as condições no qual este sistema se encontra (SMITH; VAN-NESS; ABBOTT, 2007). As equações (3.2) e (3.4) podem ser combinadas para permitir o cálculo do calor em sistemas fechados, como demonstrado pela equação (3.6).

$$dQ = dU + P \, dV \tag{3.6}$$

Se um processo acontecer em um sistema fechado a volume constante, a parcela referente ao trabalho é nula, e o calor passa a ser calculado, após a integração, através da equação (3.7).

$$Q = \Delta U \tag{3.7}$$

Se um processo ocorrer em um sistema fechado a pressão constante, a equação (3.6) pode ser reescrita na equação (3.8).

$$Q = d(U + PV) \tag{3.8}$$

O segundo termo que aparece na equação (3.8) surge com frequência nas análises termodinâmicas, e por conveniência, passou a ser definido como uma propriedade termodinâmica denominada de entalpia (H) (MORAN; SHAPIRO, 2006). Desta forma, o calor em um sistema fechado a pressão constante é calculado, pós a integração, pela equação (3.9).

$$Q = \Delta H = \Delta U + \Delta (PV) \tag{3.9}$$

Os efeitos da transferência de calor variam de acordo com o meio, de modo que cada substância terá uma variação de temperatura diferente para a mesma quantidade de calor transferida. Quanto menor for a variação de temperatura para uma mesma quantidade de calor, maior será a capacidade calorífica daquela substância. Se um processo ocorrer a volume constante, a capacidade calorífica (Cv) é definida pela equação (3.10) e caso o processo ocorra a pressão constante, a capacidade calorífica (Cp) é definida pela equação (3.11) (WARK, 1995). A definição destas grandezas, faz com que a capacidade calorífica se torne uma função de estado, ou seja, uma grandeza que não depende do caminho do processo, apenas das suas condições (SMITH; VAN-NESS; ABBOTT, 2007).

$$Cv \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} = \frac{dU(T)}{dT} = Cv(T)$$
 (3.10)

$$Cp \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P} = \frac{dH(T)}{dT} = Cp(T)$$
 (3.11)

A equação (3.10) pode ser combinada com a equação (3.7) para descrever os processos de mudança de estado a volume constante, descritos através da equação (3.12) . Analogamente, as equações (3.9) e (3.11) são combinadas para descrever processos de mudança de estado a pressão constante, conforme a equação (3.13).

$$\Delta U = \int C v \, dT \tag{3.12}$$

$$\Delta H = \int Cp \, dT \tag{3.13}$$
Outra propriedade de grande aplicação é o coeficiente adiabático (k), utilizado para descrever processos de expansão e compressão adiabática de gases ideais. Esta propriedade é definida pela razão entre as capacidades caloríficas, apresentado pela equação (3.14) (MORAN; SHAPIRO, 2006).

$$k = \frac{Cp}{Cv} \tag{3.14}$$

As definições apresentadas até o momento foram baseadas na avaliação de sistemas fechados. Na indústria, a maioria dos processos ocorrem em sistemas abertos, onde a matéria atravessa a fronteira do volume de controle. A Figura 3.1 demonstra o balanço de massa e energia de um volume de controle de um sistema aberto. Pela primeira lei da termodinâmica a energia deve ser conservada, assim como a massa também deve ser preservada. Isto permite equacionar o balanço de energia de um sistema aberto, apresentado através da equação (3.15).



Figura 3.1: Balanço de massa e energia em um volume de controle

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} = \left(u_1 + \frac{c_1^2}{2} + z_1g\right) \cdot \dot{m_1} - \left(u_2 + \frac{c_2^2}{2} + z_2g\right) \cdot \dot{m_2} + \dot{Q} + \dot{W_t}$$
(3.15)

Onde:

- u é a energia interna específica por unidade de massa;
- c é a velocidade do fluído;
- z é a altura estática;
- Q é a taxa de transferência de calor;
- Wt é taxa total de trabalho.

O termo W_t inclui as diversas formas de trabalho que possam existir em um sistema, como o trabalho de eixo (W_x), o trabalho associado à contração ou expansão do volume de controle, entre outros. Uma forma de trabalho que existe neste balanço está associada ao movimento das correntes através das suas entradas e saídas (W_P). Esta forma de trabalho é resultado da pressão exercida pelo fluido (P) em volume específico (V) em cada entrada e saída do volume de controle, sendo determinada pela equação (3.16) (SMITH; VAN-NESS; ABBOTT, 2007).

$$\dot{W_P} = \dot{m_1}(PV)_1 - \dot{m_2}(PV)_2 = -\Delta[(PV).\dot{m}]$$
 (3.16)

A equação (3.15) pode ser reescrita na equação (3.17), substituindo a parcela do trabalho total pelo trabalho de eixo e o trabalho das correntes de entrada e saída, descartando neste exemplo outras possíveis formas de trabalho.

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} = -\Delta\left[\left(u + \frac{C^2}{2} + zg\right).\dot{m}\right] + \dot{Q} + \dot{W_x} - \Delta\left[(PV).\dot{m}\right]$$
(3.17)

A definição da entalpia apresentada na equação (3.9) aparece novamente na equação (3.17), que pode ser rearranjada na equação (3.18), que apresenta a fórmula geral do balanço de massa e energia para um sistema aberto.

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} + \Delta \left[\left(h + \frac{C^2}{2} + zg \right) \cdot \dot{m} \right] = \dot{Q} + \dot{W_x}$$
(3.18)

Em muitos processos, a variação da energia cinética e potencial é pequena em relação à parcela da variação de entalpia, e por isso muitas vezes são desprezadas. Ao considerar que o processo opera em estado estacionário, obtêm-se a equação (3.19), que é uma versão simplificada do balanço de energia de um sistema aberto, comumente aplicada a diversos processos industriais (SMITH; VAN-NESS; ABBOTT, 2007).

$$\dot{m}.\,\Delta h = \dot{Q} + \dot{W_x} \tag{3.19}$$

As equações apresentadas até então são derivadas do enunciado da primeira lei e são bastante úteis para descrever o comportamento de um sistema ou de uma substância em um processo que provoque a alteração do seu estado energético inicial. Entretanto, a primeira lei da termodinâmica não descreve completamente os processos de transformação de energia, por não ser capaz de mensurar a qualidade da energia e por não caracterizar a espontaneidade dos processos.

3.2 A segunda lei da termodinâmica.

A segunda lei da termodinâmica estabelece a diferença na qualidade das diferentes formas de energia e explica porque alguns processos podem ocorrer espontaneamente, enquanto outros não podem (DINCER; ROSEN, 2007). Segundo Kotas (1985), a qualidade da energia é um sinônimo da capacidade desta realizar mudanças em um sistema.

Uma das maiores importâncias da segunda lei da termodinâmica é mensurar a máxima performance de um processo, e através da comparação com o desempenho real, identificar oportunidades de melhorias (MORAN; SHAPIRO, 2006). Segundo Winterbone e Turan (2015), existem dois postulados de significativa notoriedade para descrever a segunda lei da termodinâmica:

- Postulado de Kelvin-Planck: é impossível construir uma máquina que funcione em um ciclo fechado, que não produza outros efeitos além de transferir calor de um único reservatório de temperatura para a geração de trabalho;
- Postulado de Clausius: é impossível construir um dispositivo que opere em um ciclo e transfira calor de um reservatório de menor temperatura para um reservatório de maior temperatura, sem que haja o consumo de trabalho.

Os postulados apresentados apontam para a existência de uma propriedade que impossibilita a operação de uma máquina térmica em modo contínuo, isto é, um ciclo térmico onde não há dissipação de energia. Este tipo de máquina foi idealizada em 1824 por Sadi Carnot, que em 1834 passou a ser denominada de ciclo ou máquina de Carnot, após Emile Clapeyron reformular e representar graficamente este conceito (BEJAN, 2016).

A máquina de Carnot traz consigo o conceito da reversibilidade. Segundo Wark (1995), um processo pode ser considerável reversível se, a qualquer momento durante o processo, tanto o sistema quanto o ambiente com o qual ele interage possam retornar ao seu estado inicial. Como não há a degradação da energia neste tipo de processo, as máquinas reversíveis possuem a máxima eficiência termodinâmica que pode ser alcançada por qualquer dispositivo.

Embora sejam fictícias, o entendimento do funcionamento e das restrições matemáticas dos processos reversíveis permitiram os cientistas observar, postular e elaborar corolários a respeito da segunda lei da termodinâmica.

A equação (3.20) apresenta a equação de Carnot, onde Q_H é o calor proveniente do reservatório de calor de maior temperatura, T_H é a temperatura do reservatório de maior temperatura, Q_L é o calor descartado para o reservatório de menor temperatura e T_L é a temperatura do reservatório de menor temperatura. Esta equação resulta do teorema de Carnot, aplicando a escala Kelvin de temperatura termodinâmica, a qual independe da característica da substância de medição (SMITH; VAN-NESS; ABBOTT, 2007).

$$\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_L|}{T_L} \tag{3.20}$$

A equação (3.20) demonstra que em uma máquina de Carnot, a soma entre a razão entre as parcelas do calor e temperatura possui valor nulo. Esta afirmação pode ser estendida aos processos reversíveis, descrito pela equação (3.21).

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 \tag{3.21}$$

O postulado de Kelvin-Planck indica que as máquinas térmicas reais são processos irreversíveis, e por isso existem outros efeitos térmicos além da produção de trabalho e calor. Assim, deve existir uma propriedade termodinâmica que impede que os processos reais aconteçam de forma reversível, de maneira que a soma da razão entre o calor e a temperatura em um ciclo térmico real deve ser menor que zero. Esta afirmação é demonstrada pela equação (3.22), e é conhecida como a desigualdade de Clausius (BEJAN, 2016).

$$\oint \frac{dQ}{T} \le 0 \tag{3.22}$$

Em 1865, Clausius identificou a existência de uma propriedade termodinâmica e a nomeou de entropia (S), inspirado no termo grego *en tropien*, que significa transformação. Este nome também foi escolhido por ser similar à palavra energia, por serem grandezas intrinsicamente relacionadas (BEJAN, 2016). A entropia é definida pela equação (3.23).

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} \tag{3.23}$$

Em sistemas reversíveis, o calor disponível é totalmente convertido em trabalho, e por isso não há geração de entropia. Assim, a variação de entropia de processo ou sistema é definida pela equação (3.24).

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} \ge 0 \tag{3.24}$$

A segunda lei da termodinâmica afirma que todos os processos espontâneos, tanto físicos como químicos, resultam no aumento da entropia, isto é, se tornam mais aleatórios com a redução da disponibilidade daquela energia para gerar trabalho. Logo, a entropia de um determinado sistema sempre tenderá a aumentar e irá atingir o seu valor máximo quando este alcançar o estado de equilíbrio. Isto significa que o universo, que representa a soma de todos os sistemas e ambientes, está fadado ao aumento contínuo do seu estado de desordem (DINCER; ROSEN, 2007).

A máquina de Carnot é um ciclo térmico reversível cujo principal objetivo é a conversão de calor em trabalho, determinada pela diferença de temperatura dos reservatórios de calor. A equação (3.25), apresenta o cálculo do trabalho reversível para uma máquina de Carnot (KOTAS, 1985).

$$W_{rev} = Q_H \cdot \frac{T_H - T_L}{T_H}$$
(3.25)

Por definição, qualquer máquina térmica real deve possuir irreversibilidades que fazem com que o trabalho gerado seja inferior ao trabalho de Carnot. Assim, uma forma de calcular as irreversibilidades geradas em um sistema é através da comparação do trabalho real com o trabalho reversível de um ciclo, como demonstrado pela equação (3.26), também conhecida como teorema de *Gouy-Stodola* (BEJAN, 2016). Esta equação demonstra que as irreversibilidades de um processo podem ser mensuradas como uma parcela do trabalho reversível que foi destruída, onde W_{rev} é o trabalho reversível, W_{real} o trabalho real, T₀ a temperatura de referência e S_{gen} a entropia gerada.

$$W_{rev} - W_{real} = T_0 S_{gen} \ge 0 \tag{3.26}$$

3.3 Exergia

Segundo Torres (1999, apud SZARGUT, 1988), a exergia é o trabalho máximo obtido em um processo reversível quando uma quantidade de matéria é movida de uma condição inicial para um estado de equilíbrio em uma temperatura e pressão de referência. Em outras palavras, a exergia é uma propriedade termodinâmica que determina o trabalho máximo que pode ser obtido de um processo ou sistema, quando se comparam as suas condições de temperatura, pressão e composição, com um estado de referência.

O estado de referência deve ser um meio de perfeito equilíbrio termodinâmico, onde não existam gradientes de temperatura, pressão, potencial químico, de energia potencial e cinética (KOTAS, 1985). Diversos autores indicam meio ambiente como o estado de referência, adotando as condições ambientais de temperatura, pressão e composição (TIRANDAZI *et al.*, 2011), (SIVAKUMAR; SOMASUNDARAM, 2014), (DINH; ZHANG; XU, 2015), (ESPIRITO SANTO; GALLO, 2016). Entretanto, as possíveis variações sazonais que ocorrem em diferentes locais do planeta devem ser consideradas, visto que as condições climáticas podem alterar a eficiência dos processos (DINCER; ROSEN, 2007). Gaudreau, Fraser e Murphy (2012) destacam limitações na generalização desta abordagem para diferentes sistemas.

O balanço de exergia de um volume de controle em estado estacionário é apresentado através da Figura 3.2 e pelas equações (3.27) e (3.28).



Figura 3.2: Volume de controle para balanço de exergia em estado estacionário (Adaptado de Kotas, 1985).

$$\sum m_i \cdot ex_i + \sum \left[\dot{Q}\left(\frac{T_r - T_0}{T_r}\right)\right] = \sum m_e \cdot ex_e + \dot{W}_x + \dot{I}$$
(3.27)

$$ex = (h - T_0 s) - (h_0 - T_0 s_0) + \varepsilon_0 + \frac{c_0^2}{2} + g. z_0$$
(3.28)

Onde:

- *h* é a entalpia especifica por unidade de massa;
- s é a entropia especifica por unidade de massa;
- h₀ é a entalpia especifica por unidade de massa na condição de referência;
- s₀ é a entropia especifica por unidade de massa na condição de referência;
- *T*⁰ é a temperatura do estado de referência;
- ε₀ é a parcela da exergia química;
- c₀ é a velocidade calculada na condição de referência;
- *z*⁰ é a diferença de altura;
- ex é a exergia especifica por unidade de massa;
- Wx é o trabalho de eixo;
- I são as irreversibilidades geradas;
- Q é o calor trocado com o reservatório de valor.

Em muitos processos, as parcelas referentes a energia cinética e potencial podem ser desprezadas por terem valores significativamente mais baixos quando comparadas às demais parcelas. Adicionalmente, caso o processo não possua reações químicas ou efeitos de mistura significativos, a parcela da exergia química também pode ser descartada. Desta forma, a equação (3.28) pode ser reescrita na equação (3.29), que é comumente utilizada no balanço de exergia de diversos processos e equipamentos que operam em estado estacionário.

$$ex = (h - h_0) - T_0(s - s_0)$$
(3.29)

A equação (3.29) demonstra que a exergia específica de uma corrente é determinada pela diferença entre as condições de seu estado atual e o estado de referência. Uma vez determinado o estado de referência, os valores de exergia passam a depender apenas da variação das propriedades termodinâmicas com as condições do sistema e, portanto, a exergia pode ser considerada uma propriedade termodinâmica (MORAN; SHAPIRO, 2006).

Pela equação (3.29), é possível deduzir que caso as condições de uma corrente sejam iguais às condições do estado de referência adotado, a exergia específica calculada será igual a zero. Desta forma, quanto mais distante estiverem as condições do processo do estado de referência, maior será a exergia específica.

Para que a equação (3.27) represente o estado estacionário, é necessário adicionar o termo referente às irreversibilidades geradas no processo, previamente apresentada pela equação (3.26), como a degradação do trabalho útil. Uma analogia entre as equações (3.26) e (3.27) permite definir matematicamente a parcela da irreversibildade através da equação (3.30) . Assim, é possível afirmar que em processos reais (irreversíveis) a exergia não é conservada, pois uma parte dela é destruida pela ocorrência de irreversibilidades, atribuidas à geração de entropia pelo processo.

$$\dot{I} = T_0 S_{gen} \ge 0 \tag{3.30}$$

As avaliações termodinâmicas convencionais são baseadas na primeira lei da termodinâmica, ou seja, no princípio da conservação de energia. Esta abordagem permite quantificar a energia envolvida em um processo, porém não é capaz de qualificá-la. A aplicação da segunda lei da termodinâmica permite não só qualificar as diferentes formas de energia existentes em um sistema, mas também a espontaneidade e o quão longe da idealidade aquele processo se encontra. Assim, por abranger a primeira e a segunda lei da termodinâmica, as avaliações exegéticas são mais completas, permitindo mensurar, qualificar e localizar as principais irreversibilidades existentes nos processos. A Tabela 3.1 foi adaptada de Dincer e Rosen (2007) e apresenta a comparação de alguns aspectos entre a energia e a exergia.

Energia	Exergia		
Depende das propriedades do sistema,	Depende de ambas as propriedades do		
ambiente	sistema e do ambiente		
Possui valores diferentes de zero	Igual a zero quando em equilíbrio com		
quando em equilíbrio com o ambiente	o ambiente		
	Conservada para processos		
Conservada em todos os processos,	reversíveis e não conservada para		
baseada na primeira lei da	processos reais, sendo baseada na		
termodinâmica	primeira e na segunda lei da		
	termodinâmica		
	Não pode ser destruída ou produzida		
Não pode ser produzida ou destruída	em processos reversíveis, mas sempre		
	é destruída em processos reais		
Possui várias formas (cinética e	Possui várias formas (cinética e		
potencial, trabalho e calor) e é medida	potencial, trabalho, térmica) e é medida		
nesta forma	como a capacidade de realizar trabalho		
Uma medida de quantidade	Uma medida de quantidade e qualidade		

Tabela 3.1: Comparação entre energia e exergia (Adaptado de Dincer e Rosen, 2007).

Outro ponto de notável aplicação nas avaliações termodinâmicas, é o conceito da eficiência. A eficiência é um indicador utilizado para mensurar e comparar o desempenho de processos e equipamentos. O conceito da eficiência energética tradicional, baseado apenas na primeira lei da termodinâmica, é apresentado pela equação (3.31) (DINCER; ROSEN, 2007). Este tipo de eficiência é tipicamente aplicado de duas formas: para equipamentos, comparando a variação real com a variação teórica; e em ciclos, que compara a energia produzida com a energia consumida.

$$\eta = \frac{Saida \ de \ Energia}{Entrada \ de \ Energia} = 1 - \frac{Energia \ Perdida}{Entrada \ de \ Energia}$$
(3.31)

A eficiência exergética, também denominada de eficiência de segunda lei ou efetividade, é apresentada na equação (3.32) (DINCER; ROSEN, 2007). A efetividade consegue mensurar a degradação da qualidade da energia por levar em conta a exergia que é perdida e destruída por um processo ou equipamento.

$$\psi = \frac{Saida \ de \ Exergia}{Entrada \ de \ Exergia} = 1 - \frac{Exergia \ Perdida + Exergia \ Destruida}{Entrada \ de \ Exergia}$$
(3.32)

As equações (3.31) e (3.32) são genéricas e conceituais, sendo que outras formas são apresentadas na literatura a depender do processo e do equipamento em avaliação. Alguns dos conceitos de eficiência apresentados são complementares e podem ser utilizados de forma combinada ou independente.

3.4 Avaliação exergética de ciclos de refrigeração

Utilizando a base de dados do *Science Direct,* uma pesquisa foi realizada para verificar a aplicação da exergia como uma ferramenta de otimização de ciclos de refrigeração. Esta pesquisa foi dividida em duas categorias: a primeira, utilizando as palavras chaves *Refrigeration Cycle e Optmization*; a segunda, adicionando a palavra

Exergy ao campo de pesquisa. A razão entre o número de resultados entre a segunda e a primeira categoria foi utilizada como estimativa do percentual de trabalhos de otimização baseados na avaliação da exergética dos ciclos. O resultado encontrado é apresentado na Figura 3.3.



Figura 3.3: Resultado de pesquisa envolvendo otimização dos ciclos de refrigeração e exergia.

Através da Figura 3.3, nota-se um aumento contínuo do número de trabalhos envolvendo otimização dos ciclos de refrigeração de 2009 a 2018. Também é possível verificar que existe uma tendência de aumento da aplicação do conceito de exergia para a avaliação dos ciclos de refrigeração, que representa em média 45% do total de artigos identificados. Os artigos apresentados como 2019 possuem publicação confirmada até o mês de fevereiro deste ano, onde cerca de 60% deles utilizam o conceito de exergia em suas avaliações.

A seguir, será apresentada uma breve revisão literária com trabalhos de referência envolvendo a aplicação da exergia em avaliações de ciclos de refrigeração e de processos petroquímicos.

Lobosco (2009) investigou o rendimento de um ciclo de refrigeração a compressão, avaliando a aplicação de diferentes refrigerantes em sua forma pura ou em misturas binárias. A primeira lei da termodinâmica é aplicada para o cálculo do COP e a análise exergética é realizada para avaliar o ciclo sob a ótica da segunda lei da termodinâmica. Uma função de desempenho é elaborada, juntamente com

parâmetros ambientais, para determinar qual o melhor fluido refrigerante a ser utilizado.

Mafi, Naeynian e Amidpour (2009) realizaram uma análise exergética dos ciclos de propeno e etileno refrigerante de uma planta de olefinas. Os autores concluíram que as principais fontes de destruição de exergia estão atreladas à eficiência politrópica dos compressores refrigerantes e às diferenças de temperatura entre os trocadores de calor, que afeta diretamente a eficiência exergética destes equipamentos. A eficiência global calculada para os ciclos foi de 31%.

Fábrega, Rosse e D'Angelo (2010) retratam uma análise exergética dos ciclos de refrigeração de propeno e etileno refrigerante de uma planta de olefinas, sendo identificado que as principais fontes da destruição de exergia ocorrem nos pontos de mistura do compressor de etileno, nos compressores e nos trocadores de calor. Através da avaliação realizada, novas condições operacionais foram sugeridas que permitiram a redução da exergia destruída em 13%, provocando um aumento de 31% do COP.

Tirandazi *et al.* (2011) realizaram uma avaliação exergética do ciclo de propano refrigerante utilizado em uma unidade de recuperação de etano de uma planta de separação de gás natural. Os trocadores de calor de múltiplas correntes e o compressor foram identificados como os equipamentos de maior geração de irreversibilidades do ciclo. As seções de condensação e expansão possuem eficiência mais baixa quando comparadas à seção de evaporação. A análise também mostrou que a perda de carga das válvulas de controle, temperatura e pressão de condensação são variáveis que alteraram significativamente o COP e a eficiência do ciclo e, portanto, podem ser ajustadas para otimizar a performance do mesmo.

Ahamed, Saidur e Masjuki (2011) avaliaram as possibilidades de aplicação da análise exergética de ciclos de refrigeração por compressão para os diversos setores que utilizam este tipo de processo, apresentando uma análise mais genérica onde são identificados os principais aspectos que podem influenciar o desempenho termodinâmico de um ciclo. Destacam-se as seguintes recomendações propostas: garantir um grau de sub-resfriamento do refrigerante em 5°C; avaliar aplicação de nano-lubrificantes para reduzir o atrito do fluido no compressor, e com isso aumentar a eficiência politrópica da máquina; avaliar fluidos refrigerantes alternativos, ou a mistura deles, que permitam maximizar o COP e a eficiência exergética do processo.

Mahabadipour e Ghaebi (2013) examinaram a aplicação de um ciclo de refrigeração com expansores para substituir o ciclo de etileno em uma planta de olefinas. Os autores avaliaram duas configurações para este ciclo, com um e com dois estágios de expansão. Uma avaliação exergética destas configurações foi realizada para comparar e selecionar o ciclo de maior eficiência de segunda lei. O ciclo de um estágio apresentou uma menor destruição de exergia e uma maior eficiência de segunda lei. Os autores sugerem esta configuração para substituir o ciclo de refrigeração de etileno.

Sivakumar e Somasundaram (2014) utilizaram a exergia para avaliar a operação de um ciclo de refrigeração multiestágio a compressão com três misturas distintas de fluidos refrigerantes. O uso da eficiência de segunda lei e o cálculo do coeficiente de performance permitiram selecionar a melhor mistura dos fluidos refrigerantes, além de determinar o valor ótimo das temperaturas de vaporização e condensação. Nesta avaliação, o compressor refrigerante foi identificado como o equipamento de menor eficiência exergética.

Ghannadzadeh e Sadeqzadeh (2015) apresentaram uma avaliação exergética dos principais blocos que compõem uma unidade típica de produção de olefinas: seção de craqueamento, área de compressão, unidade de refrigeração e seção de separação. Os autores demonstraram que a seção de craqueamento e a unidade de refrigeração são os blocos que mais contribuem para a destruição da exergia do processo, responsáveis por, respectivamente, 50% e 30% de toda a exergia destruída. Para a unidade de refrigeração, foi verificado que o compressor e os trocadores de calor são os principais agentes da destruição exergética.

Vilarinho, Campos e Pinho (2016) efetuaram uma análise energética e exergética de um complexo de produção de aromáticos de uma refinaria existente. Os autores realizaram a avaliação em cinco unidades que compõem o complexo e identificaram uma eficiência energética global de 0,81% e uma eficiência exergética global de 65,9%. As perdas energéticas estão concentradas nos condensadores e *aircoolers* (resfriadores a ar), enquanto que os fornos são os equipamentos com maior geração de irreversibilidades. As baixas eficiências observadas resultam de um processo limitado em integração energética, onde há um grande dispêndio de energia para evaporar e condensar as correntes do processo para obter os produtos com as purezas desejadas. Os autores recomendam avaliar a aplicação de Ciclos Rankine

Orgânicos (CRO) e uma unidade de cogeração para elevar a eficiência termodinâmica das unidades.

Palizdar e Sadrameli (2017) realizaram uma análise "termo-econômica", de um ciclo de refrigeração de etileno aberto de um complexo petroquímico que utiliza etano como matéria prima. A "termo-economia" é uma análise econômica dos processos que leva em conta alguns fatores termodinâmicos, como o custo associado à destruição da exergia. Os autores realizaram uma análise tradicional e uma análise avançada, que classifica os custos quanto às suas características (endógeno e exógeno) e se eles são evitáveis ou não. Eles concluíram que as perdas evitáveis estão associadas à melhora do desempenho termodinâmico da coluna de fracionamento de etileno e do terceiro estágio do compressor de etileno refrigerante. Um trocador multipasse presente no processo foi elencado na análise tradicional como um dos equipamentos com maior custo de destruição exergética, porém a análise avançada classificou este custo em quase sua totalidade como sendo inevitável. Os autores também realizaram uma análise de sensibilidade das principais variáveis que afetam o desempenho do ciclo, procurando identificar o impacto delas no custo exergético. Foi identificado que a pressão máxima do ciclo é a principal variável que afeta o custo exergético evitável.

Jahromi, Beheshti, Rajabi (2018) apresentaram um novo método de avaliação exergética, denominado de *EDL (Exergy Destruction Level)*, que combina o balanço de exergia com o potencial de modificações de um determinado equipamento. Este novo método é aplicado juntamente com uma avaliação energética e exergética tradicional na otimização de colunas de destilação de uma unidade de produção de etileno. Os autores utilizaram duas metodologias para a otimização do custo de utilidades: superfície de resposta e inteligência artificial. Foi verificado que o lucro anual obtido com o método baseado em inteligência artificial obteve um resultado 65% acima do método baseado em superfície de resposta. Os autores identificaram uma oportunidade de redução de 12.6% no consumo de utilidades e de 11,6% na potência dos ciclos de refrigeração.

A Tabela 3.2 contém um resumo da revisão literária apresentada. Verifica-se que há um grande número de artigos de origem iraniana, e muitos deles possuem aplicação em ciclos de refrigeração de plantas petroquímicas, isto é, estão intrinsicamente relacionados com o processo objeto de estudo desta dissertação.

Autor (es)	Ano	País	Aplicados à Ciclos de Refrigeração em Processos Petroquímicos
Lobosco	2009	Brasil	Não
Mafi, Naeynian e Amidpour	2009	Irã	Sim
Fábrega, Rosse e D'Angelo	2010	Brasil	Sim
Tirandazi et al.	2011	Irã	Sim
Ahamed, Saidur e Masjuki	2011	Malásia	Sim
Mahabadipour e Ghaebi	2013	Irã	Sim
Sivakumar e Somasundaram	2014	Índia	Não
Ghannadzadeh e Sadeqzadeh	2015	Irã	Sim
Vilarinho, Campos e Pinho	2016	Portugal	Não
Palizdar e Sadrameli	2017	Irã	Sim
Jahromi, Beheshti, Rajabi	2018	lrã	Não

Tabela 3.2: Resumo da revisão literária envolvendo exergia e ciclos de refrigeração.

Apesar do grande número de estudos desenvolvidos envolvendo a exergia e os ciclos de refrigeração, não foram identificados trabalhos voltados para o acompanhamento e gerenciamento operacional destes processos. Os trabalhos, em sua maioria, foram elaborados como uma avaliação de diagnóstico, onde a partir de um cenário e de premissas, é feita uma análise termodinâmica do processo com o intuito de identificar onde ocorrem as maiores perdas, sejam elas mensuradas através de parâmetros termodinâmicos ou por critérios econômicos.

Os processos reais são dinâmicos e estão sujeitos a inúmeros distúrbios e diferentes condições operacionais que afetam a performance dos ciclos de refrigeração. Desta forma, o acompanhamento de processos se torna uma atividade essencial para que a engenharia de processos encaminhe as correções operacionais necessárias, ou enderecem a realização de estudos específicos para manter ou elevar o patamar de desempenho de um processo em uma visão de curto, médio e longo prazo. Desta forma, um diagnóstico baseado em um único cenário pode não ser capaz de representar as diversas condições de ineficiências que aquele processo é sujeito.

O presente trabalho visa agregar à literatura uma proposta de metodologia para determinação de métricas que auxiliem no acompanhamento de processos de ciclos de refrigeração aplicados no processo de produção eteno, a partir de uma análise exergética de um ciclo existente. Espera-se que os indicadores propostos possam ser utilizados pela engenharia de processo e de operação para o acompanhamento de processos dos ciclos de refrigeração e, a partir deles e dos conceitos que os embasam, seja possível realizar um melhor gerenciamento dos decorrentes dos distúrbios operacionais.

4 METODOLOGIA APLICADA

A metodologia utilizada para realizar a avaliação exergética do ciclo de refrigeração será desenvolvida ao longo desta seção. Primeiramente, será realizada a apresentação do ciclo de refrigeração objeto de estudo desta pesquisa, bem como a simulação desenvolvida e o modelo termodinâmico utilizado. As equações de balanço de exergia, as eficiências e os principais indicadores dos equipamentos e do ciclo serão demonstrados, utilizando como base os conceitos e equações apresentados nos capítulos 2 e 3.

4.1 Descrição do ciclo de refrigeração de etileno

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma de processo do ciclo de refrigeração de etileno utilizado como objeto de estudo desta pesquisa. Este ciclo possui três estágios de refrigeração, a -55°C, -75°C e -100°C, acionado por um compressor centrífugo multiestágio (C-101, C-102 e C-103), movido por uma turbina a vapor (T-101).

O etileno gasoso em alta pressão é arrefecido com água no trocador E-101, sendo posteriormente resfriado, condensado e sub-resfriado pelos trocadores E-102, E-103, E-104 e E-105, que utilizam propeno refrigerante em diferentes níveis de temperatura.

O etileno líquido é então distribuído aos usuários, onde a pressão, e por consequência a temperatura, é reduzida nas válvulas de controle (VC-01 a VC-11) localizadas na entrada de cada trocador de calor. Estes trocadores são os evaporadores do ciclo, também denominados de usuários, que realizam o resfriamento de diversas correntes do processo.

O etileno líquido não consumido pelos usuários é enviado na fase líquida para o próximo estágio por controle de nível, através das válvulas LV01 e LV02. Apesar de não ser esperado a presença de líquido no último vaso, a válvula LV03 permite a injeção de etileno gasoso da descarga do compressor para evaporar qualquer líquido presente decorrente de eventuais condições operacionais onde o ciclo esteja desbalanceado. Os vasos V-101 a V-104 têm como principal função realizar a separação da fase líquida e vapor, visto que a presença de líquido na sucção do compressor pode acarretar danos significativos aos internos da máquina. A fase gasosa destes vasos passa pelas linhas L1, L2 e L3 antes de entrar na sucção de um dos estágios do compressor de etileno. Estas linhas foram consideradas na modelagem do sistema por possuírem uma perda de carga significativa por projeto.

As válvulas MFV1, MFV2 e MFV3 são as válvulas de *mini-flow* do compressor, que realizam o controle *anti-surge* da máquina. Outro controle relevante é o de temperatura do primeiro e do segundo estágio, que é realizado através das válvulas TCV1 e TCV2, que injetam etileno líquido do terceiro estágio nos vasos V-104 e V-103, respectivamente.

O uso do *mini-flow* provoca o aumento da temperatura da sucção da máquina, pois o etileno utilizado está a uma maior temperatura em relação ao etileno vaporizado pelos usuários do ciclo. Desta forma, o controle de temperatura passa a atuar para atenuar a elevação e manter a temperatura de cada estágio. A expansão adiabática que ocorre nas válvulas de controle de temperatura (TCV1 e TCV2) gera uma corrente bifásica que é separada nos vasos, sendo a parte gasosa enviada para a sucção do compressor e a fase líquida enviada para o próximo estágio por controle de nível. O vaso V-104 não possui facilidades de drenagem e não é possível enviar a fase líquida para nenhum outro vaso devido a sua baixa pressão. Desta forma, todo etileno líquido acumulado deve ser evaporado através da válvula LV03.

Os blocos M0 a M6 representam os pontos de mistura das correntes ao longo do processo. Na realidade a mistura entre as correntes ocorre nas próprias tubulações de processo, porém faz-se necessário modelar estes pontos desta forma pois, os mesmos atuam como trocadores de calor de contato direto devido à diferença de temperatura entre as correntes, o que acarreta na geração de irreversibilidades.

A corrente de *"boil-off da tancagem"* apresentada na Figura 4.1, é a fase vapor gerada nos tanques criogênicos de etileno produto da unidade, que é enviada para a sucção do compressor para ser reaproveitada.



Figura 4.1: Fluxograma de processo do ciclo de refrigeração de etileno .

4.2 Modelagem do ciclo de refrigeração de etileno

O ciclo de refrigeração foi modelado utilizando um simulador comercial. A elaboração de uma simulação de processo se faz necessária para determinar as propriedades físico-químicas e termodinâmicas das correntes do processo nos diferentes casos avaliados.

Para a simulação do ciclo de etileno refrigerante, a equação de estado de Peng-Robinson, apresentada pelas equações (4.1) a (4.4), foi o modelo termodinâmico escolhido. Além de possuir notoriedade aplicação na representação de hidrocarbonetos apolares em uma ampla faixa de pressão, Mahabadipour e Ghaebi (2013), Fábrega, Rossi e D'Angelo (2010), Lobosco (2009) e Brown (2007) recomendaram a utilização da equação de estado de Peng-Robinson para a simulação de ciclos de diversos fluidos refrigerantes, incluindo o ciclo de etileno.

$$P = \frac{R.T}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2Vb - b^2}$$
(4.1)

$$a = \frac{0.45774.R^2 T c^2}{P c} \left[1 + f(\omega).(1 - T r^{1/2})\right]^2$$
(4.2)

$$f(\omega) = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \tag{4.3}$$

$$b = \frac{0,0778R.\,Tc}{Pc} \tag{4.4}$$

Onde:

- P é a pressão;
- T é a temperatura;
- R é a constante universal dos gases;
- Tc é a temperatura crítica da substância;
- Tr é a temperatura reduzida da substância;
- Pc é a pressão crítica da substância;
- ω é o fator acêntrico da substância, utilizado para ajustar o cálculo da pressão de vapor.
- 4.3 Avaliação exergética do ciclo de etileno

A seguir serão apresentadas as equações utilizadas para realizar a avaliação exergética do ciclo de etileno. Todas as equações que serão apresentadas são derivações das equações (3.27), (3.31) e (3.32). Alguns equipamentos possuem mais de uma interpretação matemática para o cálculo das irreversibilidades e da eficiência de segunda lei. O presente trabalho utiliza as equações contidas em Dincer e Rosen (2007), Mafi, Naeynian e Amidpour (2009) e Wark (1995). Para esta avaliação, o

estado de referência adotado foi a condição ambiente de temperatura e pressão (298,15K de temperatura e 1 atm de pressão).

4.3.1 Compressores

O compressor de etileno refrigerante é um compressor centrífugo dividido em três estágios (C-101 a C-103). O trabalho total do compressor (Wc) é calculado através da soma do trabalho individual de cada estágio (Wi). Para se determinar o trabalho de cada estágio, é necessário primeiro determinar o *head* politrópico (H_P) através da equação (4.5), onde P₁ e V₁ são respectivamente a pressão e o volume específico na sucção do compressor. Analogamente, V₂ e P₂ são as mesmas propriedades na condição da descarga. O n_P é o coeficiente politrópico do compressor, que pode ser calculado pela equação (4.6) (MONTANEZ-MORANTES; JOBSON; ZHANG, 2016).

$$H_P = P_1 V_1 \cdot \left(\frac{n_P}{n_P - 1}\right) \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n_P - 1}{n_P}} - 1 \right]$$
(4.5)

$$n_P = \frac{\ln(P_2/P_1)}{\ln(V_1/V_2)} \tag{4.6}$$

O coeficiente politrópico também é utilizado para estimar a eficiência politrópica da máquina (η_P), expresso pela equação (4.7). A constante *k* é o coeficiente adiabático, já previamente apresentado através da equação (3.14).

$$\eta_P = \left(\frac{k-1}{k}\right) \left(\frac{n_P}{n_P - 1}\right) \tag{4.7}$$

A potência requerida do compressor pode ser calculada pela equação (4.8). Nesta equação, m é a vazão mássica do gás e g é a constante da gravidade.

$$W_i = \frac{\dot{m} g H_P}{\eta_P} \tag{4.8}$$

Quando as curvas de performance do compressor estão disponíveis, o *head* e a eficiência politrópica são obtidos diretamente por elas e aplicadas à equação (4.8), não sendo necessário utilizar as equações (4.5) a (4.7) para se determinar a potência do compressor.

A irreversibilidade gerada no compressor (I_c) é calculada através da equação (4.9). Já a efetividade para este tipo de equipamento é apresentada através da equação (4.10). O termo "ex" refere-se à exergia específica que já foi apresentada pela equação (3.29).

$$I_C = \dot{m} \, e x_{entrada} - \dot{m} \, e x_{entrada} + W_i \tag{4.9}$$

$$\psi = \frac{\dot{m} \, ex_{entrada} - \dot{m} \, ex_{entrada}}{W_i} \tag{4.10}$$

4.3.2 Trocadores de calor

Os trocadores de calor são equipamentos que permitem a transferência de calor entre uma corrente fria (que será aquecida ou evaporada) e uma corrente quente (que será resfriada ou condensada). Os trocadores do ciclo são do tipo casco e tubo, e o calor trocado depende da diferença de temperatura entre as correntes de entrada e saída do equipamento. A Figura 4.2 apresenta o balanço de exergia de um trocador de calor.



Figura 4.2: Balanço de exergia de um trocador de calor.

Há essencialmente duas categorias de trocadores de calor em um ciclo de refrigeração: os condensadores (E-101 a E-105) que dissipam o calor absorvido pelos usuários e gerado pelo processo de compressão em fontes frias (água de resfriamento e propeno refrigerante), e os evaporadores (E-107 a E-116), que resfriam as correntes do processo ao absorver o calor para o ciclo. Como premissa, considera-se que não há perda de calor do equipamento para o meio, e com isso a irreversibilidade é calculada pela diferença entre a exergia das correntes que entram e das correntes que saem do trocador. A equação (4.11) demonstra o cálculo da irreversibilidade para estes equipamentos, onde \dot{m}_Q e ex_Q são respectivamente a vazão mássica e exergia da corrente fria.

$$I_{TC} = (\dot{m}_Q.ex_Q.entrada + \dot{m}_F.ex_F.entrada) - (\dot{m}_Q.ex_Q.saida + \dot{m}_F.ex_F.saida)$$
(4.11)

A eficiência exergética para trocadores de calor é definida pela razão entre o aumento da exergia do lado frio e a redução de exergia do lado quente (WARK, 1995), como pode ser visto através da equação (4.12).

$$\psi_{trocadores}_{T>T_0} = \frac{\dot{m}_F(ex_{F\,saida} - ex_{F\,entrada})}{\dot{m}_Q(ex_{Q\,entrada} - ex_{Q\,saida})}$$
(4.12)

Verifica-se que para trocadores de calor onde a temperatura de operação é superior à temperatura de referência (T > T₀), de fato haverá o aumento da exergia do lado frio e a redução da exergia do lado quente. No ciclo em avaliação, apenas o trocador E-101 encaixa-se nesta categoria, já que para os demais trocadores a temperatura de operação é inferior à temperatura de referência (T < T₀). Nestes casos, a disponibilidade de exergia aumenta quando há perda de calor, logo a exergia do lado quente aumenta enquanto a exergia do lado frio é reduzida (WARK, 1995). A eficiência exergética para estes trocadores passa a ser calculada pela equação (4.13), aplicada para todos os demais trocadores do ciclo de refrigeração, com exceção do E-102.

$$\psi_{trocadores} = \frac{\dot{m}_Q \left(ex_Q saida - ex_Q entrada \right)}{\dot{m}_F \left(ex_F entrada - ex_F saida \right)}$$
(4.13)

O trocador E-102 está em uma zona de transição, onde a entrada do lado quente está acima da temperatura ambiente, enquanto que a saída está abaixo. Isto faz com que as equações (4.12) e (4.13) apresentem resultados negativos. Para este trocador, o conceito clássico de cálculo da eficiência proposto por Dincer e Rosen (2007) foi utilizado, visto pela equação (4.14).

$$\psi_{E-102} = \frac{\left(\dot{m_Q} \cdot ex_{Q \ saida} + \dot{m_F} \cdot ex_{F \ saida}\right)}{\left(\dot{m_Q} \cdot ex_{Q \ entrada} + \dot{m_F} \cdot ex_{F \ entrada}\right)} \tag{4.14}$$

Ambos os conceitos de eficiência apresentados por Wark (1995) e Dincer e Rosen (2007) estão corretos e, segundo Mafi, Naeynian e Amidpour (2009), são comumente conhecidas respectivamente como a "abordagem de engenharia" e a "abordagem científica" para o cálculo da efetividade. Ambos foram testados neste trabalho e foi verificado que a "abordagem de engenharia" de Wark (1995) consegue distinguir melhor numericamente as ineficiências de cada trocador de calor e, portanto, melhora a comparação de desempenho entre estes equipamentos. Outro indicador utilizado para acompanhar o desempenho dos trocadores, é o número de destruição de exergia (N_{ex}), proposto por Tirandazi *et al.* (2011). Este indicador é calculado pela razão entre a exergia destruída e o calor trocado no trocador, conforme a equação (4.15).

$$N_{ex} = \frac{I_{TC}}{Q} = \left(\frac{ex_{entrata} - ex_{saida}}{h_{entrada} - h_{saida}}\right)_F - \left(\frac{ex_{entrata} - ex_{saida}}{h_{entrada} - h_{saida}}\right)_Q \tag{4.15}$$

4.3.3 Válvulas de controle e linhas

As válvulas de controle são equipamentos onde ocorre a expansão adiabática do fluido refrigerante. Como não há a geração ou absorção de trabalho e calor nestes equipamentos, o cálculo da irreversibilidade é definido pela equação (4.16). A efetividade é calculada através da razão entre a exergia que sai e a exergia que entra nesses equipamentos, conforme a equação (4.17).

$$I_{Vc} = \dot{m}. ex_{entrada} - \dot{m}. ex_{saida}$$
(4.16)

$$\psi_{Vc} = \frac{\dot{m}. ex_{saida}}{\dot{m}. ex_{entrada}}$$
(4.17)

As linhas de sucção de estágio do compressor de etileno (L1, L2 e L3) foram incluídas na avaliação por possuírem uma perda de carga relevante por projeto, podendo afetar a performance do ciclo. Por serem linhas criogênicas isoladas, as mesmas foram consideradas adiabáticas e as equações aplicáveis são idênticas às equações exibidas para as válvulas de controle.

4.3.4 Pontos de mistura

Apesar de não ser um equipamento, há alguns pontos no processo onde diversas correntes se juntam e se tornam uma única corrente. Caso estas correntes tenham diferentes condições de temperatura, fração vaporizada ou composição, a corrente de saída terá uma condição diferente das correntes de entrada, de modo que a exergia da corrente de saída acaba sendo diferente da soma da exergia das correntes de entrada. Caso todas as correntes possuam exatamente as mesmas condições, a exergia da saída será igual à soma da exergia das correntes de entrada, e, portanto, não haverá geração de irreversibilidades. Assim sendo, a destruição exergética é calculada pela diferença entre a exergia das múltiplas correntes de entrada e a corrente de saída, conforme pode ser verificado através da equação (4.18). A eficiência exergética é calculada através da razão entre a exergia da corrente de saída e a soma da exergia das correntes de entrada, conforme a equação (4.19)

$$I_M = \sum \dot{m}. ex_{entrada} - \dot{m}. ex_{saida}$$
(4.18)

$$\psi_M = \frac{\dot{m}. ex_{saida}}{\sum \dot{m}. ex_{entrada}}$$
(4.19)

4.3.5 Vasos

Os vasos são equipamentos que permitem a separação das fases existentes na corrente de entrada. São equipamentos adiabáticos sem nenhum tipo de interação de trabalho ou calor, de modo que a irreversibilidade é calculada pela diferença entre a exergia das correntes que saem do vaso e a corrente de entrada. Isto é exposto através da equação (4.20), onde m_{V+L} e x_{V+L} são respectivamente a vazão mássica e a exergia específica da corrente de entrada e, analogamente, m_V e ex_V são as mesmas variáveis da fase vapor e m_L e x_L da fase líquida. A efetividade para estes equipamentos é definida pela equação (4.21).

$$l_{V} = \dot{m}_{V+L} \cdot ex_{V+L} - \dot{m}_{L} \cdot ex_{L} - \dot{m}_{V} \cdot ex_{V}$$
(4.20)

$$\psi_V = \frac{\dot{m}_L \cdot ex_L + \dot{m}_V \cdot ex_V}{\dot{m}_{V+L} \cdot ex_{V+L}}$$
(4.21)

4.3.6 Ciclo de refrigeração

A eficiência exergética dos ciclos de refrigeração é determinada pela razão entre o trabalho requerido caso o processo ocorresse de forma reversível (W_{rev}), que representa o trabalho mínimo requerido para acionar o ciclo, e o trabalho real (W_{real}). O trabalho reversível pode ser determinado através da diferença entre o trabalho real e a soma de todas as irreversibilidades que ocorrem no ciclo (DINCER; ROSEN, 2007). O trabalho real do compressor refrigerante pode ser medido ou calculado através da equação (4.8). O cálculo da eficiência exergética para ciclos de refrigeração é apresentado pela equação (4.22).

$$\psi = \frac{W_{rev}}{W_{real}} = \frac{W_{real} - I_{total}}{W_{real}}$$
(4.22)

Outros indicadores que são utilizados para acompanhar o desempenho do ciclo é o COP, já apresentado através da equação (2.2) e o consumo específico de energia do ciclo (ξ) é calculado pela razão entre o trabalho real e a vazão de etileno refrigerante circulante (\dot{m}_{ref}), conforme a equação (4.23).

$$\xi = \frac{W_{real}}{\dot{m}_{ref}} \tag{4.23}$$

4.4 Proposta de indicadores para acompanhamento de processo

Administrar uma empresa sem ter acesso a informações pertinentes à performance é como dirigir um carro ou pilotar um avião sem instrumentos (ANDERSEN, 2007). Na indústria petroquímica, a verificação do desempenho de uma planta industrial é feita através do acompanhamento do processo.

O acompanhamento de processo é uma atividade vital para a competividade de uma planta petroquímica. Ela se baseia na obtenção e interpretação dos dados operacionais, para a partir disto aferir a performance de uma determinada unidade quanto aos seguintes tópicos: segurança de processo, confiabilidade dos equipamentos, eficiência energética, capacidade de produção, previsão da campanha operacional, entre outros. Atualmente, a disponibilidade de dados para a realização do acompanhamento de processo não é mais um fator limitante, mas a geração de informação através da utilização e interpretação destes dados sim. Estima-se que atualmente mais de 90% dos dados disponíveis não sejam utilizados (NAIR, 2018).

No âmbito da Indústria 4.0, o uso de uma grande quantidade de dados para elevar o patamar de competividade de uma unidade industrial é conhecida como *Big Data Analytics*. Isso tem ganho uma maior notoriedade nos diversos setores industriais existentes, sendo destacado como um fator transformacional para a indústria petroquímica (YUAN; QIN; ZHAO, 2017).

O desenvolvimento de softwares baseados no processamento de um grande volume de dados, com capacidade de criar modelos preditivos eficazes através de algoritmos baseados em redes neurais e *machine learning*, tem transformado o acompanhamento de processo de uma atividade reativa para uma atividade preditiva, permitindo que as ações sejam tomadas antes da ocorrência de um distúrbio operacional (KHARE *et al.*, 2018).

Mas antes de desenvolver e aplicar novas ferramentas para robustecer o acompanhamento de processo, é fundamental que se tenha o conhecimento necessário para permitir a correta identificação dos indicadores chaves de desempenho de um determinado processo, também conhecidos como *KPIs* (*Key Performance Indicators*). Desta forma, como parte do escopo de trabalho desta

dissertação, serão propostos alguns *KPI's* para ciclos de refrigeração de etileno, com base no conhecimento adquirido pela interpretação dos resultados obtidos.

O *KPI* não precisa necessariamente possuir um alto grau de exatidão numérica, pois seu principal objetivo é mensurar o desempenho de processo e apontar possíveis desvios dos parâmetros operacionais. Assim, estes indicadores devem ser precisos, possuir consistência técnica e devem ser determinados através da instrumentação disponível, assumindo como premissa que a mesma esteja devidamente calibrada. Adicionalmente, espera-se que estes indicadores possam ser replicados em processos semelhantes.

4.5 Abordagem metodológica

Dois cenários foram escolhidos para realizar a avaliação exergética do ciclo de etileno:

- Caso de projeto: considera todas as informações contidas no balanço material e de energia de projeto da unidade. As curvas de performance do compressor foram regredidas e inseridas no modelo para determinar as condições teóricas de operação da máquina;
- Caso de operação: representa a atual condição operacional do ciclo. Neste cenário, um período estável e representativo de operação foi selecionado e os seus dados foram coletados, tratados e inseridos no modelo. O desempenho do compressor refrigerante é calculado através dos dados de operação.

A determinação de um balanço material e de energia para os dois cenários citados permite que a avaliação exergética do ciclo seja feita para ambos os casos, e através da comparação dos resultados obtidos será possível identificar possíveis oportunidades de melhorias para o processo.

Após a verificação das principais fontes de geração de irreversibilidades do ciclo e através do conhecimento gerado ao longo do desenvolvimento desta dissertação, serão propostos *KPIs* que permitam o monitoramento e o gerenciamento

de ciclos de refrigeração de plantas de etileno. A Figura 4.3 apresenta um fluxograma com a abordagem metodológica proposta.



Figura 4.3: Abordagem metodológica para avaliação exergética do ciclo etileno refrigerante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos da avaliação exergética do ciclo de refrigeração de etileno para os cenários de projeto e operação. Primeiramente será feita uma análise detalhada de cada conjunto de equipamentos apresentado no capítulo 4, e, após discutir as causas das diferenças encontradas, uma avaliação dos indicadores globais do ciclo de refrigeração será realizada. As oportunidades de melhorias serão elencadas e discutidas.

5.1 Análise dos trocadores de calor

A Figura 5.1 e Figura 5.2 apresentam respectivamente a exergia destruída e o calor transferido em cada um dos trocadores de calor do ciclo. O número de destruição de exergia e a eficiência de segunda lei são exibidos pela Figura 5.3 e Figura 5.4.

No geral, a maioria dos trocadores apresentam um bom desempenho em ambos os casos avaliados, estando eles com eficiências exergéticas próximas a 80%. Os trocadores E-101 e E-103 são os que apresentaram as menores efetividades do ciclo. Como já mencionado na seção 4.3.1, a efetividade do E-102 foi calculada utilizando a abordagem clássica de cálculo da eficiência, e por isso observa-se valores mais altos em comparação aos demais trocadores para ambos os cenários avaliados.



Figura 5.1: Exergia destruída pelos trocadores de calor.



Figura 5.2: Calor transferido em cada trocador.



Figura 5.3: Número de destruição de exergia dos trocadores de calor.



Figura 5.4: Eficiência exergética dos trocadores de calor.

Os trocadores E-101, E-104, E-109 e E-116, foram os trocadores que apresentaram maior quantidade de exergia destruída, assim como as maiores taxas de transferência de calor, representando cerca de 70% de toda a exergia destruída do ciclo. Uma análise crítica dos resultados obtidos para estes equipamentos será apresentada devido a sua relevância no processo.

O E-101 arrefece o etileno que sai da descarga do compressor utilizando água de resfriamento e devido à grande diferença existente entre as temperaturas do lado frio e do lado quente, este é o trocador com menor eficiência exergética. É o trocador que possui o pior desempenho em operação em relação ao caso de projeto, com 30% a mais de exergia destruída e uma efetividade 5% menor. O pior desempenho está atrelado principalmente à maior temperatura de descarga do terceiro estágio do compressor (C-103). Quanto maior for a diferença de temperatura entre as correntes fria e quente, maior será geração de entropia em um trocador de calor. As causas para a maior temperatura na descarga do compressor serão discutidas na seção 5.3.

O E-104 é o trocador que possui a maior taxa de transferência de calor de todo o ciclo, pois é nele que ocorre a condensação do etileno refrigerante. Ele também é o trocador com a maior quantidade de exergia destruída apesar do número de destruição de exergia ser um dos menores do ciclo, o que demostra que a irreversibilidade gerada neste equipamento está atrelada a sua alta taxa de transferência de calor.

O E-104 apresentou um melhor desempenho no caso de operação, com cerca de 30% a menos de destruição exergética e uma eficiência exergética 7% maior. A melhor condição em operação deve-se à menor vazão de etileno condensada em relação ao caso de projeto, o que reduz a carga térmica e as diferenças de temperatura no trocador, uma vez que o etileno deixa o equipamento com um maior grau de sub-resfriamento.

O E-109 é um condensador da unidade de separação criogênica e, assim como o E-104, está com um melhor desempenho em operação do que no caso de projeto. A menor destruição de exergia é resultante de uma menor taxa de transferência de calor e uma eficiência de segunda lei um pouco maior.

O E-116 é o condensador de uma coluna de destilação de uma unidade que está parada por razões comerciais e, portanto, não há consumo de etileno refrigerante

no caso de operação. Por projeto, este equipamento requer um consumo significativo de energia do ciclo de refrigeração, além de ser a terceira maior fonte de geração de irreversibilidades entre os trocadores de calor.

5.2 Análise das válvulas e linhas

A exergia destruída e a eficiência exergética das válvulas e linhas são apresentadas respectivamente pela Figura 5.5 e Figura 5.6. De modo geral, as válvulas do ciclo possuem altas efetividades, com valores próximos a 98%. A válvula de *mini-flow* do primeiro estágio (MFV3) e a válvula de controle de nível do vaso do primeiro estágio (LV03) apresentaram eficiências abaixo de 10% no caso de operação. Nota-se que não era previsto a atuação destas válvulas no caso de projeto. As linhas de sucção (L1 a L3) também apresentaram eficiências elevadas, acima de 80%, porém possuem uma baixa geração de irreversibilidades.

É possível verificar através da equação (4.16) que a quantidade de exergia destruída nas válvulas de controle está diretamente atrelada à vazão destes equipamentos. Na avaliação do ciclo em questão, as condições de processo (temperatura e pressão) em ambos os cenários são próximas, de modo que a exergia específica não se altera significativamente. Assim, a diferença de vazão entre os dois casos avaliados aparece como a principal causa para a diferença de exergia destruída nestes equipamentos.



Figura 5.5: Exergia destruída pelas válvulas e linhas.



Figura 5.6: Eficiência exergética das válvulas e linhas.

Apesar de ter uma eficiência exergética alta, a válvula de controle de nível do terceiro estágio (LV-01) possui uma destruição exergética significativa, de 0,2 Gcal/h. A explicação reside na alta vazão de etileno que passa por esta válvula, que representa cerca de 75% da toda vazão do ciclo. No caso de operação, esta válvula gera aproximadamente 70% a menos de irreversibilidades, pois processa uma vazão também 70% menor.

A maior parcela de destruição de exergia das válvulas e linhas (cerca de 65%) ocorre pela atuação das válvulas de *mini-flow* (MFV3) e da válvula de controle de nível do primeiro estágio (LV03) no caso de operação.

Como previamente mencionado na seção 5.1, o trocador E-116 está atualmente fora de operação. No caso de projeto, este trocador processa cerca de 35% de toda a vazão de etileno do primeiro estágio. Com a retirada deste trocador de operação, há uma redução da vazão de sucção que leva a máquina a operar próximo ao seu limite de *surge*. O controle *anti-surge* do compressor aciona a válvula MFV1, que passa a operar de forma contínua para aumentar a vazão de circulação no primeiro estágio.

O controle de anti-surge existe para garantir a integridade mecânica do compressor, porém reduz a eficiência do ciclo. A vazão de etileno que passa a circular para manter a confiabilidade da máquina consome parte da energia de compressão, porém esta parcela não é convertida em refrigeração, sendo desperdiçada através da redução de pressão que ocorre nas válvulas de *mini-flow*. Isto justifica a geração de
irreversibilidades observada na válvula MFV1, e por consequência, a sua baixa eficiência exergética.

O uso contínuo do *mini-flow* do primeiro estágio também provoca necessidade de atuar na válvula de controle de temperatura (TCV1) e a válvula que regula o nível do primeiro estágio (LV03). Enquanto a TCV1 possui uma efetividade maior que 90% e uma pequena quantidade de exergia destruída, a LV03 tem a mesma eficiência da válvula MFV1 (por possuírem as mesmas condições de entrada e saída). Somando a exergia destruída por estas três válvulas, pode se afirmar que o uso contínuo do *mini-flow* provoca a destruição aproximada de 1 Gcal/h de exergia no caso de operação.

5.3 Análise do compressor refrigerante

A Figura 5.7 apresenta o consumo de energia do compressor refrigerante, enquanto que a Figura 5.8, a Figura 5.9 e a Figura 5.10, exibem respectivamente a exergia destruída, a eficiência de segunda lei e a eficiência politrópica de cada estágio de compressão. Verifica-se que para ambos os casos avaliados, o terceiro estágio gera a maior quantidade de irreversibilidades e possui a menor eficiência exergética. Há dois motivos que justificam esta observação: o terceiro estágio da máquina é a seção que possui a menor eficiência politrópica e a maior potência de compressão (representando cerca de 65% do consumo de energia do compressor) para ambos os cenários avaliados.



Figura 5.7: Consumo de energia do compressor refrigerante.



Figura 5.8: Exergia destruída do compressor refrigerante.



Figura 5.9: Eficiência exergética de cada estágio do compressor refrigerante.



Figura 5.10: Eficiência politrópica do compressor refrigerante.

A avaliação dos resultados do compressor mostra que o consumo de energia pela turbina entre os casos de operação e de projeto está similar, porém, a quantidade de exergia destruída em operação está 25% maior, resultante de uma menor eficiência politrópica. Como pode ser observado pela Figura 5.10, o terceiro estágio de compressão possui uma eficiência politrópica em operação mais baixa do que previsto por projeto. Ressalva-se que para calcular a eficiência politrópica de um compressor em operação é necessário medir a sua temperatura de descarga, o que no caso em questão não é possível de ser feito para o primeiro e segundo estágio, por não existirem medições internas de temperatura na máquina. O terceiro estágio é o único que possui medição de temperatura na descarga, sendo possível calcular apenas a sua eficiência de compressão real, enquanto que a eficiência dos demais estágios é determinada através da curva de performance do compressor. Em resumo, devido à indisponibilidade de medições de temperatura no interior do compressor, o valor calculado para a eficiência politrópica do terceiro estágio pode alocar as ineficiências dos demais estágios. Apesar desta limitação no cálculo, pode-se afirmar que o compressor está com uma menor eficiência em operação em relação aos valores de projeto.

5.4 Análise dos pontos de mistura

Como mencionado na seção 4.3.4 desta dissertação, os pontos de misturas são tratados como se fossem trocadores de calor de contato direto, e quanto maior for a diferença de temperatura entre as correntes a serem misturadas, maior será a exergia destruída.

Existem sete pontos de mistura no ciclo de refrigeração em avaliação que são apresentados através da Tabela 5.1, que contêm suas localizações no processo e seus respectivos nomes. Os pontos de misturas também podem ser verificados através da Figura 4.1.

Nome	Ponto do Processo		
M0	Sucção C-101		
M1	Sucção C-102		
M2	Sucção C-103		
M3	Entrada V-102		
M4	Entrada V-103		
M5	Entrada V-104		
M6	Ponto de Vaporização do V-104		

Tabela 5.1: Pontos de mistura do ciclo de refrigeração de etileno.

A Figura 5.11 e a Figura 5.12 apresentam respectivamente a quantidade de exergia destruída e a eficiência de segunda lei calculada para os pontos de mistura do ciclo de refrigeração de etileno. Nota-se que no caso de projeto apenas os pontos de mistura da sucção do segundo e terceiro estágio do compressor refrigerante apresentam geração de irreversibilidades, por serem os pontos onde existe diferença na temperatura do etileno gasoso, visto que as fases gasosas dos vasos interestágios arrefecem a descarga do estágio anterior. Apesar disto, a quantidade de exergia destruída é pequena e a eficiência de segunda lei é superior a 98%. Já para o caso de operação, todos os pontos de mistura apresentam destruição de exergia, com exceção dos pontos de mistura do etileno vaporizado pelos usuários (M3 e M4).



Figura 5.11: Quantidade de exergia destruída pelos pontos de mistura.



Figura 5.12: Eficiência exergética dos pontos de mistura.

A análise dos dados indica que a operação com a válvula de *mini-flow* do primeiro estágio continuamente aberta, cuja causa já foi explanada na seção 5.2, é a principal razão para a maior geração de irreversibilidades nos pontos de misturas no caso de operação devido ao superaquecimento do etileno nesta seção do processo.

Tanto a válvula de *mini-flow* do primeiro estágio (MFV3) quanto a válvula que controla o nível do primeiro estágio (LV03) utilizam etileno gasoso da saída do resfriador E-103, que se encontra a -28 °C após a redução de pressão. A mistura destas correntes com o etileno vaporizado pelos usuários do primeiro estágio (que se encontra na temperatura de saturação) provoca o superaquecimento do etileno da sucção do primeiro estágio de compressão. A válvula de controle de temperatura do primeiro estágio (TCV1) deve atuar para reduzir o grau de superaquecimento de etileno. Atualmente este controle de temperatura não está operando em modo automático, o que quer dizer que a atuação desta válvula está sendo feita de forma manual. Isto ocorre pois há uma significativa quantidade de etileno líquido após a redução da pressão (cerca de 20% de líquido) e uma variação brusca do controle pode provocar o envio demasiado de líquido para a sucção da máquina, podendo ocasionar a atuação do intertravamento do compressor por nível alto no vaso de sucção do primeiro estágio (V-104).

Outra questão observada foi a diferença do valor da temperatura da corrente de *"boil-off"* do tanque de armazenamento de etileno produto. Por projeto, o valor de temperatura esperado era de -100°C, enquanto em operação, a temperatura real é

em torno de 45°C. Foi verificado que houve um erro no projeto ao considerar a temperatura de -100°C para esta corrente, pois a mesma sai da descarga de um compressor alternativo, cuja temperatura por projeto é similar ao valor observado em operação.

Desta maneira, a mistura destas diversas correntes com temperaturas e títulos diferentes é o motivo pela maior geração das irreversibilidades e pela menor efetividade dos pontos de mistura M0, M5 e M6 no caso de operação.

Devido às razões citadas, o etileno na sucção do primeiro estágio está com cerca de 20°C de superaquecimento, o que provoca o aumento no consumo de energia do compressor por conta do aumento da vazão volumétrica do gás na sucção, pelo aumento da temperatura do etileno na descarga de cada estágio e pelo aumento da destruição de exergia nos pontos de mistura M1 e M2, e do trocador E-101.

5.5 Análise dos vasos

Nenhum dos vasos (V-101 a V-104) apresentaram geração de irreversibilidades em ambos os casos avaliados. Isto porque, todos os vasos foram considerados como processos adiabáticos com perda de carga desprezível, onde ocorre apenas a separação das fases líquida e vapor da corrente de carga. Mafi, Naeynian, e Amidpour (2009), Fábrega, Rossi e D'Angelo (2010) e Tirandazi e outros autores (2011) também chegaram a esta mesma conclusão em seus respectivos trabalhos.

5.6 Análise do ciclo de refrigeração

A Figura 5.13 contém a quantidade total de exergia destruída por tipo de equipamento do ciclo. A quantidade de irreversibilidades geradas em operação está 22% maior no do que o previsto pelo projeto.



Figura 5.13: Quantidade de exergia destruída por tipo de equipamento.

As justificativas para a diferença encontrada no balanço de exergia entre os cenários de avaliação foram expostas nas seções específicas de cada equipamento, podendo ser resumidas em:

- Trocadores de calor: a quantidade total de irreversibilidades está menor em operação devido principalmente ao menor consumo de energia pelos usuários e pela retirada do E-116 de operação;
- Válvulas e linhas: a maior quantidade de irreversibilidades geradas em operação devido à atuação da válvula de *mini-flow* (MFV3) e da válvula de controle de nível do primeiro estágio;
- Compressor: maior destruição de exergia em operação devido à menor eficiência politrópica;
- Pontos de mistura: maior destruição exergética em operação pela maior diferença de temperatura entre as correntes na sucção do primeiro estágio.

Os indicadores de desempenho do ciclo baseados na primeira lei da termodinâmica são apresentados na Figura 5.14. O COP e o consumo específico de energia do ciclo são indicadores semelhantes, pois são calculados através da razão entre o trabalho consumido pelo compressor e a quantidade de etileno que é

vaporizado pelos usuários. Ambos os indicadores evidenciam um pior desempenho do ciclo no cenário de operação.

Os indicadores de desempenho baseados na segunda lei da termodinâmica são apresentados na Figura 5.15. Nota-se que o trabalho reversível do ciclo em operação está menor do que o valor de projeto, em função da maior quantidade de exergia destruída. Já a eficiência de segunda lei do ciclo é afetada pela maior quantidade de irreversibilidades geradas e o maior consumo de energia pelo compressor refrigerante no caso de operação.



Figura 5.14: Indicadores de primeira lei para o ciclo de refrigeração de etileno.



Figura 5.15: Indicadores de segunda lei do ciclo de refrigeração de etileno.

O resumo dos indicadores de desempenho calculados para o ciclo de refrigeração de etileno é apresentado na Tabela 5.2. Todos os indicadores calculados comprovam o pior desempenho do ciclo no caso de operação, porém cada indicador possui uma variação relativa diferente.

Indicadores	Тіро	Unidade	Valor Projeto	Valor Operação	Variação (%)
Consumo Específico de Energia	1ª Lei	kcal/kg	51,98	55,83	7,4%
COP	1ª Lei	-	1,45	1,16	-20.0%
Potência Reversível	2ª Lei	Gcal/h	2,23	1,30	-41,8%
Eficiência Segunda Lei	2ª Lei	%	33,4	19,2	-42,5%

Tabela 5.2: Resumo de indicadores de desempenho do ciclo de refrigeração.

O consumo específico de energia é o único indicador que não possui um fundamento termodinâmico, sendo apenas uma relação direta entre o consumo de energia e a vazão de eteno que circula no ciclo. É considerado um indicador indireto de eficiência, e pela Tabela 5.2 contata-se que este indicador possui a menor variação relativa.

O COP representa a eficiência da primeira lei termodinâmica dos ciclos de refrigeração, conforme a equação (2.2). Este indicador é calculado com base na energia necessária para vaporizar o etileno em cada estágio de refrigeração, enquanto o consumo específico de energia faz apenas uma correlação entre trabalho e a vazão de etileno circulante. A quantidade de energia necessária para vaporizar a mesma massa de etileno aumenta com a redução da pressão de cada estágio de refrigeração, e por essa razão, o COP consegue representar melhor o desempenho do ciclo, pois considera os diferentes níveis energéticos existentes em cada estágio. No ciclo em avaliação, a variação deste indicador é superior ao consumo específico de energia.

Os indicadores de segunda lei são determinados a partir do balanço exergético do ciclo, e por isso consideram as variações de entalpia e a geração de entropia ao longo do processo. Verifica-se pela Tabela 5.2 que existe uma maior variação no valor destes indicadores quando comparados aos indicadores de primeira lei. Isto quer dizer que ao se levar em conta não só a variação da quantidade, mas também da qualidade da energia ao longo ciclo, constata-se que a diferença de performance entre os casos avaliados é ainda maior.

5.7 Oportunidades identificadas para melhorar o desempenho do ciclo de refrigeração

Foram identificadas duas grandes oportunidades para melhorar o desempenho do ciclo de refrigeração, a partir da comparação dos resultados de simulação dos casos de projeto e de operação,:

- Recuperação da eficiência do compressor refrigerante, cujo valor está abaixo do previsto pela curva de performance da máquina. Isto pode ser alcançado através da realização de uma manutenção geral neste equipamento na próxima oportunidade;
- Fechamento da válvula de *mini-flow* do primeiro estágio de refrigeração, através da melhor distribuição da vazão entre as válvulas TCV1, LV03 e MFV3. Com a retirada do trocador E-116 de operação, é necessário manter uma vazão de circulação para o primeiro estágio para que a máquina não opere próximo ao ponto de *surge*. Hoje, grande parte desta circulação é feita pela válvula de controle *anti-surge*, que provoca o superaquecimento do etileno na sucção do compressor. O uso das válvulas TCV1 e LV03 podem aumentar a circulação de etileno no primeiro estágio ao ponto de não ser necessário mais atuar com a válvula de *mini-flow*, o que irá reduzir a temperatura de sucção do primeiro estágio para valores mais próximos do ponto de saturação do etileno.

Um terceiro caso, denominado de operação otimizada, foi simulado considerando a implementação das duas oportunidades identificadas. A Figura 5.16 contém a comparação da quantidade de exergia destruída por tipo de equipamento, para o caso de operação e para o caso operação otimizada. Houve uma redução aproximada de 4% da quantidade total de exergia destruída no novo caso avaliado

devido ao melhor desempenho do compressor refrigerante e à menor geração de irreversibilidades nos pontos de mistura.



Figura 5.16: Exergia destruída por tipo de equipamento para o caso de operação otimizada.

A Figura 5.17 e a Figura 5.18 mostram respectivamente, os indicadores de primeira e de segunda lei do ciclo de refrigeração de etileno com o novo cenário analisado. Nota-se que não houve uma melhora expressiva destes indicadores para o novo caso, ao compará-lo com o caso de operação.



Figura 5.17: Indicadores de primeira lei considerando o caso operação otimizada.



Figura 5.18: Indicadores de segunda lei considerando o caso operação otimizada.

A melhor distribuição da vazão de circulação do primeiro estágio entre as válvulas TCV1, LV03 e MFV3, ajudou principalmente na redução da exergia destruída pelos pontos de mistura, devido a menor temperatura de sucção do primeiro estágio e subsequente redução da temperatura de descarga dos demais estágios. Ao analisar a quantidade de exergia destruída pelas válvulas no ciclo, verifica-se que a quantidade de irreversibilidades geradas obteve um aumento de 3%, com a transferência da exergia destruída pela válvula MFV3 para a válvula LV03. Isto mostra que a sustentação de uma vazão de reciclo de etileno para o primeiro estágio continua a ser a principal causa de ineficiência para ambos os casos.

O consumo de energia do compressor de etileno refrigerante nos casos de operação e operação otimizada é apresentado pela Figura 5.19. Através desta figura é possível observar uma redução de 0,17 Gcal/h no consumo de energia do compressor de etileno refrigerante, que representa uma diminuição de 2,5% da potência total da máquina. Mesmo não sendo uma redução expressiva, sugere-se que as melhorias identificadas sejam implementadas.



Figura 5.19: Consumo de energia no compressor refrigerante.

6 PROPOSTA DE MÉTRICAS PARA A GESTÃO DE CICLOS DE REFRIGERAÇÃO

Nesta seção, será apresentada uma proposta de métricas ou indicadores para serem aplicados no acompanhamento de processo de um ciclo de refrigeração de uma planta de etileno. Os indicadores chaves de desempenho que serão apresentados estão divididos em duas categorias principais:

- Métricas para o acompanhamento diário: são aqueles que aferem o desempenho da planta no dia a dia de forma dinâmica, permitindo a realização de ações corretivas para antecipar ou corrigir eventuais distúrbios operacionais;
- Métricas para o acompanhamento mensal: medem o desempenho macro do processo, sendo úteis para compará-lo com a performance de outras unidades similares ou referências provenientes de benchmarkings. Estes indicadores são calculados com base na média mensal dos dados de processo ou dos indicadores diários, e ajudam a mensurar o patamar de competividade da unidade, embasando a necessidade de se realizar estudos de engenharia ou projetos para alterar as condições de processo.

A Tabela 6.1 apresenta a proposta de variáveis e indicadores para o acompanhamento de processo de um ciclo de refrigeração de etileno. Ressalta-se que nesta tabela não foram expostos os indicadores de segunda lei, pois os indicadores de primeira lei são mais simples de serem calculados e dependem apenas do balanço de massa e energia do ciclo. Conforme pode ser verificado através da Tabela 5.2, estes indicadores conseguem evidenciar as ineficiências existentes em um ciclo de refrigeração, apesar de não serem capazes de mensurá-las adequadamente.

A inclusão de indicadores baseados na segunda lei requer a adição de um número maior de variáveis no acompanhamento para permitir a realização do balanço de massa, energia e exergia de cada resfriador e evaporador (incluindo as correntes de processo que não fazem parte do ciclo). Entende-se que o retorno obtido com o esforço adicional necessário para implementar estas variáveis no acompanhamento é baixo, uma vez que é possível mensurar as ineficiências do ciclo com base nos indicadores de primeira lei. A avaliação exergética realizada permitiu identificar as principais causas de ineficiências em um ciclo de refrigeração, e o acompanhamento mesmo que indireto destas variáveis ajudará a reduzir a quantidade de irreversibilidades geradas pelo processo.

Variável	Tipo	
Abertura das válvulas de fluxo mínimo	Medição	
Abertura das válvulas controle de	Medição	
temperatura		
Pressão do primeiro estágio	Medição	
Pressão de descarga	Medição	
Temperatura de descarga	Medição	
Rotação do compressor	Medição	
Vazão de descarga	Medição	
Vazão de sucção de cada estágio	Medição	
Temperatura de sucção de cada estágio	Medição	
Pressão de sucção de cada estágio	Medição	
Potência do compressor	Medição	
Calor dos usuários	Indicador Diário	
Grau de superaquecimento na sucção	Indicador Diário	
Consumo específico	Indicador Diário	
COP	Indicador Diário	
Eficiência politrópica do terceiro estágio	Indicador Mensal	
Razão Energia/Produção	Indicador Mensal	

Tabela 6.1: Variáveis e indicadores para acompanhamento de processo.

A metodologia para determinar os indicadores apresentados será apresentada a seguir, levando em conta a instrumentação tipicamente disponível nos ciclos de refrigeração. Logo, pressupõe-se que a mesma esteja devidamente calibrada.

O calor rejeitado para o ciclo de refrigeração é uma das principais variáveis a ser calculada para o acompanhamento de processo, pois outros indicadores como o COP e o consumo específico dependem dele. Adicionalmente, esta variável pode ser calculada por estágio, o que ajuda a monitorar a interação do ciclo de refrigeração com o restante do processo. A metodologia desenvolvida possui premissas para que não seja necessário realizar o balanço de massa e energia de cada usuário do ciclo, pois além de elevar a complexidade do acompanhamento, as informações necessárias para realizar este balanço nem sempre estão disponíveis.

O calor dos usuários é determinado com base na estimativa da vazão de fluido refrigerante que é vaporizado pelos usuários do ciclo. Para isso, é preciso em primeiro lugar calcular a temperatura de saturação de cada estágio de refrigeração. Isto se faz necessário pois a medição de temperatura de cada estágio é tipicamente localizada na fase vapor dos vasos interestágios e podem apresentar algum grau de superaquecimento, devido: à abertura da válvula de fluxo mínimo (caso a medição de temperatura esteja localizada após o ponto de mistura do topo do vaso com saída da válvula de *mini-flow* do respectivo estágio), à operação inadequada do controle de nível dos trocadores tipo *Kettle,* ou pelo mau isolamento das linhas.

Para calcular a temperatura de saturação de cada estágio, sugere-se a utilização da equação de Antoine, com os valores dos parâmetros propostos por Yaws, Narasimhan e Gabbula (2009), conforme a equação (6.1).

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{T_{sat} + C}$$
(6.1)

Nesta equação, P é a pressão em mmHg (abs) e T_{sat} é a temperatura de saturação em °C. As constantes A, B e C são valores empíricos que permitem a aplicação desta equação para diversas substâncias. A Tabela 6.2 contém os valores destas constantes para o etileno e propileno refrigerante (fluidos comumente utilizados no circuito de refrigeração de plantas de olefinas), bem como a faixa de temperatura de aplicação.

Tabela 6.2: Constantes da equação de Antoine.			
	Etileno	Propileno	
А	6,97	7,02	
В	649,81	860,99	
С	262,73	255,90	
Temperatura mínima (°C)	-169,14	-184,15	
Temperatura máxima (°C)	9,21	91,61	

Para se calcular a temperatura de saturação, esta equação pode ser rearranjada na equação (6.2), utilizando a pressão medida de cada estágio. Caso não haja a medição de pressão em um vaso interestágio, a pressão de sucção do compressor pode ser utilizada como uma aproximação.

$$T_{sat} = \frac{B}{A - \log_{10} P} - C \tag{6.2}$$

Com o cálculo da temperatura de saturação de cada estágio, o grau de superaquecimento da fase vapor pode ser determinado pela diferença entre a temperatura medida e a temperatura de saturação calculada.

O segundo passo para se determinar o calor dos usuários é calcular a entalpia de vaporização do fluido refrigerante na pressão de operação de cada estágio. Após ter sido calculada a temperatura de saturação, a entalpia de vaporização do fluido refrigerante é determinada através da equação (6.3), proposta por Yaws (2003).

$$\Delta H_{vap} = A \left(1 - \frac{T_{sat}}{Tc} \right)^N \tag{6.3}$$

Onde:

- ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização em kJ/mol;
- T_{sat} é a temperatura de saturação, determinada através da equação (6.2), em K;
- Tc é a temperatura crítica da substância em K;
- A e N são constantes empíricas.

A Tabela 6.3 contém os valores das constantes e as unidades que devem ser utilizadas na equação (6.3). A massa molecular também é apresentada para permitir a conversão da entalpia de vaporização da base molar para a base mássica.

	Conotantoo da oqua		açao.
	Etileno	Propileno	Unidade
A	19,99	26,098	-
Тс	282,36	364,76	К
Ν	0,43	0,358	-
Temperatura mínima	103,97	87,9	К
Temperatura máxima	282,36	364,76	К
Massa Molecular	28,05	42,081	kg/kmol

Tabela 6.3: Constantes da equação de entalpia de vaporização

Com a determinação da entalpia de vaporização, o calor total entregue aos usuários em cada estágio (Qest) é calculado pela equação (6.4).

$$\dot{Q}_{est} = \dot{m}_{usu \acute{a}rios} \,. \, \Delta H_{vap}$$
 (6.4)

Nota-se através da equação (6.4) a necessidade de se estabelecer a vazão total do fluido refrigerante que foi vaporizado pelos usuários do ciclo (m_{usuários}). Esta variável é calculada através do balanço material de cada estágio do ciclo de refrigeração.

A Figura 6.1 apresenta um fluxograma simplificado de um estágio de refrigeração. Tipicamente, a informação de vazão disponível em um ciclo de refrigeração é a de sucção de cada estágio, que compõe a lógica de controle de *anti-surge* do compressor. Esta vazão contempla toda a fase vapor contida na entrada do vaso, o que abrange também o vapor gerado pela expansão adiabática nas válvulas a montante do vaso.



Figura 6.1: Fluxograma simplificado de um estágio de refrigeração.

A equação (6.5) mostra como calcular a variável m_{usuários} a partir do fluxograma representado na Figura 6.1. Observa-se que este fluxograma é uma visão simplificada de um estágio de refrigeração, uma vez que o objetivo é ilustrar como deve ser realizado o balanço de massa para se determinar a vazão vaporizada nos usuários. Na maioria dos ciclos, cada estágio pode possuir um número maior de contribuições que alteram a vazão de vapor na sucção do compressor, como operação de válvulas de *mini-flow* e de controle de temperatura, além dos economizadores do ciclo (trocadores de calor que, através de uma integração energética com o processo, condensam uma parte ou toda a fase vapor gerada em um estágio, reduzindo a vazão de vapor que é comprimida pelo compressor do respectivo estágio).

$$\dot{m}_{usu\acute{a}rios} = (\dot{m}_{vapor} - \dot{m}_{L01}, v_{frac}) \cdot (1 - v_{frac})$$
(6.5)

A fração vaporizada na saída das válvulas de controle (v_{frac}) é uma consequência termodinâmica da expansão adiabática que ocorre neste equipamento. A variação de pressão das válvulas de controle resulta da diferença de pressão existente entre os vasos interestágios, que não costuma variar muito ao longo da operação do ciclo, pois dependem principalmente da performance do compressor refrigerante. Portanto, pode-se assumir que a fração vaporizada possui pouca variação e pode ser considerada constante. A fração vaporizada pode ser obtida através da documentação de processo da unidade ou calculada com o auxílio de um simulador comercial.

A vazão que passa pela válvula de controle de nível do primeiro vaso (mL01) não é tipicamente uma variável medida nos ciclos, assim como a vazão das demais válvulas existentes, como as de controle de fluxo mínimo e de temperatura do estágio. Desta forma, se faz necessário estimar a vazão destas válvulas através da indicação de abertura das mesmas. Isto também pode ser realizado utilizando um simulador comercial para estimar a curva de vazão da válvula, conforme a sua característica e sua capacidade. A Figura 6.2 mostra um exemplo com a curva obtida para a válvula de controle de nível do primeiro vaso do ciclo de refrigeração avaliado.



Figura 6.2: Relação entre abertura e vazão da válvula LV01.

A vazão obtida pela curva da válvula, traçada conforme dados de projeto da mesma, pode possuir desvios em relação aos dados reais de operação. Tipicamente, a indicação da abertura da válvula disponível é o valor da saída de um controlador, ou seja, indica apenas quanto aquele controle está solicitando de abertura desta válvula. Muitas vezes, existe uma defasagem entre o valor solicitado pelo controle e a abertura real da válvula. Outra potencial causa de desvios é que a curva característica de uma válvula instalada pode ser alterada pela geometria das tubulações e acessórios a montante e a jusante deste equipamento. Sendo assim, caso seja identificado alguma inconsistência, pode ser necessário realizar a medição de vazão do referido trecho utilizando instrumentos portáteis (quando possível), ou elaborar uma simulação mais rigorosa para se determinar a vazão que deve estar passando por cada válvula em um determinado cenário.

Com a determinação do calor total que foi entregue ao ciclo e de posse da potência total gerada pela turbina, é possível calcular o COP e o consumo específico do ciclo de refrigeração, conforme já apresentado pelas equações (2.2) e (4.23).

A Tabela 6.4 apresenta a comparação dos indicadores obtidos a partir da simulação rigorosa desenvolvida para a realização da avaliação exergética do ciclo e através da metodologia de cálculo proposta para o acompanhamento de processo. Verifica-se que o desvio para o calor dos usuários do segundo e do terceiro estágio foram relativamente baixos, próximos a 5%, o que demonstra que a metodologia proposta para determinação destes indicadores é consistente. Contudo, nota-se um desvio elevado no valor calculado para o primeiro estágio, com uma diferença relativa próxima a 50%. Duas causas podem justificar esta diferença: o valor medido pelo instrumento de vazão utilizado pode estar incoerente, ou pode existir um desvio significativo na vazão estimada para as válvulas de controle de fluxo mínimo, nível e temperatura deste estágio, uma vez que todas as três operam abertas devido a retirada do trocador E-116 de operação.

Apesar do desvio encontrado, entende-se que a utilização desta variável no acompanhamento continua sendo válida, pois a mesma é capaz de apontar tendências e mudanças de comportamento do processo ao longo da operação. Adicionalmente, com a identificação deste desvio é recomendado que seja realizada a aferição da instrumentação utilizada no cálculo e a manutenção das válvulas de controle que influenciam a vazão da fase vapor deste estágio.

Variável	Unidade	desvio	% do desvio
Q 1º Estágio	Gcal/h	0,84	51%
Q 2º Estágio	Gcal/h	-0,17	-5%
Q 3º Estágio	Gcal/h	0,12	4%
Q Total	Gcal/h	0,79	10%
Potência Compressor	Gcal/h	0,80	12%
СОР	-	-0,02	-2%
Consumo Específico	kcal/kg	-0,87	-2%

Tabela 6.4: Comparação entre variáveis calculadas através de simulação e pela metodologia proposta para o acompanhamento de processo.

Outro ponto que pode ser observado na Tabela 6.4 é que existe um desvio a maior no valor calculado da potência do compressor utilizando a instrumentação disponível e os valores de operação. É provável que esta diferença seja consequência de um erro de indicação da instrumentação utilizada no cálculo da potência do compressor. O desvio relativo encontrado para o calor total dos usuários e para a potência do compressor ficaram bastante próximos, o que acabou por compensar os valores calculados para o COP e o consumo específico.

A Figura 6.3 apresenta um exemplo de gráfico de acompanhamento diário para a temperatura de descarga e o consumo específico do compressor para o ciclo de refrigeração de etileno em estudo, ao longo de uma campanha operacional. Através dela nota-se que a partir de 2016 há uma tendência na redução da temperatura de descarga do compressor, que foi alcançada através de algumas melhorias operacionais implementadas. Como consequência, também ocorre a redução do consumo específico do compressor.



Figura 6.3: Acompanhamento diário de indicadores do ciclo de refrigeração de etileno.

Como indicado na Tabela 6.1, sugere-se que a eficiência politrópica do compressor e a razão entre o consumo de energia e a produção da unidade sejam acompanhados com uma periodicidade mensal. Os demais indicadores diários também podem ser acompanhados de forma mensal, com base nos seus valores médios.

A razão entre o consumo de energia e produção da unidade (tipicamente associada à produção de etileno, como principal produto de uma planta de olefinas) é um indicador que serve para comparar a performance energética do ciclo refrigerante com ciclos existentes em outras plantas. Este indicador serve para a realização de *benchmarkings* que permite identificar oportunidades de melhoria de desempenho operacional e estrutural.

Quanto à eficiência politrópica do compressor, é esperado que esta variável possua uma degradação gradual ao longo da campanha, devido ao aumento de folgas internas e pela deposição de sujeira (para compressores refrigerantes, normalmente a taxa de formação de sujeira é relativamente baixa, por se tratarem de fluidos limpos e estáveis nas baixas temperatura do ciclo). Apesar disto, eventos de processo que levem à parada abrupta da máquina podem provocar a redução da eficiência devido a eventuais danos e pelo súbito aumento das folgas internas. Assim sendo, considerase que o acompanhamento mensal desta variável, atrelado ao acompanhamento

diário de outras variáveis como temperatura de descarga do compressor, COP e consumo específico, atende a proposta de gestão de processo do ciclo de refrigeração.

Para se calcular a eficiência politrópica de um compressor refrigerante com dados de operação, é necessário ter a informação da temperatura de descarga de cada estágio de compressão. Tipicamente, apenas a medição da temperatura de descarga do último estágio é disponível, e por isso é possível calcular apenas a eficiência politrópica em operação deste estágio. Assim, sugere-se que esta eficiência seja calculada através de um simulador, com base nos valores médios mensais dos dados de operação (vazão, temperatura e pressão de sucção) e com as curvas de performance do compressor, que devem ser previamente regredidas e inseridas no modelo para se determinar a eficiência dos demais estágios de compressão. A Figura 6.4 mostra um exemplo de acompanhamento mensal da eficiência politrópica do terceiro estágio do compressor e do COP.



Figura 6.4: Acompanhamento mensal da eficiência e COP do ciclo de etileno.

Os indicadores que foram apresentados servem como um alicerce para a implementação de um acompanhamento de processo dos ciclos de refrigeração de uma planta de etileno. À medida que esta sistemática para o acompanhamento for sendo implementada, é esperado que haja um aprimoramento contínuo da mesma, à medida que o conhecimento sobre o processo for sendo gerado. Adicionalmente, cada unidade possui uma particularidade que a difere das demais e, por isso, o conhecimento táctico contido nas equipes operacionais se destaca como um fator vital para a consolidação do acompanhamento de processo como uma ferramenta de melhoria contínua. A Figura 6.5 mostra um fluxograma com o ciclo esperado para o aprimoramento do acompanhamento de processo.



Figura 6.5: Ciclo de aprimoramento contínuo do acompanhamento de processo.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve como principal objetivo identificar oportunidades de redução do consumo energético de um ciclo de refrigeração de etileno de uma planta petroquímica existente através da realização e comparação dos resultados de uma avaliação exergética deste processo em dois cenários: um caso de projeto, que representa como a planta foi concebida para operar; e um caso de operação, que descreve a atual condição operacional do ciclo.

O estudo mostrou que a quantidade de irreversibilidades geradas em operação está 22% acima do valor previsto por projeto. Foi identificado que a retirada de operação de um trocador de calor resultou na operação com uma maior vazão de reciclo para o primeiro estágio, a fim de garantir a confiabilidade do compressor refrigerante. Adicionalmente, também foi constatado que o compressor refrigerante está com uma eficiência politrópica em operação mais baixa que a referência de projeto. Por estes motivos, os valores calculados para os indicadores de segunda lei do ciclo em operação estão cerca de 40% piores que a referência de projeto.

Com o intuito de quantificar o impacto da implementação das oportunidades de melhorias identificadas, um terceiro cenário foi simulado utilizando o mesmo modelo de simulação elaborado para o ciclo. Verifica-se um potencial de redução de cerca de 2,5% do consumo de energia do ciclo que, mesmo não sendo uma redução expressiva frente à potência total do compressor, é recomendável a implementação das melhorias identificadas.

Esta dissertação também possuía como objetivo desenvolver uma metodologia para cálculo de indicadores que possa ser aplicada no acompanhamento de processo dos ciclos de refrigeração de unidades produtoras de olefinas leves, com o intuito de robustecer a gestão sobre a operação destes processos. Esta metodologia foi desenvolvida e apresentada utilizando como base a instrumentação tipicamente disponível em um ciclo de refrigeração. É esperado que o acompanhamento de processo seja continuamente aprimorado à medida que o mesmo for sendo aplicado em diferentes unidades, levando em conta as particularidades existentes em cada processo.

Com base no conhecimento adquirido e no trabalho desenvolvido, sugere-se os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Ampliar o trabalho realizado e aplicar os conceitos de termo-economia;
- Realizar uma avaliação exergética completa dos ciclos combinados de etileno e propeno refrigerante de uma planta de Olefinas, com intuito de identificar novos indicadores para o acompanhamento de processo;
- Realizar um estudo de otimização termo-econômica dos usuários dos ciclos de refrigeração de uma planta de Olefinas, avaliando possíveis melhorias do lado do processo e do fluido refrigerante;
- Abranger a aplicação de avaliações exergéticas para outras seções de uma planta de Olefinas ou para diferente tipos de processos que compõem a vasta cadeia de produtos petroquímicos.

REFERÊNCIAS

AHAMED, J. U.; SAIDUR, R.; MASJUKI, H. H. A review on exergy analysis of vapor compression refrigeration system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 3, p. 1593–1600, 2011.

ANDERSEN, Bøjrn. *Business Process Improvement Toolbox*. 2. ed. Milwaukee: American Society for Quality, 2007. Disponível em: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBPITE001/business-processimprovement/business-process-improvement>.

BEJAN, Adrian. *Advanced Engineering Thermodynamics*. 4. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2016.

BROWN, J. Steven. Predicting performance of refrigerants using the Peng-Robinson Equation of State. *International Journal of Refrigeration*, v. 30, n. 8, p. 1319–1328, 2007.

BUENO, Admar Jorge Machado. *Estudo das Perdas Energéticas na Superfície da Radiação nos Fornos de Pirólise*. 2016. 99 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

DINCER, Ibrahim; KANOĞLU, Mehmet. *Refrigeration Systems and Applications*. 2nd. ed. Chichester: John Wiley and Sons, 2010.

DINCER, Ibrahim; ROSEN, Marc A. *Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development*. 1st. ed. Oxford: Elsevier, 2007.

DINH, Ha; ZHANG, Jian; XU, Qiang. Process Synthesis for Cascade Refrigeration System Based on Exergy Analysis. *AIChE Journal*, v. 61, p. 2471–2488, 2015.

ESPIRITO SANTO, Denilson Boschiero Do; GALLO, Waldyr Luiz Ribeiro. Utilizing primary energy savings and exergy destruction to compare centralized thermal plants and cogeneration/trigeneration systems. *Energy*, v. 120, p. 785–795, 2016.

FÁBREGA, F. M.; ROSSI, J. S.; D'ANGELO, J. V H. Exergetic analysis of the refrigeration system in ethylene and propylene production process. *Energy*, v. 35, p. 1224–1231, 2010.

FUENTES, André. *Brasil piora em ranking e passa a ser o 6° com a energia mais cara do mundo*. Disponível em: . Acesso em: 17 out. 2018.

GAUDREAU, Kyrke; FRASER, Roydon A.; MURPHY, Stephen. The characteristics of the exergy reference environment and its implications for sustainability-based decision-making. *Energies*, v. 5, p. 2197–2213, 2012.

GHANNADZADEH, Ali; SADEQZADEH, Majid. Exergy analysis as a scoping tool for cleaner production of chemicals: A case study of an ethylene production process. *Journal of Cleaner Production*, v. 129, p. 508–520, 2015.

GRESH, M. Theodore; HECKEL, Bruce G.; SPENCER, Brian S. Surge: What It Is, Why It Will Damage Your Compressor, and How To Avoid It, with Discussions on Choke. *AIChE Ethylene Producers Conference Proceedings*, p. 37, 2003.

HARVEY, Shane. Centrifugal compressors in ethylene plants. *Chemical Engineering Progress*, v. 113, p. 28–32, 2017.

IPCC. *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change*. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 2014.

JAHROMI, Farid Sadeghian; BEHESHTI, Masoud; RAJABI, Razieh Fereydon. Comparison between differential evolution algorithms and response surface methodology in ethylene plant optimization based on an extended combined energy exergy analysis. *Energy*, v. 164, p. 1114–1134, 2018.

KAPUR, Sanjeev; SCHAIDER, Leonard; WEYERMANN, Hans. Evolution of Ethylene Plant Compression Systems. *AIChE Ethylene Producers Conference Proceedings*, v. 12, p. 31, 2000.

KHARE, Chaitanya *et al.* Enterprise Manufacturing Intelligence to Bring Data and Knowledge Together for Real Time Decision Making. 2018, Orlando: AIChE Spring National Meeting, 2018. p. 30.

KOTAS, T.J. *The exergy method of thermal plant analysis*. 1st. ed. Essex: Anchor Brendon Ltd, 1985.

LAM, Wilfred K.; MULLINS, Don W.; MEHRA, Yuv R. Advanced Ethylene Process. *AIChE Journal*, v. 5, p. 480–491, 1993.

LEITE, Luiz Fernando. *Olefinas Leves: Tecnologia, Mercado e Aspectos Econômicos*. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

LOBOSCO, Raquel Jahara. Análise do desempenho termodinâmico e ambiental de um ciclo de refrigeração e proposta de uma função global de avaliação. 2009. 90 f. Universidade Estadual de Campinas, 2009.

MAFI, M.; NAEYNIAN, S. M Mousavi; AMIDPOUR, M. Exergy analysis of multistage cascade low temperature refrigeration systems used in olefin plants. *International Journal of Refrigeration*, v. 32, n. 2, p. 279–294, 2009.

MAHABADIPOUR, H.; GHAEBI, H. Development and comparison of two expander cycles used in refrigeration system of olefin plant based on exergy analysis. *Applied Thermal Engineering*, v. 50, n. 1, p. 771–780, 2013.

MATAR, Sami; HATCH, Lewis F. *Chemistry of Petrochemical Process*. 2. ed. Houston, Tx: Gulf Publishing Company, 2001.

MENON, E. Shashi. *Pipeline Planning and Construction Field Manual*. 1. ed. Waltham: Gulf Professional Publishing, 2011.

MONTANEZ-MORANTES, Maria; JOBSON, Megan; ZHANG, Nan. Operational optimization of centrifugal compressors in multilevel refrigeration cycles. *Computers and Chemical Engineering*, v. 85, p. 188–201, 2016.

MORAN, Michal J.; SHAPIRO, Howard N. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. 5th. ed. Chichester: John Wiley and Sons, 2006.

NAIR, Pratap. Big Data Analytics for Improved Overall Asset Effectiveness of Ethylene plants. 2018, Orlando: AIChE Spring National Meeting, 2018. p. 1–20.

PALIZDAR, A.; SADRAMELI, S. M. Conventional and advanced exergoeconomic analyses applied to ethylene refrigeration system of an existing olefin plant. *Energy Conversion and Management*, v. 138, p. 474–485, 2017.

PICKETT, Thomas M. Refrigeration Technology as Practiced in Olefins Plants. *AIChE Spring National Meeting*, 2005.

SCHAIDER, Leonard; DESAI, P.B. Trends in Monitoring and Control of Ethylene Plant Compressors. *AIChE Ethylene Producers Conference Proceedings*, p. 23, 2002.

SIVAKUMAR, M.; SOMASUNDARAM, P. Exergy and energy analysis of three stage auto refrigerating cascade system using Zeotropic mixture for sustainable development. *Energy Conversion and Management*, v. 84, p. 589–596, 2014.

SMITH, J.M.; VAN-NESS, H. C.; ABBOTT, M.M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 7. ed. [S.I.]: LTC, 2007. SPEIGHT, James G. *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2011.

TIRANDAZI, Behnam *et al.* Exergy analysis of C2+ recovery plants refrigeration cycles. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 676–689, 2011.

TORRES, Edinildo Andrade. Avaliação exergetica e termoeconômica de um sistema de cogeração de um polo petroquimico. 1999. 240 f. Universidade Estadual de Campinas, 1999.

VILARINHO, A N; CAMPOS, J B L M; PINHO, C. Energy and exergy analysis of an aromatics plant. *Case Studies in Thermal Engineering*, v. 8, p. 115–127, 2016.

WARK, Kenneth Jr. *Advanced Thermodynamics for Engineers*. [S.I.]: McGraw-Hill, 1995.

WINTERBONE, Desmond E; TURAN, Ali. *Advanced Thermodynamics for Engineers*. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2015.

YAWS, Carl L. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds. 1st. ed. [S.I.]: Knovel, 2003. Disponível em: https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpYHTPPCC4/yaws-handbook-thermodynamic>.

YAWS, Carl L.; NARASIMHAN, Prasad K.; GABBULA, Chaitanya. Yaws' Handbook of Antoine Coefficients for Vapor Pressure. 2nd Eletro ed. [S.I.]: Knovel, 2009. Disponível em: <a href="https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpYHACVPEH/yaws-handbook-antoine/yaws-handbook-a

YUAN, Zhihong; QIN, Weizhong; ZHAO, Jinsong. Smart Manufacturing for the Oil Refining and Petrochemical Industry. *Engineering*, v. 3, p. 179–182, 2017.