



Avaliação Técnica da Produção de Oxigênio por Destilação Criogênica

George Victor Brigagão

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Prof.^a Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D.

Outubro de 2013

AVALIAÇÃO TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE OXIGÊNIO POR DESTILAÇÃO CRIOGÊNICA

George Victor Brigagão

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado por:

Carlos André Vaz Júnior, D.Sc.

Lorena Fernanda S. de Souza, M.Sc.

Tarso Abreu Beck, Eng. Quím.

Orientado por:

José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D.

Brigagão, George Victor.

Avaliação técnica da produção de oxigênio por destilação criogênica / George Victor Brigagão. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

ix, 87 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo,

1. Separação do ar. 2. Análise energética. 3. Simulação. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo. I. Avaliação técnica da produção de oxigênio por destilação criogênica.

AGRADECIMENTOS

Devo agradecer primeiramente a Deus, principalmente pela inspiração e auxílio para reescrever o que havia perdido ao ter o pen drive da monografia queimado. Também devo à minha família a educação e o apoio que me possibilitaram cursar Engenharia Química em uma das melhores universidades brasileiras. Agradeço também a todos que deram o apoio para a realização deste trabalho, em especial:

- Ao Dr. Cruz por conceder a permissão para a realização deste trabalho;

- Ao Tarso por todo o conhecimento e experiência que foram transmitidos, que muito contribuíram para minha formação;

- Ao Sérgio Vitorio, João Maria e funcionários da GPC Química de uma forma geral, pelos conhecimentos que foram transmitidos ao longo do meu período de estágio;

- Ao meu amigo Artur, que além da companhia ao longo dos períodos da faculdade, me encorajou a participar do Prêmio Conhecendo a Indústria, que me concedeu a oportunidade de estagiar na GPC Química;

- Ao Prof. José Luiz, pela ideia do trabalho, pela orientação e pelos conhecimentos transmitidos.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

AVALIAÇÃO TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE OXIGÊNIO POR DESTILAÇÃO CRIOGÊNICA

George Victor Brigagão

Outubro, 2013

Orientadores: Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Prof.^a Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D.

A produção de oxigênio possui diversas aplicações para a indústria, e entre elas destaca-se a utilização na oxidação, uma tecnologia que pode ser empregada para realizar a captura de CO₂ de modo a reduzir as emissões para a atmosfera e obter gás carbônico puro para ser armazenado em reservatórios naturais (*Carbon Capture and Storage – CCS*) ou ainda ser utilizado na indústria para outras finalidades. Neste trabalho, foram estudadas as características tecnológicas da separação criogênica do ar, observando a evolução histórica e as inovações recentes, tendo como motivação a produção de O₂ puro para a oxidação. Uma planta real de produção de oxigênio foi simulada de modo a verificar as condições típicas das correntes e realizar uma avaliação de consumo energético. Foram realizados estudos de caso do efeito de algumas variáveis-chave na pureza de O₂ e na demanda de energia elétrica, de modo a verificar as condições ótimas da planta e a redução da potência requerida, sendo propostas diversas medidas para minimizar os custos e os impactos ambientais. A pureza de oxigênio gasoso obtida na simulação base, empregando a vazão ótima de nitrogênio líquido, foi de 99,29% (base molar), e o consumo estimado de energia elétrica da planta foi de 2931 kW, sendo o compressor de ar o equipamento que demanda mais potência (75% do total). Desconsiderando o compressor de O₂, a energia requerida para a separação foi de 382,8 kWh/t O₂. Foi provado que a redução na vazão de N₂ impuro para a turbina aumenta a pureza do oxigênio, podendo atingir valores superiores a 99,90%. Mantendo a mesma pressão de fundo da segunda coluna, a redução da pressão de operação da primeira coluna poderia aumentar a pureza em até 0,33% e o consumo de energia em até 7%.

Abstract of Dissertation presented to EQ/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer.

TECHNICAL EVALUATION OF OXYGEN PRODUCTION BY CRYOGENIC DISTILLATION

George Victor Brigagão

October, 2013

Supervisors: Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D.

The production of pure oxygen has many industrial applications, and among them there is oxy-fuel combustion, a technology that can be employed to reduce carbon emissions by obtaining pure carbon dioxide to be stored in geological reservoirs (Carbon Capture and Storage – CCS) or to be used in industrial applications. In this work, the technological characteristics of cryogenic air separation were studied, observing the historical evolution and the recent innovations. The motivation for this work was to technically assess the production of pure oxygen as a resource for oxy-fuel processes. In this context, a real air separation plant was simulated in order to evaluate typical conditions of process streams and energy consumption. Case studies approaching the effect of key process variables on O₂ purity and electricity demand were carried out in order to evaluate optimal process conditions allowing reductions in power requirement. Several recommendations were proposed to minimize costs and environmental impacts. The molar purity of gaseous oxygen obtained via simulation with optimal flow rate of liquid nitrogen was 99.29%, whereas the respective electricity consumption was 2931 kW. The air compressor was the main equipment in terms of power requirement, being responsible for 75% of the entire plant power consumption. Excluding the oxygen compressor, the power spent with air separation reached 382.8 kWh/tO₂. According to the case studies, by reducing the flow rate of waste N₂ to the recovery turbine can increase the oxygen purity to levels higher than 99.90%. Considering the same bottom pressure in the second distillation column, the reduction in the operating pressure of the first column could increase the O₂ purity up to 0.33% and the electricity consumption up to 7%.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação – <i>Carbon Capture and Storage</i>	1
1.2. Unidades de Separação do Ar	5
1.3. Mercado do Oxigênio	5
1.4. Objetivo	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. Histórico	7
2.1.1. Antecedentes	7
2.1.2. Liquefação do Ar	7
2.1.3. Destilação Criogênica	8
2.1.4. Turbina	10
2.1.5. Produção de O ₂ de Baixa Pureza	12
2.1.6. Recuperação de Argônio	13
2.1.7. Separação Não-criogênica.....	14
2.2. Trocadores de Calor	15
2.3. Oxícombustão	18
2.4. Inovações.....	21
2.4.1. Modificação no Processo de Separação.....	21
2.4.2. Inovações nos Equipamentos de Processo	22
2.4.3. Condições Transientes	24
2.4.4. Inovações em Oxícombustão	25
2.5. Simulação da Separação Criogênica do Ar	26
3. DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA	30
3.1. Visão Geral	30
3.2. Tratamento do Ar	30
3.3. Refrigeração do Ar.....	32
3.4. Separação	32
4. IMPLEMENTAÇÃO EM HYSYS	35
4.1. Descrição do Processo.....	35
4.1.1. Compressão de Ar	35
4.1.2. Pré-tratamento.....	35
4.1.3. Refrigeração do Ar.....	36

4.1.4. Separação.....	38
4.1.5. Compressão de O ₂	40
4.1.6. Regeneração.....	41
4.1.7. <i>Chiller</i>	42
4.2. Simulação em HYSYS.....	43
4.2.1. Entrada de Dados.....	43
4.2.1.1. Capacidade Nominal da Planta.....	43
4.2.1.2. Condições Atmosféricas.....	43
4.2.1.3. Modelo Termodinâmico.....	43
4.2.1.4. Premissas.....	44
4.2.1.5. Especificações das Correntes.....	44
4.2.1.6. Otimização.....	46
4.2.2. Resultados – Caso Base.....	46
4.2.2.1. Correntes do Processo.....	46
4.2.2.2. Perfis de Colunas.....	48
4.2.3. Análise de Sensibilidade.....	54
4.2.3.1. Vazão de Nitrogênio Líquido.....	54
4.2.3.2. Vazão de Nitrogênio Impuro na Turbina.....	56
4.2.3.3. Redução da Pressão de Operação.....	59
4.2.4. Análise Energética.....	62
4.2.4.1. Caso Base.....	62
4.2.4.2. Redução da Pressão de Operação.....	65
5. CONCLUSÃO.....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
APÊNDICE.....	76
A. Fluxogramas da Simulação (PFD).....	76
B. Especificações da Simulação Base.....	81
C. Resultados dos Estudos de Caso.....	85

NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição	Dimensão
β	Fração vaporizada	-
D_m	Vazão molar de N_2 líquido	kgmol/h
D_w	Vazão mássica de N_2 líquido	kg/h
F	Vazão molar (geral)	gmol/s
F_m	Vazão molar (geral)	kgmol/h
F_w	Vazão mássica (geral)	kg/h
H	Entalpia molar	J/gmol
P	Pressão (geral)	kgf/cm ² g
P_{desc}	Pressão de descarga do compressor de ar	kgf/cm ² g
P_{coluna}	Pressão no fundo da primeira coluna	kgf/cm ² g
ΔP	Queda de pressão	kgf/cm ²
Q	Carga térmica	kW
RR_1	Razão de refluxo da primeira coluna	-
S_m	Vazão molar de N_2 impuro para a turbina	kgmol/h
S_w	Vazão mássica de N_2 impuro para a turbina	kg/h
T	Temperatura	°C
w_i	Composição mássica	% massa
z_i	Composição molar	% molar

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação – *Carbon Capture and Storage*

Nas últimas décadas, o estudo de tecnologias de separação do ar tem despertado o interesse de pesquisadores em todo o mundo por fazer parte de um contexto tecnológico que pode representar um passo importante no controle do aquecimento global. Trata-se da oxidação (*oxycombustion* ou *oxy-fuel combustion*). Na oxidação a queima de combustível hidrocarboneto é realizada com oxigênio puro, gerando CO_2 e vapor d'água isentos de N_2 , o que dispensa processos de separação complexos para capturar e destinar o gás carbônico produzido.

O gás carbônico (CO_2) é um dos principais gases causadores do efeito estufa, fenômeno natural no qual ocorre a absorção de radiação infravermelha por gases na atmosfera, desse modo retendo energia e contribuindo para o aquecimento global. Assim, reduzir as emissões de CO_2 na atmosfera é um dos desafios mais importantes para conter as mudanças climáticas (Markewitz et al, 2013).

O aquecimento global consiste no aumento da temperatura média dos oceanos e do ar atmosférico. Este aumento desencadeia diversas reações no planeta, como o derretimento das calotas polares, a elevação do nível do mar, e a intensidade, constância e qualidade das chuvas, os quais impactam diretamente a vida humana (Leite et al, 2011). A Figura 1.1 ilustra a variação na temperatura média global esperada.

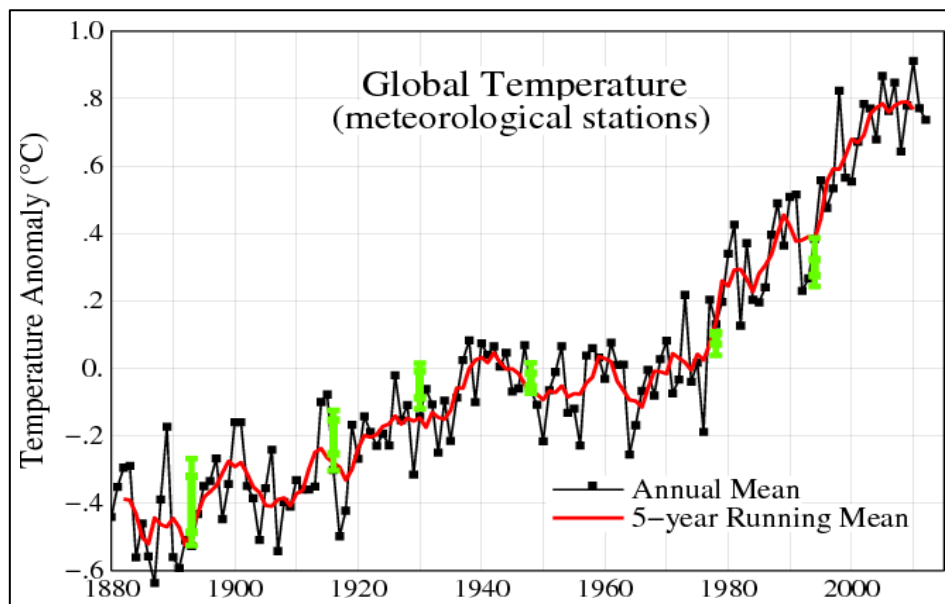


Figura 1.1. Anomalia da temperatura global atmosférica na superfície.

Fonte: http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v3/

Ao longo do último século, a emissão antrópica de CO_2 aumentou consideravelmente devido ao crescimento do uso de energia fóssil (Figura 1.2). Sendo este um gás causador do efeito estufa (GHG – *greenhouse gas*),

verifica-se uma necessidade real em reduzir as emissões e realizar a captura e armazenamento de CO₂ (CCS – *Carbon Capture and Storage*). A Figura 1.3 ilustra as atividades que mais contribuem para a emissão desse gás, destacando-se as termoelétricas a carvão mineral como principal agente.

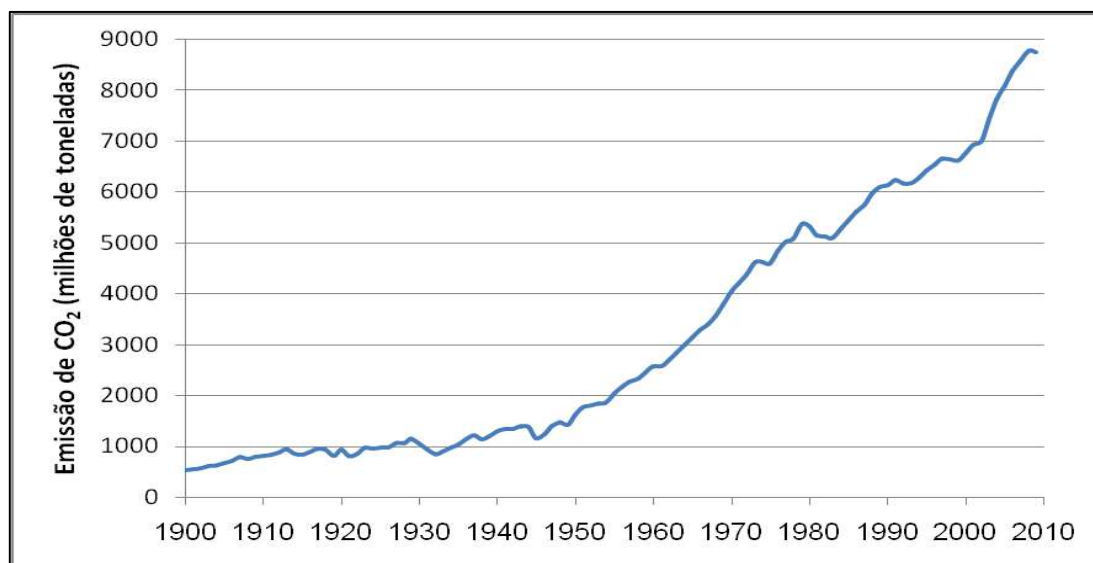


Figura 1.2. Emissão global de CO₂ por combustíveis fósseis de 1900 a 2009 (Boden et al, 2012).

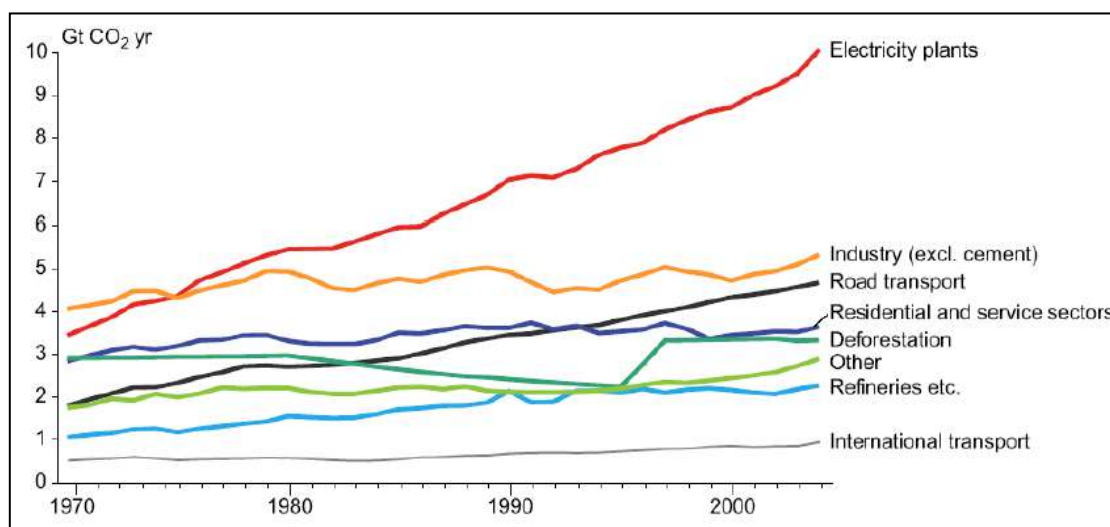


Figura 1.3. Emissões globais de CO₂ de 1970 a 2004, classificadas por suas fontes (Medeiros et al, 2008).

A tecnologia de captura e armazenamento de gás carbônico (CCS) é uma importante alternativa para reduzir sensivelmente as emissões de CO₂ por combustíveis fósseis, podendo ser fundamental para estabilizar sua concentração atmosférica. O processo completo consiste basicamente em: separação do CO₂ do gás de combustão seguido de compressão, transporte do gás carbônico, e disposição final em um reservatório geológico, como ilustrado na Figura 1.4. Todas as três etapas são intensivas em energia e capital. Entende-se que CCS deve ser empregada enquanto novas fontes energéticas não tenham sido estabelecidas globalmente (Medeiros et al, 2008).

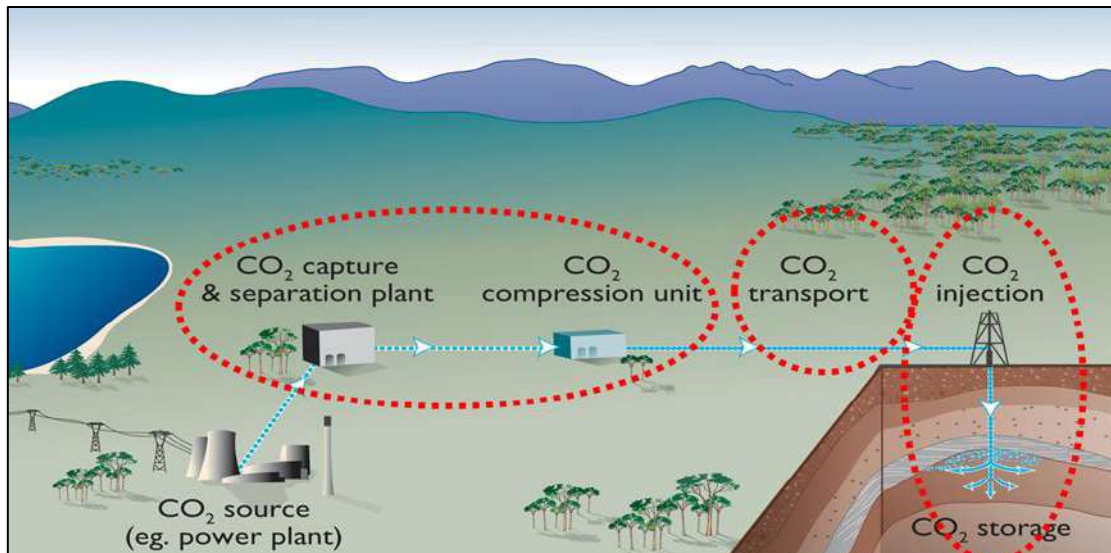


Figura 1.4. Esquema simplificado das etapas que envolvem a tecnologia CCS (Medeiros et al, 2008).

As atividades de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias relacionadas à CCS no mundo abordam preferencialmente três tipos de captura de CO₂: pré-combustão, pós-combustão e oxicomustão (Markewitz et al, 2013). Um esquema geral destas tecnologias é apresentado na Figura 1.5.

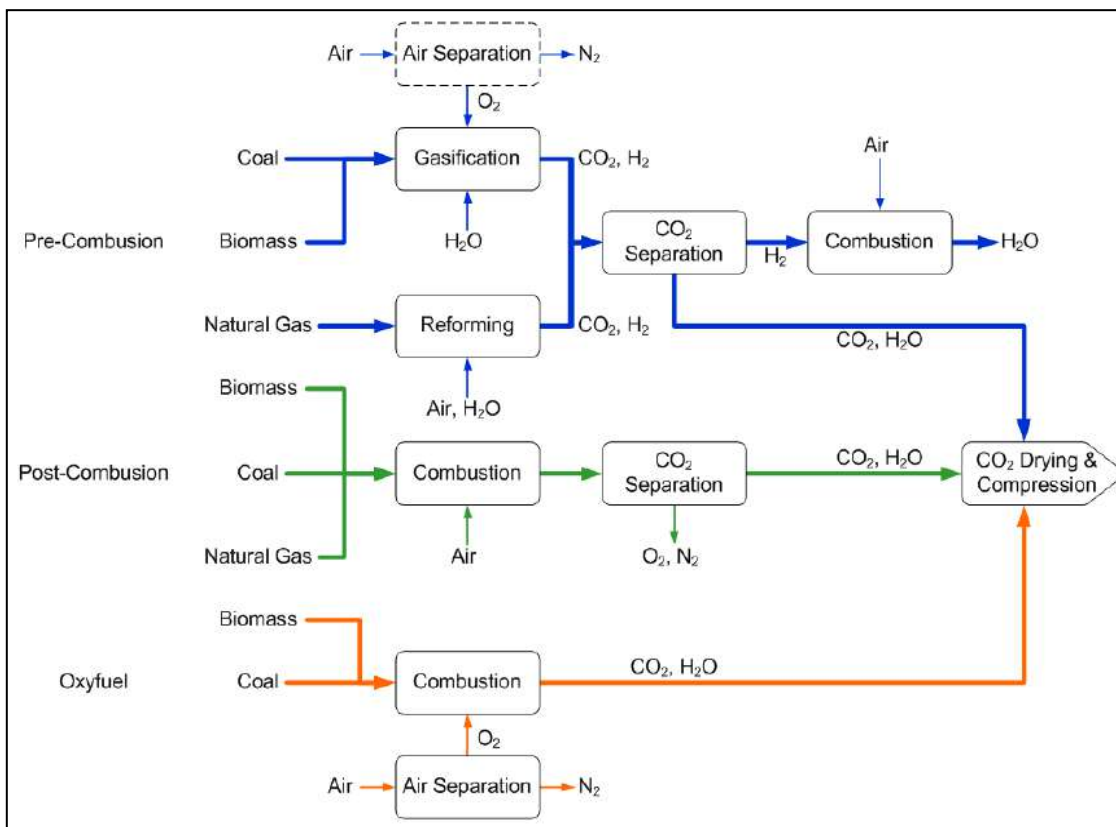


Figura 1.5. Principais vias para captura de CO₂ (Medeiros et al, 2008).

A pré-combustão realiza a gaseificação ou reforma do combustível de modo a produzir gás de síntese (CO+H₂), sendo requerida uma conversão *shift* para converter o CO a CO₂. O gás carbônico deve ser removido da mistura gasosa, o que produz H₂ puro para ser queimado com ar. Esta reação de combustão gera apenas água como produto. Embora as etapas iniciais sejam

energeticamente intensivas, a alta pressão e a elevada concentração de CO₂ obtida na saída do reator *shift* favorecem a remoção de CO₂ da mistura gasosa (Mirfendereski, 2008).

A pós-combustão é baseada na absorção por aminas de CO₂ do gás de combustão, gerado em um processo convencional de queima com injeção de ar. Este é, provavelmente, o processo a ser mais adotado pelas indústrias convencionais atuais, pois a captura na pós-combustão é comparativamente mais viável em curto prazo, uma vez que, a estrutura necessária para este tipo de captação pode ser incorporada às plantas industriais em operação sem grandes alterações nos processos originais das mesmas. Porém, questões como a baixa pressão parcial de dióxido de carbono na corrente gasosa efluente, aproximadamente 0,15 atm, levam à necessidade de grandes taxas de circulação do solvente de captura para um maior rendimento. As ineficiências deste processo como o alto consumo energético para regenerar o solvente, além do elevado capital das colunas de aminas levam à busca de alternativas para a pós-combustão (Leite et al, 2011).

O processo de oxicomustão é fundamentado na queima com oxigênio puro, em substituição ao ar, de modo a gerar um gás de combustão composto principalmente por CO₂ e água. Após etapas de remoção de sólidos e dessulfurização, o CO₂ pode então ser facilmente separado após a condensação de água por resfriamento. A ausência de N₂ facilita a separação do CO₂ e reduz a emissão de NO_x, o que torna atraente o processo de oxicomustão. A Figura 1.6 ilustra um processo típico de oxicomustão para usinas a carvão. A Tabela 1.1 apresenta uma comparação das três tecnologias de captura na redução das emissões. A desvantagem da oxicomustão consiste na necessidade de instalar uma unidade de separação do ar (ASU – *Air Separation Unit*), cuja operação acarreta alto consumo de energia elétrica. Por esse motivo, em uma planta de oxicomustão, o processo de separação do ar é considerado um fator chave para a sua viabilidade econômica, e por isso esforços são realizados para minimizar a demanda de energia na ASU.

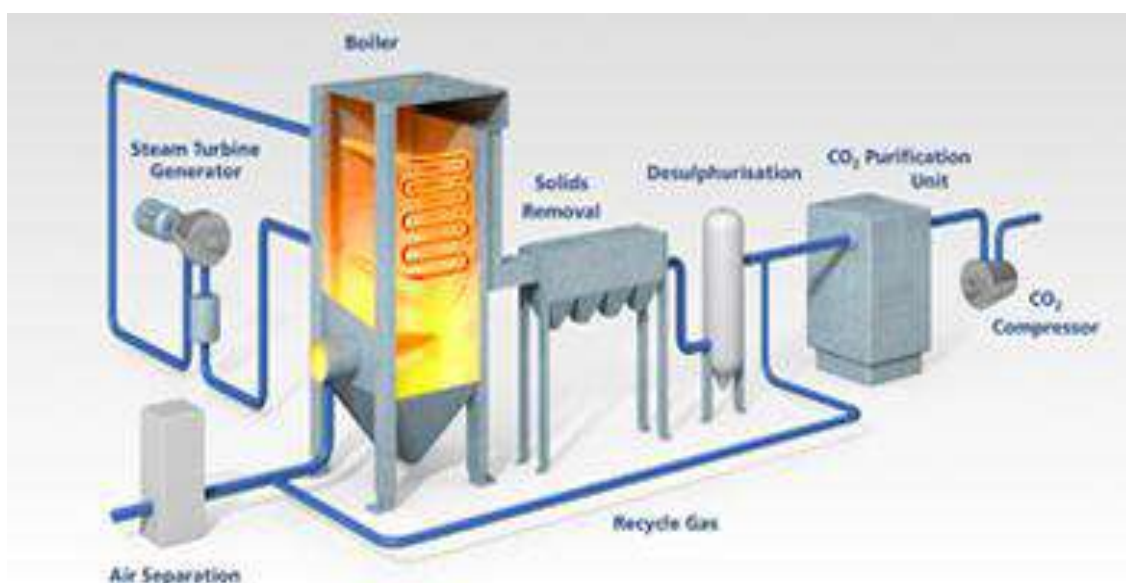


Figura 1.6. Exemplo de um processo de oxicomustão visando à captura de CO₂.
Fonte: <http://www.ccsassociation.org/what-is-ccs/capture/oxy-fuel-combustion-systems/>.

Tabela 1.1. Redução na emissão de poluentes por tecnologia (Sundkvist et al, 2001).

Tecnologia	Remoção de CO₂	Nível de NOx
Pós-combustão	85 a 95%	25 ppm
Pré-combustão	85 a 95%	> 25 ppm
Oxicombustão	100%	< 1 ppm

1.2. Unidades de Separação do Ar

Embora tecnologias alternativas tenham sido desenvolvidas nas últimas décadas para minimizar a energia requerida para separação do ar, as plantas de maior capacidade empregam a via da destilação criogênica (Vila et al, 2001). Por ser de capital intensivo, sistemas criogênicos são mais competitivos quando a demanda é superior a 50 tpd, mas são raramente utilizados para uma produção inferior a 25 tpd. Como a pureza padrão de oxigênio nestes sistemas criogênicos é geralmente de 99,5%, este tipo de processo é indicado principalmente quando se deseja obter O₂ na forma mais pura possível, sendo superior a outras tecnologias de separação em termos de pureza de seus produtos (Pavone, 1991).

As plantas de separação do ar consistem basicamente em: compressão do ar, purificação, refrigeração, destilação e compressão dos produtos. Além da produção de N₂ e O₂, pode ser incorporada nestes sistemas a recuperação de Argônio. Atualmente, as maiores unidade de separação de ar são capazes de produzir até 3.500 tpd de O₂ e possuem potencial de produzir 10.000 tpd de N₂ e 180 tpd de Argônio (Suresh et al, 2011).

Muitas plantas de grande capacidade foram projetadas nos últimos anos para produzir oxigênio gasoso, de modo que, em muitos casos, o nitrogênio é descartado e o argônio sai como impureza nas correntes de N₂ e O₂. Por essa razão, plantas criogênicas têm sido avaliadas tradicionalmente em termos de sua capacidade de O₂ (Suresh et al, 2011).

1.3. Mercado do Oxigênio

O gás oxigênio possui uma grande variedade de aplicações na indústria, sendo utilizado principalmente para promover a combustão a temperaturas maiores e para economizar combustível. É muito utilizado em fornos em geral, substituindo a injeção de ar comprimido, promovendo a oxicombustão em fornos siderúrgicos, por exemplo. Atualmente, uma grande parte da produção de O₂ é destinada à Indústria Siderúrgica.

Além de seu uso na Indústria, o O₂ também é muito empregado na Medicina e é um importante equipamento de segurança para a permanência em atmosferas perigosas. Como exemplo, a Figura 1.7 ilustra o consumo de oxigênio na Europa em 2011.

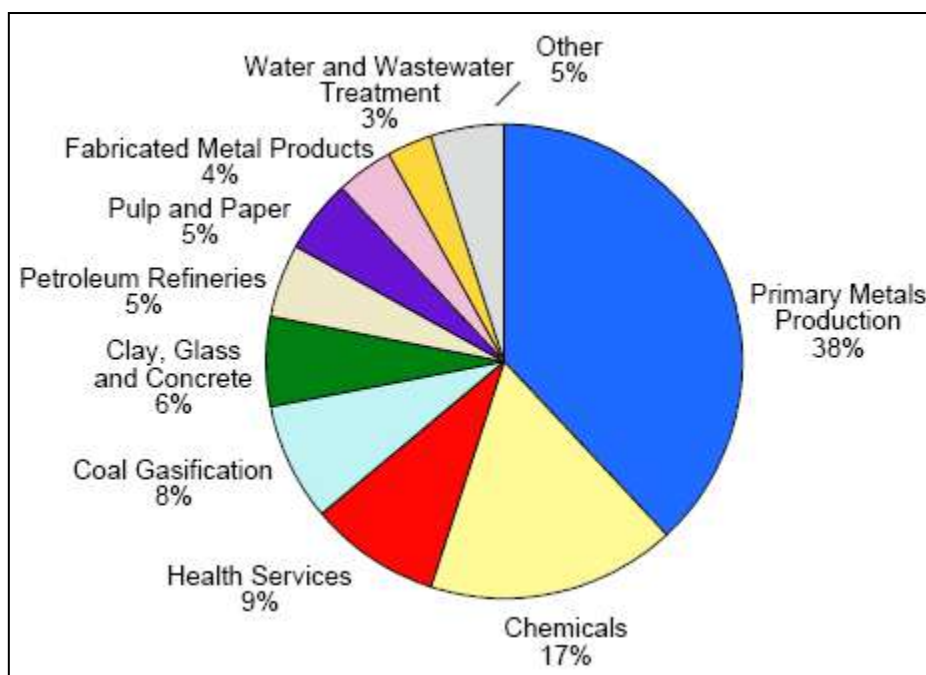


Figura 1.7. Consumo europeu de oxigênio gasoso por mercado em 2011 (Suresh et al, 2011).

1.4. Objetivo

Neste trabalho, foram realizadas simulações de uma unidade de produção de O₂ (g) da GPC Química S.A., que gentilmente concedeu a permissão para o acesso a todo o material disponível para a realização deste trabalho. Esta planta pertencia anteriormente à *Air Products and Chemicals*, sendo instalada originalmente em 1969 no estado de Indiana nos EUA. Foi adquirida pela GPC Química em 2006 e instalada no ano seguinte no Rio de Janeiro. A produção de oxigênio desta unidade atualmente destina-se à injeção em um reator de reforma autotérmica (ATR) para produção de gás de síntese.

As simulações tiveram por objetivo obter resultados típicos das correntes do processo em estado estacionário e realizar uma análise energética. Foram realizados estudos de caso, envolvendo análise de sensibilidade e de consumo energético do processo.

Deve-se considerar que não há um fluxograma de processo com os valores originais de projeto das condições das correntes e dos equipamentos. Do mesmo modo, os poucos dados disponíveis de operação da planta não foram suficientes para realizar a simulação. Assim, foi necessário recorrer a diversos documentos disponíveis sobre a unidade, como folhas de dados de equipamentos (quando disponível) e correspondências referentes ao processo de aquisição, tornando a especificação das correntes na simulação um dos maiores desafios deste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Histórico

2.1.1. Antecedentes

Ao final do século XIX, devido à revolução industrial, houve um aumento na demanda por produtos primários como o aço e o carvão para atender à produção das fábricas. Entre as aplicações conhecidas, o oxigênio gasoso podia ser usado para aumentar a fundição de minérios de ferro, e na forma líquida podia ser usado como um potente explosivo para a mineração de carvão. Engenheiros e cientistas começaram a estudar possibilidades para utilizar o oxigênio de modo a intensificar a combustão. Entretanto, para obter o oxigênio de forma econômica, seria necessária a construção de uma unidade de produção em escala industrial (Kerry, 2006).

O oxigênio começou a ser produzido em escala industrial em 1887 através do Processo Brin, baseado na reação reversível de oxidação de óxido de bário seguido de sua decomposição, que libera o gás oxigênio. A pureza obtida neste processo era de 90-96%, mas a recuperação de produto era baixa e o processo era conduzido em bateladas de 3-6 h por ciclo. A *Brin's Oxygen Company* (mais tarde *British Oxygen Company* – BOC) produziu oxigênio em escala industrial através do Processo Brin até 1906, quando outra tecnologia muito mais econômica seria finalmente adotada pela empresa, a via da destilação criogênica (Jensen, 2009).

2.1.2. Liquefação do Ar

A tecnologia que substituiu definitivamente o Processo Brin foi desenvolvida pelo engenheiro alemão Carl Von Linde, sendo conhecida hoje como Processo Linde. Na época, Linde, havia desenvolvido máquinas de refrigeração e havia fundado em 1871 a *Gesellschaft für Linde's Eismaschinen* (hoje Linde AG) para comercializar seus equipamentos na Europa. Desenvolveu o primeiro processo industrial para liquefação do ar, chamado de Ciclo Linde (Figuras 2.1a e 2.1b). Todavia, foi fundamental para esta tecnologia a invenção de William Hampson e Heyland do primeiro trocador para condições criogênicas, um trocador em contracorrente com um casco envolvido por tubos em espiral, de modo que, por causa disto, este processo de liquefação também é conhecido por alguns como Ciclo Linde-Hampson (Kerry, 2006). Uma revisão sobre trocadores de calor utilizados nos processos criogênicos será apresentada no Capítulo 2.2.

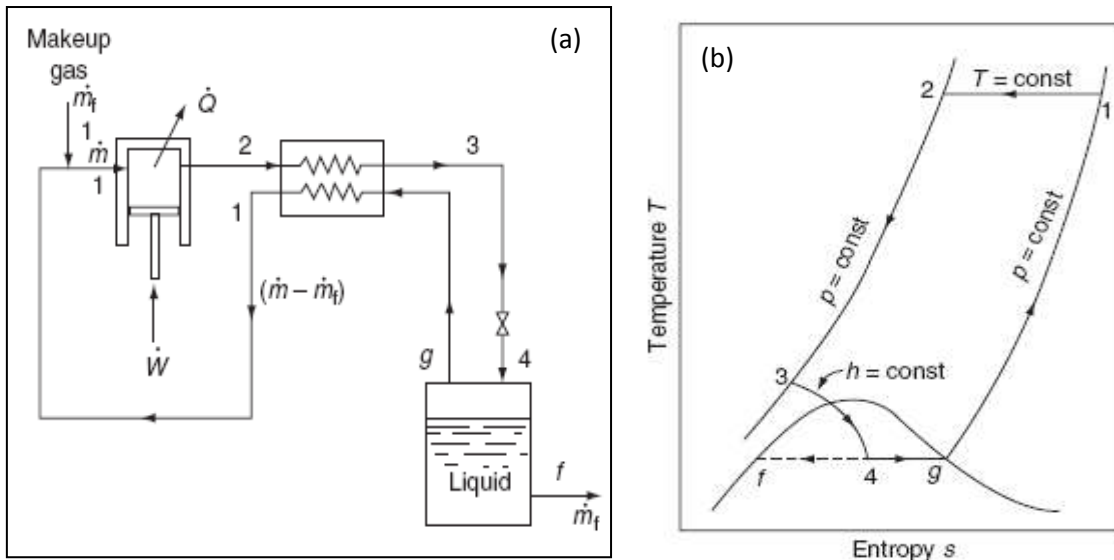
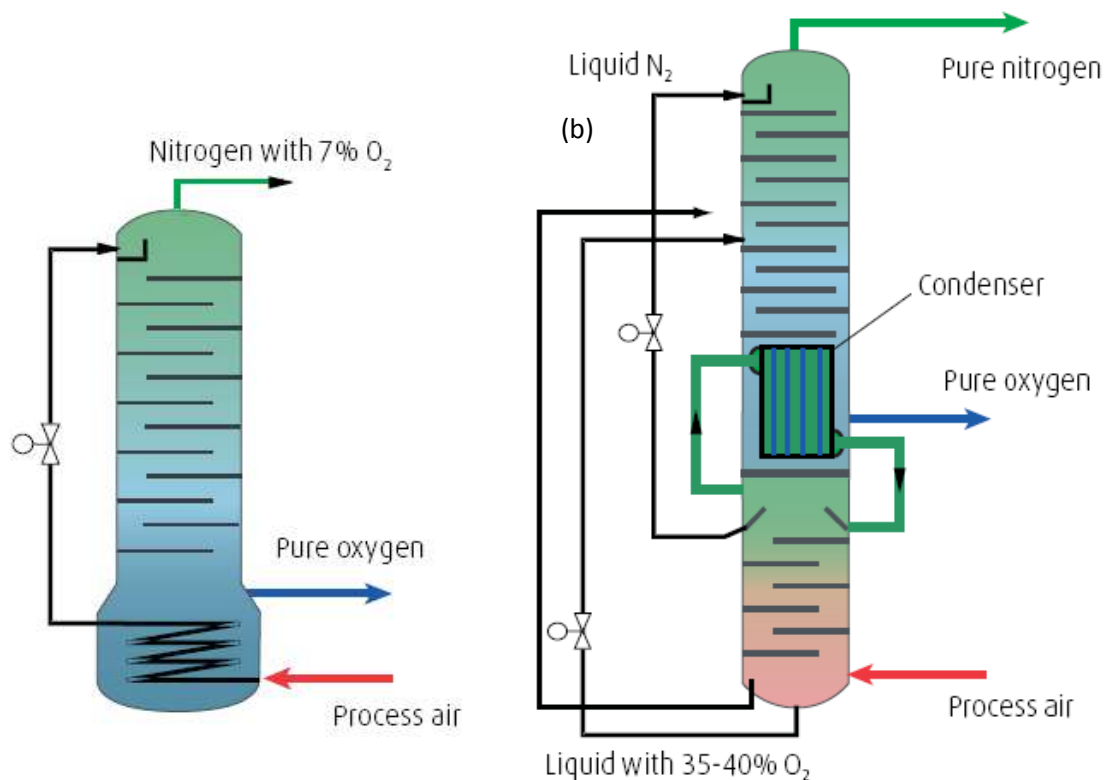


Figura 2.1. a) Primeiro ciclo desenvolvido por Linde; b) Diagrama T-S do sistema (Kerry, 2006).

Neste processo de liquefação, o ar era inicialmente comprimido a 200 bar, sendo o calor removido em troca térmica com água. Em seguida, era submetido a um tratamento com soda cáustica para remover CO_2 e água de modo a evitar o congelamento. O ar purificado era resfriado no trocador criogênico, situado no interior de uma construção isolada termicamente, chamada de *Cold Box*. Próximo ao ponto de orvalho, segue-se uma liquefação parcial promovida pela passagem em válvula através do efeito Joule-Thomson de expansão isentálpica. O vapor não condensado era reciclado, retornando ao trocador para refrigerar o ar de entrada. A liquefação do ar foi apenas o primeiro passo para a produção de oxigênio puro em larga escala de forma econômica. O passo seguinte foi o de realizar o fracionamento do ar de modo a obter o O_2 na forma mais pura possível (Kerry, 2006).

2.1.3. Destilação Criogênica

O primeiro processo para separação criogênica do ar foi projetado por Linde em 1902 (Figura 2.2a), baseado em uma única coluna de destilação com recheio randômico. Após um pré-tratamento com NaOH para remover CO_2 e H_2O , o ar era comprimido a 200 bar e passava em uma série de trocadores de calor em contracorrente com os produtos da unidade. O ar liquefeito pelo efeito Joule-Thomson era enviado para o topo da coluna como refluxo. Infelizmente o produto de topo da coluna possuía um teor de O_2 de 7%, com uma recuperação de oxigênio no fundo de apenas 71,7%. Assim, o processo ainda não estava consolidado, pois além de perder O_2 no topo, o N_2 produzido também não possuía aplicação devido à sua baixa pureza.



**Figura 2.2. a) Primeira tentativa de Linde para separação do ar;
b) Versão final do processo desenvolvido por Linde (Linde AG).**

Fonte: http://www.linde-engineering.com/internet.global.lindeengineering.global/de/images/L_2_1_e_10_150dpi20_4353.pdf

A indústria química logo demonstrou interesse na obtenção do nitrogênio puro, pois os compostos nitrogenados estavam ganhando importância no uso como fertilizantes. Em 1903, após algumas modificações no processo, já era possível obter como produto (apenas) N_2 puro. A produção simultânea de O_2 e N_2 puros de forma econômica apenas foi possível em 1910 com o desenvolvimento do processo baseado em uma coluna dupla com integração energética em um condensador-refervedor (Figura 2.2b). A primeira coluna (inferior), devia operar em alta pressão, e a segunda (superior) à pressão atmosférica. A diferença de pressão é necessária para produzir um diferencial de temperatura que permita a troca de calor que, simultaneamente, condense o N_2 e vaporize o O_2 , o que não seria possível na mesma pressão. A tecnologia de coluna dupla é utilizada até hoje em plantas modernas de separação criogênica do ar, mas algumas modificações foram realizadas no arranjo das correntes e na incorporação de uma coluna adicional para recuperação de Argônio (Linde AG).

2.1.4. Turbina

O possível uso de uma máquina de expansão para obter baixas temperaturas de forma (idealmente) isentrópica foi primeiramente sugerido por William Siemens em 1857. Em 1885, E. Solvay da Bélgica tentou usar um expansor alternativo para operar a temperaturas muito baixas, mas não foi capaz de atingir temperaturas inferiores a -98°C . O principal problema era a lubrificação da máquina em temperaturas tão baixas. Linde também cogitou esta possibilidade, mas na época considerou impraticável para as condições criogênicas da liquefação do ar. Em 1902, o francês George Claude, que neste mesmo ano fundaria a *Air Liquide*, aplicou com sucesso a máquina de expansão alternativa para o processo de liquefação do ar, pois havia realizado uma adaptação no expansor que dispensaria a necessidade da lubrificação. Assim, tornou o processo de liquefação de Linde mais eficiente, e, do mesmo modo, também adaptou a máquina de expansão no processo Linde de fracionamento do ar (Figura 2.3). A Figura 2.4 mostra a termodinâmica do processo de expansão isentrópica (ideal) em comparação à expansão isentálpica do efeito Joule-Thompson, onde para a mesma pressão final, a temperatura a ser atingida pela utilização do expansor é inferior à da válvula (Kerry, 2006).

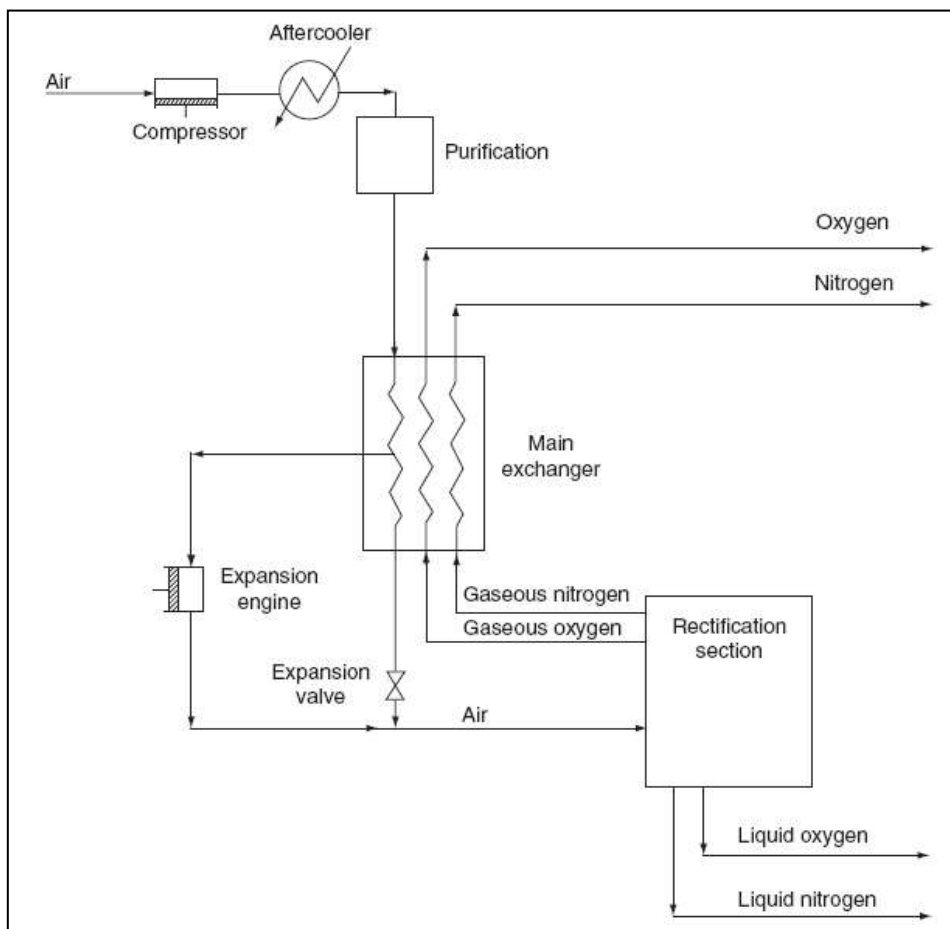


Figura 2.3. Processo de separação do ar baseado no ciclo de Claude (Kerry, 2006).

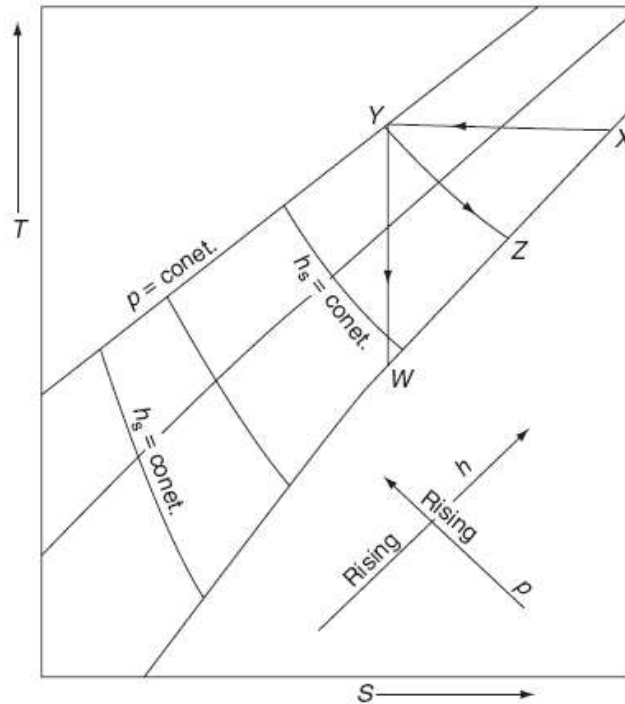


Figura 2.4. Compressão isotérmica (X-Y), expansão isentálpica (Y-Z) e expansão isentrópica (Y-W) em um diagrama de temperatura e entropia (Kerry, 2006).

Em 1939, o russo Pyotr Kapitza utilizou uma turbina centrífuga em substituição ao expansor alternativo, levando a uma maior eficiência operacional ao ciclo Claude. Esta mudança se consolidou na tecnologia, e desde então o expansor alternativo deixou de ser empregado nos processos de liquefação e separação do ar.

Atualmente, existem cinco configurações principais para o aproveitamento do trabalho gerado por essas turbinas:

- Para turbinas de pequena capacidade que geram menos que 75 kW, utiliza-se geralmente um freio hidráulico, e o sistema dissipa o trabalho utilizando um modo de controle que favorece a estabilidade operacional. Este caso é utilizado quando esta recuperação de energia não é vantajosa operacionalmente ou economicamente;
- Para casos em que grandes quantidades de energia mecânica podem ser geradas, o acoplamento de um gerador elétrico com um dispositivo de redução de velocidade pode ser uma alternativa de baixo custo. No entanto, atualmente a maior parte dos projetos de plantas de separação tem abandonado a idéia da geração de energia elétrica, devido a possíveis problemas elétricos locais e aos elevados custos de manutenção;
- Nos últimos anos, a aplicação mais comum tem sido o acoplamento a um compressor, o que não apenas simplifica a configuração mecânica da instalação mas também aumenta a queda de entalpia necessária à liquefação com pequena geração de entropia. Outra aplicação seria a utilização da turbina para movimentar um dos estágios de um compressor, cuja demanda de energia seria complementada pelo motor elétrico (Kerry, 2006).

2.1.5. Produção de O₂ de Baixa Pureza

No início do século XX, o alemão Lachmann observou que a produção de oxigênio de baixa pureza seria economicamente mais vantajosa para muitas indústrias, e concluiu que não havia necessidade em desperdiçar custos em refrigeração para liquefazer todo o nitrogênio do topo da coluna de alta pressão, que seria necessário para produzir o oxigênio de elevada pureza. Assim, considerou que 30% do nitrogênio disponível para liquefação poderia ser utilizado para fornecer refrigeração ao ar de processo. Um exemplo desta aplicação pode ser visualizada na Figura 2.5 (Kerry, 2006).

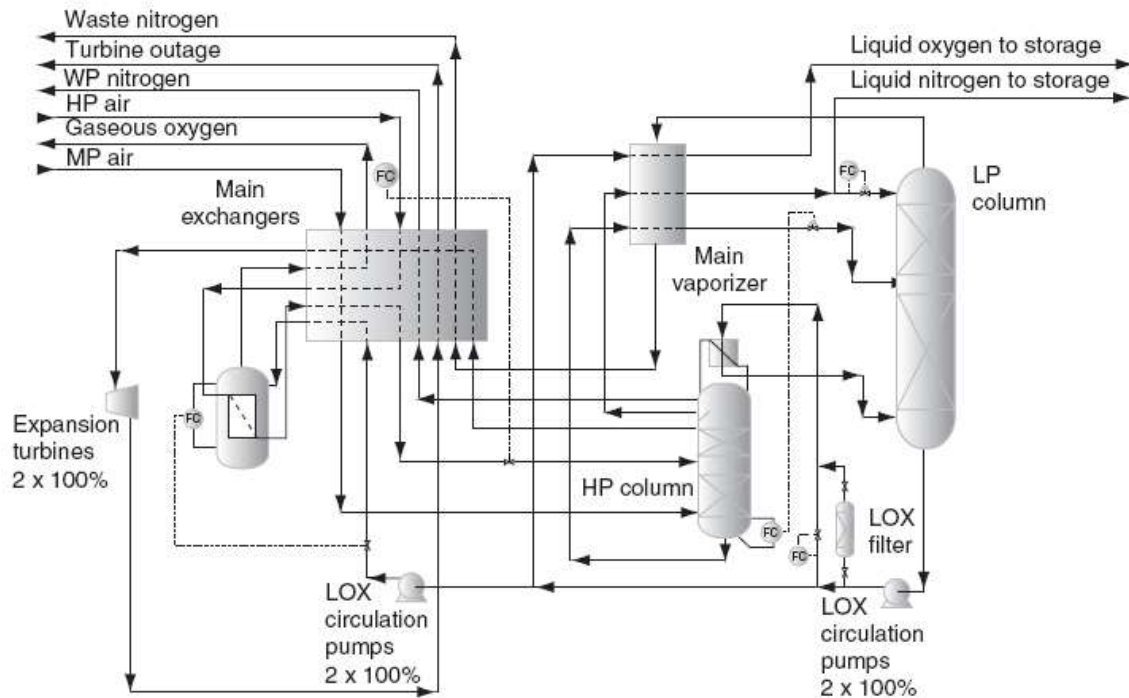


Figura 2.5. Utilização do nitrogênio da coluna de alta pressão para aumentar a recuperação de oxigênio (Kerry, 2006).

Para plantas de produção de oxigênio gasoso, este princípio em geral é aplicado utilizando-se uma porção de 20-25% do ar de processo. Esta corrente, próxima do ponto de liquefação, passa em uma turbina e é inserida no meio da coluna de baixa pressão abaixo da entrada da corrente proveniente do fundo da primeira coluna (*rich liquid*). Este método produz O₂ a uma menor pureza, porém com economia de energia.

Outro processo para produzir O₂ à baixa pureza foi desenvolvido em 1950, chamado de Oxyton. Este processo utiliza três colunas, que operam nas pressões de 5,5, 2,5 e 1,3 bar abs. Comparando com a tecnologia da época, este processo foi capaz de reduzir a energia requerida para produzir O₂ a 95% em 298 kWh/t.

2.1.6. Recuperação de Argônio

A incorporação de uma coluna para recuperação de argônio foi uma modificação importante no processo convencional de separação do ar, que além de produzir o argônio, aumenta a pureza do O₂ produzido, mas, em contrapartida, aumenta a demanda energética da unidade. A Figura 2.6 ilustra um processo típico de separação do ar com a inclusão de uma coluna para a obtenção de argônio, geralmente a uma pureza de 95-98%.

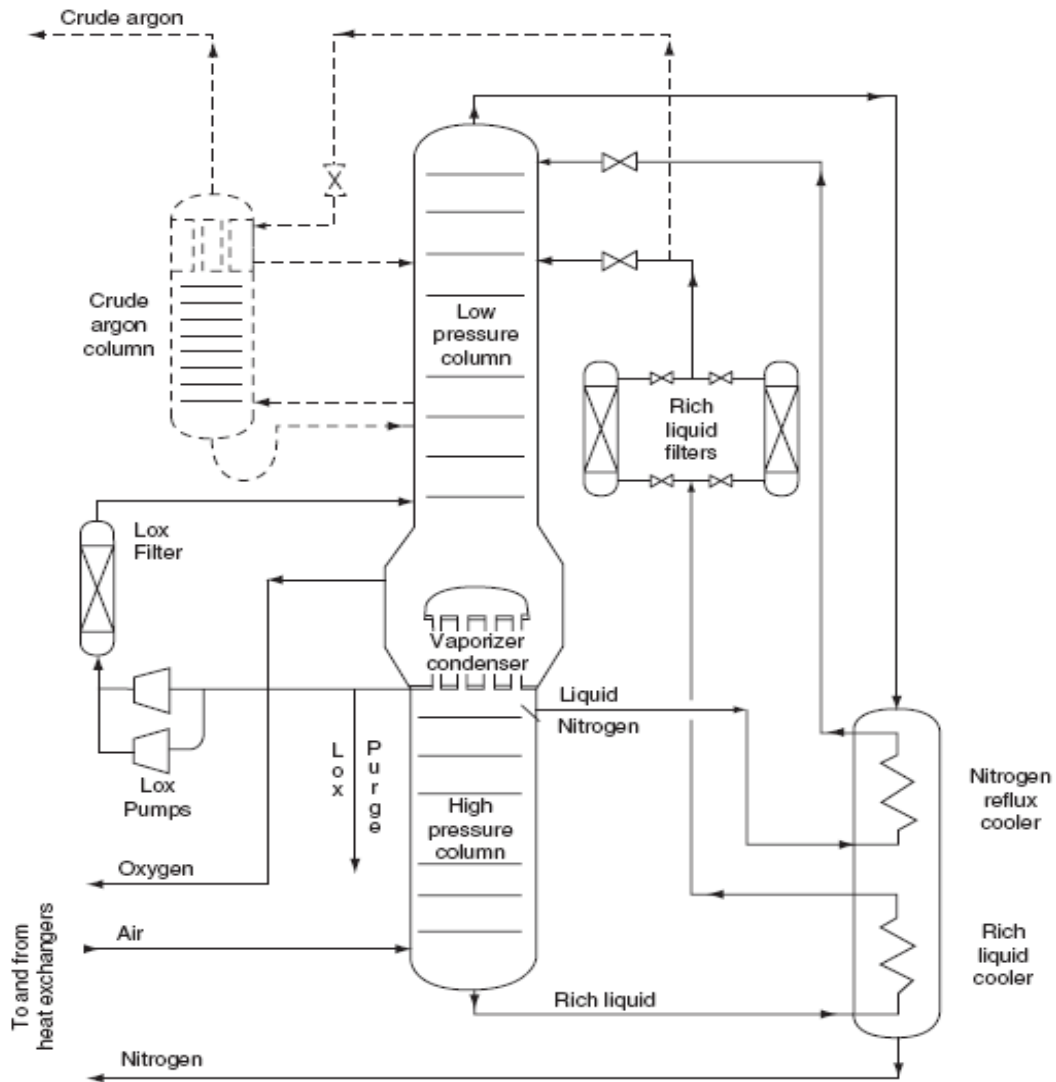


Figura 2.6. Recuperação de argônio (bruto) em uma unidade padrão de separação de ar (Kerry, 2006).

Embora a recuperação de argônio possa ser economicamente interessante para as indústrias, este assunto não faz parte do escopo deste trabalho, que visa a produção de oxigênio para aplicação em tecnologias baseadas na oxidação.

2.1.7. Separação Não-criogênica

Na década de 80, outras tecnologias para realizar o fracionamento do ar começaram a ser adotadas como mais econômicas para determinadas condições. Este é o caso da separação por adsorção conhecida como PSA (*Pressure Swing Adsorption*) e da separação por membranas. Inicialmente, estas técnicas eram viáveis apenas para pequenos volumes e baixa pureza de produto, mas atualmente estas tecnologias podem ser empregadas para projetos de plantas de grande capacidade e para produtos de elevada pureza (Ivanova e Lewis, 2012). As Figuras 2.7 e 2.8 mostram, respectivamente, as opções mais econômicas para a obtenção de N₂ e O₂. Observa-se que a tecnologia de separação criogênica permanece como a mais econômica quando se deseja obter oxigênio puro em grande escala.

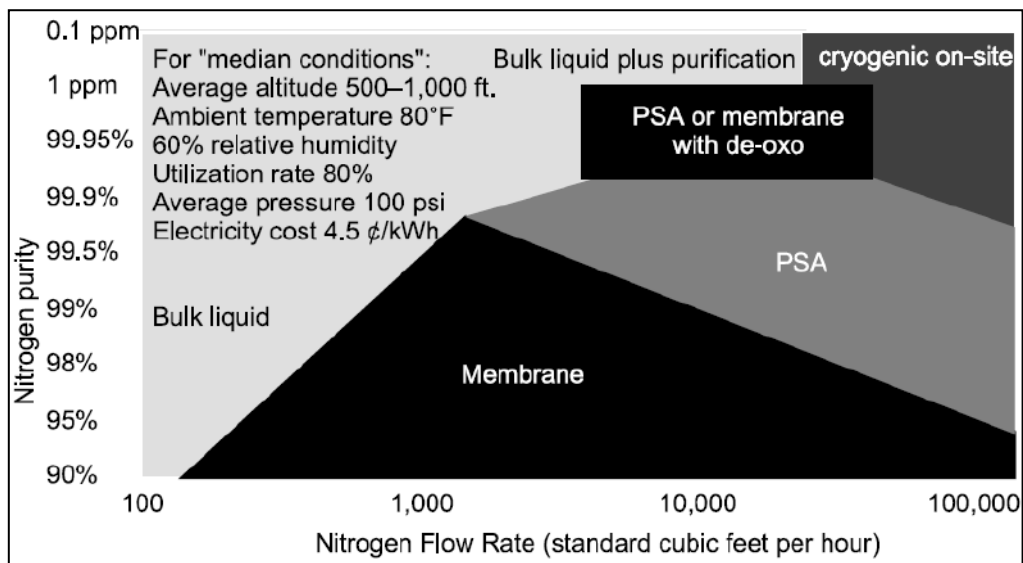


Figura 2.7. Opções mais econômicas para obtenção de nitrogênio gasoso de acordo com a demanda e a pureza do N₂ (Suresh et al, 2011).

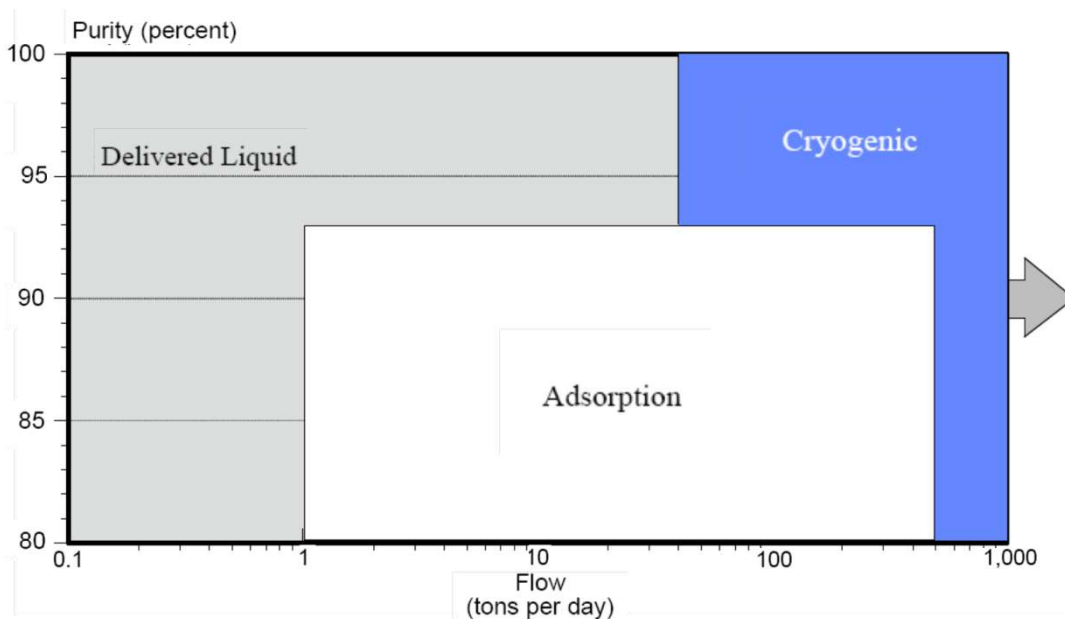


Figura 2.8. Opções mais econômicas para obtenção de oxigênio gasoso de acordo com a demanda e a pureza do O₂ (Suresh et al, 2011).

2.2. Trocadores de Calor

Os trocadores de calor constituem um dos componentes principais dos processos criogênicos. Em unidades de separação do ar e de liquefação de gás natural, representam de 20 a 30% do investimento. Além disto, o desempenho destes afeta o custo operacional da planta e o dimensionamento de outros equipamentos, como os compressores. Se o trocador principal da unidade apresentar baixo desempenho, a produção é reduzida e quantidades adicionais de energia seriam requeridas. Como consequência disto, seria também necessário modificar as condições do processo para atingir a produção desejada de líquido (Pacio e Dorao, 2011).

Diversos tipos de trocadores de calor têm sido utilizados na tecnologia criogênica desde o início de sua história. A seleção da geometria depende geralmente da aplicação, de modo que esta decisão considera a pressão de operação, as vazões mássicas, a carga térmica e o valor do investimento (Pacio e Dorao, 2011).

Os trocadores de calor podem ser divididos em duas categorias: recuperadores e regeneradores. Nos recuperadores, o calor é transferido de um fluido para outro através de uma parede, e nos regeneradores ambos os fluidos passam no mesmo espaço físico alternadamente, trocando calor pelo armazenamento e liberação de energia. Ambos os tipos são empregados em aplicações criogênicas (Figura 2.9). Em processos industriais, normalmente são utilizados recuperadores do tipo *Plate-fin* ou *Coil-wounded* como trocadores criogênicos principais (Pacio e Dorao, 2011).

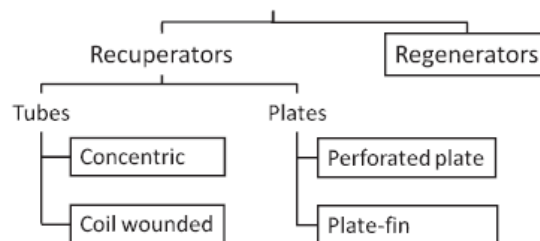


Figura 2.9. Tipos de trocadores empregados em processos criogênicos – trocador principal e *sub-coolers* (Pacio e Dorao, 2011).

Para aplicações de larga escala, o trocador *coil-wounded* (CWHE) é amplamente utilizado. É composto por um casco cilíndrico envolvido por camadas de diversos tubos enrolados, como pode ser observado na Figura 2.10, e é tipicamente um equipamento de grandes dimensões, onde a única limitação para o seu dimensionamento seria o transporte. A principal desvantagem é o seu custo, muito elevado, sendo fabricado apenas pela APCI e pelo Grupo Linde. É muito utilizado em plantas de liquefação de gás natural (LNG), devido à elevada pressão de operação.

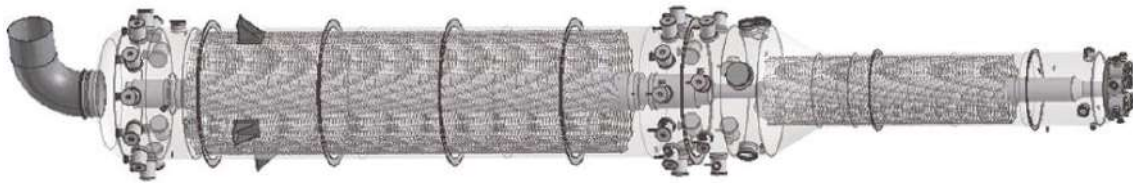


Figura 2.10. Desenho típico de um trocador do tipo *coil-wounded* (Linde AG).

Fonte: http://www.linde-engineering.com/internet.global.lindeengineering.global/en/images/P_3_1_e_12_150dpi19_5793.pdf

O trocador do tipo *plate-fin* (PFHE) é composto por várias placas corrugadas, geralmente de alumínio (*brazed aluminum heat exchanger – BAHX*), que servem como aletas para a troca de calor entre os fluidos. Esta configuração resulta em diversas pequenas passagens e uma maior área de troca térmica, o que o torna um equipamento bem compacto. Além disso, ele admite até 10 correntes diferentes e permite atingir diferenciais de temperatura muito baixos, com *approaches* inferiores a 5°C. Seu projeto é considerado complexo pela necessidade de otimizar-se a geometria do equipamento e das placas corrugadas para atingir as condições de processo desejadas, onde há várias correntes com grande variação na temperatura e ocorrência de mudança de fase. A Figura 2.11 mostra um trocador *plate-fin* (BAHX) típico (Kerry, 2006).

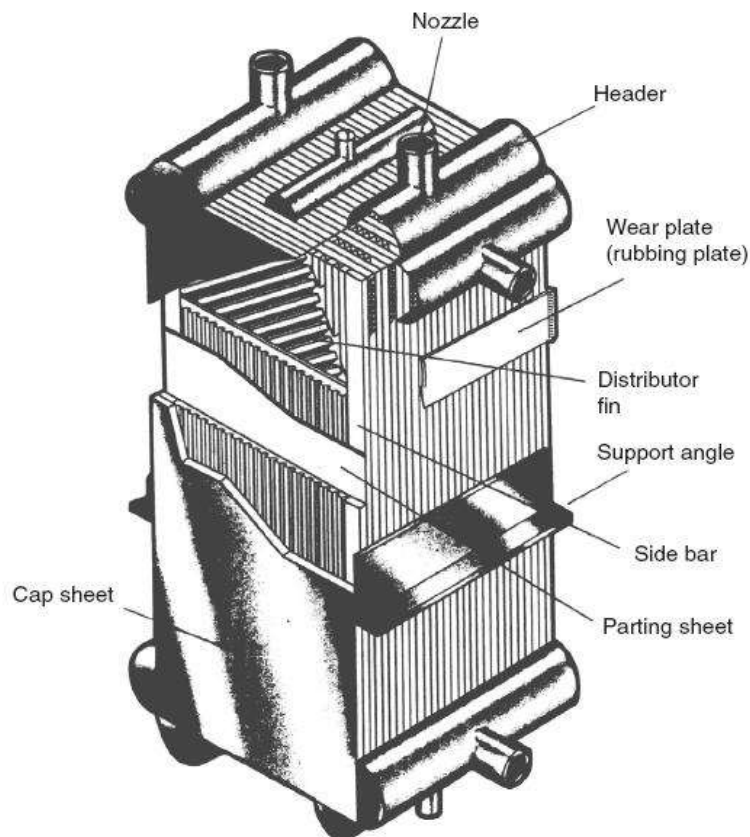


Figura 2.11. Desenho típico de um trocador tipo *plate-fin* (BAHX) (Kerry, 2006).

O trocador *plate-fin* é mais compacto e possui menor custo (por unidade de carga térmica) que o *coil-wounded*. Entretanto, é limitado no tamanho e na pressão de operação (até 60 bar abs). Além disso, também exige uma dinâmica de processo suave, sendo o trocador *coil-wounded* mais indicado

para condições de processo frequentemente transientes, como quando há mudança nas especificações dos produtos. O tipo de trocador mais empregado dentro dos *Cold Boxes* nas plantas de separação de ar (trocador principal e *subcooler*) é do tipo *plate-fin*. A Figura 2.12 ilustra o arranjo típico das correntes no conjunto do trocador criogênico principal.

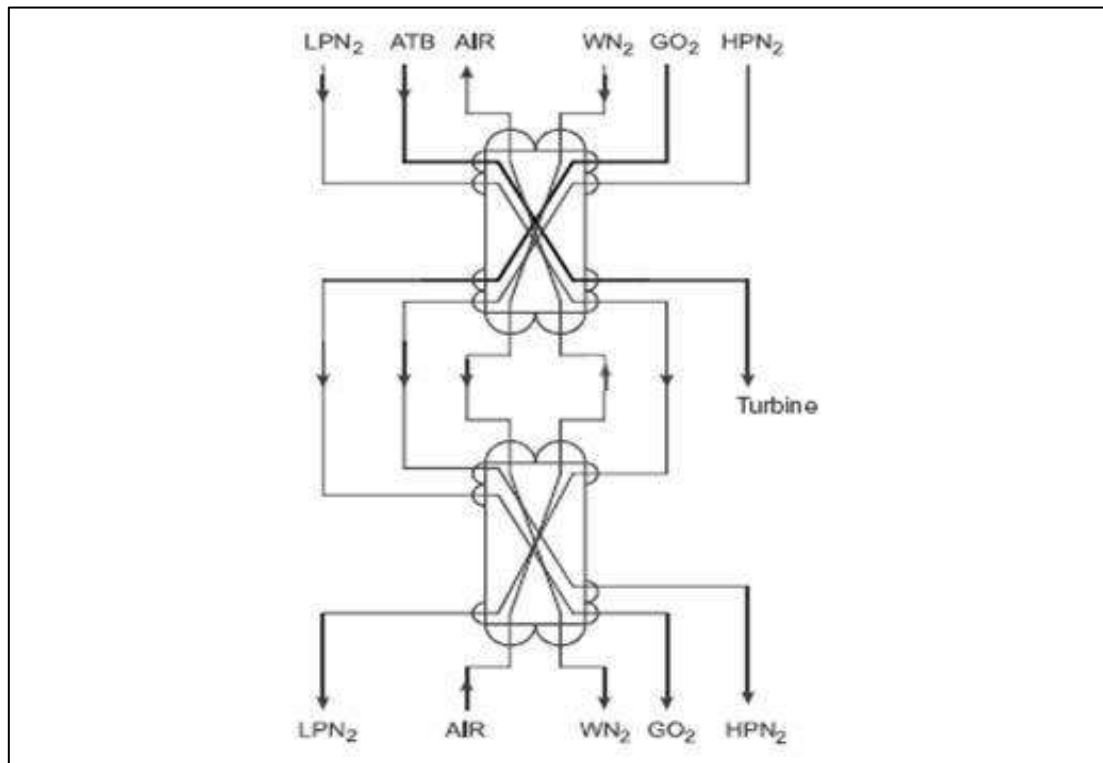


Figura 2.12. Arranjo típico de correntes através das seções do conjunto do trocador principal (Boehme et al, 2003).

No caso do condensador-refervedor da coluna dupla, utiliza-se geralmente o tipo *plate-fin* (BAHX) ou casco-tubo (*Highflux*), que embora possua uma menor área de troca térmica por volume que o *plate-fin*, pode apresentar um desempenho térmico superior em função das ranhuras presentes na superfície externa dos tubos (favorecendo a condensação) associada à sua superfície interna porosa (favorecendo a ebulição). O fluxo no interior do equipamento pode seguir o modo de um termossifão vertical ou a forma de filme descendente, a qual resulta em menores diferenças de temperatura entre as correntes de oxigênio e nitrogênio e com isso uma maior eficiência. As Figuras 2.13a e 2.13b ilustram, respectivamente, o condensador-refervedor em filme descendente nos tipos BAHX e casco-tubo (Chakravarthy et al, 2005).

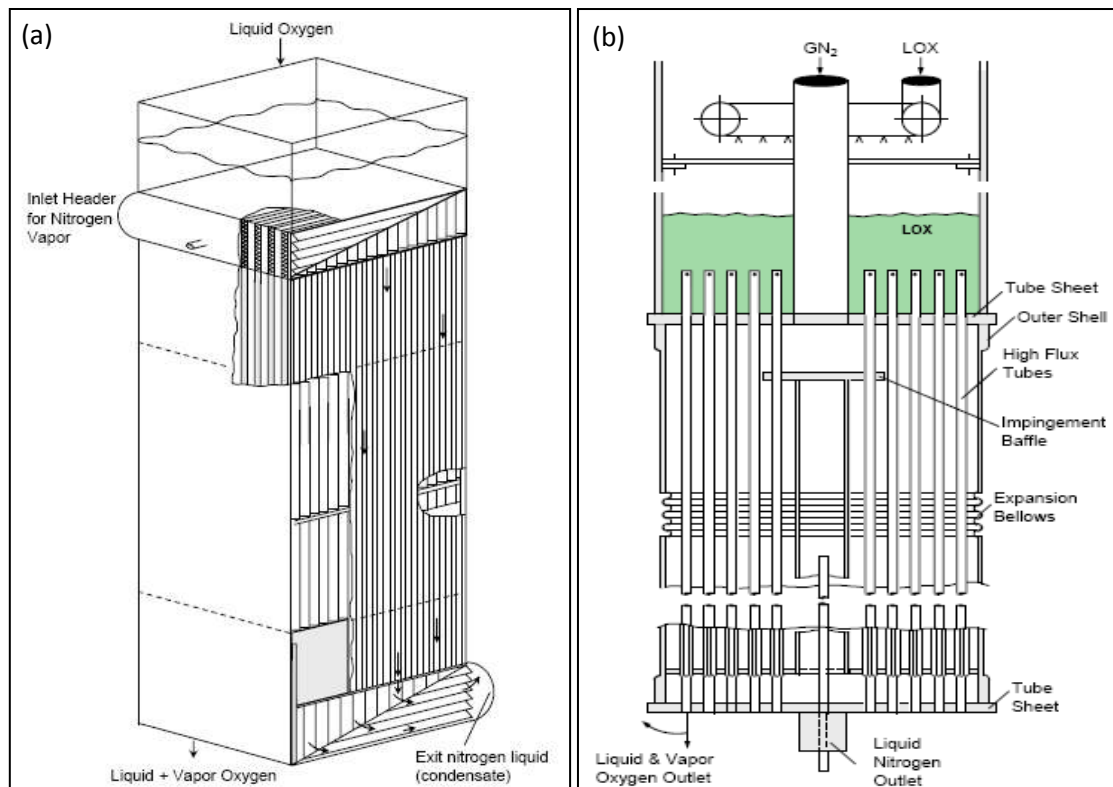


Figura 2.13. Condensador-refervedor em filme descendente: a) BAHX; b) Casco-tubo (Chakravarthy et al, 2005).

O desempenho térmico do condensador-refervedor das colunas de alta e baixa pressão está relacionado com o diferencial de temperatura dos fluidos em mudança de fase, e quanto menor for este *approach*, menor será a pressão requerida da coluna de alta pressão, o que reduz o consumo de energia no compressor de ar. É conhecido que um aumento de apenas 0,1 °C na diferença de temperatura resulta em um aumento de 0,5% na potência consumida (Chakravarthy et al, 2005).

2.3. Oxicombustão

A maior parcela da matriz energética mundial é baseada na queima de combustíveis fósseis. Nos EUA, e em grande parte dos países no mundo, as usinas termoelétricas são a principal fonte de geração de energia elétrica, como pode ser observado na Figura 2.14. De acordo com o EIA (*U.S. Energy Information Administration*), as projeções para o ano de 2040 (Figura 2.14), preveem um cenário semelhante ao atual, onde o carvão e o gás natural são as fontes de energia dominantes. Com isso, a implementação de tecnologias CCS em usinas termoelétricas representaria uma potencial redução nas emissões de CO₂.

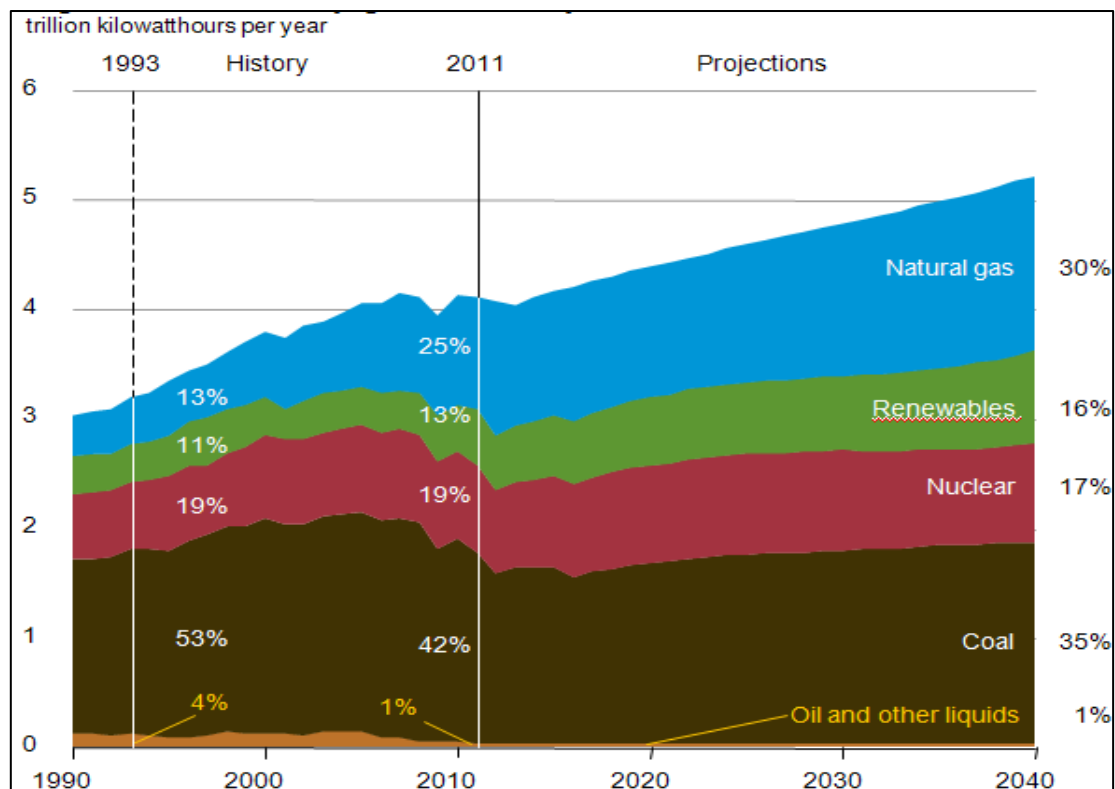


Figura 2.14. Geração de energia elétrica nos EUA (EIA, 2013).

Fonte: <http://www.instituteforenergyresearch.org/2012/12/07/fossil-fuels-still-king-in-eias-annual-energy-outlook-2013/>

Infelizmente, a implementação de tecnologias para uma redução considerável nas emissões de CO₂, tais como a pré-combustão, a pós-combustão e a oxicomustão, causa uma perda em eficiência no processo de ao menos 10%, o que leva a uma maior demanda de combustível e a um aumento na emissão de outros poluentes relacionados (Markewitz et al, 2013).

Em um processo de oxicomustão, a planta de separação do ar, que é energeticamente intensiva, é um dos principais causadores de perda em eficiência, e assim, é interessante realizar um estudo comparativo entre as tecnologias disponíveis para o fracionamento (Pfaff e Kather, 2009). Como o processo de oxicomustão geralmente requer milhares de toneladas de oxigênio puro por dia, a destilação criogênica é atualmente a melhor tecnologia comercial disponível para produzir O₂ de elevada pureza de forma econômica (Tranier et al, 2011).

Segundo Pfaff e Kather (2009), a perda de eficiência pela oxicomustão aplicada a uma usina a carvão via separação criogênica é de 8,4% a 10,4%, enquanto na separação por membrana tipo perovskita de alta temperatura (HTM) seria de 9,1% a 10,8%. Em Markewitz et al, 2013 foi realizada uma avaliação ambiental do ciclo de vida de ambas as tecnologias, e verificou-se que a separação através destas membranas (HTM) é ligeiramente mais vantajosa que a criogênica do ponto de vista ambiental.

As principais características da oxicomustão baseada na queima de carvão (*oxy-coal combustion*) são: grande capacidade (tipicamente acima de 8000 tpd para plantas industriais), baixa pressão (entre 1,3 e 1,7 bar abs) e

O gás de combustão deve ser reciclado de modo a aproveitar o oxigênio. Há quatro modos possíveis para uma corrente secundária de reciclo (opções A-D). A concentração de O_2 no reciclo secundário não deve exceder 40% molar para evitar a necessidade de modificar a especificação dos materiais da tubulação. Para proteger os equipamentos seguintes e para uma operação mais econômica, um precipitador eletrostático (ESP), para remoção de material particulado, é colocado após o pré-aquecedor de ar (APH). Uma etapa de dessulfurização (FGD) é empregada para remover compostos de enxofre do gás, o que também evita a corrosão no sistema e a degradação do bissulfato de amônio na etapa de redução catalítica (SCR). Como o sistema de redução catalítica seletiva (SCR) requer um reaquecimento do gás a 300-400 °C para obter condições ótimas de reação, um aquecedor elétrico é utilizado para que a corrente de saída do reaquecedor (SPH) atinja a temperatura desejada (Hu, 2011).

2.4. Inovações

Embora a destilação criogênica do ar seja considerada uma tecnologia madura, nas últimas décadas as indústrias foram capazes de reduzir a energia requerida para separação (Tranier et al, 2011). Atualmente, a energia requerida para produção de O_2 gasoso a 99,5% em unidades mais modernas é de 240 kWh/t O_2 (Pfaff e Kather, 2009).

2.4.1. Modificação no Processo de Separação

Em Kansha et al (2011) foi proposto um processo de destilação do ar diferente do convencional baseado no Processo Linde, substituindo-se a coluna dupla por uma coluna simples. Esta modificação no processo (Figura 2.16) é capaz de reduzir em, ao menos, 36% o consumo de energia para a produção de O_2 a 99,99%. Esta economia está localizada principalmente na etapa de compressão de ar, pois o ar seco entra na coluna de destilação a 2 barg. O processo descrito utiliza a tecnologia de Recompressão de Vapor de Topo e minimiza a geração de entropia na planta (perdas em irreversibilidades).

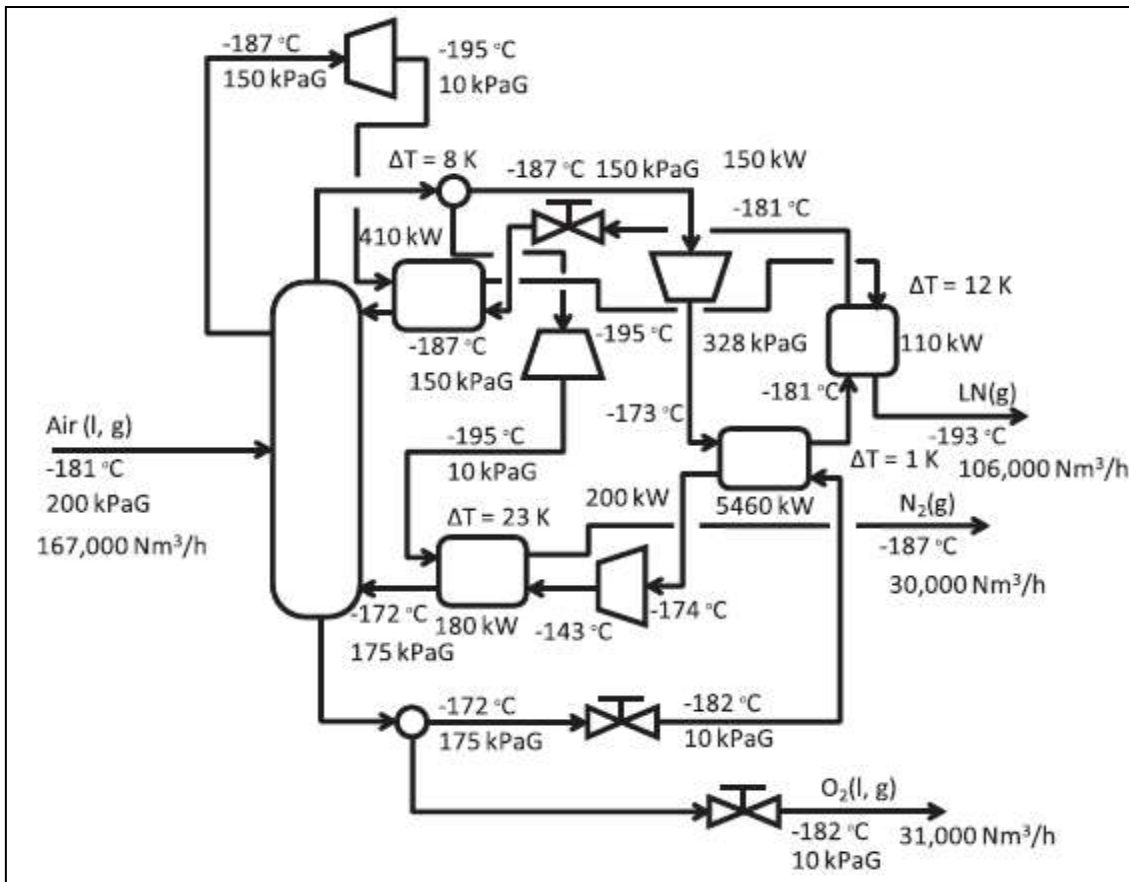


Figura 2.16. Resultados da simulação do processo de separação criogênica do ar proposto em Kansha et al (2011).

2.4.2. Inovações nos Equipamentos de Processo

A análise exérgica pode ser considerada como a melhor forma de realizar um estudo simultâneo de energia e eficiência de um processo. A análise exérgica baseia-se na Segunda Lei da Termodinâmica sendo capaz de revelar a influência das irreversibilidades nos sistemas, podendo prover métodos para minimizar as perdas de energia e capital. Em 1939, ao estudar processos de baixas temperaturas, Kapitza concluiu que a eficiência isentrópica dos equipamentos não seria um bom parâmetro para comparação de processos com diferentes níveis de temperatura. A partir de 1979, engenheiros começaram a utilizar o método da exergia para analisar o desempenho dos trocadores de calor e da turbina de expansão. Uma análise energética pela ótica da Segunda Lei da Termodinâmica permite avaliar oportunidades de melhorias identificando a causa das irreversibilidades no processo e sua magnitude, o que contribuiu para a realização de inovações no projeto de equipamentos, tornando-os mais eficientes. As principais origens de perdas de exergia estão associadas a processos irreversíveis em trocas térmicas, transferência de massa, reações químicas, perdas por atrito e geração de entropia na mistura de correntes. Assim, novos compressores, turbinas e trocadores de calor foram desenvolvidos de modo a reduzir os custos operacionais, onde a eficiência termodinâmica destes equipamentos em sistemas criogênicos sempre foi considerada muito baixa (Kerry, 2006; Fu e Gundersen, 2012).

O maior consumo de energia nas plantas de separação criogênica está na etapa de compressão do ar. Assim, estudos baseados em fluidodinâmica computacional foram realizados para projetar compressores mais eficientes (Castle, 2002). Além disso, outras variáveis no processo também podem levar a uma economia de energia no compressor de ar ao permitirem reduzir a pressão requerida.

Sobre as colunas de destilação, uma inovação importante foi o emprego de recheios estruturados na coluna de baixa pressão em substituição aos pratos convencionalmente usados. Isto permite oferecer uma menor queda de pressão ao longo da coluna, sendo capaz de reduzir significativamente o consumo de energia da unidade (Castle, 2002; Egoshi et al, 2002).

A otimização do desempenho do condensador-refervedor das colunas de alta e baixa pressão é fundamental para reduzir os custos da unidade. Além disso, é necessário também realizar melhorias que minimizem o acúmulo de hidrocarbonetos para prevenção de acidentes. Atualmente, as pesquisas têm focado em especificar a vazão mínima de líquido e a distribuição da vazão nas passagens do refervedor. A especificação da vazão mínima é devido à necessidade de manter molhada a superfície interna no lado do refervedor, de modo a prevenir o acúmulo de hidrocarbonetos e minimizar a formação de depósitos (Chakravarty et al, 2005).

A patente U.S. 5.699.671 (1997), de propriedade da Praxair, apresenta um distribuidor com orifícios tangenciais na entrada dos tubos do refervedor, como ilustrado na Figura 2.17. Assim, o líquido (oxigênio) entra no tubo tangencialmente, de modo a ajudar a manter toda a superfície interna do tubo constantemente molhada, contribuindo para o desempenho térmico do equipamento.

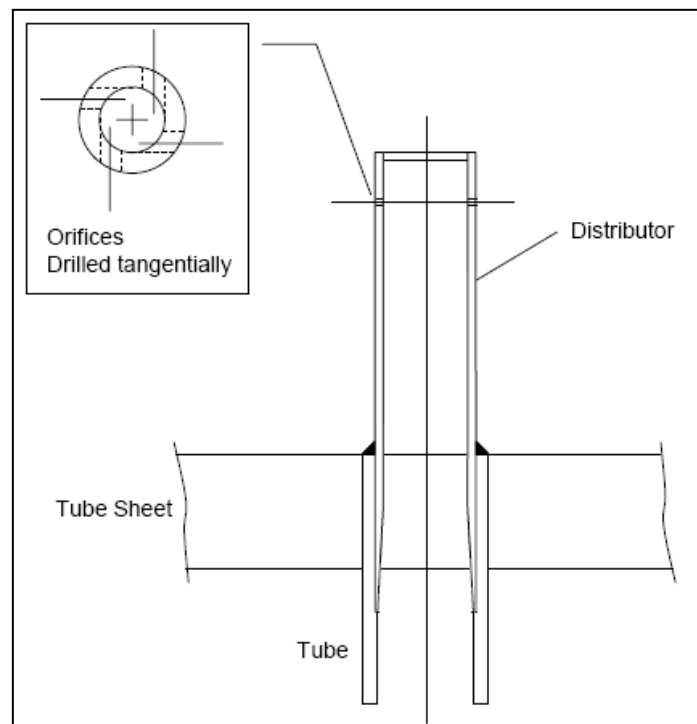


Figura 2.17. Distribuição da entrada de líquido nos tubos de um condensador-refervedor tipo casco-tubo (*Highflux*) (Chakravarty et al, 2005).

Com relação à turbina de expansão, o desenvolvimento de rolamentos magnéticos aumentou a eficiência das turbinas ao reduzir as perdas por atrito (Castle, 2002).

2.4.3. Condições Transientes

Para uma máxima eficiência operacional, as plantas de separação de ar têm sido tradicionalmente projetadas para produzir em uma taxa constante. Assim, novas unidades foram projetadas para atender a uma demanda variável, como no caso de processos em batelada (siderúrgicas) ou com perturbações muito frequentes (tratamento de efluentes). Nesses casos, os equipamentos no interior do *Cold Box* são geralmente projetados para uma capacidade superior à do compressor de ar (Kerry, 2006; Zhu et al, 2010).

Em Zhu et al (2010) foi realizado o projeto de uma planta de separação de ar sob incerteza de demanda, utilizando uma abordagem de múltiplos cenários. No prosseguimento deste trabalho, Zhu et al (2011) é realizado um estudo das condições ótimas de operação da unidade.

Em Xu et al (2011) uma nova estratégia de controle foi proposta de modo a otimizar a operação da planta diante de variações nas especificações dos produtos.

Uma das principais estratégias para atender a demandas variáveis envolve a utilização de tanques de armazenamento de oxigênio e nitrogênio líquido. Em alguns casos, utiliza-se também o armazenamento de ar líquido. Assim, é possível fornecer refrigeração extra à unidade quando necessário, e com isto este método possibilita uma espécie de armazenamento de energia (Kerry, 2006).

O armazenamento de energia através de líquidos criogênicos para a oxidação em usinas termoeletricas (tecnologia ALIVETM – *Air Liquide*) é baseado no funcionamento em dois turnos: no período fora do pico o forno opera em 50% da capacidade gerando energia para produzir oxigênio líquido e exportar menor quantidade de energia, e no período de pico o forno opera em 100% da capacidade exportando maior parcela da energia gerada, sem atender a toda a demanda da unidade de separação do ar, que é complementada pela utilização dos líquidos criogênicos que auxiliam a liquefação. Através deste método, opera-se a unidade de separação de forma mais econômica e exporta-se energia de forma mais lucrativa. O princípio de funcionamento da tecnologia pode ser observado na Figura 2.18. Como resultado, há um aumento de 5-10% na geração de energia, redução em até 10% no custo de produção de O₂ e em até 15% no investimento da planta de separação de ar (ASU). Isto aumenta a flexibilidade operacional e reduz drasticamente a perda de O₂ em *vents* (Perrin et al, 2013).

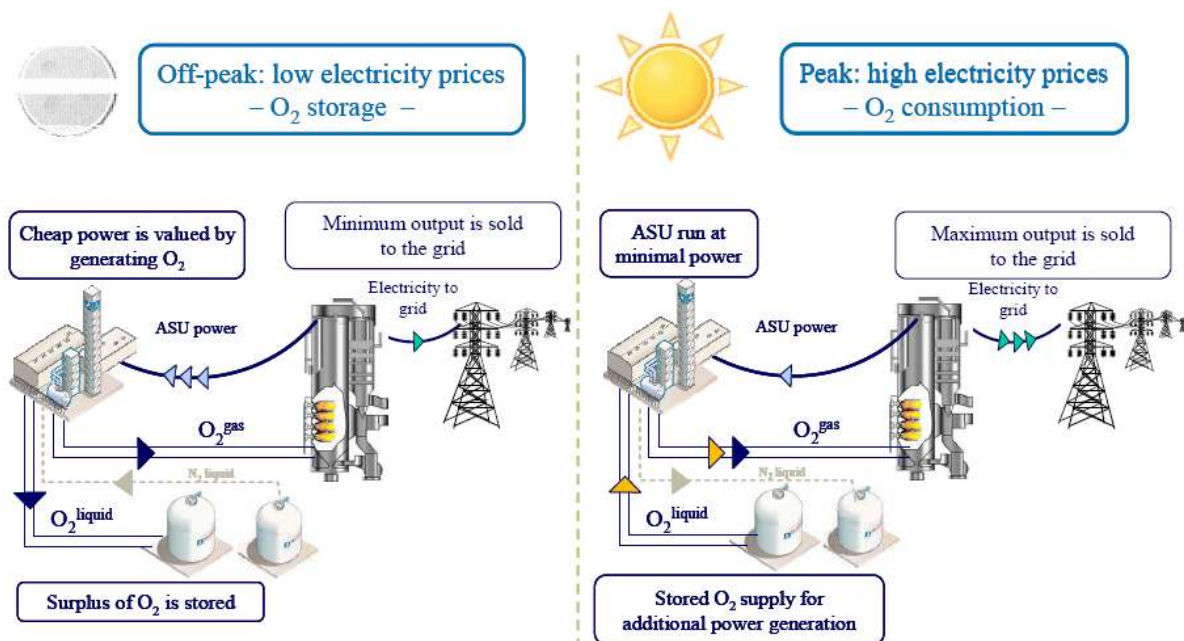


Figura 2.18. Princípio da tecnologia ALIVE™ (Perrin et al, 2013).

2.4.4. Inovações em Oxicombustão

Considera-se como caso base uma usina termoeletrica a carvão com combustão a ar, cuja eficiência (HHV) é de 40% sem recuperação de calor abaixo do ponto de orvalho ácido (*acid dew point*). Adotando-se a transformação para oxidação, devido às melhorias tecnológicas na ASU e na tecnologia de oxidação, já é possível realizar-se um projeto em que a perda de eficiência termodinâmica da termoeletrica esteja na faixa de apenas 5 a 7% em relação ao caso base. Neste sentido, atualmente a oxidação é considerada a solução mais eficiente para a captura de CO₂ em usinas a carvão (Perrin et al, 2013).

As recentes melhorias neste processo envolvem (Perrin et al 2013):

- Otimização da planta de oxidação: secagem do carvão, configuração de ciclos, remoção de enxofre e ciclo de vapor;
- Redução na demanda de energia para separação do ar e pré-aquecimento/mistura do oxigênio;
- Redução na energia para a unidade de purificação de CO₂, aumento da taxa de recuperação e melhor gerenciamento das impurezas;
- Aumento de integração energética nas unidades de separação do ar e de purificação de CO₂, reduzindo a perda de eficiência do processo.

Seguem as principais vantagens da tecnologia atual de oxidação aplicada a usinas a carvão (Perrin et al, 2013):

- Recuperação de CO₂ acima de 95%;
- Pureza de CO₂ maior que 99,99% (unidade de purificação de CO₂);
- Baixa demanda de água;

- Baixíssimas emissões, com redução acima de 99% para Hg, SO₂/SO₃ e particulados, e acima de 90% para NO_x e CO;
- Baixa geração de efluentes líquidos e resíduos sólidos;
- Potencial para armazenamento de energia através de líquidos criogênicos.

Se for desejado obter CO₂ em elevada pureza, como para a sua aplicação em outra indústria, os gases de combustão gerados no forno podem ser enviados para uma unidade de purificação de CO₂, que pode ser composta pela associação de uma separação criogênica com a separação por membrana polimérica, onde os gases não-condensáveis da unidade criogênica são enviados para a separação nas membranas, aumentando a recuperação de CO₂ para em torno de 98%. Aumentar a recuperação de 90% para 98% com apenas a unidade criogênica aumentaria muito o custo de separação, e assim a utilização de membranas para esta função reduz o custo da captura de CO₂ na faixa de 5 a 10% (Perrin et al, 2013). Alguns processos de oxidação necessitam utilizar oxigênio em excesso na mistura reacional, levando quantidades significativas de O₂ para o gás de combustão. Neste caso, a purificação de CO₂ torna-se necessária, elevando o investimento e o consumo energético da planta, o que, neste caso, tornaria economicamente menos vantajosa a tecnologia de oxidação. Assim, uma integração energética entre as duas unidades criogênicas é importante para reduzir o consumo energético da planta. Do mesmo modo, a utilização de oxigênio em baixa pureza também leva à contaminação do CO₂ com outros gases inertes (N₂ e Argônio), o que justifica o interesse em utilizar oxigênio de alta pureza em proporções estequiométricas sob a penalidade de elevar o consumo energético da ASU.

2.5. Simulação da Separação Criogênica do Ar

As plantas criogênicas de separação do ar apresentam várias dificuldades em sua modelagem e simulação, o que representa um interessante desafio para engenheiros, sendo caracterizadas por:

- Complexos fluxogramas;
- Trocas de calor e de massa com pequenos gradientes de temperatura, pressão e potencial químico;
- Estritas condições de operação; e
- Necessidade de separar os produtos a uma pureza muito elevada.

Neste sentido, a utilização de um simulador de processos é fundamental para avaliar-se o desempenho de plantas criogênicas (Vila et al, 2001).

Os simuladores de processos são ferramentas muito úteis para realizar cálculos precisos na previsão do comportamento de um processo. Permitem realizar o balanço de massa e energia de complexos fluxogramas com rapidez e facilidade de operação. Duas abordagens são utilizadas: estado estacionário (condição estável do processo) e modo dinâmico (previsão da dinâmica e aplicação das malhas de controle). A condição estacionária é, em geral, verificada antes de ativar-se o modo dinâmico do programa, e assim constitui a

parte fundamental da simulação. Embora estes programas sejam intuitivos em sua maior parte, é requerido o conhecimento ou pesquisa do usuário para selecionar o modelo termodinâmico apropriado para o processo, o que afeta significativamente os resultados da simulação.

A seleção do modelo termodinâmico pode ser realizada através de árvores de decisão como as sugeridas por Carlson, 1996 (Figuras 2.19 e 2.20). Elas são baseadas principalmente na identificação do tipo de mistura de componentes a ser tratada no ambiente de simulação e na faixa de pressão empregada. Ainda assim, a confiabilidade na previsão das propriedades depende dos parâmetros empregados nos modelos, de modo que, nos processos mais clássicos, a seleção do modelo apropriado é geralmente realizada de acordo com a sugestão do fornecedor do programa em seu manual de instruções, onde uma certa exatidão foi comprovada empiricamente.

Em Vila et al, 2001, foi realizada a simulação em HYSYS v2.2 (Hyprotech) de uma ASU desenvolvida por Ravikumar e Sarangi (1990), Figura 2.21, com o objetivo de efetuar uma análise exérgica do processo. Isto permitiu avaliar a eficiência termodinâmica dos equipamentos, identificar as irreversibilidades que aumentam a potência consumida e avaliar o funcionamento dos equipamentos. Os resultados da análise exérgica de Vila et al, 2001 demonstraram que as maiores irreversibilidades da planta estão localizadas nas etapas de compressão e de destilação. O modelo termodinâmico selecionado foi a equação de estado (EOS – *equation of state*) de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) segundo recomendação pelo manual HYSYS v2.2, (Hyprotech, 2000). Nas mesmas condições também é aceitável a EOS Peng-Robinson (PR), ambos modelos apropriados para o estudo de ASUs (Tabela 2.1).

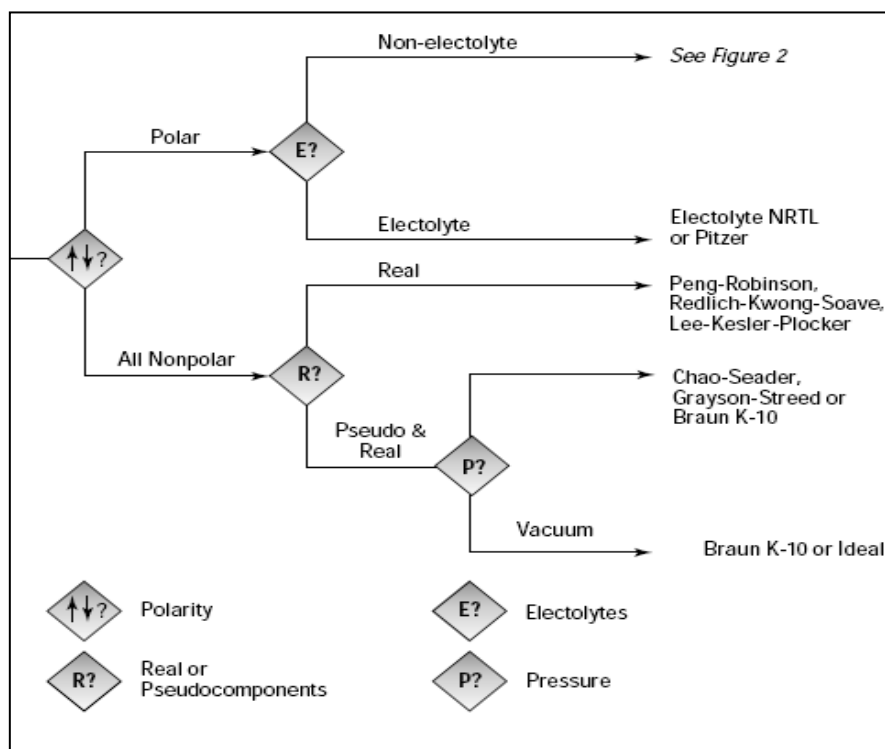


Figura 2.19. Árvore de seleção do modelo termodinâmico apropriado para uma mistura (Carlson, 1996).

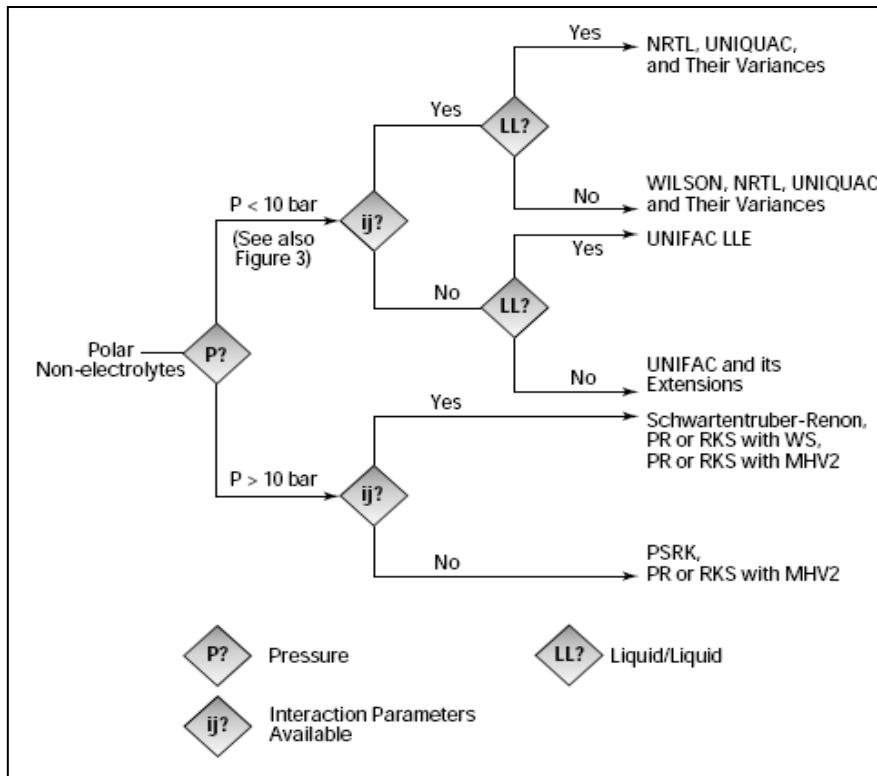


Figura 2.20. Seleção do modelo para misturas de componentes polares e não-eletrólitos (Carlson, 1996).

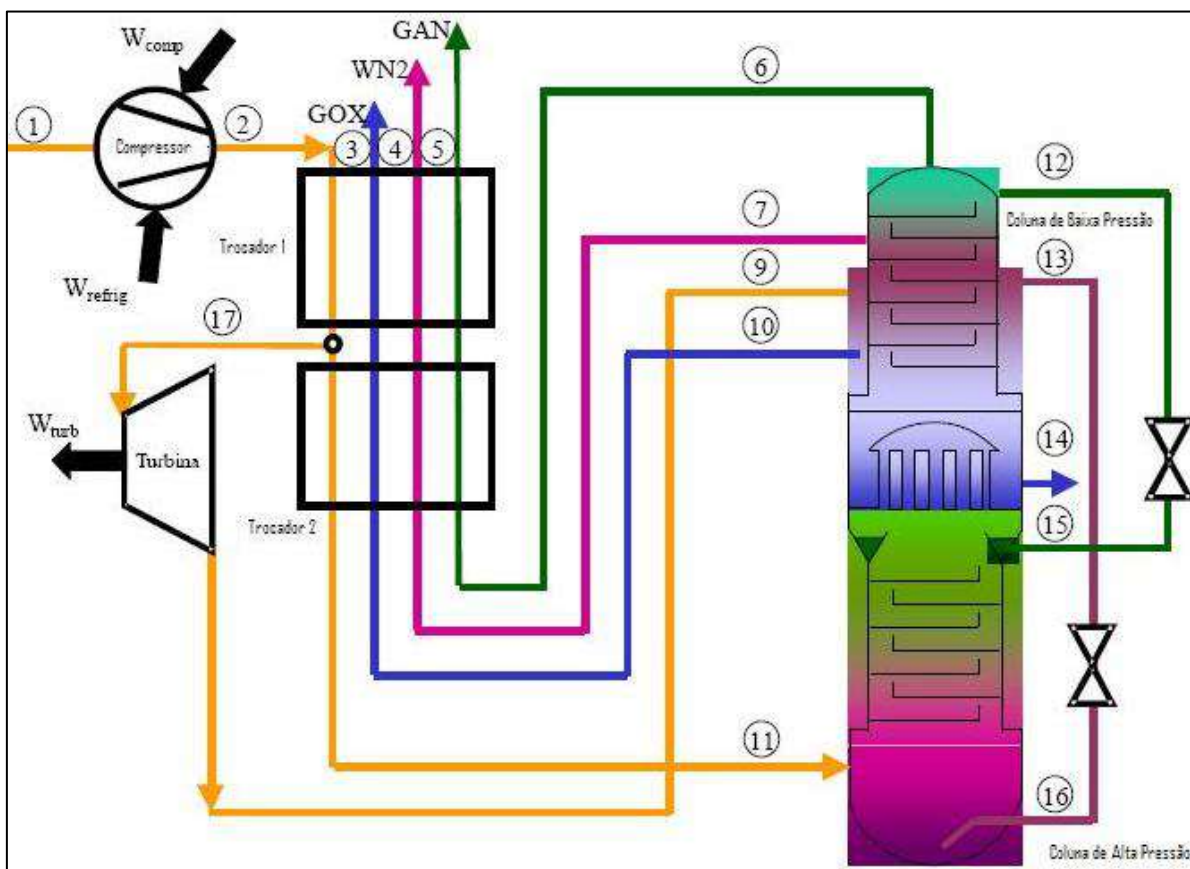


Figura 2.21. Diagrama de processo da planta de separação de ar simulada em Vila et al, 2001 (Ravikumar e Sarangi, 1990).

Tabela 2.1 – Recomendação da Hyprotech para seleção do modelo termodinâmico no simulador HYSYS por tipo de processo (Hyprotech, 2000).

Type of System	Recommended Property Package
TEG Dehydration	PR
Sour Water	PR, Sour PR
Cryogenic Gas Processing	PR, PRSV
Air Separation	PR, PRSV
Atm Crude Towers	PR, PR Options, GS
Vacuum Towers	PR, PR Options, GS <10mm Hg, Braun K10, Esso K
Ethylene Towers	Lee Kesler Plocker
High H ₂ Systems	PR, ZJ or GS (see T/P limits)
Reservoir Systems	PR, PR Options
Steam Systems	Steam Package, CS or GS
Hydrate Inhibition	PR
Chemical Systems	Activity Models, PRSV
HF Alkylation	PRSV, NRTL (Contact Hyprotech)
TEG Dehydration with Aromatics	PR (Contact Hyprotech)

São geralmente indicadas para simular processos criogênicos as EOS PR e PRSV (Hyprotech, 2000). Todavia, para previsões mais precisas podem ser utilizadas EOS de maior complexidade como Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS), e para o cálculo das entalpias o modelo Lee-Kesler (LK). Entretanto, a aplicação mais apropriada de EOS PRSV seria apenas para as operações que envolvessem equilíbrio líquido-vapor (Mercado, 2010).

3. DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

3.1. Visão Geral

Uma planta típica de separação criogênica do ar consiste basicamente nas seguintes etapas:

- Compressão do ar;
- Remoção de água e CO₂ (tratamento do ar);
- Refrigeração do ar (liquefação parcial);
- Separação;
- Compressão de produtos.

O ar é inicialmente comprimido a uma pressão de 6 a 7 bar abs, e o calor produzido é dissipado em trocadores, que geralmente são abastecidos por água de uma torre de resfriamento. O condensado aquoso produzido no processo é descartado.

As etapas principais do processo, refrigeração e separação, ocorrem no interior de um edifício chamado de *Cold Box*, que tem por objetivo isolar termicamente os equipamentos e tubulações que operam em condições criogênicas.

Os tópicos seguintes abordarão o tratamento do ar, sua refrigeração no trocador principal e a separação. Ao final do processo, o oxigênio deve ser comprimido para a sua aplicação *downstream* ou enviado para armazenamento.

3.2. Tratamento do Ar

Após remover a água condensada, o ar passa por um tratamento com materiais adsorventes para remover CO₂ e água residual. Os materiais mais empregados são zeólitas e alumina ativada. A unidade geralmente possui ao menos dois vasos de adsorção, para permitir a regeneração simultânea de um vaso enquanto o outro está em operação, de modo a evitar a saturação, como no exemplo da Figura 3.1. Utiliza-se normalmente nitrogênio residual do processo na reativação do material adsorvente. Como pode ser observado na Figura 3.2, o período de regeneração é composto por quatro fases: depressurização, aquecimento, resfriamento e pressurização.

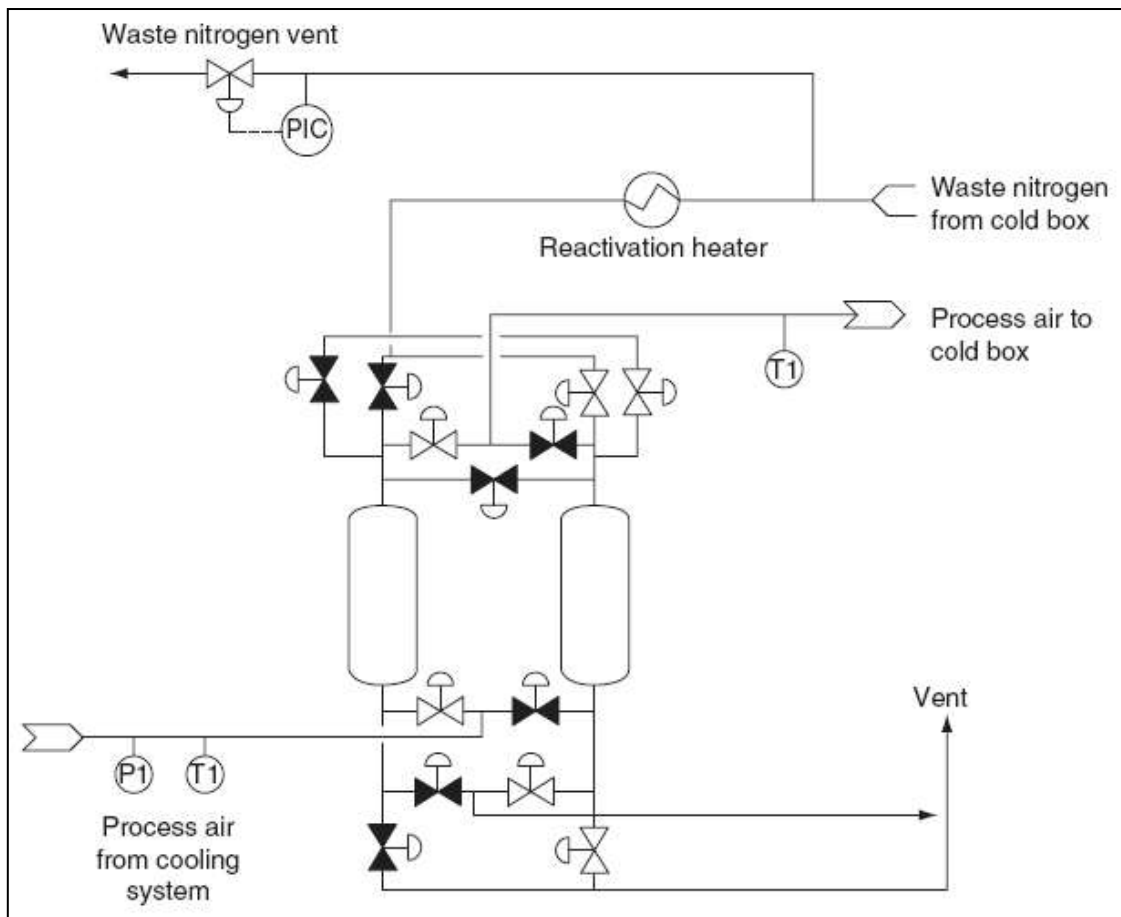


Figura 3.1. Operação dos vasos de adsorção para tratamento do ar (Kerry, 2006).

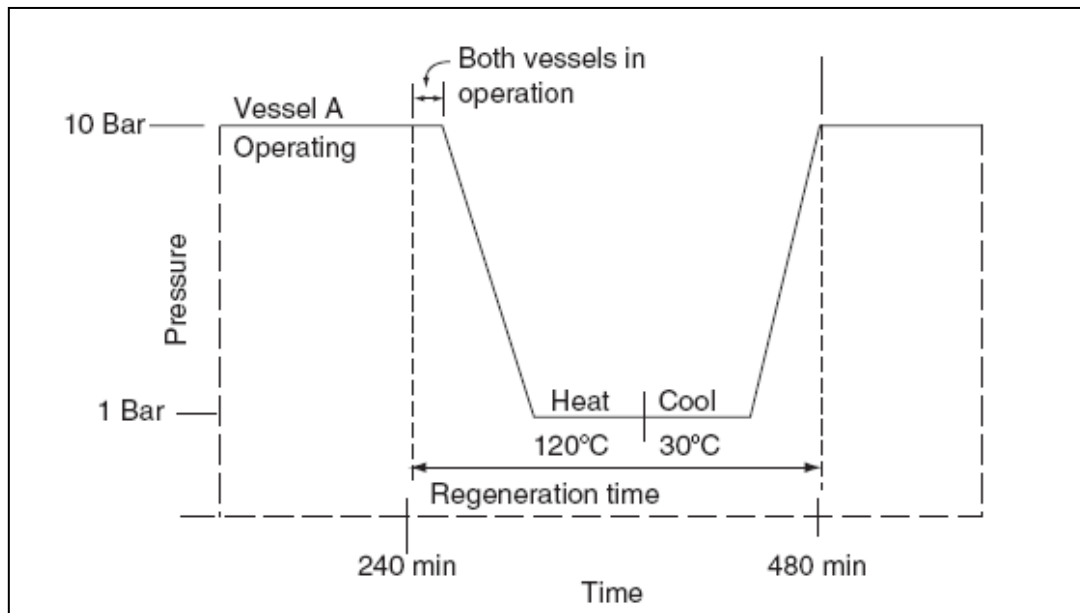


Figura 3.2. Procedimento típico de regeneração (Kerry, 2006).

3.3. Refrigeração do Ar

O ar seco entra no trocador criogênico principal com uma temperatura em torno de 10°C e sai refrigerado, parcialmente liquefeito, a uma temperatura em torno de -173°C. As correntes de saída da seção de separação são as responsáveis pelo resfriamento do ar. Este processo pode ser visualizado na Figura 3.3, que apresenta a simulação de uma unidade típica realizada por Kansha et al (2011), que considera o ar comprimido a uma pressão de 5,47 bar abs.

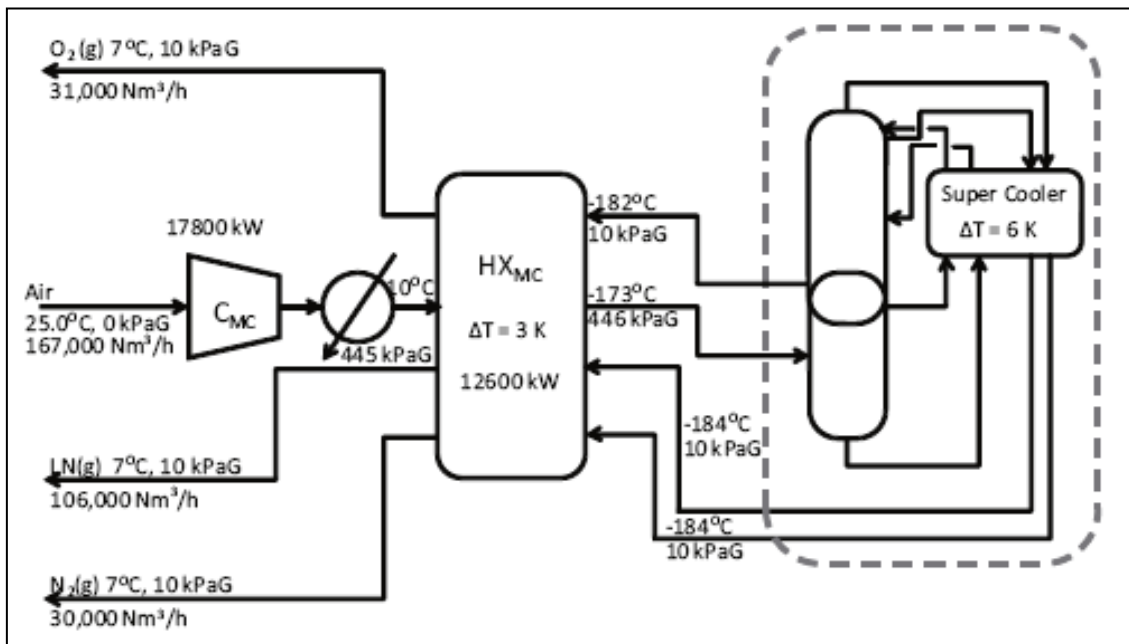


Figura 3.3. Resultados da simulação em Kansha et al, 2011 do trocador de calor principal de uma unidade convencional de separação criogênica do ar.

3.4. Separação

O ar seco, parcialmente liquefeito, entra na coluna de alta pressão pelo fundo, onde o nitrogênio, componente mais volátil, sobe para o topo e o oxigênio, componente mais pesado, é condensado e arrastado para o fundo. Consideremos neste caso, uma alimentação de 1 gmol/s, de modo a facilitar a visualização das frações molares da vazão de entrada. A coluna de alta pressão opera tipicamente em pressões na faixa de 5,5 a 6,5 bar abs. No exemplo representado na Figura 3.4, dado por Kerry, 2006, a pressão de operação é de 5,0 bar abs.

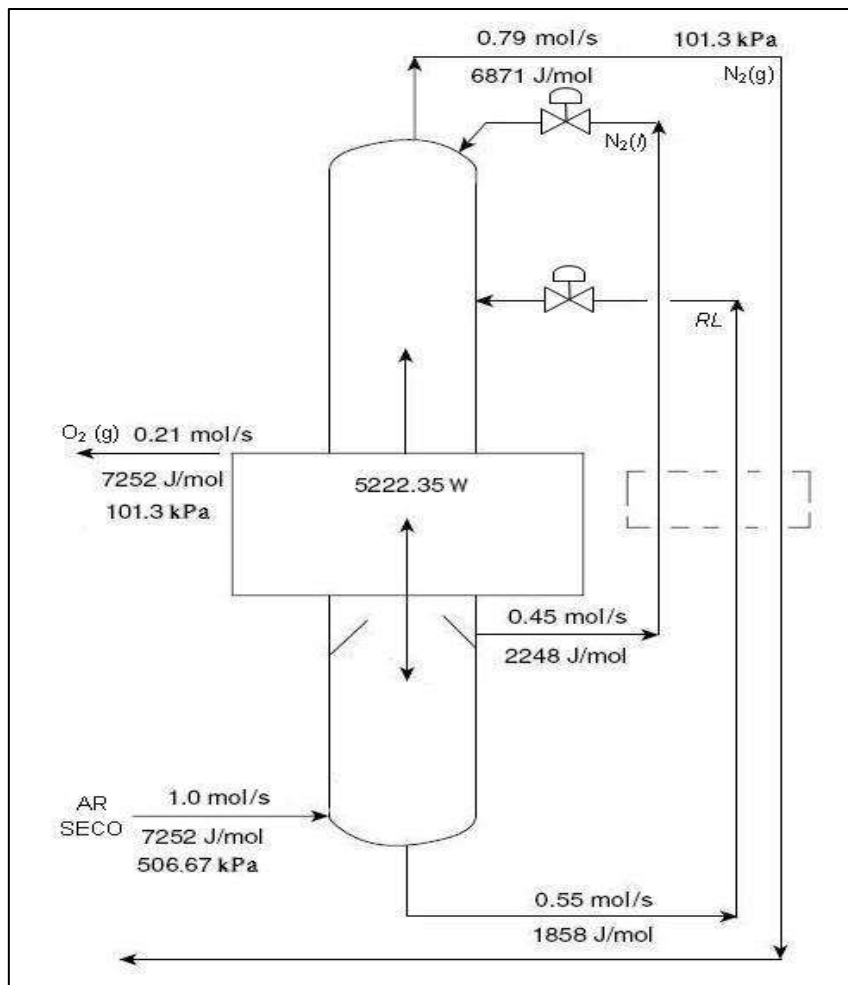


Figura 3.4. Diagrama de um processo convencional de separação criogênica do ar (Kerry, 2006).

O líquido do fundo da coluna de alta pressão é rico em oxigênio (em torno de 40%) e argônio, sendo conhecido como *rich liquid*. O teor de oxigênio deve ser controlado, através do refluxo, de modo a atingir as condições ótimas de operação. O produto de fundo é resfriado em um *subcooler* e, após passar pela válvula de controle de nível da primeira coluna (que também provoca resfriamento pela queda de pressão – efeito Joule-Thompson), é enviado para o meio da coluna de baixa pressão.

No topo da coluna de alta pressão, o nitrogênio gasoso é enviado para o condensador-refervedor localizado no fundo da coluna de baixa pressão, sendo totalmente liquefeito, onde a temperatura é geralmente em torno de 99 K (-174°C). O N₂ líquido age como refluxo das duas colunas, pois enquanto uma parte retorna como refluxo, o destilado da primeira coluna é enviado para o topo da segunda coluna, sendo controlado por uma válvula que reduz a pressão da corrente para a uma pressão próxima à atmosférica. Nesta válvula, a temperatura do líquido reduz para em torno de 79 K (-194°C).

Com relação ao condensador-refervedor, considerando a vazão de 0,45 mol/s de destilado (N₂ líquido) e 0,55 mol/s de produto de fundo (*rich liquid* – 40% O₂) para cada 1 mol/s de ar, pode-se calcular a carga térmica através de um balanço de energia na primeira coluna:

Entalpia do ar a 506 kPa: 7252 J/mol

Entalpia do líquido enriquecido com 40% O₂: 1851 J/mol

Entalpia do N₂ líquido: 2248 J/mol

$$Q_{cond} = F(ar) * H(ar) - F(RL) * H(RL) - F(N_2(l)) * H(N_2(l))$$

$$Q_{cond} = 1,00 * 7252 - 0,55 * 1851 - 0,45 * 2248$$

$$Q_{cond} = Q_{ref} = 5222,35 W$$

Assim, a quantidade de refrigeração fornecida pela vaporização do oxigênio líquido da segunda coluna é de 5222,35 W para cada 1 mol/s de ar seco de entrada. Como a entalpia de vaporização do oxigênio a 101,3 kPa é de 6830 J/mol, então obtém-se uma vaporização de 0,765 mols/s de O₂, de onde uma porção de 0,21 mols/s de oxigênio gasoso é enviada para o trocador principal da unidade como produto (Kerry, 2006).

O nitrogênio gasoso do topo da coluna de baixa pressão vai para o *subcooler* onde resfria as correntes que saem da primeira para a segunda coluna. A carga térmica do *subcooler* (para cada 1 mol/s de ar) pode ser, então, calculada da seguinte forma:

Entalpia do ar a 506 kPa = 7252 J/mol

Entalpia do N₂ gasoso = 6871 J/mol

Entalpia do O₂ gasoso = 7252 J/mol

$$Q_{subcooler} = F(ar) * H(ar) - F(N_2(g)) * H(N_2(g)) - F(O_2(g)) * H(O_2(g))$$

$$Q_{subcooler} = 1,00 * 7252 - 0,79 * 6871 - 0,21 * 7252$$

$$Q_{subcooler} = 301 W$$

Estes dados representam um caso típico convencional de separação do ar. Entretanto, diversas modificações foram propostas de forma a melhorar a produção. Uma das mais importantes modificações no arranjo das correntes de entrada e saída da coluna dupla de Linde está relacionada com o refluxo ótimo das colunas. O refluxo interfere diretamente na pureza e na recuperação dos produtos, e como a vazão de destilado da coluna de alta pressão interfere nos refluxos de ambas as colunas, frequentemente são realizados estudos para encontrar o refluxo ótimo. Foi provado que utilizar uma fração molar de 0,45 da carga de ar (como mostrado na Figura 3.4) seria ineficiente por estar enviando N₂ líquido em excesso para a 2^a coluna. O refluxo ótimo da coluna de baixa pressão seria atingido utilizando uma fração molar de entrada próxima a 0,20, sendo o restante descartado como N₂ residual (*Waste N₂*). Esta corrente pode ser aproveitada de diversas formas no processo de modo a fornecer refrigeração para a ASU, o que envolve a expansão em turbina e a passagem no trocador criogênico principal. Além disso, é frequentemente empregada para regenerar os vasos de adsorção da unidade (Kerry, 2006).

4. IMPLEMENTAÇÃO EM HYSYS

Neste capítulo serão apresentados os resultados da avaliação técnica da ASU de produção de O₂ da GPC Química. Na seção 4.1 será apresentada uma descrição detalhada do processo, e na seção 4.2 serão abordados os dados de entrada, premissas e resultados da simulação em HYSYS v.2.2, sendo apresentada uma análise de sensibilidade e de consumo energético. O fluxograma da simulação (PFD) é mostrado no Apêndice A.

4.1. Descrição do Processo

4.1.1. Compressão de Ar

Um grande volume de ar atmosférico é succionado para o processo e passa inicialmente em um filtro para remoção de particulados. Em seguida, é comprimido por um compressor centrífugo de quatro estágios (01.10), acionado por um motor elétrico de 3500 hp. Entre as etapas de compressão, o ar é resfriado em trocadores de calor (01.10C/D/E - *intercoolers*) por água de refrigeração (o calor removido é dissipado em torres de resfriamento convencionais). O condensado é drenado nos trocadores. A Figura 4.1 ilustra a seção de compressão do ar de processo.

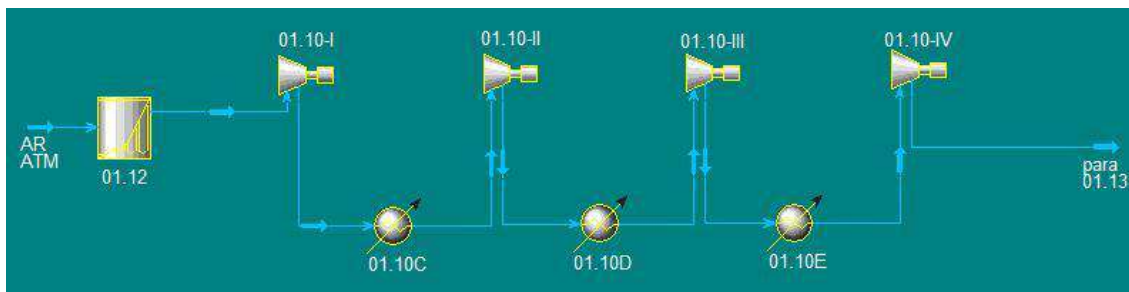


Figura 4.1. Seção de compressão do ar.

4.1.2. Pré-tratamento

O ar descarregado do compressor é resfriado em um trocador de calor com água (01.13 - 1° *aftercooler*), seguindo para outro trocador (03.50 - 2° *aftercooler*), abastecido por uma solução de etilenoglicol refrigerada pelo *chiller* da unidade, de modo a abaixar sua temperatura para em torno de 5°C, com a finalidade de condensar a maior parte da umidade ainda presente no ar de processo. O condensado formado nos *aftercoolers* é removido no vaso separador (03.11).

Como a temperatura das correntes no interior do *Cold Box* é inferior a -170°C, o ar deve ser totalmente seco e isento de CO₂, para que não ocorra congelamento nos trocadores criogênicos ou nas bandejas das colunas. Além

disso, é necessário remover hidrocarbonetos, para evitar riscos de obstruções e acidentes na planta, podendo causar explosões pelo seu acúmulo (particularmente no líquido de fundo da coluna de baixa pressão). Portanto, o ar passa por uma peneira molecular (03.10A ou B) de modo a adsorver principalmente a água e o CO₂. Os hidrocarbonetos deverão ser totalmente removidos posteriormente no interior do *Cold Box* (08.20A ou B).

A unidade dispõe de dois secadores (03.10A/B), que são peneiras moleculares baseadas em adsorção por zeólita, que operam alternadamente em ciclos de 8h de regeneração. O adsorvente empregado, silicato aluminato de sódio ($\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\text{H}_2\text{O}$), possui um afinidade particular por água, CO₂, compostos aromáticos e hidrocarbonetos de forma geral, mas é inerte ao oxigênio, nitrogênio e gases nobres. Finalmente, um filtro (03.12) evita a contaminação do ar seco com partículas finas originadas da fragmentação do material adsorvente. A Figura 4.2 ilustra a seção de secagem do ar.

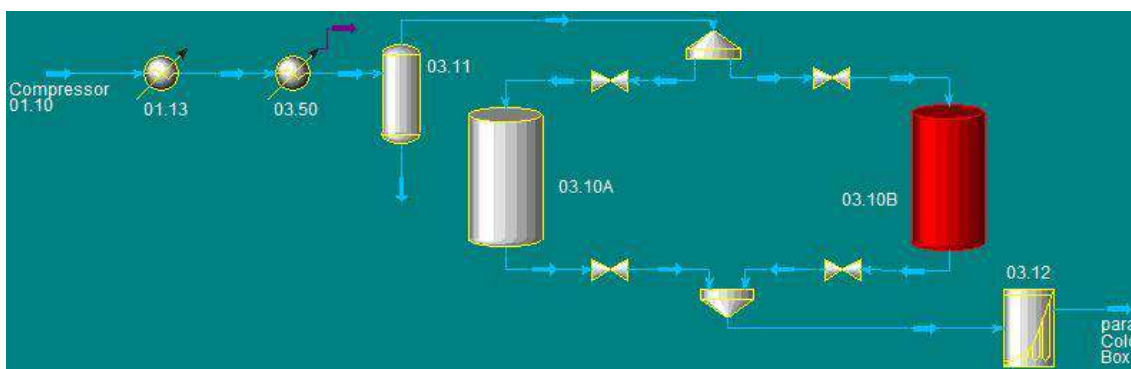


Figura 4.2. Seção de secagem do ar.

4.1.3. Refrigeração do Ar

O ar seco, ao sair do filtro (03.12), vai para o *Cold Box* e entra no trocador criogênico principal (05.40), onde deverá ser resfriado até ser parcialmente liquefeito. O trocador principal é constituído de quatro núcleos (A-D), sendo que os dois primeiros (A/B), que operam em paralelo, possuem 5 lados, e os seguintes (C/D) possuem 6 lados. A Figura 4.3 apresenta o arranjo das correntes através do conjunto dos núcleos do trocador principal (05.40). A turbina não pertence ao conjunto, mas foi disposta neste fluxograma para favorecer o entendimento do processo.

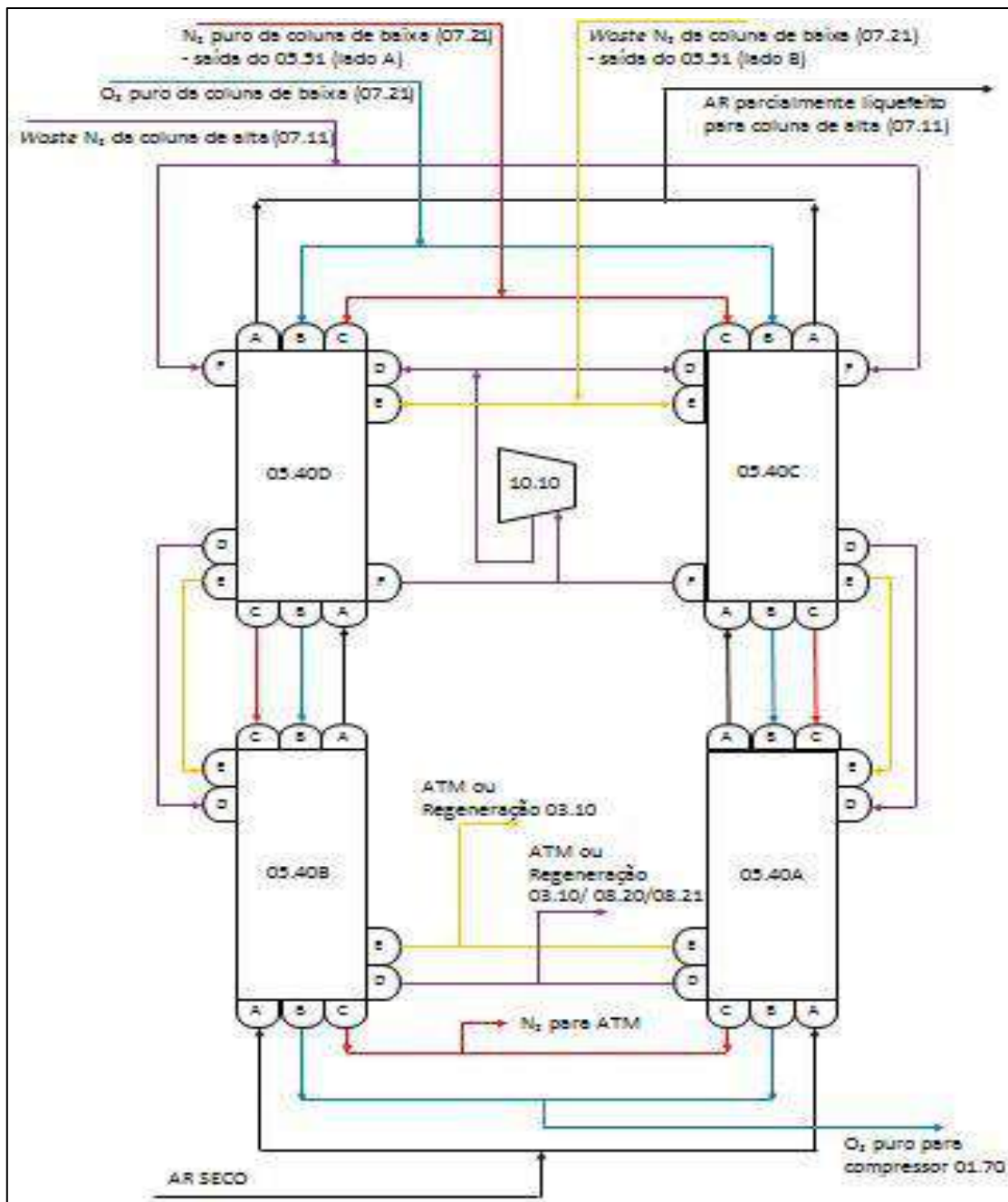


Figura 4.3. Refrigeração do ar seco de processo – conjunto dos quatro núcleos do trocador criogênico principal (05.40A-D) e turbina (10.10).

As correntes que resfriam o ar de entrada são os produtos das colunas de destilação: O₂ puro, N₂ puro e saída lateral das colunas de alta e baixa pressão (*waste gas*). O gás da saída lateral da coluna de alta (07.11) passa inicialmente em apenas dois módulos do trocador principal (05.40C/D), em seguida entra na turbina de expansão (10.10), e depois volta a passar no trocador principal nos quatro núcleos (A-D). Todas as demais correntes percorrem apenas uma vez este trocador nos quatro módulos (05.40A-D). O trabalho gerado na turbina não é aproveitado e a velocidade de rotação é controlada com a sucção de ar atmosférico (freio), que após ser comprimido é devolvido para atmosfera.

4.1.4. Separação

Ao sair do trocador criogênico principal (05.40 – Lado A), o ar entra na coluna de alta pressão (07.11), que possui 46 pratos e opera a uma pressão em torno de 5,5 kgf/cm²g. O ar é injetado pelo fundo da coluna, fervendo o líquido de seus pratos. A Figura 4.4 apresenta o fluxograma que descreve o processo de destilação criogênica desta unidade. Será adotada a contagem ascendente dos estágios das colunas nesta seção (MPA).

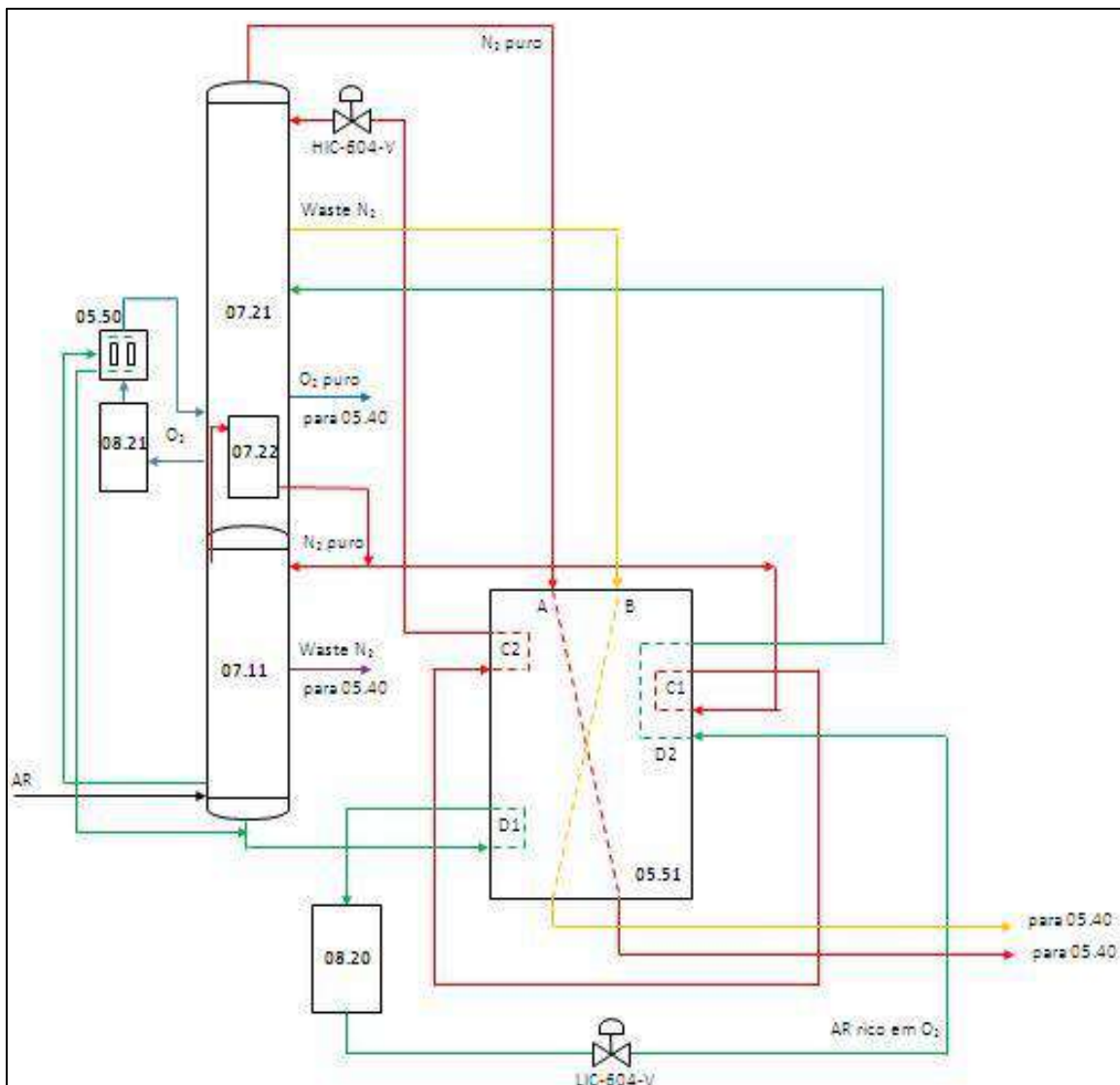


Figura 4.4. Fluxograma da separação criogênica.

O produto de fundo desta coluna (07.11), ar líquido rico em oxigênio (30-40%), entra no sub-resfriador (05.51 – *sub-cooler* – Lado D1), em seguida passa em um vaso de adsorção de hidrocarbonetos (08.20A ou B), e depois volta a passar no *sub-cooler* (05.51 – Lado D2). Entre o vaso 08.20 e o 2º estágio da passagem no *sub-cooler* há uma válvula de controle (LIC-604-V), que controla o nível de líquido na primeira coluna (07.11) e reduz a pressão da primeira coluna para a pressão da segunda coluna (07.21), além de promover

resfriamento do gás devido ao efeito Joule-Thomson. Esta corrente alimenta a coluna de baixa pressão (07.21) pelo meio, acima do prato nº 44 (nº 38 na contagem descendente).

A saída lateral de nitrogênio impuro da primeira coluna (07.11), vapor do 21º estágio (26º em descendente), é aquecida em dois núcleos do trocador criogênico principal (05.40C/D – Lado F) e entra na turbina de expansão (10.10), como mencionado anteriormente. Depois de retornar ao trocador principal (05.40 – Lado D) para fornecer refrigeração, o nitrogênio residual é utilizado para regenerar os vasos de adsorção da unidade (03.10, 08.20 e 08.21).

O condensador (07.22) do topo da coluna de alta pressão (07.11) fica imerso no oxigênio líquido do fundo da coluna de baixa pressão (07.21), operando como um termossifão vertical. Deste modo, este mesmo trocador opera como refeedor da outra coluna. Todo o nitrogênio proveniente do topo da primeira coluna é então liquefeito, e o destilado deverá entrar na segunda coluna pelo topo após dois estágios de resfriamento no *sub-cooler* (05.51 – Lados C1 e C2). Assim como o trocador principal (05.40), o condensador-refeedor e o *sub-cooler* desta unidade são trocadores do tipo *plate-fin*.

A válvula de controle HIC-604-V controla a vazão da corrente de destilado (N₂ líquido) da primeira coluna (07.11) que entra no topo da segunda coluna (07.21). Ao reduzir a abertura da válvula, a vazão de destilado reduz e o refluxo na coluna de alta (07.11) aumenta, e assim o teor de O₂ se reduz no vapor de topo desta coluna. Se a válvula estiver muito fechada ou muito aberta, a recuperação de O₂ da unidade pode ser reduzida. Assim, o refluxo da primeira coluna (07.11) é uma variável importante para otimizar a recuperação de O₂ na operação da planta (Kerry, 2006).

Do fundo da coluna de alta pressão (07.11) sai uma pequena quantidade de ar para um trocador de calor auxiliar (05.50), um refeedor de baixa carga térmica, fornecendo calor de modo a produzir uma circulação natural no lado em ebulição (O₂ líquido), para fazer uma parte do líquido de fundo da coluna de baixa pressão (07.21) passar pelo vaso auxiliar de adsorção de hidrocarbonetos (08.21 – *guard adsorber*). Este vaso teoricamente não deveria apresentar quantidades significativas de hidrocarbonetos adsorvidos, porém é instalado por segurança se o adsorvedor principal (08.20) não for capaz de remover os contaminantes. O controle do teor de hidrocarbonetos é fundamental para a prevenção de acidentes na planta, devido ao seu acúmulo no fundo da segunda coluna (07.21) (Schmidt, 2006).

A coluna de baixa pressão (07.21) possui 81 pratos e opera a uma pressão ligeiramente acima da atmosférica. O produto de topo desta coluna, N₂ gasoso de elevada pureza, é aproveitado apenas para recuperação de calor na unidade através do sub-resfriador (05.51 – Lado A) e do trocador criogênico

principal (05.40 – Lado C), sendo, em seguida, devolvido para a atmosfera. O produto de fundo, O₂ gasoso, é levado para o trocador principal sendo posteriormente comprimido. Forma-se também uma pequena porção de líquido, que corresponde a aproximadamente 5% da produção de O₂ gasoso, onde uma parte é vaporizada no trocador 05.50 e outra parte pode ser armazenada para utilização posterior na partida da unidade ou mesmo descartada quando os tanques estiverem cheios. De todo modo, recomenda-se que em torno de 0,5% do O₂ líquido formado deve ser descartado do processo pela remoção de líquido sobrenadante da coluna de baixa pressão, pois hidrocarbonetos menos densos que o oxigênio tendem a flotar e se concentrar na superfície do líquido de fundo.

A saída lateral de nitrogênio impuro (*Waste N₂*) da coluna de baixa pressão (07.21), vapor do 55º estágio (27º em descendente), passa no *sub-cooler* (05.51 – Lado B) para auxiliar o resfriamento das correntes que saem da primeira coluna (07.11) para a segunda coluna (07.21). Em seguida, percorre o trocador principal (05.40 – Lado E) de modo a contribuir para o resfriamento do ar seco de entrada. Finalmente, o gás é levado para fora do *Cold Box* para realizar a regeneração das peneiras moleculares (03.10A/B).

Com a utilização do trocador principal (05.40) e do sub-resfriador (05.51), o resfriamento da unidade é promovido pelas correntes que saem da coluna de baixa pressão (07.21) e da turbina de expansão (10.10), além do efeito da expansão Joule-Thompson nas válvulas de controle.

A vazão nas linhas de gás no interior do *Cold Box* são controladas através de purgas (*vents*) na saída do trocador principal (05.40), que controlam a pressão à montante da válvula.

Embora este processo apresente boa estabilidade operacional, a forma mais realista de simular esta unidade seria empregar uma simulação, orientada pela pressão, da dinâmica do processo.

4.1.5. Compressão de O₂

O oxigênio puro que sai do trocador principal (05.40) é levado para fora do *Cold Box* e é, então, comprimido em um compressor alternativo de três estágios acionado por motor elétrico. Os *intercoolers* (01.74A e B) utilizam água de refrigeração para dissipar o calor. O produto da planta, oxigênio gasoso comprimido a 23 kgf/cm²g, é diretamente encaminhado para o reator de reforma autotérmica (para produção de gás de síntese), e apenas o reciclo do compressor é resfriado pelos *aftercoolers* (01.74C e N01.74D). O primeiro *aftercooler* (01.74C) emprega água de resfriamento e o segundo (N01.74D)

utiliza a solução de etilenoglicol refrigerada pelo *chiller*. A Figura 4.5 ilustra o fluxograma da seção de compressão de O₂.

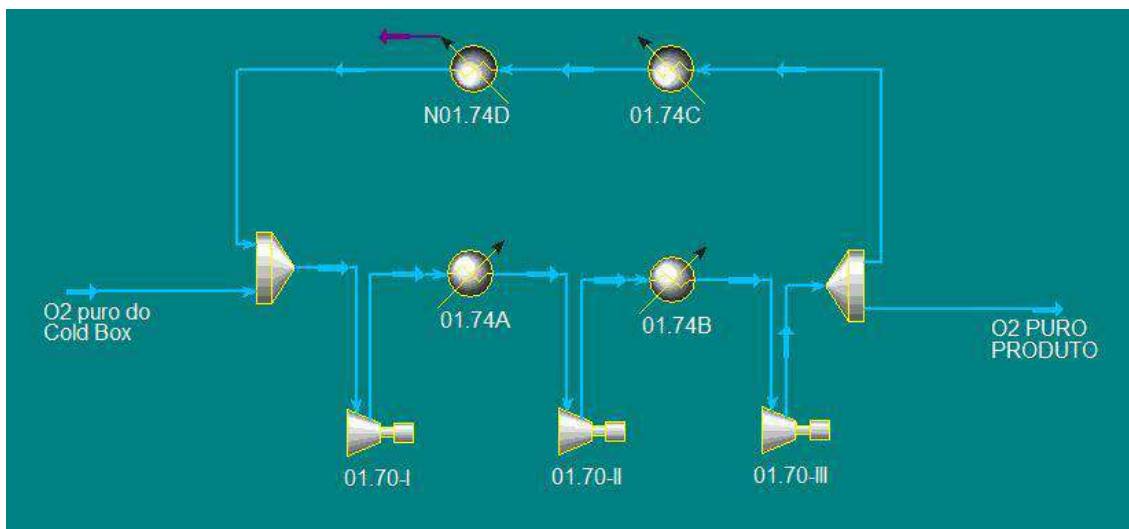


Figura 4.5. Seção de compressão de oxigênio.

4.1.6. Regeneração

As peneiras moleculares (03.10A/B) são regeneradas injetando nitrogênio residual aquecido (*Waste N₂*) pelo fundo (contracorrente). Deve-se considerar que uma parte do N₂ impuro é perdida em *vents* (PIC-628-V e PIC-4184-V), que controlam a pressão no interior do *Cold Box*. O procedimento de regeneração consiste em quatro etapas: despressurização, aquecimento, resfriamento e pressurização. Há uma válvula de três vias para selecionar a direção da corrente de acordo com a etapa do procedimento, de modo que o gás residual pode ser aquecido nos trocadores 03.19 (vapor de baixa pressão) e 03.20 (elétrico) ou resfriado no trocador 03.16/03.18, que possui um único casco com dois feixes tubulares (água e solução de etilenoglicol). A Figura 4.6 ilustra a regeneração dos vasos de adsorção da unidade, considerando a segmentação do trocador 03.16/03.18 para facilitar o entendimento do processo.

Os vasos para adsorção de hidrocarbonetos, 08.20A/B e 08.21, são regenerados pelo nitrogênio residual utilizado na turbina (10.10). Ao sair do trocador principal (05.40 – Lado D), a fração da corrente que segue para regenerar estes vasos é definida de acordo com a abertura das válvulas PIC-4184-V (*vent*) e PIC-629-V, sendo comprimido por um soprador (08.24 – *blower*) e aquecido (N08.23) para finalmente ser injetado em um dos vasos.

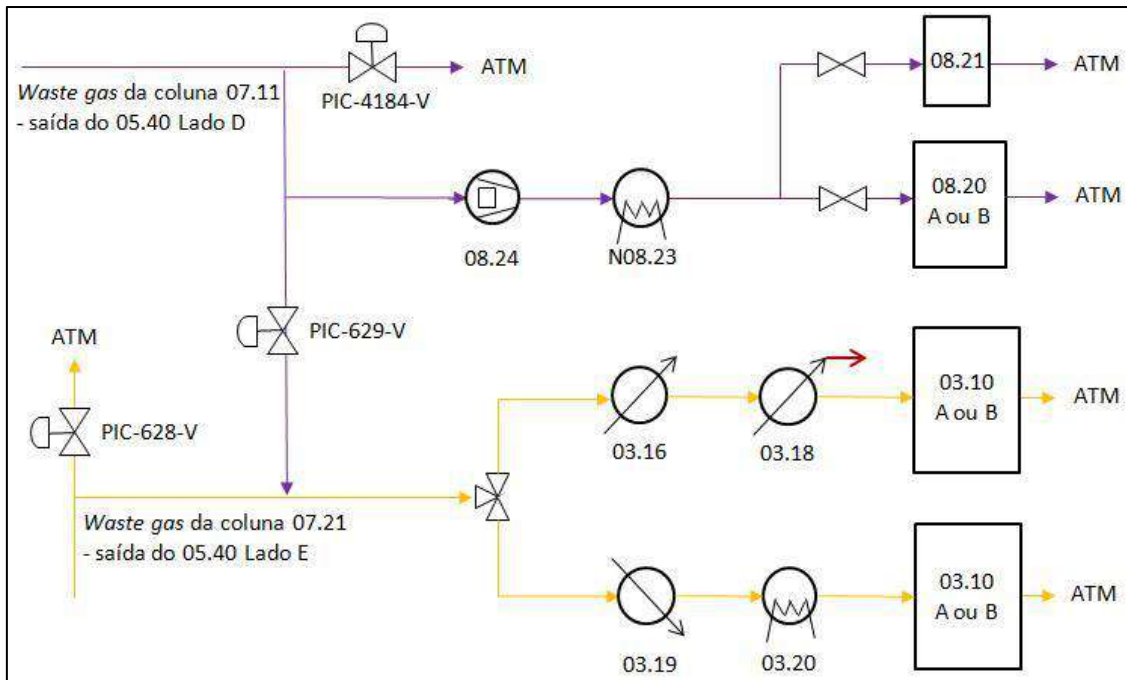


Figura 4.6. Seção de regeneração dos vasos de adsorção.

4.1.7. Chiller

A unidade auxiliar de refrigeração desta unidade, um *chiller* YORK/SABROE PAC 108 ER, utiliza um ciclo de amônia (R-717) com compressor alternativo e evaporador inundado para refrigerar a solução de etilenoglicol (30%) que circula nos trocadores 03.50, 03.18 e N01.74D, sendo representado na Figura 4.7. A maior parte do calor dissipado é obtido no 2º *aftercooler* de ar (03.50). O *chiller* possui um vaso separador de líquido (N04.10L), de modo que o vapor de topo vai para o compressor (N04.10A) e o líquido de fundo vai para o evaporador (N04.10D). O condensador (N04.10C) utiliza água de torres de resfriamento e a expansão é promovida pela válvula de controle de nível. A circulação do etilenoglicol (30%) na unidade é promovida por uma bomba (N04.10B-I/II).

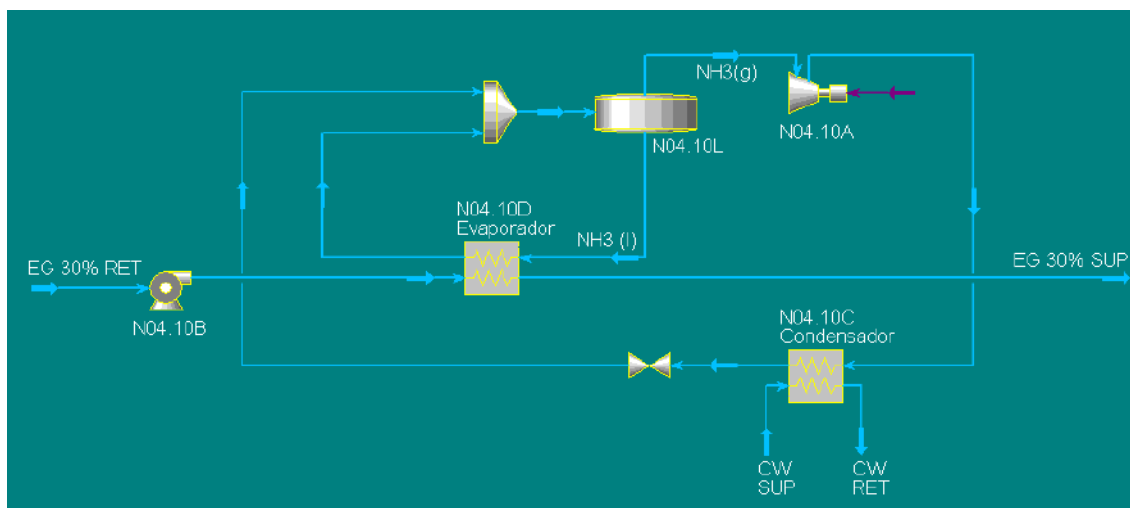


Figura 4.7 – Fluxograma do ciclo de amônia do *chiller*.

4.2. Simulação em HYSYS

4.2.1. Entrada de Dados

4.2.1.1. Capacidade Nominal da Planta

Esta planta foi projetada para produzir 150 tpd (6250 kg/h) de O₂ puro gasoso a 99,5% a partir de 67.700 lb/h (30,7 t/h) de ar seco. Neste trabalho, serão empregadas as vazões nominais de entrada de ar e de O₂ produzido. A pureza será determinada nas simulações.

4.2.1.2. Condições Atmosféricas

A temperatura atmosférica considerada no projeto da planta e utilizada na simulação é de 60°F (15,56°C). Em relação à composição do ar, a Tabela 4.1 apresenta o teor dos principais componentes em base seca:

Tabela 4.1. Composição do ar seco (Kerry, 2006).

Componente	Porcentagem molar
Nitrogênio (N ₂)	78,087%
Oxigênio (O ₂)	20,946%
Argônio (Ar)	0,934%
Dióxido de carbono (CO ₂)	0,033%

O teor de água (umidade) é variável e depende das condições atmosféricas do local em que a planta está instalada. Neste trabalho, foi considerada a umidade relativa de 53,6% a 60°F, o que representa 1,5% molar do ar. A composição do ar utilizada na simulação pode ser visualizada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Composição adotada na simulação.

Componente	Porcentagem molar
Nitrogênio (N ₂)	76,9157%
Oxigênio (O ₂)	20,6318%
Argônio (Ar)	0,9200%
Dióxido de carbono (CO ₂)	0,0325%
Água (H ₂ O)	1,5000%

4.2.1.3. Modelo Termodinâmico

O modelo termodinâmico selecionado para o processo foi o Peng-Robinson (PR), recomendado pela Hyprotech e pela árvore de seleção proposta por Carlson, 1996, sendo o ar (seco) uma mistura de componentes (reais) apolares. Embora a presença de água no início do processo (antes das peneiras moleculares) possa gerar pequenos desvios da realidade, o processo como um todo pode ser bem descrito por esse modelo. O modelo selecionado para a simulação do *chiller* (R-717 – amônia) foi o de Soave-Redlich-Kwong (SRK), como utilizado por Jensen, 2008. A troca térmica com água e etilenoglicol em um *sub-flowsheet* foi descrita com o modelo UNIQUAC.

4.2.1.4. Premissas

Neste trabalho são adotadas as seguintes premissas:

- Simulação em estado estacionário;
- Remoção completa de água e CO₂;
- Despreza-se a presença de hidrocarbonetos e outros contaminantes;
- O *blower* 03.13 não é necessário para a operação normal da planta;
- Carga térmica desprezível no trocador 05.50 (circulação de O₂ líquido);
- *Approach* de 3°C no trocador criogênico principal (Kansha et al, 2011);
- Perda de carga de 0,1 kgf/cm² nos trocadores criogênicos;
- Fase de aquecimento na regeneração dos vasos de adsorção;
- Eficiência adiabática de 80% nos estágios de compressão de O₂;
- Considera-se que não há perdas de calor para o ambiente.

4.2.1.5. Especificações das Correntes

As especificações das principais correntes da unidade de separação do ar (caso base) podem ser observadas na Tabela 4.3. O Apêndice B contém a tabela completa com todos os dados de entrada do processo (Tabela B.1) e a tabela das especificações da simulação do *chiller* (Tabela B.2).

Tabela 4.3. Principais especificações da simulação – caso base.

Item	Fase	F _w (kg/h)	F _m (kgmol/h)	T (°C)	P (kgf/cm ² g)	Z _i (% molar)
AR ATM	-	31000	-	15,56 *	0,00 *	76,9157% N ₂ 20,6318% O ₂ 0,9200% Ar 0,0325% CO ₂ 1,5000% H ₂ O
Descarga do compressor de ar (01.10)	-	-	-	97,78 *	6,490 *	-
Saída do 2° <i>aftercooler</i>	-	-	-	5,00 *	6,409 *	-
Saída da seção de tratamento	-	-	-	-	5,709	-
Ar de entrada da 1ª coluna	-	-	-	-	5,609	-
Fundo da 1ª coluna	-	-	-	-	5,600 **	-
Saída do <i>subcooler</i> 05.51(D1)	-	-	-	-183,0	5,500	-
Saída da válvula LIC-604-V	-	-	-	-	0,539	-
Saída do <i>subcooler</i> 05.51(D2)	-	-	-	-	0,439	-

Waste N ₂ 1ª coluna	V	-	137,9	-	-	-
Topo da 1ª coluna	-	-	-	-	5,250	-
N ₂ líquido da 1ªcoluna	L	-	355 ***	-	-	-
Saída do <i>subcooler</i> 05.51(C)	-	-	-	-192,6	5,250	-
Saída da válvula HIC-604-V	-	-	-	-	0,300	-
Topo da 2ª coluna	-	-	-	-	0,300	-
Waste N ₂ 2ª coluna	V	5500	-	-	-	-
Fundo da 2ª coluna	-	-	-	-	0,600	-
O ₂ (g) puro da 2ª coluna	V	6250	-	-	-	-
Saída do 05.40 ladoB	-	-	-	2,00	0,500	-
Entrada da turbina (10.10)	-	-	-	-103,9	5,444	-
Saída da turbina (10.10)	-	-	-	-153,9	0,277	-
Saída do 05.40 ladoD	-	-	-	2,00	0,177	-
Saída do <i>subcooler</i> 05.51(B)	-	-	-	-178,0	0,297	-
Saída do 05.40 ladoE	-	-	-	2,00	0,197	-
Saída do subcooler 05.51(A)	-	-	-	-180,0	0,200	-
Saída do 05.40 ladoC	-	-	-	2,00	0,100	-
Descarga do compressor de O ₂ (g)	-	-	-	80% eficiência adiabática	23,00	-

* Dado de projeto da planta;

** Variável a ser verificada na análise de sensibilidade;

*** Variável otimizada e a ser submetida à análise de sensibilidade.

Os dados utilizados de temperatura e pressão estão de acordo com os dados de projeto (incluindo folha de dados dos equipamentos) e de operação da planta. Para complementar as informações necessárias que não estavam disponíveis, foram utilizadas premissas para a saída lateral das colunas (vazão) e para as correntes de saída dos trocadores criogênicos (*approach* e perda de carga). Como o *subcooler* (05.51) apresenta uma geometria otimizada

para seu desempenho térmico, *approaches* distintos foram empregados entre cada par de correntes.

De modo a facilitar a visualização do processo, foi adotada uma “separação virtual” das correntes que compõem os trocadores criogênicos (05.40 e 05.51). Para isto foi empregado um balanço de energia entre estas correntes através do item “Balance”, disponível no menu de objetos do HYSYS. A carga térmica do resfriamento do ar de entrada no *Cold Box* e do resfriamento do líquido enriquecido que sai do 05.51 (passagem D2) para a segunda coluna é calculada por reciclo na simulação (item “Recycle” do HYSYS). Em outros casos, como pode ser analisado no PFD disponível no Apêndice A, as ferramentas “Set” e “Adjust” também são utilizadas para aumentar a automatização da entrada de dados da simulação de acordo com resultados esperados para o desempenho dos equipamentos.

4.2.1.6. Otimização

Considerando a produção na capacidade nominal de 6250 kg/h de O₂ gasoso, o processo foi submetido à otimização, de modo a obter um produto mais puro quanto possível, para verificar a vazão ótima de N₂ líquido que sai da primeira para a segunda coluna (refluxo de topo da segunda coluna). A vazão ótima encontrada para o caso base foi de 355 kgmol/h (pureza de 99,29%), o que corresponde a uma razão de refluxo de 1,759 (base molar) na coluna de alta pressão e uma razão molar de 0,335 do ar de entrada. O resultado da otimização poderá ser analisado adiante, na Análise de Sensibilidade.

4.2.2. Resultados – Caso Base

4.2.2.1. Correntes do Processo

Os resultados da simulação das principais correntes do processo podem ser analisados na Tabela 4.4. Neste caso base, que empregou a vazão ótima de N₂ líquido, a pureza obtida de O₂ gasoso foi de 99,29%, que pode ser considerada satisfatória para o processo embora seja inferior à nominal, de 99,5%.

Tabela 4.4 – Resultado da simulação (caso base): correntes principais.

Item	β -	F_w (kg/h)	F_m (kgmol/h)	T (°C)	P (kgf/cm ² g)	Z_i (% molar)
Ar de entrada da 1ª coluna	0,989	30694	1059,9	-171,38	5,609 *	78,1127% N ₂ 20,9529% O ₂ 0,9343% Ar
Líquido de fundo da 1ª coluna	1,000	16842	566,97	-171,41	5,600 *	60,2573% N ₂ 38,3798% O ₂ 1,3630% Ar

Subcooler 05.51(D2) / entrada na 2ª coluna	0,194	16842	566,97	-188,95	0,439 *	60,2573% N ₂ 38,3798% O ₂ 1,3630% Ar
Waste N ₂ 1ª coluna	1,00 *	3906,0	137,89 *	-175,06	5,444	95,2190% N ₂ 3,2415% O ₂ 1,5394% Ar
N ₂ líquido da 1ª coluna	0,00 *	9945,3	355,00 **	-176,38	5,250 *	99,9852% N ₂ 0,0001% O ₂ 0,0147% Ar
Refluxo de topo da 2ª coluna	0,011	9945,3	355,00	-193,56	0,300 *	99,9852% N ₂ 0,0001% O ₂ 0,0147% Ar
N ₂ (g) de topo da 2ª coluna	1,000	14657	523,19	-193,56	0,300 *	99,9937% N ₂ 0,0000% O ₂ 0,0063% Ar
Waste N ₂ 2ª coluna	1,00 *	5500 *	191,92	-191,11	0,397	90,3678% N ₂ 6,3459% O ₂ 3,2863% Ar
Líquido de fundo da 2ª coluna	0,000	381,11	11,90	-178,56	0,600 *	0,0000% N ₂ 99,5134% O ₂ 0,4866% Ar
O ₂ (g) da 2ª coluna	1,000	6250 *	194,97	-178,56	0,600 *	0,0000% N ₂ 99,2911% O ₂ 0,7089% Ar
O ₂ (g) comprimido (O ₂ produto)	1,000	6250	194,97	108,82	23,00 *	0,0000% N ₂ 99,2911% O ₂ 0,7089% Ar

Sendo a pressão de topo da primeira coluna (07.11) e de fundo da segunda coluna (07.21) de 5,25 e 0,60 kgf/cm²g respectivamente (escolhidas de acordo com a operação da planta em 05/05/2008), podemos observar que há uma diferença de 2,18°C entre os dois lados do condensador-refervedor (07.22), um valor relativamente alto para processos mais modernos, onde o *approach* atinge em torno de 1°C. Este resultado mostra que o baixo desempenho térmico deste trocador pode ser um dos principais fatores que elevam o consumo da unidade, demandando uma maior pressão de operação na primeira coluna (07.11). Do mesmo modo, é possível que o ar de processo estivesse sendo levado a uma pressão maior do que o necessário ou que a planta estivesse sendo operada de forma ineficiente.

A Figura 4.8 apresenta a razão molar do ar de entrada das correntes do interior do *Cold Box*.

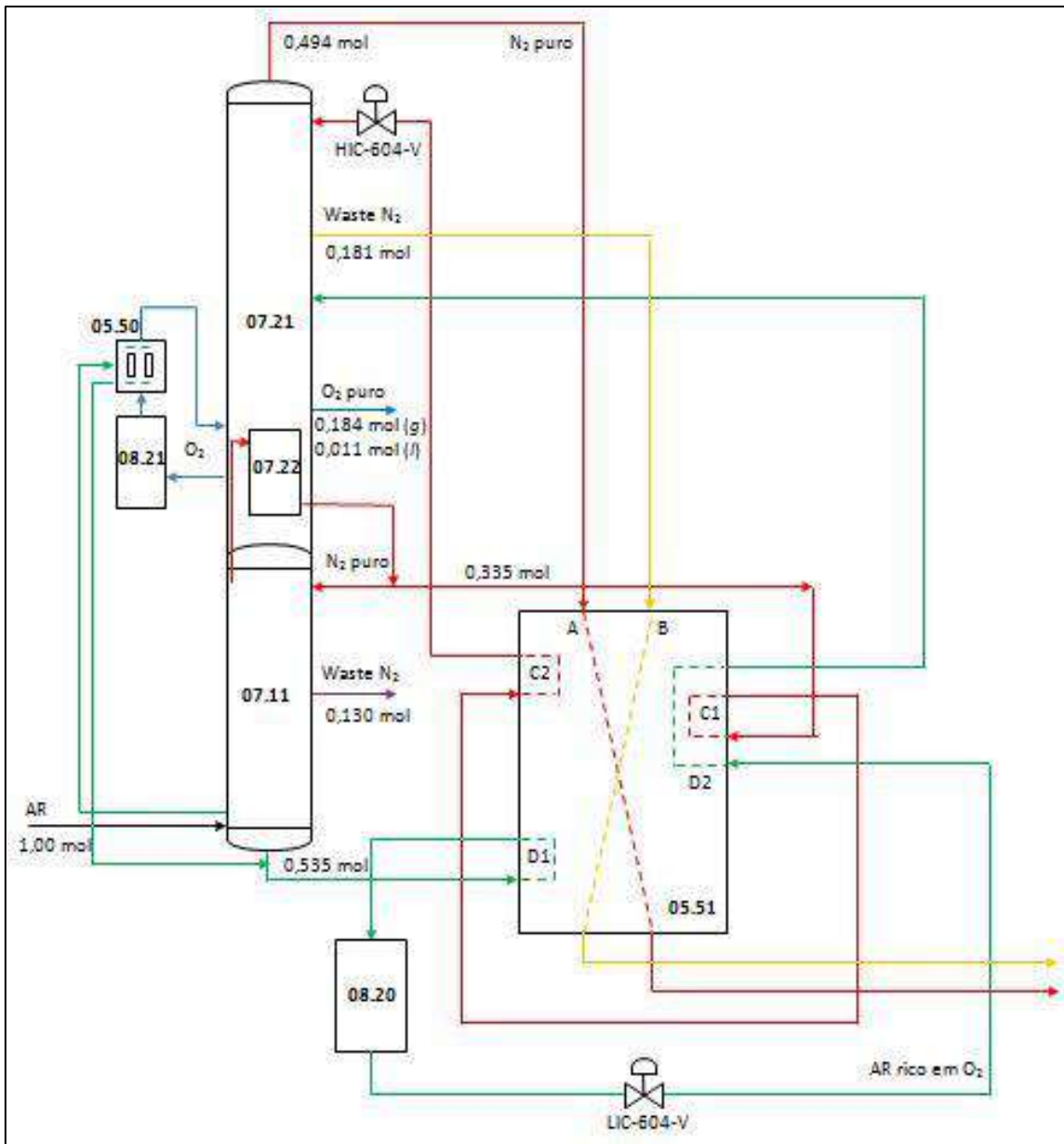


Figura 4.8. Razão molar do ar de entrada das principais correntes do Cold Box.

4.2.2.2. Perfis de Colunas

Os gráficos de pressão, temperatura, vazão e composição de cada estágio das colunas podem ser visualizados nas Figuras 4.9 a 4.18. Deve-se ressaltar que a contagem dos pratos nestes gráficos é descendente (MPD).

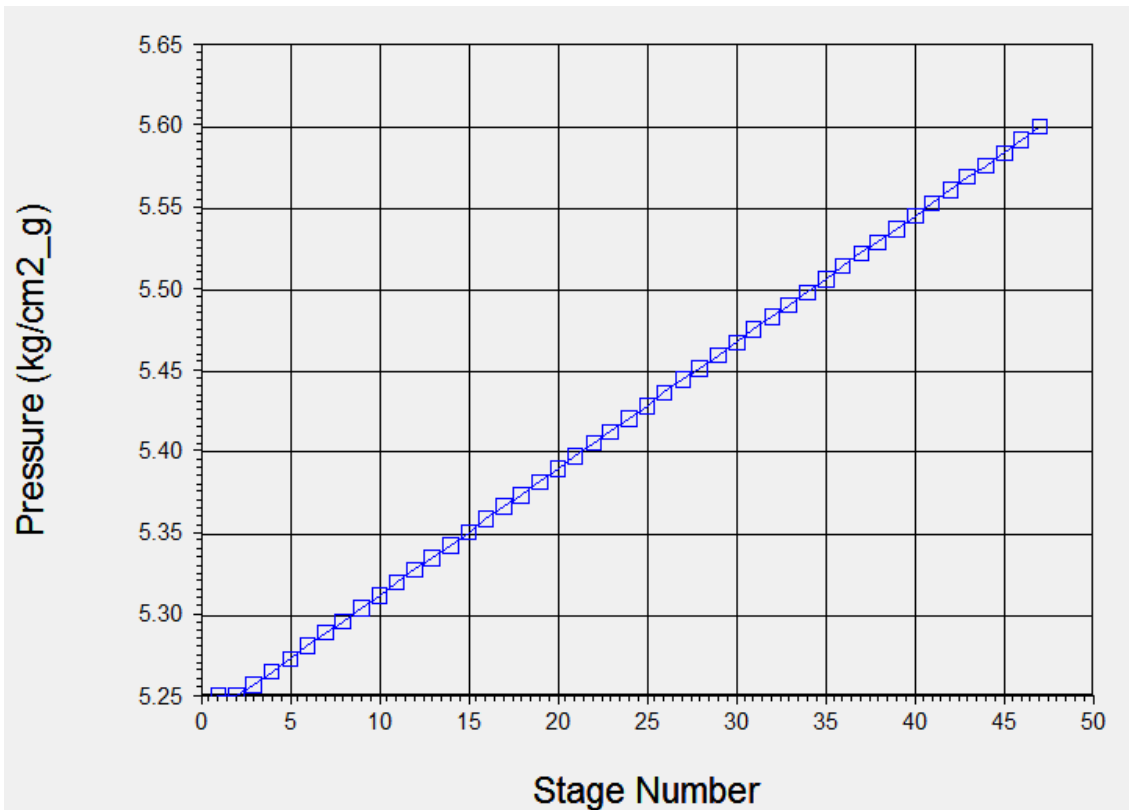


Figura 4.9. Simulação em HYSYS da pressão ao longo da primeira coluna (07.11).

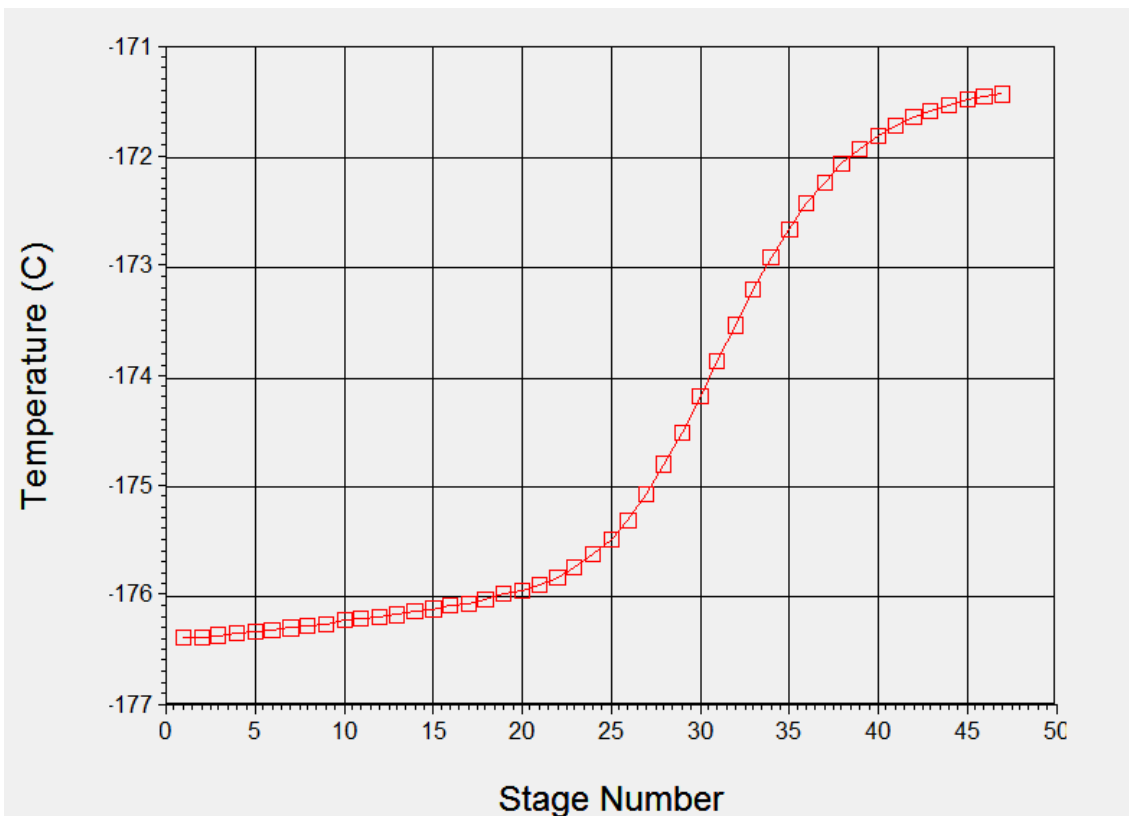


Figura 4.10. Perfil de temperatura na coluna de alta pressão (07.11).

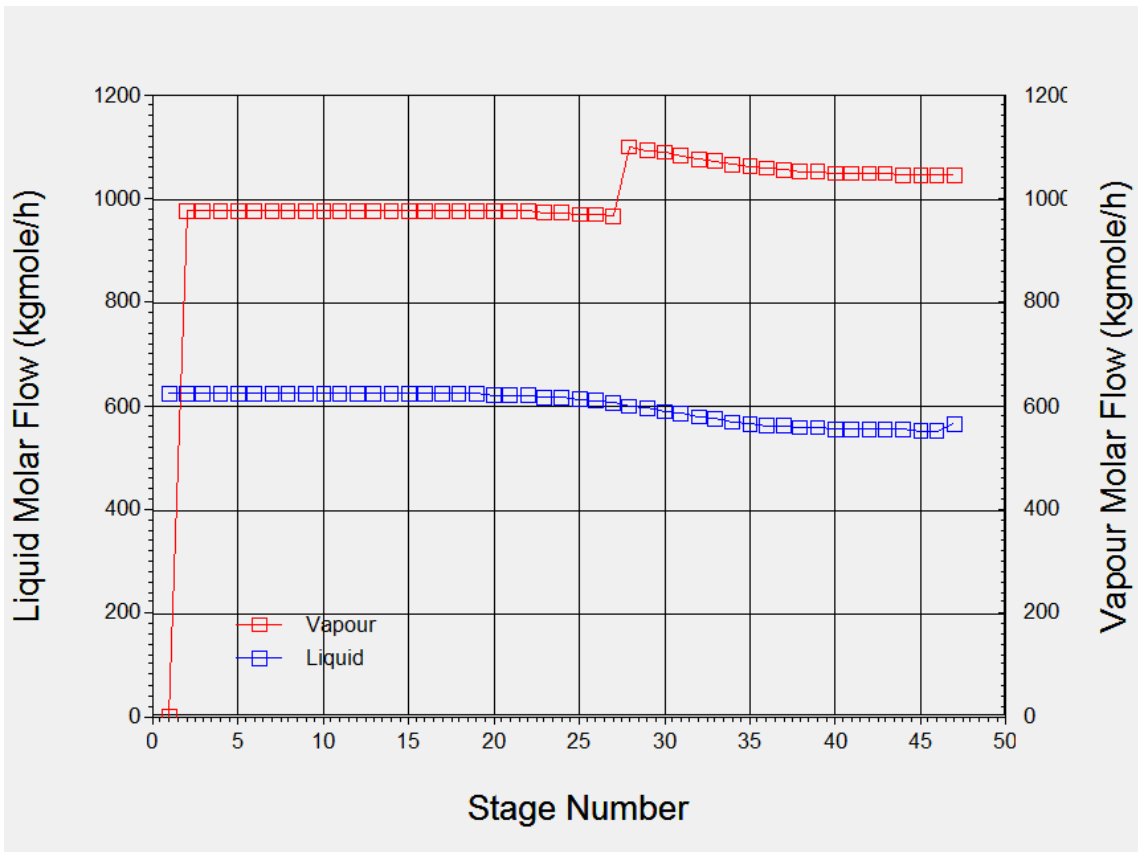


Figura 4.11. Vazão de líquido (em azul, escala à esquerda) e de vapor (em vermelho, escala à direita) na coluna de alta pressão (07.11).

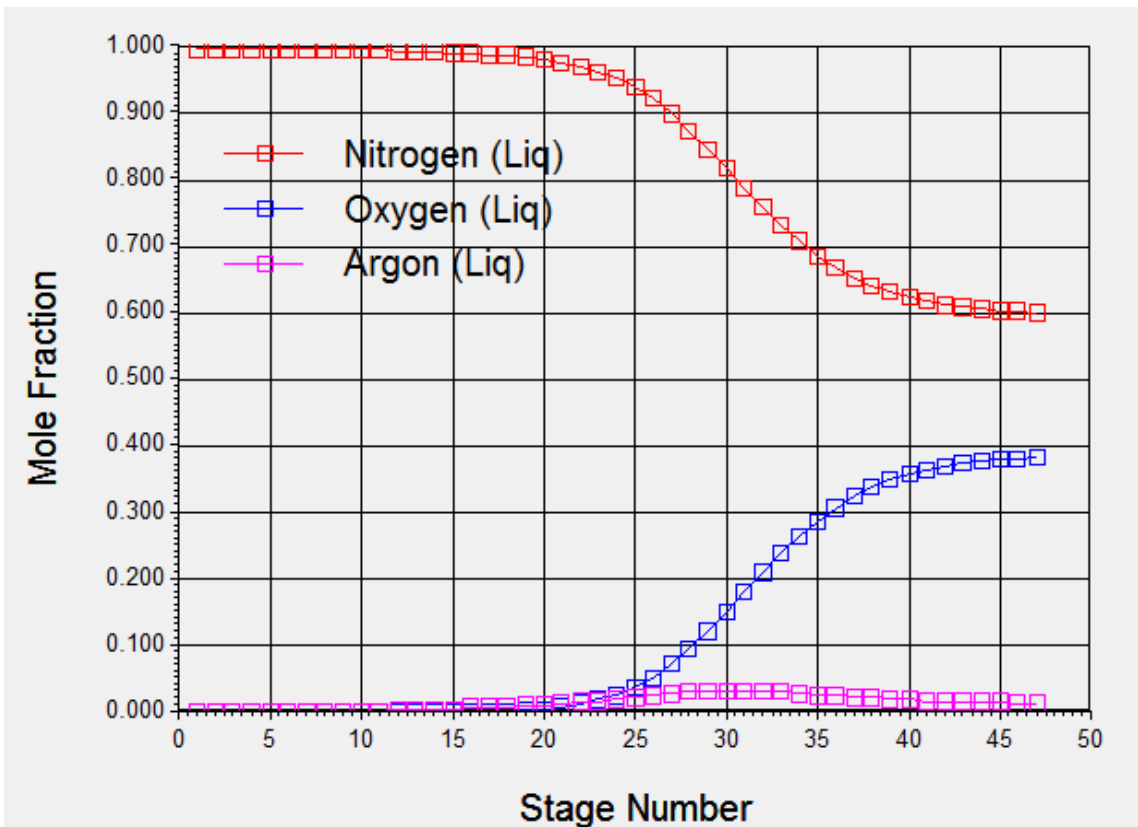


Figura 4.12. Composição do líquido ao longo da primeira coluna (07.11).

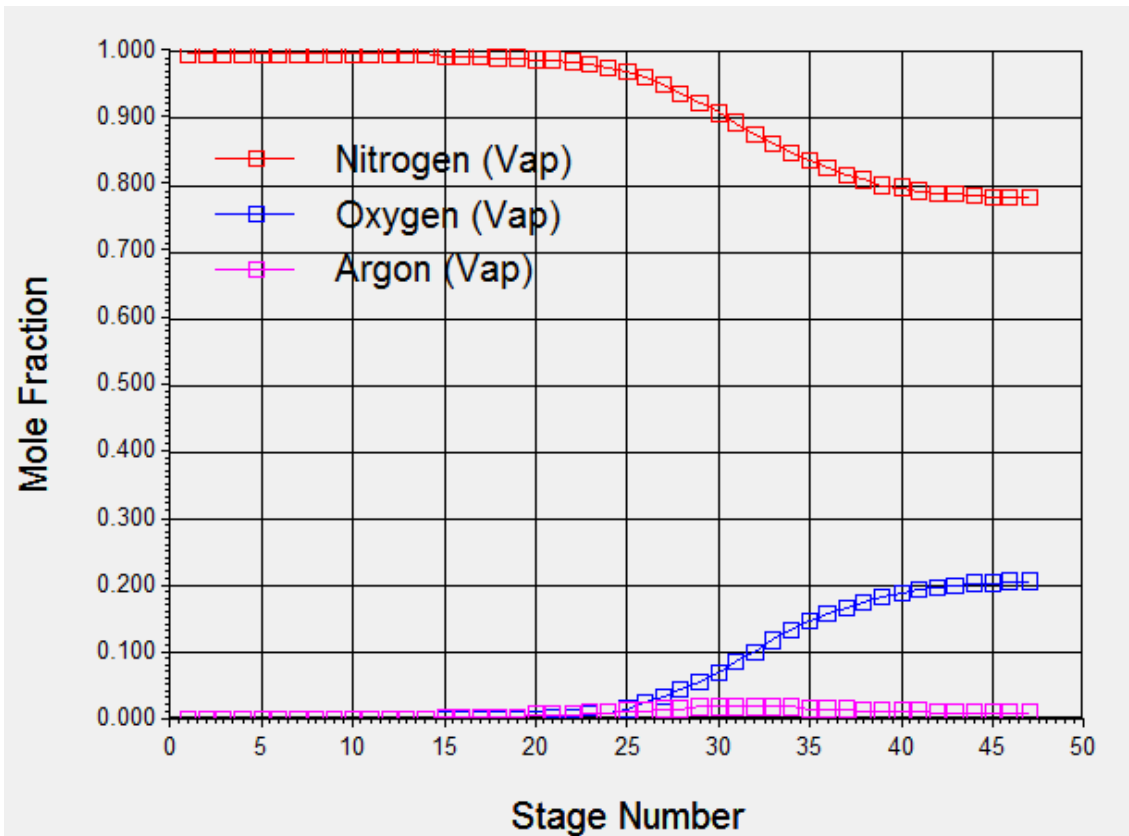


Figura 4.13. Composição do vapor ao longo da primeira coluna (07.11).

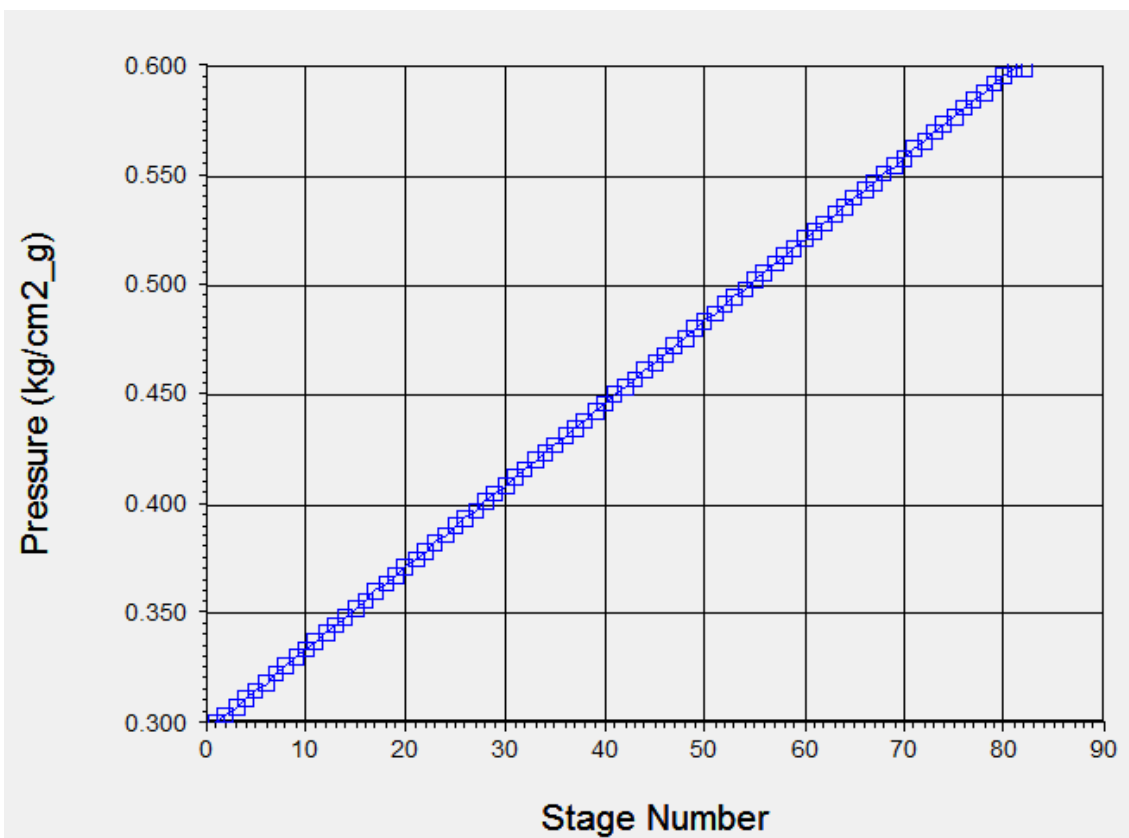


Figura 4.14. Simulação em HYSYS da pressão ao longo da segunda coluna (07.21).

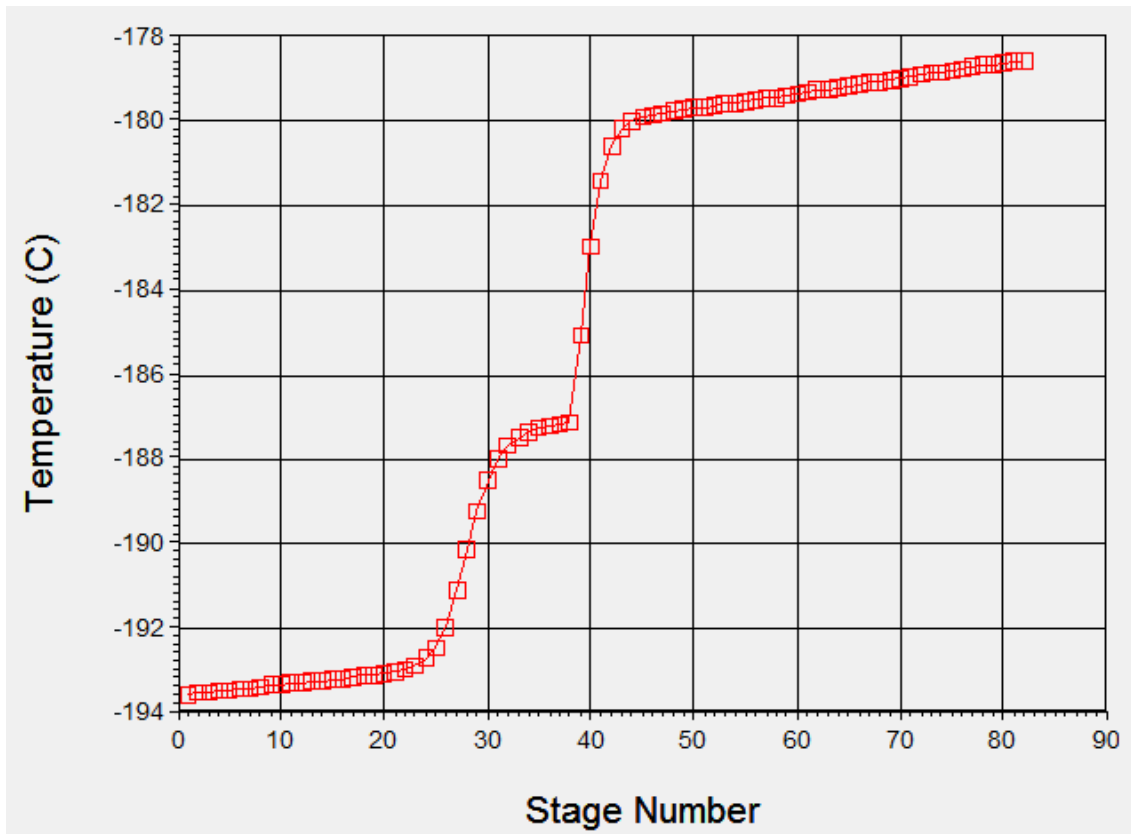


Figura 4.15. Perfil de temperatura na coluna de baixa pressão (07.21).

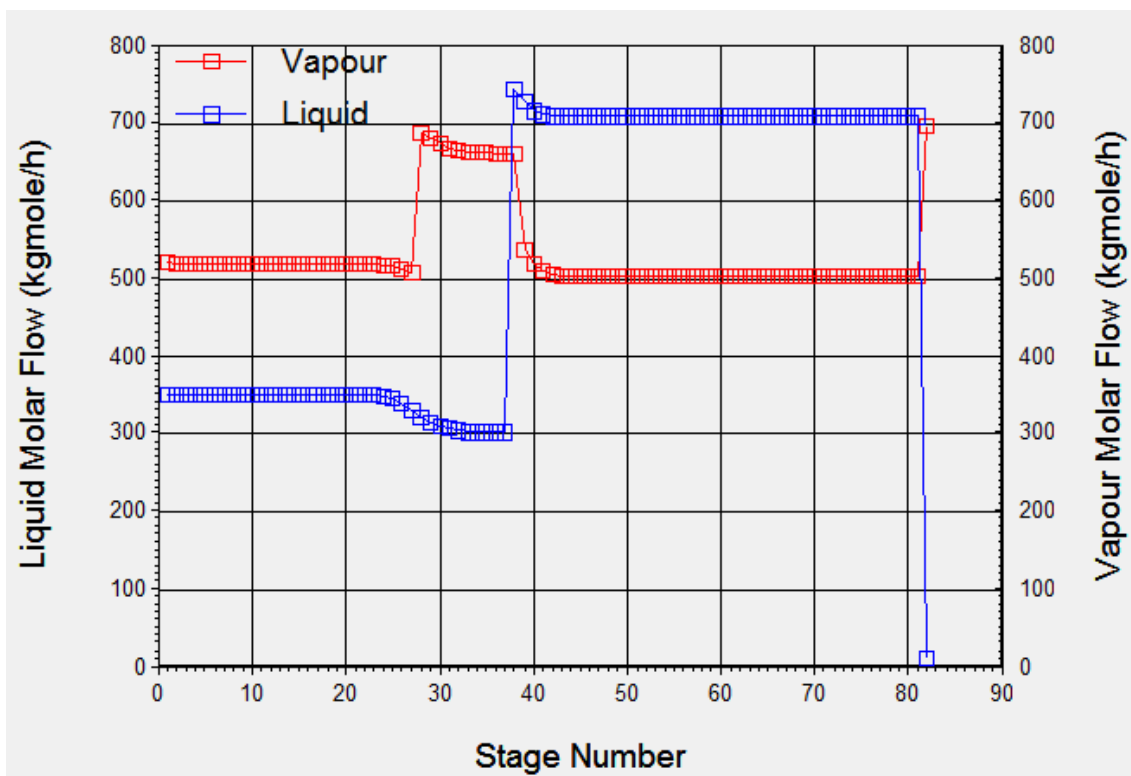


Figura 4.16. Vazão de líquido (em azul) e de vapor (em vermelho) na coluna de baixa pressão (07.21).

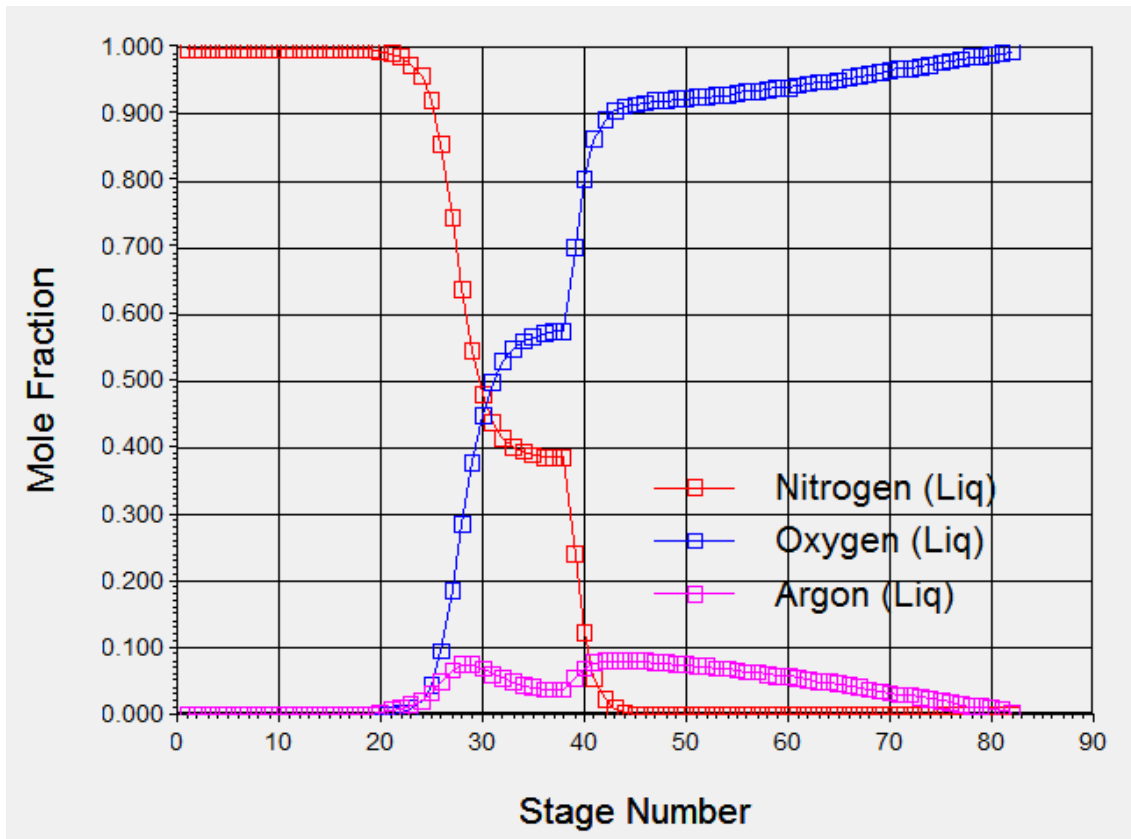


Figura 4.17. Composição do líquido ao longo da segunda coluna (07.21).

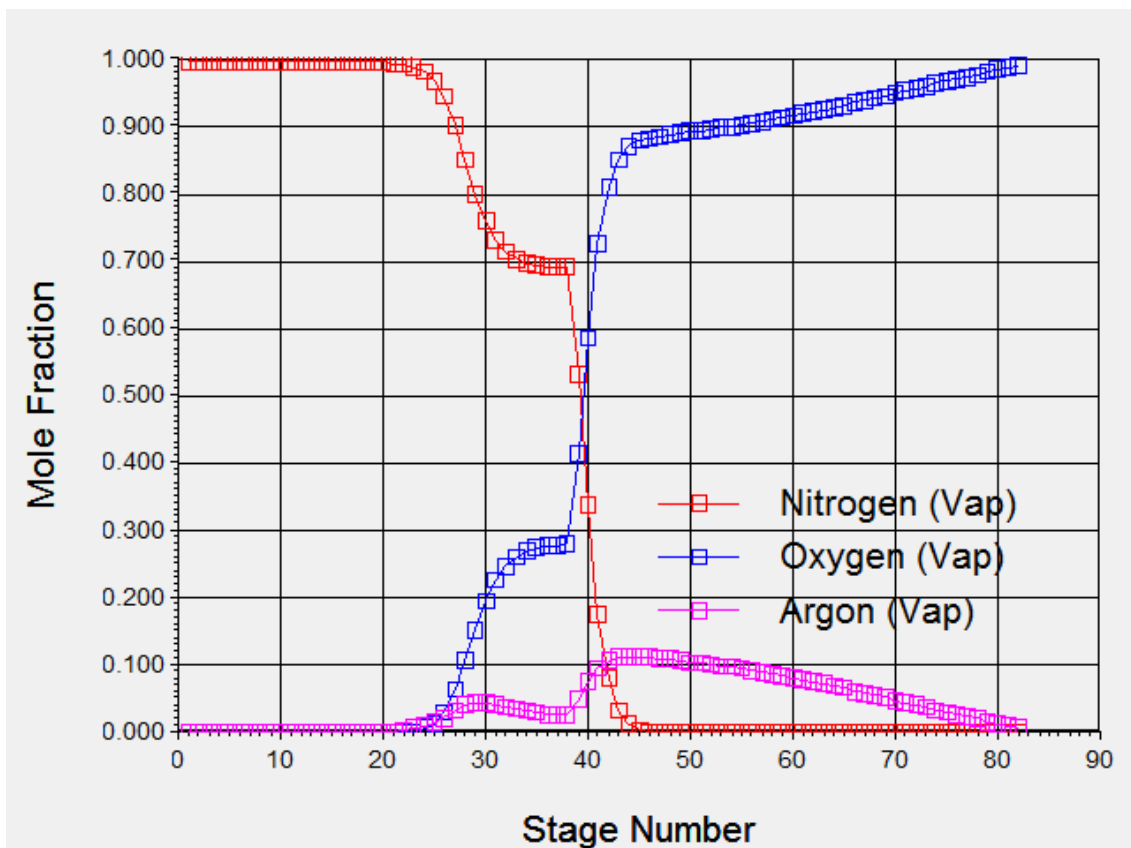


Figura 4.18. Composição do vapor ao longo da segunda coluna (07.21).

4.2.3. Análise de Sensibilidade

Uma análise de sensibilidade foi realizada de modo a verificar o efeito das seguintes variáveis na pureza do O_2 : vazão de N_2 líquido e de N_2 impuro para a turbina e a pressão de operação da primeira coluna (07.11). Neste capítulo, os resultados serão dispostos graficamente, mas os valores poderão ser visualizados nas Tabelas C.1 a C.3 no Apêndice C.

4.2.3.1. Vazão de Nitrogênio Líquido

As Figuras 4.19 a 4.21 mostram o efeito da vazão de N_2 líquido que sai da primeira para a segunda coluna na pureza do oxigênio gasoso produzido na unidade. A Figura 4.22 apresenta este efeito em termos da razão de refluxo da coluna de alta pressão (07.11). O ponto amarelo representa, nos próximos gráficos, a simulação do caso base, que emprega a vazão ótima de nitrogênio nas condições apresentadas anteriormente.

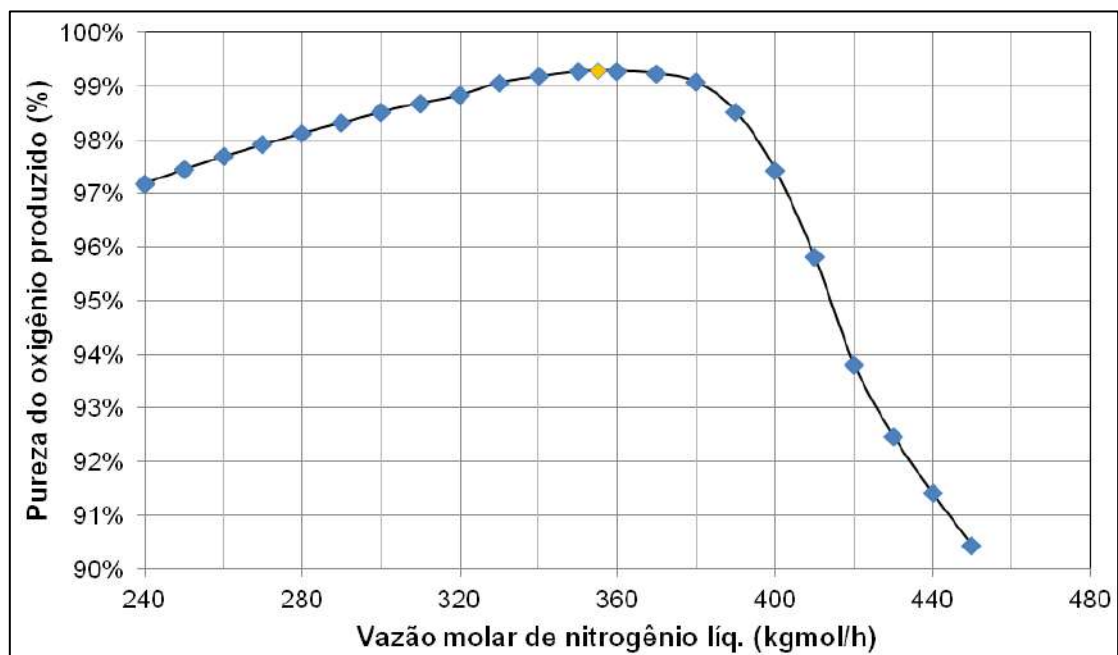


Figura 4.19. Efeito da vazão molar de N_2 líquido na pureza do O_2 .

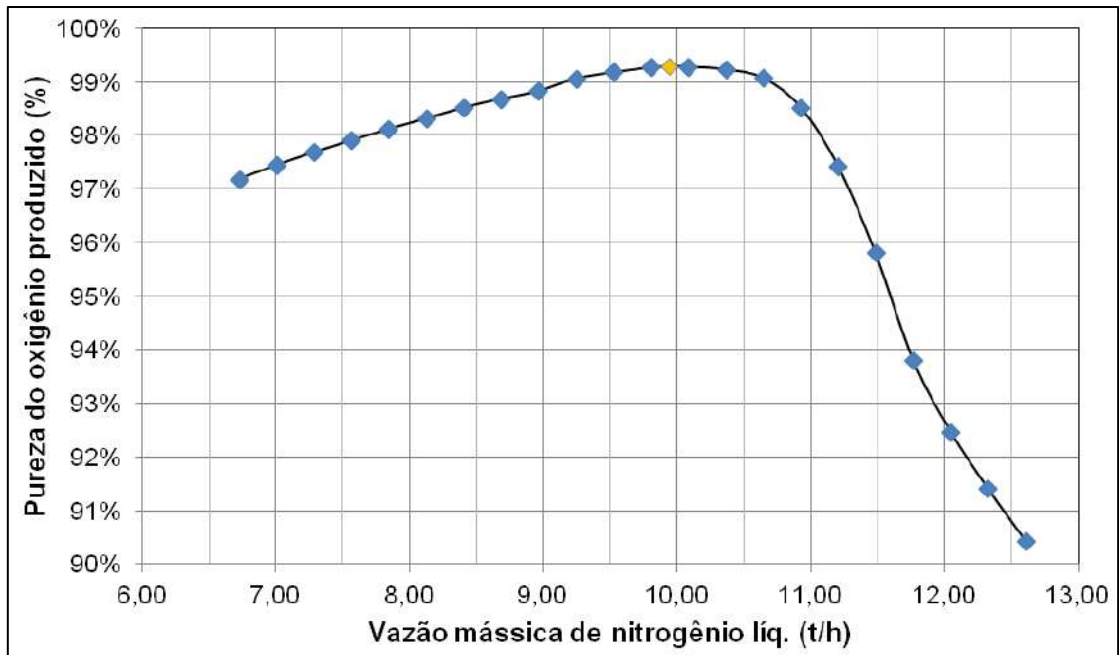


Figura 4.20. Efeito da vazão mássica de N_2 líquido na pureza do O_2 .

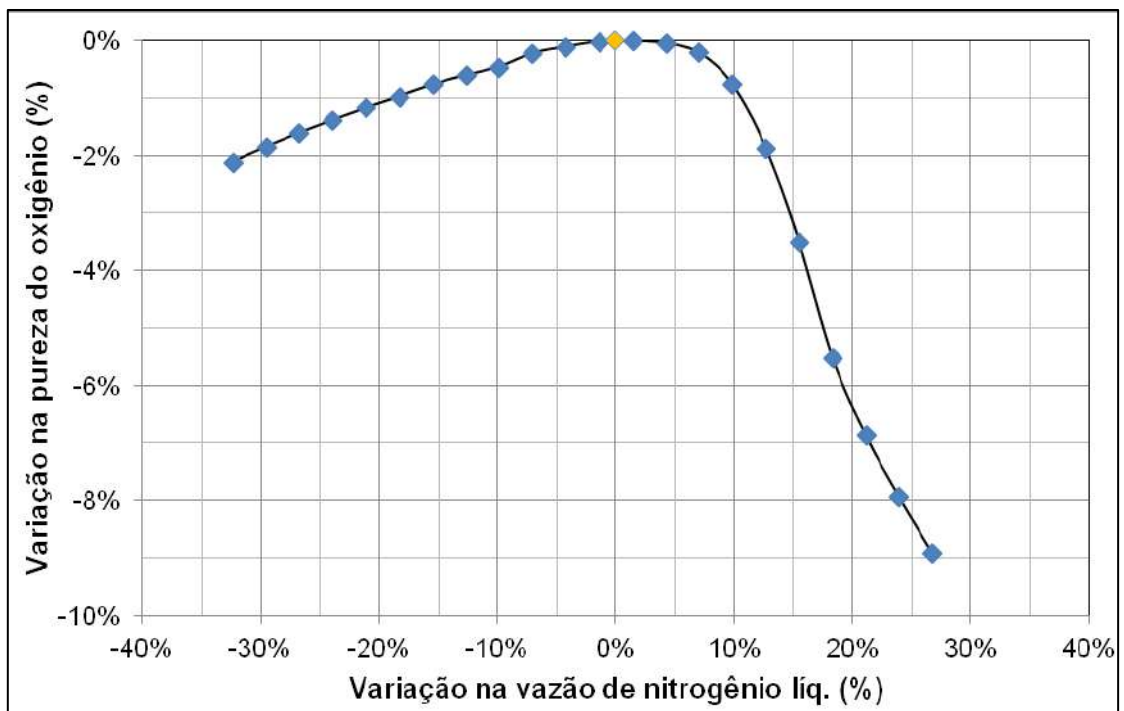


Figura 4.21. Variação da pureza de O_2 com a atuação na vazão de N_2 líquido.

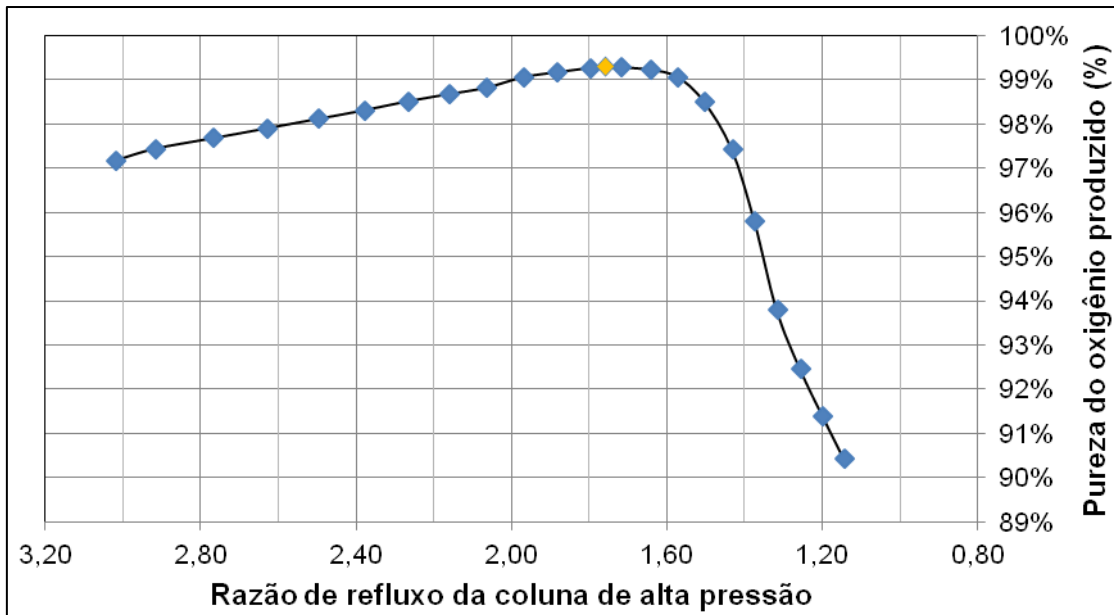


Figura 4.22. Efeito da razão de refluxo da 1ª coluna (07.11) na pureza do O₂.

A vazão ótima de N₂ líquido encontrada para estas condições, de 355 kgmol/h, representa uma razão de refluxo de 1,749, e resulta em uma pureza de O₂ de 99,29%. Acima de 370 kgmol/h o aumento na vazão provocaria uma grande redução na pureza, devido ao refluxo insuficiente na coluna de alta pressão. Como mostrado na Figura 21, a pureza de O₂ cai em 6% na faixa de 10 a 20% de aumento da vazão em relação ao ponto ótimo.

4.2.3.2. Vazão de Nitrogênio Impuro na Turbina

Quanto menor a vazão de N₂ impuro (*Waste gas*) para a turbina expansora (10.10), menos refrigeração é fornecida ao ar de entrada na primeira coluna (07.11). Assim, a carga térmica no condensador (07.22) aumenta, provocando também uma maior taxa de vaporização de O₂ líquido no fundo da segunda coluna (07.21), o que aumenta a sua pureza. Entretanto, a turbina é a principal fonte de refrigeração da unidade, e por isso requer uma vazão mínima de gás. A Figura 4.23 ilustra a carga térmica do condensador-refervedor de acordo a vazão de *Waste gas* para a turbina, e a Figura 4.24 mostra a vazão ótima de N₂ líquido. O efeito da vazão de N₂ impuro na pureza do O₂, utilizando a vazão ótima de N₂ líquido, está representado nas Figuras 4.25 a 4.27. O ponto vermelho é a vazão mínima de gás encontrada, de aproximadamente 1000 kg/h. O caso base, representado pelo ponto amarelo, considerou a vazão de capacidade do equipamento.

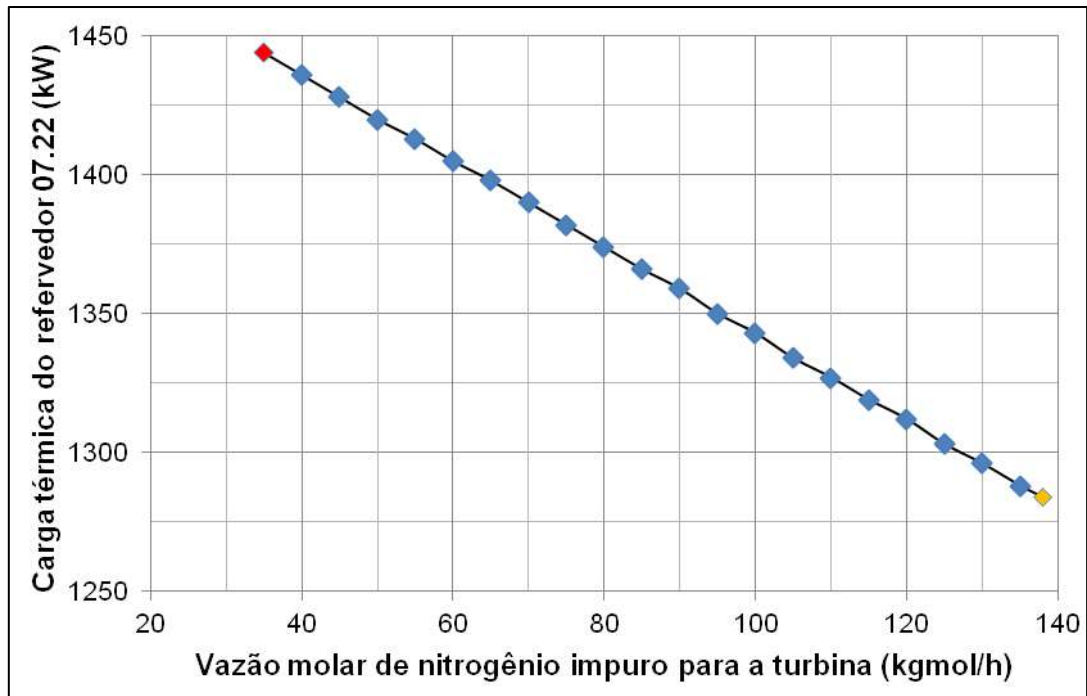


Figura 4.23. Carga térmica do condensador-refervedor (07.22) versus vazão molar de Waste gas para a turbina.

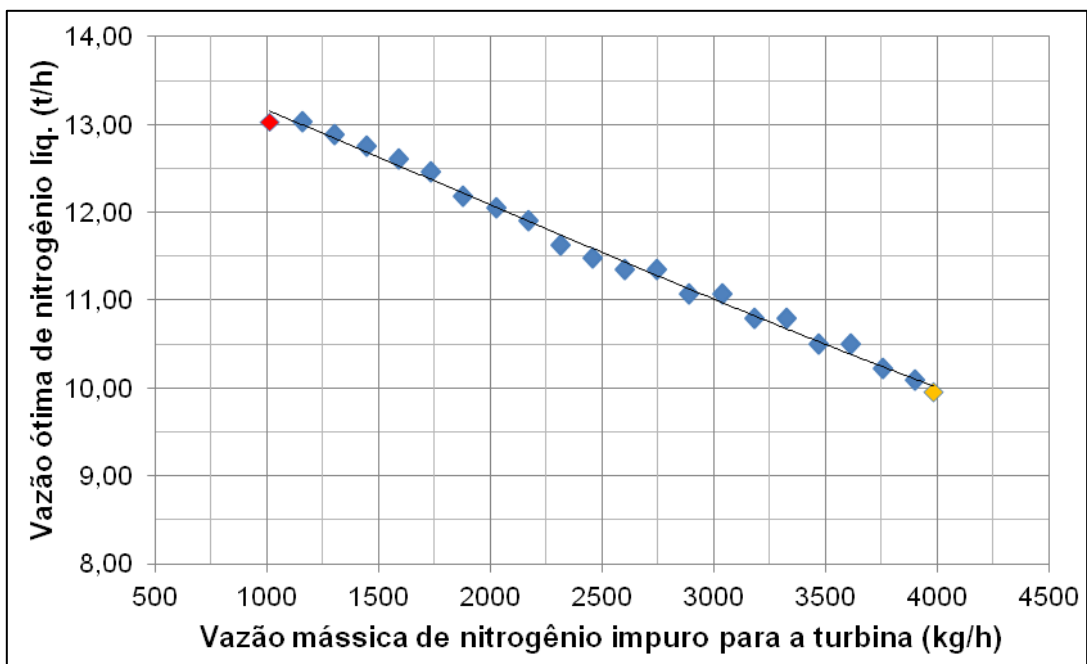


Figura 4.24. Vazão ótima de N₂ líquido versus vazão de Waste gas para a turbina.

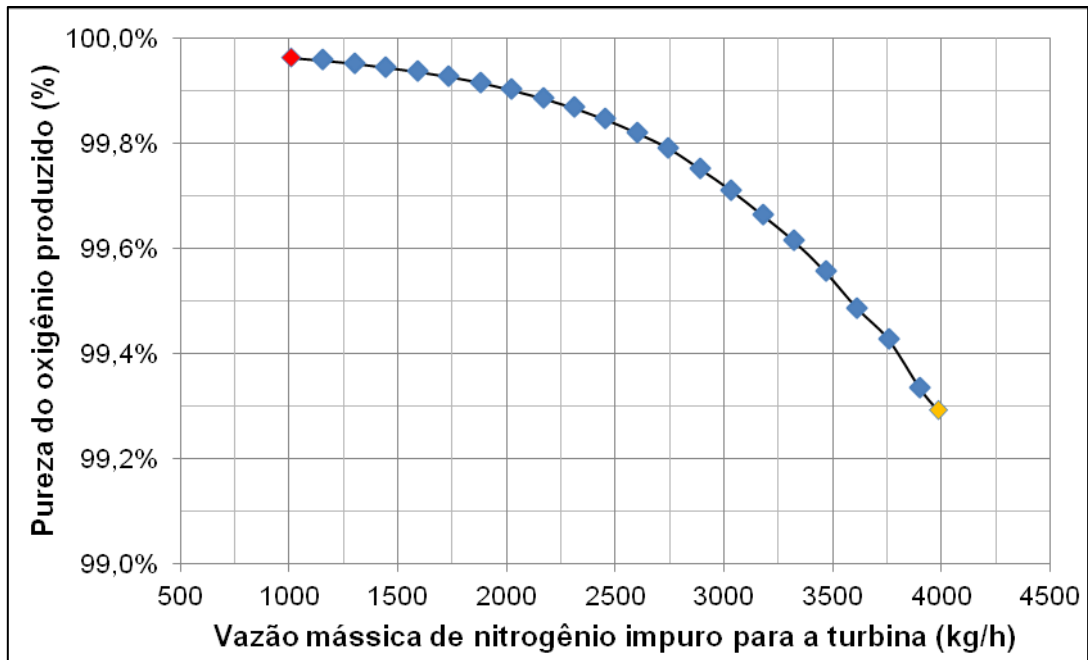


Figura 4.25. Efeito da vazão mássica de *Waste gas* para a turbina na pureza de O_2 , utilizando a vazão ótima de N_2 líquido.

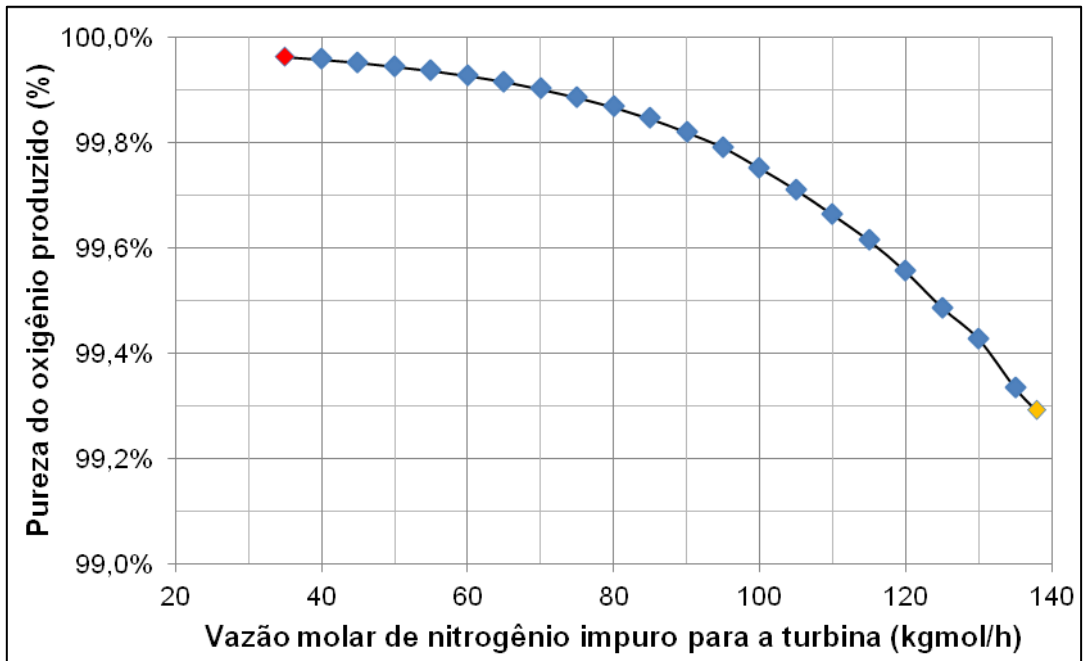


Figura 4.26. Efeito da vazão molar de *Waste gas* da primeira coluna para a turbina na pureza de O_2 , utilizando a vazão ótima de N_2 líquido.

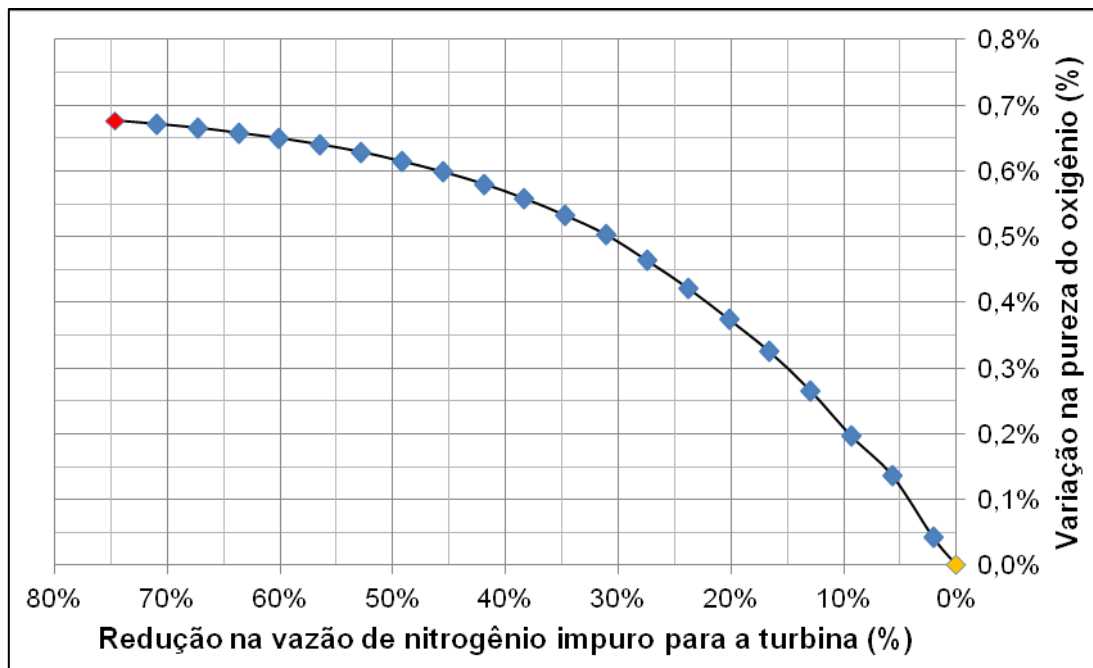


Figura 4.27. Aumento da pureza de O₂ com a redução da vazão molar de Waste gas para a turbina, utilizando a vazão ótima de N₂ líquido.

A Figura 4.24 exibe um gráfico com comportamento linear, de coeficiente angular próximo a -1 se considerarmos ambas as variáveis na mesma unidade. Assim, ficou provado através da otimização que a redução na vazão de nitrogênio impuro deve ser compensada pela vazão de N₂ líquido. A soma da vazão destas duas correntes foi praticamente constante nas simulações, em torno de 14 t/h.

Embora a simulação do caso base tenha resultado em uma pureza de O₂ inferior à nominal, de 99,5%, de acordo com os resultados obtidos, foi provado que uma pureza acima de 99,9% pode ser atingida com a operação normal da unidade, reduzindo a vazão de nitrogênio residual para a turbina. De acordo com as premissas utilizadas, a vazão mássica necessária seria de 2,00 t/h se a vazão ótima de N₂ líquido for empregada (12 t/h). Apesar do *approach* do trocador principal afetar significativamente a vazão necessária para a turbina, a resposta do processo (pureza de O₂) foi bem descrita por este estudo.

4.2.3.3. Redução da Pressão de Operação

O efeito da pressão da primeira coluna na pureza de O₂ foi analisado considerando o mesmo diferencial de 0,350 kgf/cm² do caso base ao longo da primeira coluna (07.11) e a mesma pressão de fundo da segunda coluna (07.21), de 0,600 kgf/cm²g. A pressão mínima de topo encontrada para que a temperatura do N₂ em condensação seja superior à do O₂ em ebulição do condensador-refervedor (07.22) é de 4,30 kgf/cm²g, sendo este um fator limitante fundamental no estudo do consumo energético deste tipo de processo, pois representa um consumo mínimo na etapa de compressão de ar.

A diferença de temperatura entre os lados deste trocador está representada na Figura 4.28. A Figura 4.29 mostra que a vazão ótima de N₂ líquido varia pouco com a pressão. O efeito da pressão da primeira coluna, utilizando a vazão ótima de N₂ líquido, na pureza do O₂ produzido está ilustrado nas Figuras 4.30 e 4.31. A análise energética destas simulações será apresentada no próximo tópico. O ponto amarelo nos gráficos representa a pressão de 5,25 kgf/cm²g utilizada no caso base.

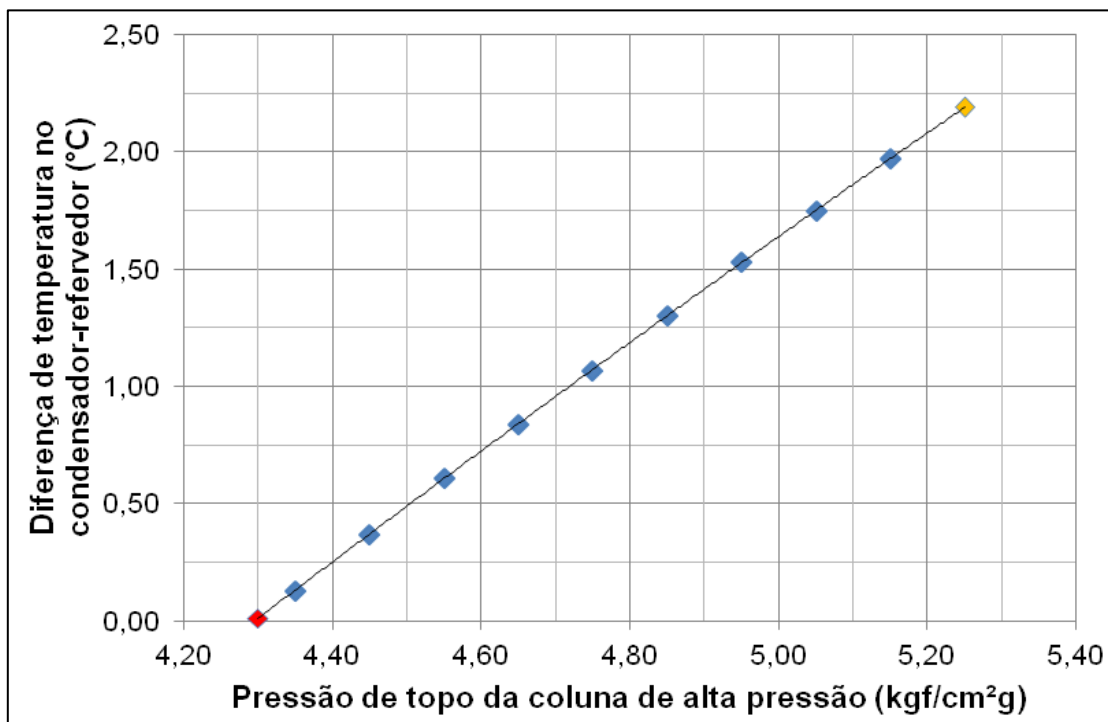


Figura 4.28. Diferença de temperatura no condensador-refervedor (07.22) considerando a pressão de 0,600 kgf/cm²g no fundo da segunda coluna (07.21).

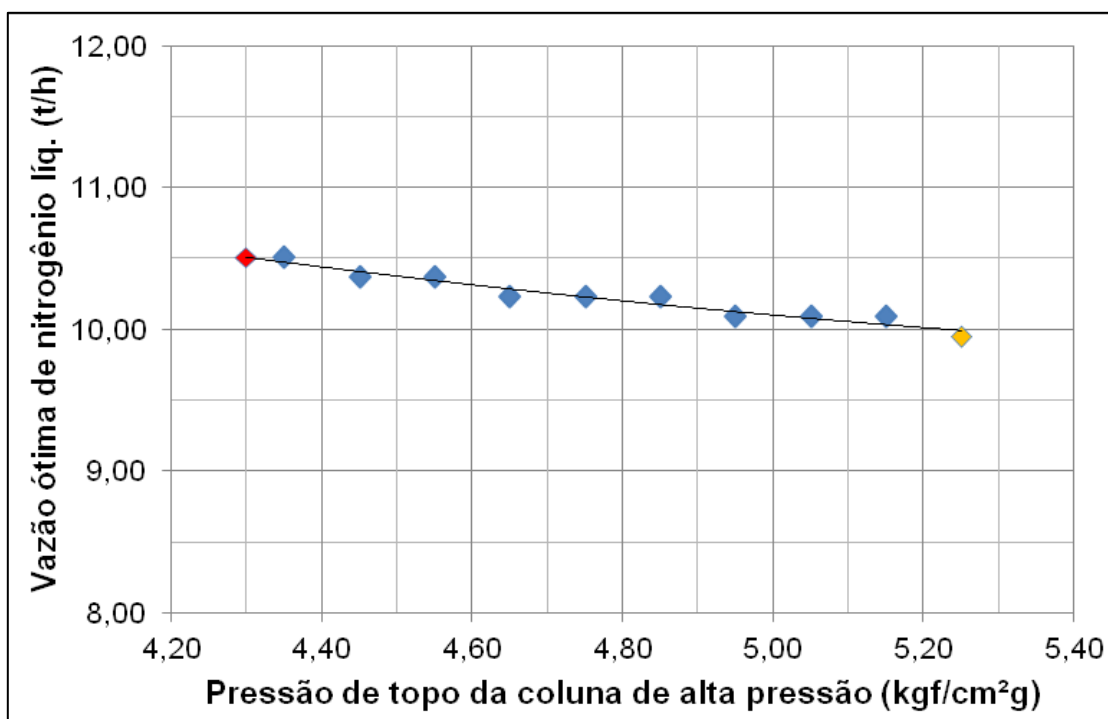


Figura 4.29. Vazão ótima de N₂ líquido versus pressão de topo da 1ª coluna.

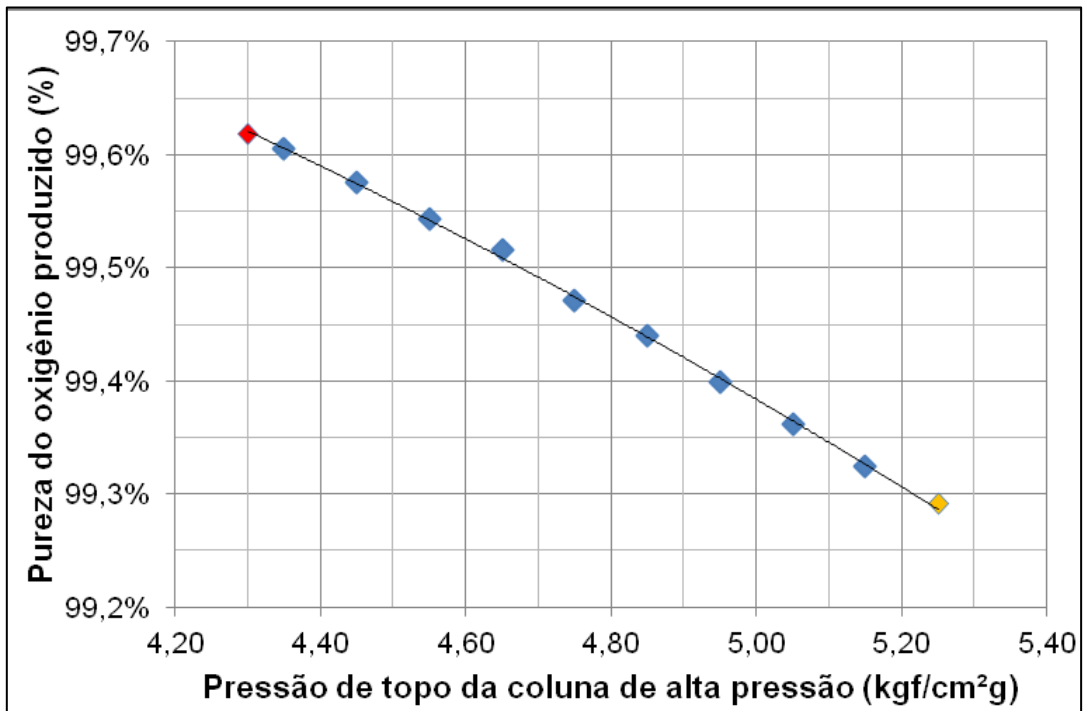


Figura 4.30. Efeito da pressão de topo da 1ª coluna na pureza de O₂.

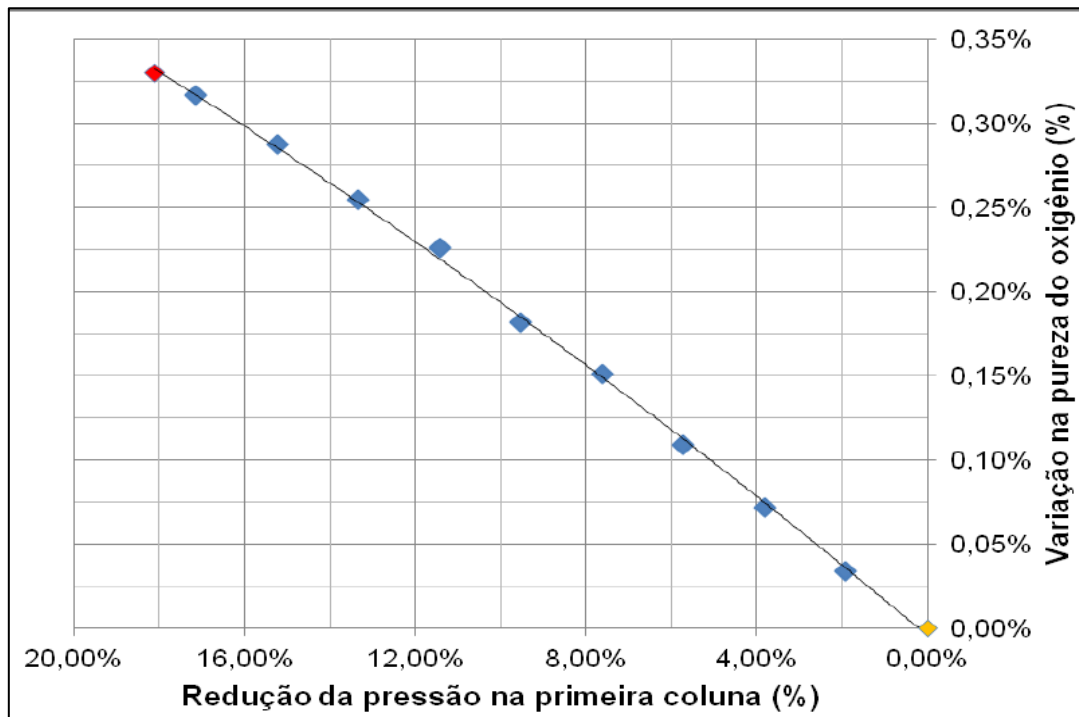


Figura 4.31. Variação na pureza de O₂ com a redução da pressão na 1ª coluna.

Os resultados obtidos mostram que a mudança na pressão da primeira coluna pode elevar a pureza do O₂ em até 0,33% (99,62%). Entretanto, um diferencial de temperatura mínimo no condensador-refervedor, de 0,01°C, seria necessário. Para um diferencial de 1°C, a pureza obtida seria 99,5%.

4.2.4. Análise Energética

4.2.4.1. Caso Base

A Tabela 4.5 apresenta o consumo de energia elétrica e carga térmica de utilidades (água e vapor) da planta de acordo com a simulação (caso base). Expressa também o índice energético global, que inclui a compressão de O₂ (23 kgf/cm²g), e representa a potência consumida dividida pela produção de O₂ gasoso. A energia requerida no sistema de água de refrigeração e na geração de vapor foi desconsiderada para o cálculo do consumo de energia elétrica.

Tabela 4.5. Consumo de energia elétrica e utilidades (carga térmica) na planta.

Item	Energia requerida ou carga térmica (kW)	Índice energético global (kWh/t O ₂)
Energia elétrica	2931,0	469,0
Água de refrigeração (torre de resfriamento)	2949,9	472,0
Vapor de alta pressão *	288,7 *	23,1 **

* A utilização do vapor corresponde a aproximadamente metade do ciclo de regeneração das peneiras moleculares (03.10A/B);

** Valor médio em um ciclo completo de regeneração das peneiras moleculares.

Deve-se ressaltar que foram utilizados, nas seções exteriores ao *Cold Box*, valores contidos nas folhas de dados dos equipamentos, sendo esta planta projetada para operar originalmente em Indiana (EUA). Assim, são observadas diferenças consideráveis no consumo e temperatura de água de refrigeração e na temperatura de saída do ar na atual instalação da planta, no Rio de Janeiro (Brasil), por apresentar um clima bem mais quente e úmido.

O consumo de energia elétrica desta unidade, de acordo com os resultados da simulação, é de 2931,0 kW. Desconsiderando o compressor de oxigênio, o consumo é de 2392,7 kW, o que significa uma energia requerida para separação de 382,8 kWh/t O₂(g) produzido. A Tabela 4.6 apresenta o consumo de energia elétrica por equipamento.

Tabela 4.6. Consumo de energia elétrica por equipamento.

Equipamento	Consumo de energia (kW)	Porcentagem do consumo da planta
Compressor de ar 01.10	2198,2	75,00%
Compressor de O ₂ 01.70	538,3	18,37%
Aquecedor elétrico 03.20	89,87	3,07%

Compressor do <i>chiller</i> N04.10A	82,88	2,83%
Aquecedor elétrico N08.23	14,75	0,50%
Bomba de etilenoglicol N04.10B	3,76	0,13%
<i>Blower</i> 08.24	3,23	0,11%
<i>Blower</i> 03.13	0,00 *	0,00%

* Foi adotado como premissa que o *blower* 03.13 não seria necessário para a operação normal da unidade.

Como observado na Tabela 4.6, o compressor de ar representa 75% do consumo de energia elétrica da planta. Em termos de potência requerida para separação, desconsiderando-se a compressão de O₂, esta etapa consome 91,9% de toda a energia mecânica. Este dado mostra a importância em realizar melhorias no processo que levem à redução da pressão requerida e em utilizar um equipamento mais eficiente quanto possível, o que poderia levar a uma redução significativa da potência consumida.

Um estudo mais detalhado será visto adiante sobre o consumo de energia devido à redução da pressão de operação na primeira coluna. Para reduzir a pressão requerida na etapa de compressão do ar, podemos citar:

- Reduzir a perda de carga no sistema, como na coluna de baixa pressão, justificando a adoção de recheios estruturados, e na etapa de secagem, como na adoção de dois pares de vasos de adsorção (Figura 4.32) e ao menos dois filtros em paralelo na saída;
- Substituir o condensador-refervedor para obter um melhor desempenho térmico com menor *approach*.

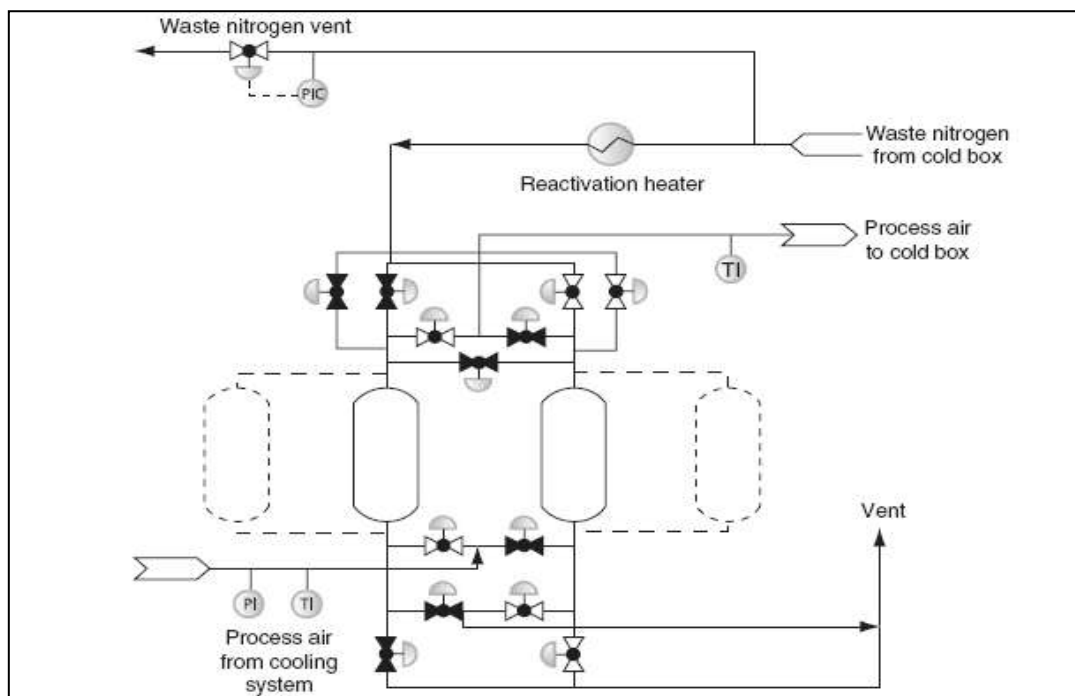


Figura 4.32. Seção de pré-tratamento com dois pares de vasos (Kerry, 2006).

Deve-se acrescentar a estes resultados que a turbina de expansão gera 5 kW de trabalho que é desperdiçado pelo uso do freio, que succiona ar atmosférico e o descarta. Em geral, este trabalho é utilizado para movimentar um dos estágios do compressor de ar, mas como neste caso a turbina é de baixa capacidade e gera o equivalente a pouco menos de 1% da energia requerida para cada estágio do compressor, com efeito, esta aplicação foi descartada para favorecer a facilidade de operação dos equipamentos. Entretanto, este ar comprimido poderia ser utilizado, por exemplo, como ar de instrumento de utilidade para a planta ou, ao menos, ser utilizado em casos de emergência como na queda de energia elétrica.

Neste processo em especial, algumas pequenas melhorias poderiam ser realizadas de forma a reduzir a demanda de energia elétrica, como a redução do consumo do *chiller* e substituição do aquecimento elétrico por vapor de alta pressão, caso haja disponibilidade na planta. A geração de vapor pela queima de combustíveis, apesar de economizar a energia elétrica, leva à produção de gás carbônico, cuja remoção do gás de combustão leva ao consumo de energia. Assim, do ponto de vista ambiental, esta substituição é questionável.

Assim como no caso da água de refrigeração, os resfriadores abastecidos pelo *chiller* também merecem atenção quanto aos resultados, em especial o 2º *aftercooler* de ar, principal consumidor. Desse modo, para atingir-se a temperatura de saída considerada no projeto de 5°C, seria necessária uma carga térmica extra, resultando em um maior consumo de energia no *chiller*, pois em uma localidade mais quente como o Rio de Janeiro, a temperatura de entrada neste trocador seria cerca de 10°C maior.

Do mesmo modo, é importante verificar qual a temperatura ótima de entrada no *Cold Box*. De acordo com Kerry, 2006, esta temperatura deve ser em torno de 10°C. Assim, o resfriamento do ar a 5°C representa um consumo excessivo de energia no *chiller*, o que talvez seja justificado pela maior condensação de umidade presente no ar para reduzir o tempo de saturação dos vasos de adsorção.

Uma alternativa que poderia eliminar a necessidade do *chiller* para o *aftercooler* de ar seria a utilização do N₂ gasoso (puro e impuro) que sai do *Cold Box* (descartado para a atmosfera a menos de 10°C) para refrigerar água em contato direto (*Evaporative Water Chiller – EWC*). O ar de processo seria, então, resfriado também em uma coluna de contato direto (*Direct Contact Cooler – DCC*) a uma temperatura em torno de 10°C. A Figura 4.33 ilustra um processo típico de sistema de resfriamento em contato direto para unidades de separação do ar.

Embora o *chiller* seja uma opção menos vantajosa para reduzir a temperatura da descarga do compressor, sua utilização em um *precooler* para reduzir a temperatura de 15 a 5°C reduziria a potência consumida na planta em 26 kW, pois a potência de cada estágio de compressão é literalmente proporcional à temperatura absoluta do gás de entrada.

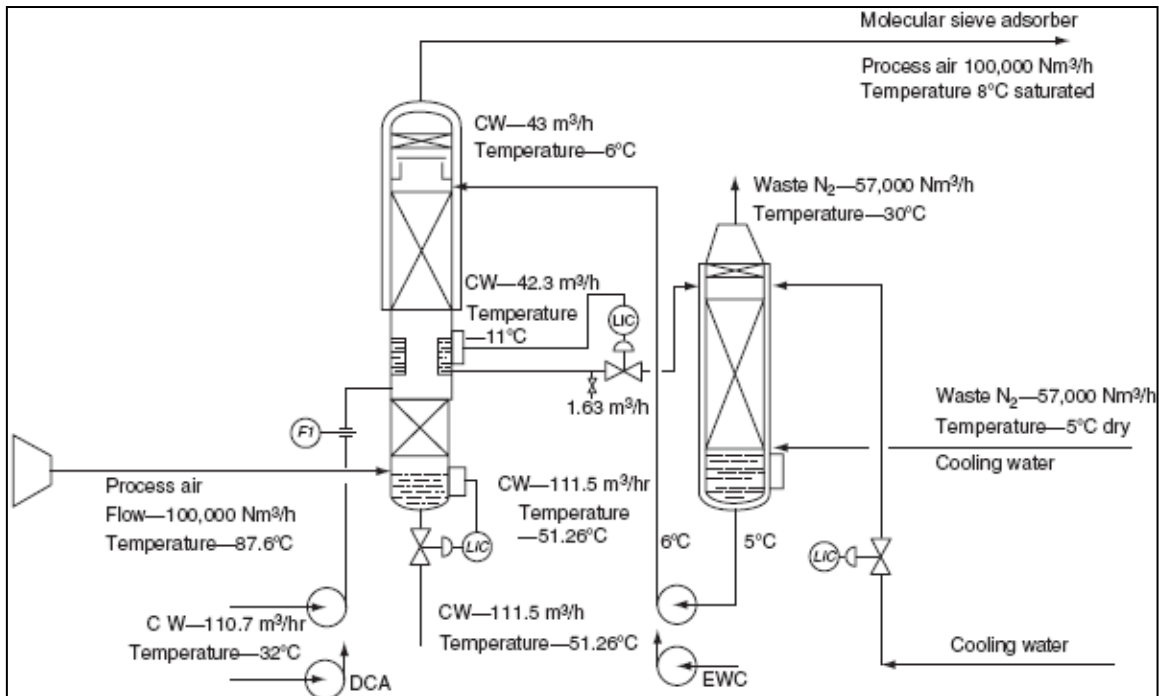


Figura 4.33. Sistema típico de resfriamento por contato direto de água e ar de processo comprimido (*Direct Contact Aftercooler – DCA*) (Kerry, 2006).

4.2.4.2. Redução da Pressão de Operação

Sendo o compressor de ar o equipamento que mais consome energia na planta, foram realizadas simulações de modo a verificar o consumo de energia elétrica da planta com a redução da pressão da primeira coluna. Para realizar estes testes foi necessário modificar os dados de entrada da simulação da seção de compressão de ar, de modo a possibilitar uma comparação dos resultados. A Tabela 4.7 apresenta os dados de entrada empregados nesta análise. Foi empregada a premissa de 78% de eficiência politrópica em cada estágio de compressão (que resulta em uma demanda de energia equivalente à condição do caso base), elevação de pressão equivalente em cada estágio, perda de carga desprezível nos *intercoolers* e de 0,927 kgf/cm² entre o compressor e a entrada da primeira coluna (07.11).

Tabela 4.7 – Dados de entrada para a seção do compressor de ar para a análise energética da redução na pressão da primeira coluna.

Item	T (°C)	P (kgf/cm ² g)
Descarga do último estágio do compressor (01.10-IV)	78% eficiência politrópica	$P_{desc} = P_{coluna} + 0,927$
Descarga de cada estágio do compressor de ar (01.10)	78% eficiência politrópica	$-\Delta P = P_{desc} / 4$
Saída dos <i>intercoolers</i> (01.10C/D/E)	37,78 *	$\Delta P = 0,00$

* Valor empregado originalmente no caso base (condição de projeto).

Os resultados obtidos para o consumo de energia elétrica com a redução da pressão de operação podem ser analisados graficamente nas Figuras 4.34 a 4.36 e na Tabela C.4 no Apêndice C. A Figura 4.37 apresenta a valor da energia requerida para separação em termos da produção de O₂ gasoso. O ponto vermelho representa a pressão mínima de operação e ponto amarelo representa o consumo de energia correspondente ao caso base (modificado).

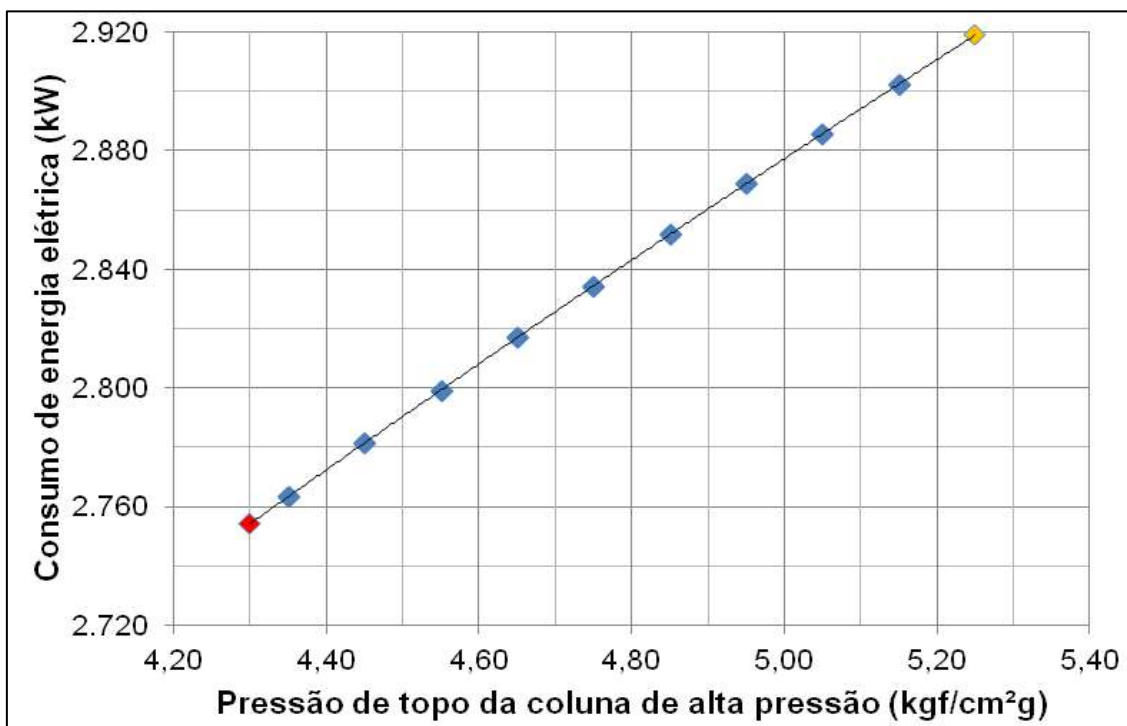


Figura 4.34. Consumo de energia elétrica da unidade versus pressão de topo da primeira coluna (07.11).

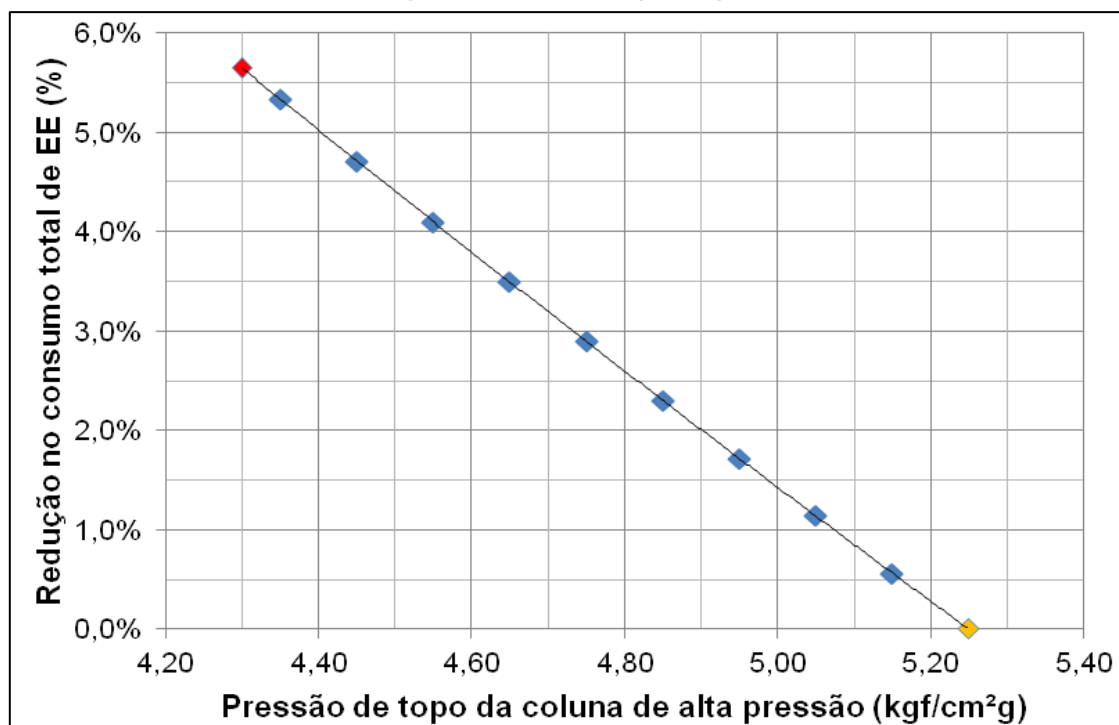


Figura 4.35. Redução no consumo de energia elétrica com a redução da pressão na primeira coluna (07.11), originalmente 5,25 kgf/cm²g.

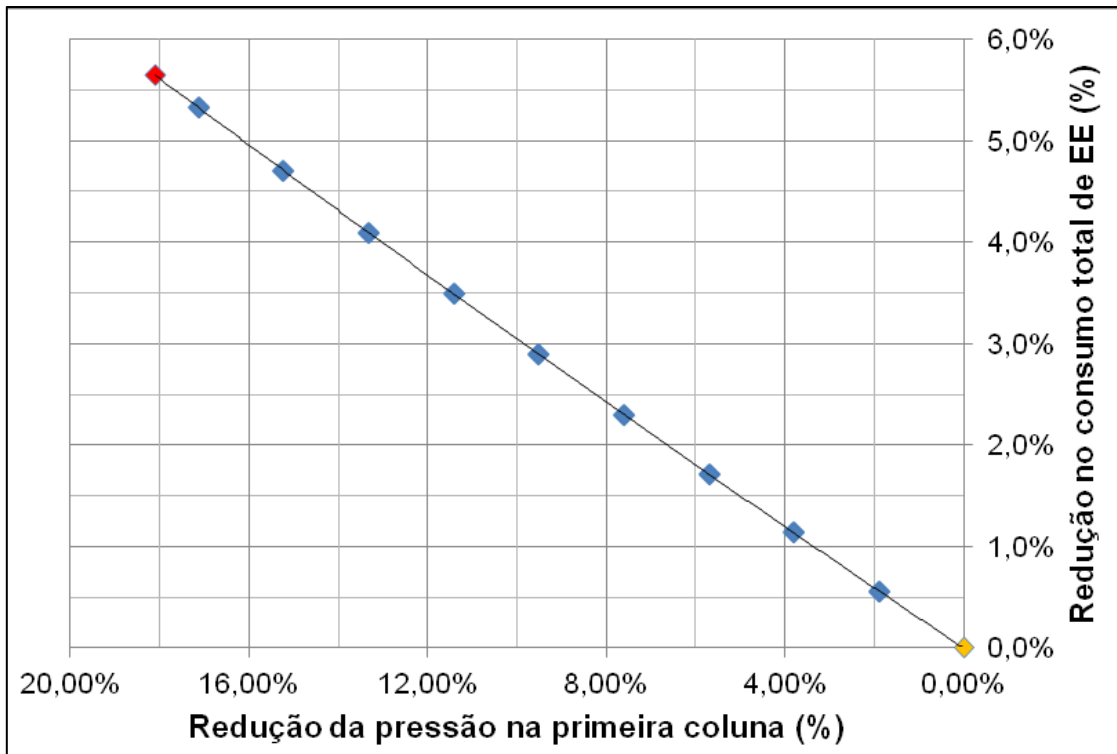


Figura 4.36. Redução do consumo total de energia elétrica da unidade com a redução, em termos percentuais, da pressão na primeira coluna (07.11).

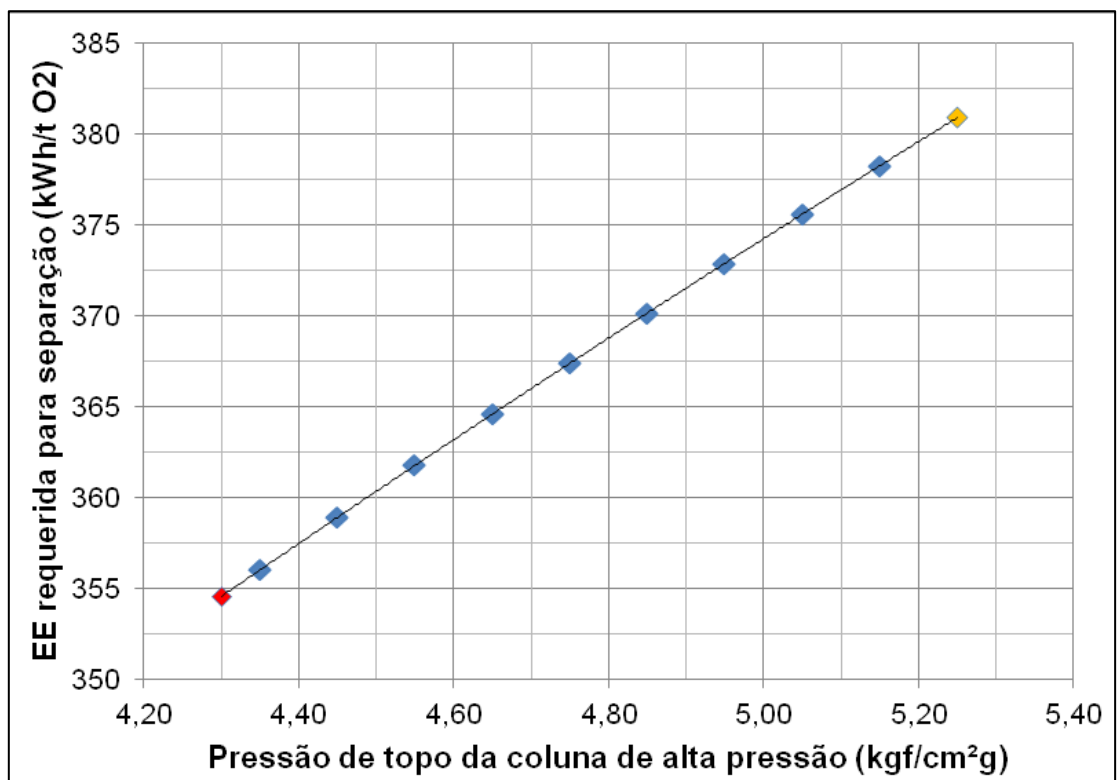


Figura 4.37. Energia elétrica requerida para a separação, em kWh/t O₂ (g), de acordo com a pressão na 1ª coluna (07.11), excluindo o compressor de O₂.

Foi observado que, apenas reduzindo-se a pressão de operação da primeira coluna, o consumo mínimo de energia elétrica da planta, com 4,65 kgf/cm²g no fundo da coluna (redução da pressão em 18%), seria de 2754 kW, o que representa uma redução de 5,65% em relação ao caso base, que emprega 5,60 kgf/cm²g (fundo). Para isto, seria necessário que o condensador-refervedor apresentasse um *approach* de 0,01 °C caso a pressão de fundo da segunda coluna seja de 0,60 kgf/cm²g. Para um diferencial de 1°C (pressão de 4,72 kgf/cm²g), o consumo seria de 2830 kW (redução de 3%).

A energia de separação mínima obtida foi de 354,5 kWh/t O₂, o que representaria uma redução de 7% em relação ao valor original. Considerando a pressão de 4,72 kgf/cm²g no fundo da primeira coluna, a energia requerida seria de 366,7 kWh/t O₂ (redução de 4%).

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram verificadas algumas condições estacionárias típicas de produção em planta ASU (*Air Separation Unit*). Embora esta unidade apresente uma dinâmica estável de operação, uma simulação rigorosa, orientada pela dinâmica do processo seria a forma mais realista para prever o comportamento da planta.

A carência de informações sobre o projeto da planta, como o fluxograma de processo da unidade com os dados de projeto e a folha de dados de diversos equipamentos do interior do *Cold Box* representou um dos maiores desafios para a simulação desta unidade.

Em relação aos dados de entrada das simulações, deve-se considerar que a premissa do *approach* no trocador principal afeta a pureza do O₂, através do resfriamento do ar de processo, e também o consumo de energia, não apenas no *chiller* para resfriamento do ar de processo, mas também nos aquecedores de N₂ impuro para regeneração dos vasos de adsorção. A razão disto é que quanto mais próximo da temperatura do ar de entrada estas correntes deixarem o *Cold Box*, menor seria a demanda de energia nos aquecedores. Do mesmo modo, a premissa da perda de carga nos equipamentos contribui para o consumo energético da planta, especialmente nas seções anteriores ao *Cold Box*. Entretanto, pode-se assegurar que estas variações não ultrapassam 5%.

O processo foi submetido à otimização da vazão de nitrogênio líquido que sai da primeira para a segunda coluna, de modo a obter a máxima pureza de oxigênio gasoso. De acordo com as condições adotadas para o caso base, a vazão ótima de N₂ líquido é de 355 kgmol/h (9,95 t/h) para 1060 kgmol/h (30,7 t/h) de ar seco de entrada, o que corresponde a uma razão molar de 0,335 e uma razão de refluxo na coluna de alta pressão de 1,759. Como produto da unidade, seriam produzidos 6250 kg/h (150 tpd) de O₂ gasoso a uma pureza de 99,29% (molar), sendo inferior à pureza nominal, de 99,5%.

Os resultados obtidos na análise de sensibilidade mostraram que a pureza nominal pode ser alcançada mudando outras variáveis no processo, como a vazão de gás para a turbina e a pressão de operação da primeira coluna.

A pressão empregada para o topo da primeira coluna e o fundo da segunda coluna, respectivamente de 5,25 e 0,60 kgf/cm²g, levam a um diferencial de temperatura na saída do condensador-refervedor de 2,18°C, o que se demonstrou como energeticamente ineficiente. Este alto valor obtido pela operação real da planta pode ser atribuído aos possíveis fatores: baixo desempenho térmico do condensador-refervedor, compressão excessiva do ar de processo ou operação ineficiente da unidade.

A redução na vazão de nitrogênio impuro (*Waste gas*) para a turbina contribui para a elevação da pureza do O₂ ao reduzir o resfriamento do ar de

entrada no *Cold Box*. Esta redução deve ser compensada com o aumento na vazão de N₂ líquido para obter resultados ótimos. Nesse caso, é possível alcançar uma pureza de O₂ gasoso superior a 99,90%. A vazão mínima de gás, referente às condições empregadas na simulação, é de aproximadamente 1000 kg/h.

Reduzindo-se a pressão na primeira coluna, é possível elevar-se a pureza do O₂ gasoso em até 0,33%. A pressão mínima de topo, considerando-se a pressão de fundo da segunda coluna a 0,60 kgf/cm²g, é de 4,30 kgf/cm²g, o que implicaria em uma diferença de 0,01°C na temperatura de saturação do N₂ e do O₂. Considerando-se um diferencial de 1°C, a pressão de topo seria de 4,72 kgf/cm²g e a pureza do O₂ produzido seria de 99,5%. Ao reduzir-se a pressão da primeira coluna, a vazão ótima de N₂ líquido varia pouco.

O consumo de energia elétrica da planta, de acordo com a simulação do caso base, é de 2931 kW (índice de 469 kWh/t O₂). O equipamento que demanda mais potência, 75% do total da unidade, é o compressor de ar de carga. Desconsiderando-se o compressor de oxigênio, o consumo deste equipamento seria o equivalente a 92% da potência consumida pela unidade. Assim, esforços devem ser realizados para minimizar o consumo de energia nesta etapa do processo. Entre as alternativas, é possível reduzir-se a perda de carga no pré-tratamento ao utilizar-se dois pares de vasos de adsorção operando em paralelo e empregar, ao menos, dois filtros de particulados em paralelo na saída dos vasos.

A produção de O₂ em uma planta moderna típica requer uma energia de separação de 240 kWh/t O₂ (Pfaff e Kather, 2009). Por outro lado, a simulação desta planta obteve como resultado um índice consideravelmente maior, de 382,8 kWh/t O₂ (+59,5%). Esta unidade apenas seria capaz de atingir este índice se substituísse o compressor de ar por um mais eficiente, além de reduzir a queda de pressão na unidade e utilizar um condensador-refervedor com elevado desempenho térmico para permitir operar com uma pressão próxima da mínima, que resultaria em uma temperatura de saturação o mais próxima possível dos dois lados. A análise energética da redução da pressão de operação na primeira coluna mostrou que a substituição do condensador-refervedor pode reduzir em até 7% a demanda de potência, não sendo suficiente para atingir um índice próximo ao atual.

O segundo equipamento que mais consome energia na planta é o compressor de oxigênio (18% do total), que pode ser dispensado dependendo da aplicação *downstream* do produto. A instalação atual desta unidade é destinada à injeção de O₂ em um reator de reforma autotérmica para produção de gás de síntese, e por isso requer um compressor alternativo para elevar a pressão do oxigênio a 23 kgf/cm²g. A aplicação de uma unidade de separação do ar para injetar O₂ em reator de oxidação poderia dispensar o uso de um compressor ou empregar um *blower* para produzir uma pequena elevação na pressão como no caso das usinas a carvão que empregam esta tecnologia (*oxy-coal combustion*).

A turbina expansora em unidades de separação do ar é empregada geralmente para movimentar um dos estágios do compressor de ar, economizando energia elétrica. Entretanto, no caso de turbinas de baixa capacidade como a desta planta, o trabalho desperdiçado pelo freio poderia ser aproveitado de alguma forma como na geração de ar comprimido para instrumentos.

Outra medida para economizar energia seria a substituição dos *aftercoolers* de ar por um resfriador de contato direto (DCC), o que eliminaria o *chiller*, utilizando as correntes de N₂ puro e impuro que seriam descartadas para a atmosfera a uma temperatura inferior a 10°C. Desse modo, os custos envolveriam a potência consumida pelos *blowers* de N₂ e pelas bombas de água de refrigeração. O *aftercooler* abastecido pelo *chiller* poderia ser deslocado para a entrada dos compressores, constituindo um *precooler* de ar, o que economizaria 26 kW no consumo da planta considerando uma redução na temperatura de entrada de 15 a 5°C. Entretanto, diferenças relativas às condições atmosféricas do local de instalação da planta devem ser consideradas para a análise de consumo energético.

Caso houvesse disponibilidade na planta, o aquecimento elétrico poderia ser substituído por vapor de alta pressão. Do ponto de vista ambiental, entretanto, poderia ser questionável economizar energia elétrica para substituir por vapor gerado pela queima de combustíveis. Nesse sentido, a redução da potência consumida não seria mais vantajosa para o meio ambiente.

De todo modo, embora a tecnologia de separação do ar seja considerada madura, ainda está longe de alcançar seu estágio final. Assim, ainda são estudados novos processos de modo a minimizar o consumo energético e as perdas em irreversibilidades, como no caso da tecnologia de Recompressão de Vapor de Topo, que é capaz de reduzir drasticamente o consumo de energia ao utilizar uma coluna simples com uma pressão de operação próxima à atmosférica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Livros, artigos, periódicos e patentes:

Boden, T.A.; Marland, G.; Andres, R.J. *Global, regional, and national fossil-fuel CO₂ emissions*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A. 2012.

Boehme, R.; Parise, J.A.R.; Marques, R.P. *Simulation of multistream plate–fin heat exchangers of an air separation unit*. *Cryogenics*, 43, p. 325–334, 2003.

Carlson, E. C. *Succeeding at simulation*. *Chemical Engineering Progress*, Outubro 1996.

Castle, W.F. *Air separation and liquefaction: recent developments and prospects for the beginning of the new millennium*. *International Journal of Refrigeration*, 25, p. 158-172, 2002.

Chakravarthy, V.S.; Jibb, R.J.; Royal, J.H.; Lockett, M.J. *Developments in falling film type (downflow) reboilers in the air separation industry*. *Proceedings Fifth International Conference on Enhanced, Compact and Ultra-Compact Heat Exchangers: Science, Engineering and Technology*, Setembro 2005.

Egoshi, N.; Kawakami, H.; Asano, K. *Heat and mass transfer model approach to optimum design of cryogenic air separation plant by packed columns with structured packing*. *Separation and Purification Technology*, 29, p. 141-151, 2002.

Fu, C.; Gundersen, T. *Using exergy analysis to reduce power consumption in air separation units for oxy-combustion processes*. *Energy*, 44, p. 60-68, 2012.

Hu, Y. *CO₂ capture from oxy-fuel combustion power plants*. Licentiate thesis – KTH Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Estocolmo, Suécia, 2011.

Hyprotech Ltd. *HYSYS Process v2.2 Documentation*. 2000.

Ivanova, S.; Lewis, R. *Producing nitrogen via Pressure Swing Adsorption*. American Institute of Chemical Engineers (AIChE), Junho 2012.

Jensen, J.B. *Optimal operation of refrigeration cycles*. Doctoral thesis (PhD) – Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, Trondheim, Noruega, 2008.

Jensen, W.B. *The origin of the Brin Process*. Journal of Chemical Education, 86, p. 1266-1267, 2009.

Kansha, Y.; Kishimoto, A.; Nakagawa, T.; Tsutsumi, A. *A novel cryogenic air separation process based on self-heat recuperation*. Separation and Purification Technology, 77, p. 389–396, 2011.

Kerry, F.G. *Industrial gas handbook: Gas separation and purification*. CRC Press, 2006.

Leite, T.O.C.; Costa, E.S.; Miranda, J.S. *Uma revisão dos processos de captura de CO₂*. 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Outubro, 2011.

Lockett, M.J.; Srinivasan, V. *Downflow shell and tube reboiler-condenser heat exchanger for cryogenic rectification*. U.S. Patent 5,699,671 assigned to Praxair, Inc. 1997.

Markewitz, P.; Marx, J.; Schreiber, A.; Zapp, P. *Ecological evaluation of coal-fired oxyfuel power plants - cryogenic versus membrane-based air separation*. Energy Procedia, 37, p. 2864-2876, 2013.

Medeiros, J.L.; Araújo, O.Q.F.; Versiani, B.M. *Modeling and design aspects of pipeline networks for transportation of supercritical CO₂*. 2nd Petrobras International Seminar on CO₂ Capture and Geological Storage, Salvador, Brasil. Setembro, 2008.

Mercado, R.Z. *Determinación de constantes óptimas para la ecuación de estado Peng-Robinson Stryjec-Vera (PRSV) a presiones elevadas*. Acta Nova, vol. 4, n° 4, p.493-513, Dezembro 2010.

Mirfendereski, Y. *Techno-economic assessment of carbon capture and sequestration technologies in the fossil fuel-based power sector of the global energy-economy system*. Master thesis – Technische Universität Berlin, Energy Engineering Institute, Berlim, Alemanha, 2008.

Pacio, J.C.; Dorao, C.A. *A review on heat exchanger thermal hydraulic models for cryogenic applications*. Cryogenics, 51, p. 366-379, 2011.

Perrin, N.; Dubettier, R.; Lockwood, F.; Court, P.; Tranier, J.P.; Bourhy-Weber, C.; Devaux, M. *Oxycombustion for carbon capture on coal power plants and industrial processes: advantages, innovative solutions and key projects*. Energy Procedia, 37, p. 1389-1404, 2013.

Pfaff, I.; Kather, A. *Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation*. Energy Procedia, 1, p. 495-502, 2009.

Ravikumar, K.V.; Sarangi, S. *Computer aided design of cryogenic process plants*. Process Equipment and Design Laboratory, publicação n° 90-2, Cryogenic Engineering Centre, Indian Institute of Technology, Kharagpu, 1990.

Schmidt, W. *ASU reboiler/condenser safety*. European Industrial Gas Association, Production Safety Seminar, Fevereiro 2006.

Sundkvist, S.G.; Griffin, T.; Thorshaug, N.P. *AZEP - Development of an Integrated Air Separation Membrane - Gas Turbine*. Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, Suécia, Outubro 2001.

Suresh, B.; Schlag, S.; Yokose, K.; Ping, Y. *Air separation gases: CEH Marketing Research Report*. The Chemical Economics Handbook, 2008.

Thorogood, R.M. *Developments in air separation*. Gas Separation and Purification, vol.5, issue 2, p. 83-94, 1991.

Tranier, J.P.; Dubettier, R.; Darde, A.; Perrin, N. *Air separation, flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems*. Energy Procedia, 4, p. 966–971, 2011.

Vila, P.L.C.; Serrano, M.A.L.; Sánchez, A.H. *Modelización y simulación de plantas criogénicas de separación de aire con HYSYS*. I Encuentro Universitario sobre Simulación de Procesos. Valencia, Julho 2001.

Xu, Z.; Zhao, J.; Chen, Xi; Shao, Z.; Qian, J.; Zhu, L.; Zhou, Z.; Qin, H. *Automatic load change system of cryogenic air separation process*. Separation and Purification Technology, 81, p. 451–465, 2011.

Zhu, Yu; Legg, S.; Laird, C.D. *Optimal design of cryogenic air separation columns under uncertainty*. Computers and Chemical Engineering, 34, p. 1377-1384, 2010.

Zhu, Yu; Legg, S.; Laird, C.D. *Optimal operation of cryogenic air separation systems with demand uncertainty and contractual obligations*. Chemical Engineering Science, 66, p. 953–963, 2011.

Sites consultados:

Carbon Capture & Storage Association. *Oxy-fuel combustion systems*. <http://www.ccsassociation.org/what-is-ccs/capture/oxy-fuel-combustion-systems/> – Acessado em Setembro, 2013.

Institute for Energy Research (IER). *Fossil Fuels Still King in EIA's Annual Energy Outlook 2013*. <http://www.instituteforenergyresearch.org/2012/12/07/fossil-fuels-still-king-in-eias-annual-energy-outlook-2013/> – Acessado em Agosto, 2013.

Linde AG. *125 years of Linde – A Chronicle*. http://www.the-linde-group.com/internet.global.thelindegrou.global/en/images/chronicle_e%5B1%5D14_9855.pdf – Acessado em Agosto, 2013.

Linde AG. *Coil-wound heat exchangers*. http://www.linde-engineering.com/internet.global.lindeengineering.global/en/images/P_3_1_e_12_150dpi19_5793.pdf – Acessado em Agosto, 2013.

Linde AG. *Cryogenic air separation – History and technological progress*. http://www.linde-engineering.com/internet.global.lindeengineering.global/de/images/L_2_1_e_10_150dpi20_4353.pdf – Acessado em Agosto, 2013.

Linde AG. *Plate-fin versus coil-wound heat exchangers*. http://www.linde-engineering.com/internet.global.lindeengineering.global/en/images/LNG_3_2_e_09_150dpi19_4276.pdf – Acessado em Agosto, 2013.

NASA. *Surface Temperature Analysis*. http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v3/ – Acessado em Setembro, 2013.

U.S. Energy Information Administration (EIA). *International Energy Outlook 2013*. http://www.eia.gov/forecasts/ieo/more_highlights.cfm – Acessado em Agosto, 2013.

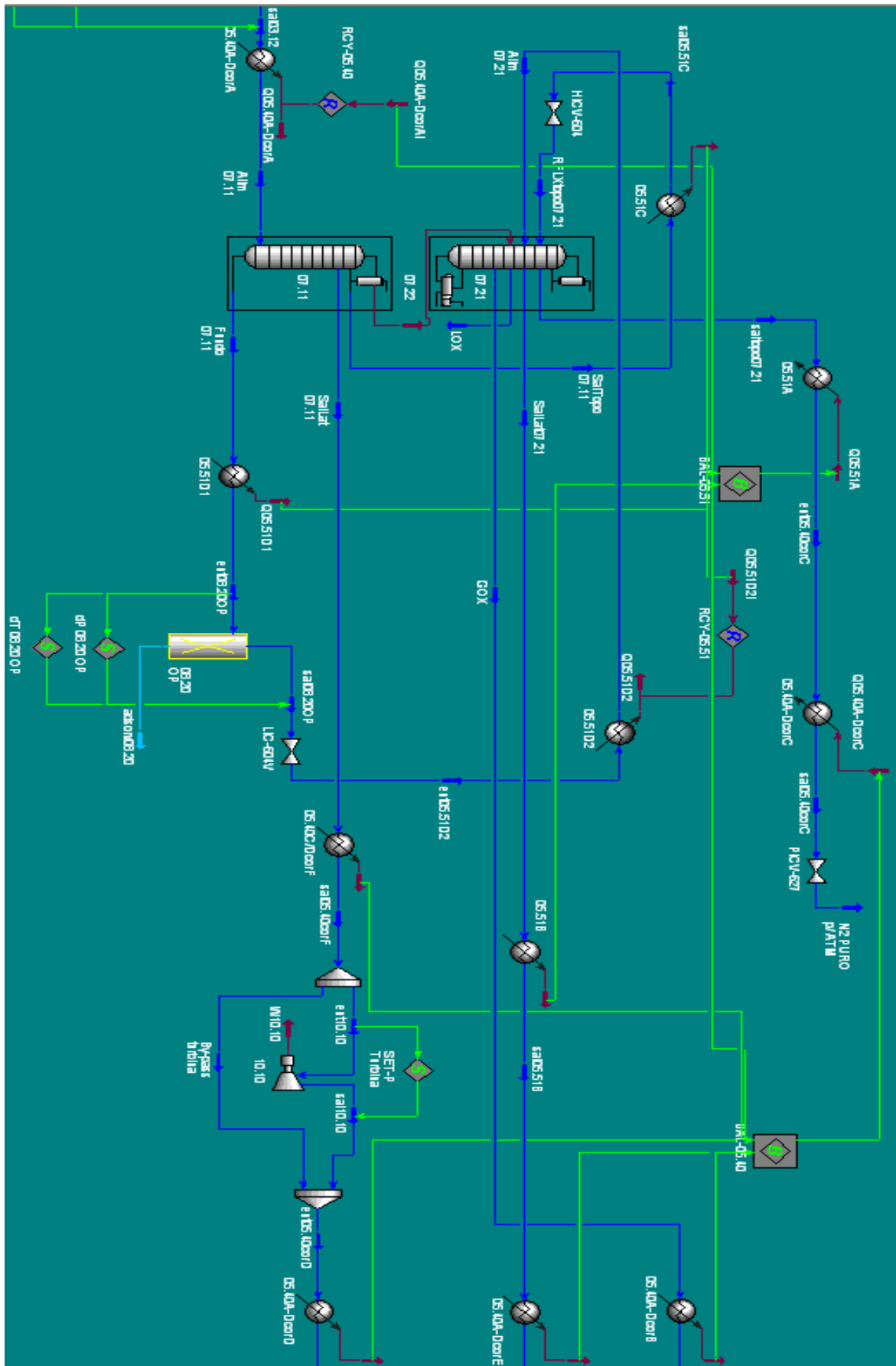


Figura A.2. Seção do Cold Box.

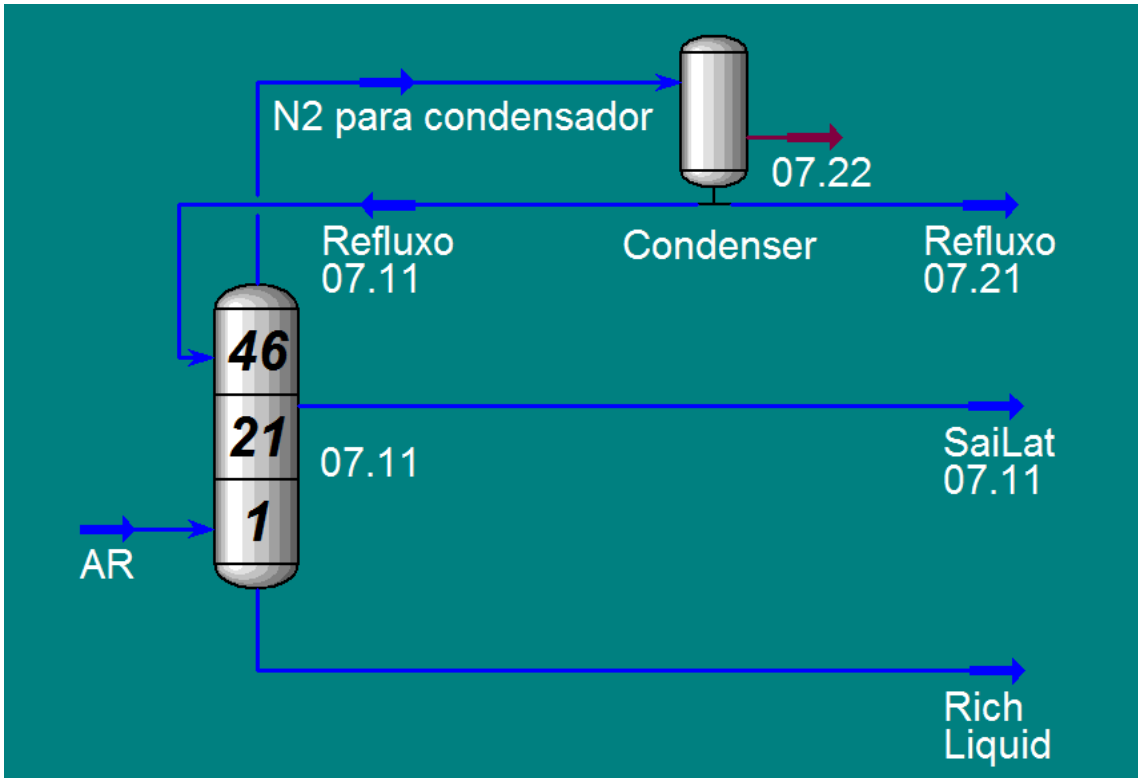


Figura A.3. *Sub-flowsheet* da simulação da primeira coluna.

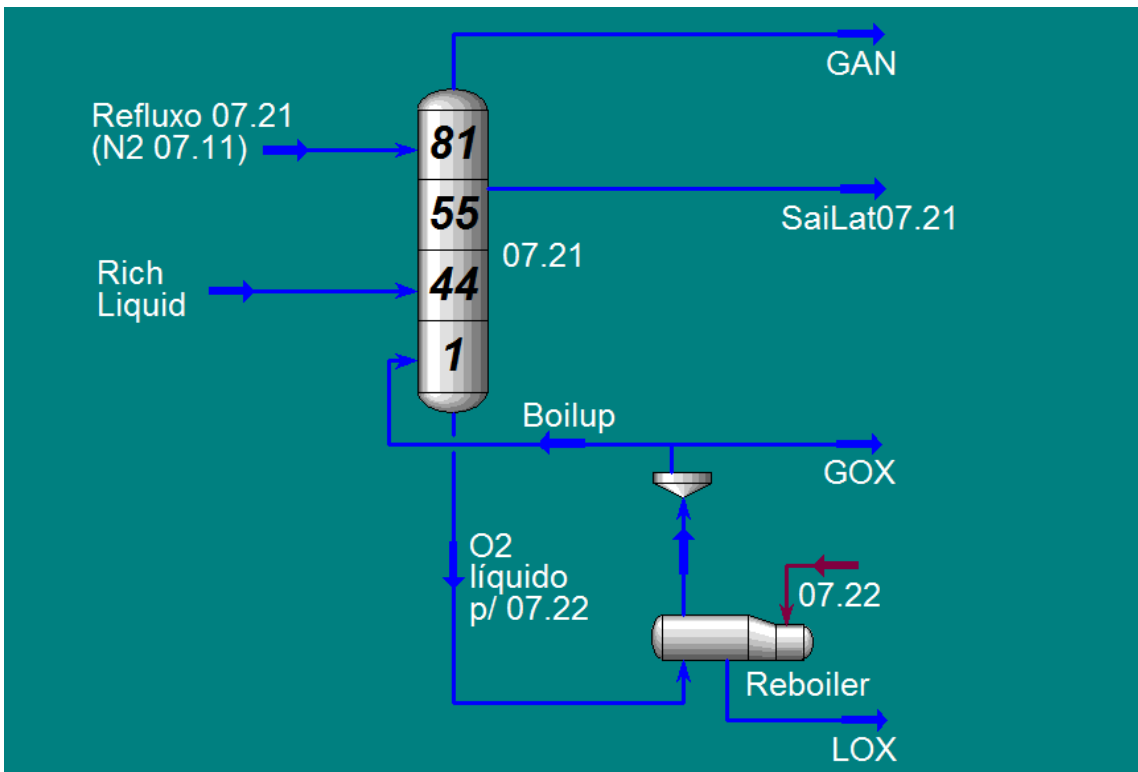


Figura A.4. *Sub-flowsheet* da simulação da segunda coluna.

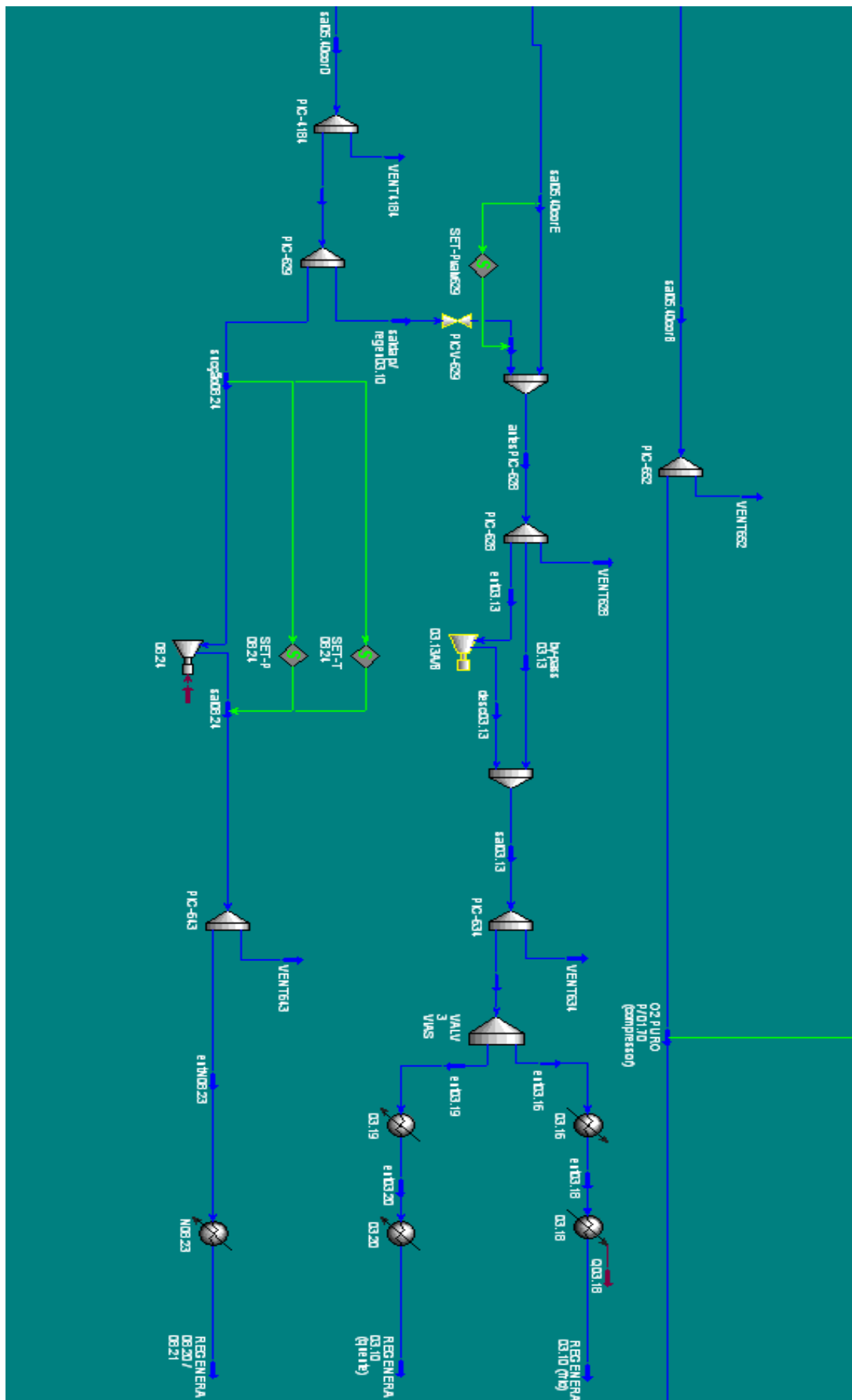


Figura A.5. Seção de regeneração dos vasos de adsorção.

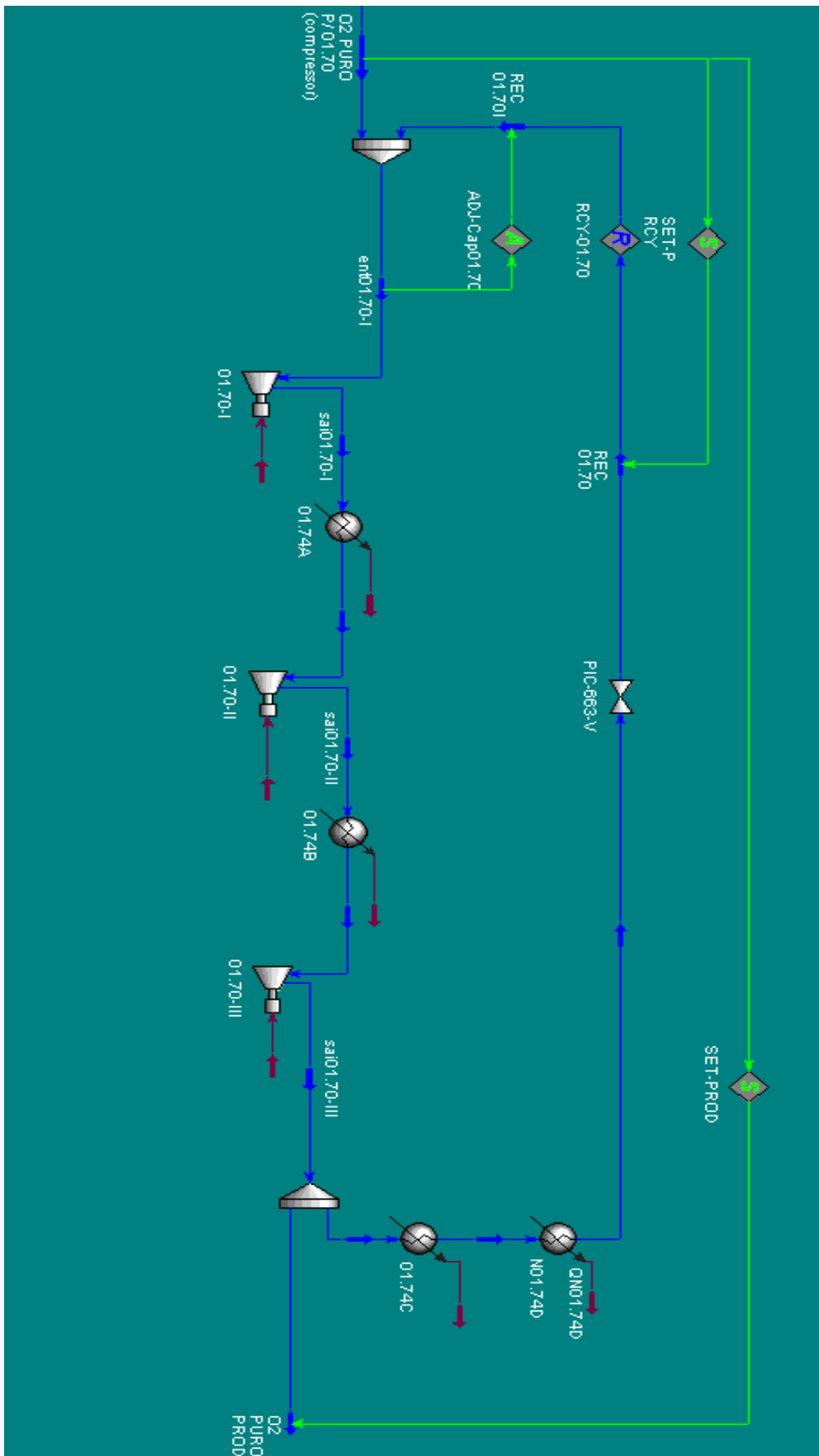


Figura A.6. Seção de compressão de oxigênio.

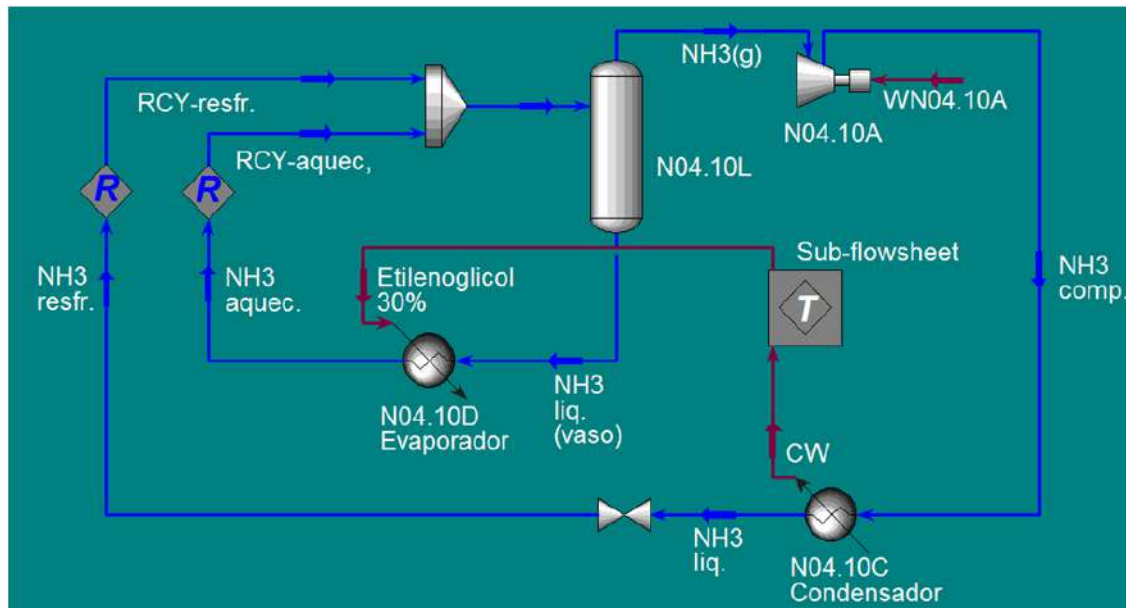


Figura A.7. PFD da simulação do *Chiller*.

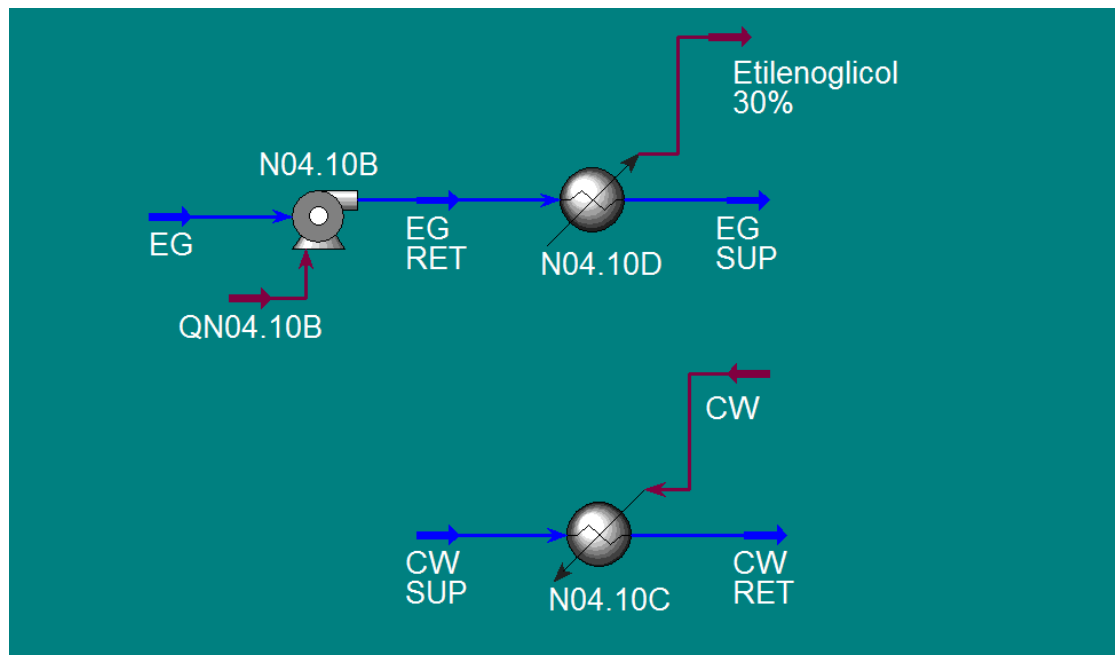


Figura A.8. PFD do *sub-flowsheet* da simulação do *Chiller*.

B. Especificações da Simulação Base

A especificação das correntes da simulação em HYSYS da unidade de produção de oxigênio (caso base) pode ser observada na Tabela B.1. As colunas de alta (07.11) e de baixa pressão (07.21) possuem, respectivamente, 46 e 81 pratos. Adotando o referencial de contagem ascendente (MPA), o *Waste gas* da primeira coluna é removido do 21º estágio, e o da segunda coluna é removido do 55º. A alimentação de *rich liquid* na segunda coluna é dada entre o 44º e o 45º prato.

As especificações da simulação do *chiller* estão dispostas na Tabela B.2. A vazão das correntes foi calculada a partir da carga térmica da refrigeração da solução de etilenoglicol (somatório das cargas térmicas dos trocadores 03.50, 03.18 e N01.74D).

Tabela B.1. Especificação das correntes da simulação – caso base.

Item	Fase	F _w (kg/h)	F _m (kgmol/h)	T (°C)	P (kgf/cm ² g)	Z _i (% molar)
AR ATM	-	31000	-	15,56 * (60°F)	0,00	76,9157% N ₂ 20,6318% O ₂ 0,9200% Ar 0,0325% CO ₂ 1,5000% H ₂ O
Saída do filtro de ar	-	-	-	-	-0,0384 * (14,15 psia)	-
Descarga 01.10-I	-	-	-	87,78 * (190°F)	0,6471 * (23,9 psia)	-
Saída do 1° <i>intercooler</i>	-	-	-	37,78 * (100°F)	0,6190 * (23,5 psia)	-
Descarga 01.10-II	-	-	-	95,56 * (204°F)	1,730 * (39,3 psia)	-
Saída do 2° <i>intercooler</i>	-	-	-	37,78 * (100°F)	1,709 * (39,0 psia)	-
Descarga 01.10-III	-	-	-	98,33 * (209°F)	3,600 * (65,9 psia)	-
Saída do 3° <i>intercooler</i>	-	-	-	37,78 * (100°F)	3,593 * (65,8 psia)	-
Descarga 01.10-IV	-	-	-	97,78 * (208°F)	6,490 * (107 psia)	-
Saída do 1° <i>aftercooler</i>	-	-	-	33,33 * (92°F)	6,445 *	-
Saída do 2° <i>aftercooler</i>	-	-	-	5,00	6,409	-
Saída da seção de tratamento	-	-	-	-	5,709	-
Ar de entrada da 1ª coluna (07.11)	-	-	-	-	5,609	-
Fundo da 1ª coluna (07.11)	-	-	-	-	5,600 **	-
Saída do <i>subcooler</i> 05.51(D1)	-	-	-	-183,0	5,500	-
Saída da válvula LIC-604-V	-	-	-	-	0,539	-
Saída do <i>subcooler</i> 05.51(D2)	-	-	-	-	0,439	-
Waste N ₂ 1ª coluna	V	-	137,9	-	-	-

(07.11)						
Topo da 1ª coluna (07.11)	-	-	-	-	5,250	-
N ₂ líquido da 1ª coluna (07.11)	L	-	355 ***	-	-	-
Saída do <i>subcooler</i> 05.51(C)	-	-	-	-192,6	5,250	-
Saída da válvula HIC-604-V	-	-	-	-	0,300	-
Topo da 2ª coluna (07.21)	-	-	-	-	0,300	-
Waste N ₂ 2ª coluna (07.21)	V	5500	-	-	-	-
Fundo da 2ª coluna (07.21)	-	-	-	-	0,600	-
O ₂ (g) puro da 2ª coluna (07.21)	V	6250	-	-	-	-
Saída do 05.40 ladoB	-	-	-	2,00	0,500	-
Capacidade compressor O ₂ (01.70)	-	6259	-	-	-	-
Saída do 1º estágio (01.70-I)	-	-	-	145,0	80% eficiência adiabática	-
Saída do 1º <i>intercooler</i> (01.74A)	-	-	-	37,78	$\Delta P = 0,2$	-
Saída do 2º estágio (01.70-II)	-	-	-	160,0	80% eficiência adiabática	-
Saída do 2º <i>intercooler</i> (01.74B)	-	-	-	37,78	$\Delta P = 0,2$	-
Saída do 3º estágio (01.70-II) – O ₂ (g) comprimido	-	-	-	80% eficiência adiabática	23,00	-
1º resfriador de reciclo (01.74C)	-	-	-	37,78	$\Delta P = 0,1$	-
2º resfriador de reciclo (N01.74D)	-	-	-	4,00	$\Delta P = 0,1$	-

Entrada da turbina (10.10)	-	-	-	-103,9 *	5,444	-
Saída da turbina (10.10)	-	-	-	-153,9 *	0,277	-
Saída do 05.40 ladoD	-	-	-	2,00	0,177	-
Interligação PIC-629-V	-	0,00	-	-	-	-
Sucção do blower 08.24	-	299,4 *	-	-	-	-
Descarga do blower 08.24	-	-	-	40,00	0,528	-
Saída do aquecedor N08.23	-	-	-	210,0	0,515	-
Saída do subcooler 05.51(B)	-	-	-	-178,0	0,297	-
Saída do 05.40 ladoE	-	-	-	2,00	0,197	-
Entrada dos resfriadores 03.16/03.18	-	0,00	-	-	-	-
Entrada do aquecedor 03.19	-	4627	-	-	-	-
Saída do aquecedor 03.19	-	-	-	221,2	0,134	-
Saída do aquecedor 03.20	-	-	-	287,8	0,121	-
Saída do subcooler 05.51(A)	-	-	-	-180,0	0,200	-
Saída do 05.40 ladoC	-	-	-	2,00	0,100	-
Vent FRC-602-V	-	0,00	-	-	-	-
Vent PIC-634-V	-	0,00	-	-	-	-
Vent PIC-643-V	-	0,00	-	-	-	-
Vent PIC-652-V	-	0,00	-	-	-	-

* Dado de projeto da planta;

** Variável a ser verificada na análise de sensibilidade;

*** Variável otimizada e a ser submetida à análise de sensibilidade.

Tabela B.2. Especificações das correntes da simulação do *chiller* – caso base.

Item	Q (kW)	T (°C)	P (kgf/cm ² g)	w _i (% mass)
NH ₃ resfriado (expandido)	-	-	2,62	100% R-717 (amônia)
NH ₃ aquecido (refrigeração EG)	-	-	2,62	100% R-717 (amônia)
NH ₃ comprimido	-	75% eficiência politrópica	13,00	-
NH ₃ liquefeito	-	34,00	13,00	-
Carga térmica evaporador N04.10D	335,64 *	-	-	-
EG (sub-flowsheet)	-	4,90	0,00	70% água 30% etilenoglicol
EG RET (sub-flowsheet)	-	75% eficiência adiabática	2,00	-
EG SUP (sub-flowsheet)	-	-1,10	2,00	-
CW SUP (sub-flowsheet)	-	32,20	4,00	100% água
CW RET (sub-flowsheet)	-	38,20	4,00	-

* Resultado da simulação do processo – caso base.

C. Resultados dos Estudos de Caso

Os resultados das simulações da análise de sensibilidade estão apresentados nas Tabelas C.1 a C.3. A Tabela C.4 mostra os resultados da avaliação energética da variação da pressão na primeira coluna.

Tabela C.1. Resultados de simulação: variação da vazão de N₂ líquido.

D _m (kgmol/h)	D _w (t/h)	Varição D _m (%)	RR -	Pureza O ₂ (%molar)	Varição Pureza (%)
240	6,72	-32,39%	3,018	97,1918%	-2,11%
250	7,00	-29,58%	2,918	97,4508%	-1,85%
260	7,28	-26,76%	2,768	97,6910%	-1,61%
270	7,56	-23,94%	2,629	97,9139%	-1,39%
280	7,84	-21,13%	2,499	98,1249%	-1,17%
290	8,12	-18,31%	2,379	98,3219%	-0,98%
300	8,40	-15,49%	2,266	98,5260%	-0,77%
310	8,68	-12,68%	2,161	98,6883%	-0,61%
320	8,96	-9,86%	2,064	98,8330%	-0,46%
330	9,24	-7,04%	1,970	99,0684%	-0,22%

340	9,53	-4,23%	1,882	99,1842%	-0,11%
350	9,81	-1,41%	1,799	99,2746%	-0,02%
355	9,95	0,00%	1,759	99,2911%	0,00%
360	10,09	1,41%	1,719	99,2869%	0,00%
370	10,37	4,23%	1,644	99,2406%	-0,05%
380	10,65	7,04%	1,573	99,0786%	-0,21%
390	10,93	9,86%	1,505	98,5295%	-0,77%
400	11,21	12,68%	1,432	97,4314%	-1,87%
410	11,49	15,49%	1,374	95,8097%	-3,51%
420	11,77	18,31%	1,317	93,8145%	-5,52%
430	12,05	21,13%	1,257	92,4769%	-6,86%
440	12,33	23,94%	1,199	91,4104%	-7,94%
450	12,61	26,76%	1,144	90,4350%	-8,92%

Tabela C.2. Resultados de simulação: variação da vazão para a turbina.

S_m (kgmol/h)	S_w (kg/h)	Variação S_m (%)	Q 07.22 (kW)	D_m ótimo (kgmol/h)	D_w ótimo (t/h)	RR ₁ ótimo -	Pureza O ₂ (%molar)	Variação Pureza (%)
137,9	3986	0,00%	1284	355	9,95	1,759	99,2911%	0,00%
135	3902	2,10%	1288	360	10,09	1,729	99,3339%	0,04%
130	3758	5,73%	1296	365	10,23	1,709	99,4268%	0,14%
125	3613	9,35%	1303	375	10,51	1,652	99,4862%	0,20%
120	3469	12,98%	1312	375	10,51	1,668	99,5549%	0,27%
115	3324	16,61%	1319	385	10,79	1,614	99,6136%	0,32%
110	3180	20,23%	1327	385	10,79	1,629	99,6629%	0,37%
105	3035	23,86%	1334	395	11,07	1,577	99,7098%	0,42%
100	2891	27,48%	1343	395	11,07	1,593	99,7513%	0,46%
95	2746	31,11%	1350	405	11,35	1,543	99,7904%	0,50%
90	2602	34,74%	1359	405	11,35	1,559	99,8194%	0,53%
85	2457	38,36%	1366	410	11,49	1,542	99,8451%	0,56%
80	2312	41,99%	1374	415	11,63	1,526	99,8671%	0,58%
75	2168	45,61%	1382	425	11,91	1,479	99,8855%	0,60%
70	2023	49,24%	1390	430	12,05	1,464	99,9012%	0,61%
65	1879	52,86%	1398	435	12,19	1,450	99,9156%	0,63%
60	1734	56,49%	1405	445	12,47	1,407	99,9267%	0,64%
55	1590	60,12%	1413	450	12,61	1,394	99,9364%	0,65%
50	1445	63,74%	1420	455	12,75	1,380	99,9443%	0,66%
45	1301	67,37%	1428	460	12,89	1,367	99,9519%	0,67%
40	1156	70,99%	1436	465	13,03	1,354	99,9578%	0,67%
35	1012	74,62%	1444	465	13,03	1,368	99,9627%	0,68%

Tabela C.3. Resultados de simulação: variação da pressão na primeira coluna.

Pressão Topo (kgf/cm ² g)	Redução Pressão (%)	Approach 07.22 (°C)	Q 07.22 (kW)	D _m ótimo (kgmol/h)	D _w ótimo (t/h)	RR ₁ ótimo -	Pureza O ₂ (%molar)	Varição Pureza (%)
5,25	0,00%	2,19	1284	355	9,95	1,759	99,2911%	0,00%
5,15	1,90%	1,97	1287	360	10,09	1,720	99,3244%	0,03%
5,05	3,81%	1,75	1291	360	10,09	1,722	99,3615%	0,07%
4,95	5,71%	1,53	1295	360	10,09	1,723	99,3987%	0,11%
4,85	7,62%	1,30	1299	365	10,23	1,687	99,4406%	0,15%
4,75	9,52%	1,07	1303	365	10,23	1,688	99,4713%	0,18%
4,65	11,43%	0,84	1307	365	10,23	1,690	99,5154%	0,23%
4,55	13,33%	0,61	1311	370	10,37	1,654	99,5437%	0,25%
4,45	15,24%	0,37	1315	370	10,37	1,655	99,5762%	0,29%
4,35	17,14%	0,13	1319	375	10,51	1,621	99,6050%	0,32%
4,30	18,10%	0,01	1321	375	10,51	1,621	99,6184%	0,33%

Tabela C.4. Avaliação energética da variação da pressão na primeira coluna.

Pressão Topo (kgf/cm ² g)	Redução Pressão (%)	D _m ótimo (kgmol/h)	Consumo EE total (kW)	Varição EE total (%)	EE separação (kWh/t O ₂)	Varição EE sep. (%)
5,25	0,00%	355	2918,9	0,00%	380,90	0,00%
5,15	1,90%	360	2902,5	0,56%	378,27	0,69%
5,05	3,81%	360	2885,7	1,14%	375,58	1,40%
4,95	5,71%	360	2868,8	1,72%	372,88	2,11%
4,85	7,62%	365	2851,7	2,30%	370,14	2,82%
4,75	9,52%	365	2834,5	2,89%	367,39	3,55%
4,65	11,43%	365	2817,0	3,49%	364,59	4,28%
4,55	13,33%	370	2799,3	4,10%	361,75	5,03%
4,45	15,24%	370	2781,4	4,71%	358,89	5,78%
4,35	17,14%	375	2763,3	5,33%	356,00	6,54%
4,30	18,10%	375	2754,2	5,65%	354,54	6,92%